



UNIVERZITET CRNE GORE

METALURŠKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

HEMIJSKA TEHNOLOGIJA

Sladana Kovačević

Optimizacija sinteze

**amonijum-iminodiacetato-ditiokarbamata i ispitivanje
mogućnosti njegove koordinacije sa prelaznim metalima
primjenom mehanohemije**

MASTER RAD

Podgorica, 2024. godine

UNIVERZITET CRNE GORE
METALURŠKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
HEMIJSKA TEHNOLOGIJA

Sladana Kovačević

MASTER RAD

Podgorica, 2024. godine

PODACI I INFORMACIJE O MAGISTRANDU

Ime i prezime: Slađana Kovačević

Datum i mjesto rođenja: 25.07.2000. godine, Cetinje

Institucija: Univerzitet Crne Gore - Podgorica

Osnovne studije: Hemijska tehnologija, 2022. godine

INFORMACIJE O MAGISTARSKOM RADU

Naziv studija: Hemijska tehnologija

Naslov rada: Optimizacija sinteze amonijum-iminodiacetato-ditiokarbamata i ispitivanje mogućnosti njegove koordinacije sa prelaznim metalima primjenom mehanohemije

Fakultet: Metalurško-tehnološki fakultet

UDK, OCJENA I ODBRANA MASTER RADA

UDK:

Datum prijave rada: 21.03.2024. godine

Datum prihvatanja teme: 19.04.2024. godine

Mentor: Doc. dr Milica Kosović Perutović, docent MTF-a

Komisija za ocjenu rada:

Doc. dr Milica Kosović Perutović, docent MTF-a, mentor

Prof. dr Zorica Leka, redovni profesor MTF-a

Prof. dr Miljan Bigović, vanredni profesor PMF-a

Komisija za odbranu rada:

Doc. dr Milica Kosović Perutović, docent MTF-a, mentor

Prof. dr Zorica Leka, redovni profesor MTF-a

Prof. dr Miljan Bigović, vanredni profesor PMF-a

Lektor: Autolektura

Datum odbrane:

Univerzitet Crne Gore

Metalurško-tehnološki fakultet

IZJAVA O AUTORSTVU

Kandidat: Slađana Kovačević

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

IZJAVLJUJEM

pod punom krivičnom i materijalnom odgovornošću da je master rad pod nazivom **„Optimizacija sinteze amonijum-iminodiacetato-ditiokarbamata i ispitivanje mogućnosti njegove koordinacije sa prelaznim metalima primjenom mehanohemije“** rezultat sopstvenog istraživačkog rada, da nisam kršila autorska prava i koristila intelektualnu svojinu drugih lica i da je navedeni rad moje originalno djelo.

Podgorica,

Potpis studenta

Zahvalnica

Neizmjernu zahvalnost na nesebično izdvojenom vremenu, stručnim savjetima, smjernicama i prenesenom znanju dugujem svojoj mentorki doc. dr Milici Kosović Perutović, docentu Metalurško-tehnološkog fakulteta. Njena posvećenost, podrška i brojni savjeti predstavljali su motivaciju za postizanje što boljih rezultata tokom cijelih studija i bili su presudni za prevazilaženje izazova koji su se pojavljivali tokom istraživanja i pisanja ovog rada.

Zahvaljujem se prof. dr Zorici Leki, redovnom profesoru Metalurško-tehnološkog fakulteta, na konsultacijama, idejama i konstruktivnim sugestijama koje su doprinijele pisanju, kao i na pozitivnošću i podršci koje su pratile čitavo istraživanje.

Zahvalnost dugujem i prof. dr Miljanu Bigoviću, dekanu i vanrednom profesoru Prirodno-matematičkog fakulteta, na izdvojenom vremenu, stručnim savjetima i komentarima koji su oblikovali i dali značajan doprinos konačnoj formi ovog rada.

Veliko hvala mojim prijateljima i kolegama za svu pomoć, podršku i uvijek otvorena vrata za razgovor.

Najveću zahvalnost za neizmjerno razumijevanje i motivaciju dugujem mojim roditeljima, sestrama i momku. Hvala vam što ste uvijek tu da ohrabrite, razveselite i budete najveća podrška. Uz vas je svaki moj uspjeh kompletan.

IZVOD

Ditiokarbamati (dtc) spadaju u grupu organskih jedinjenja, a kao S-donorski ligandi sa velikim brojem prelaznih metala mogu formirati stabilne komplekse. Ova raznovrsna grupa jedinjenja ima široku primjenu, kako u oblasti poljoprivrede, tako i u medicini, hemiji, kao i u industriji.

Cilj ovog rada predstavljao je optimizaciju sinteze liganda amonijum-iminodiacetato-ditiokarbamata, $(\text{NH}_4)_3\text{idadtc}$, primjenom mehaničkog mljevenja u planetarnom kugličnom mlinu. Iminodiacetatna kiselina i amonijum-karbonat, pod odgovarajućim uslovima, miješani su 5 min u teglicama od cirkonijum-dioksida, nakon čega je dodat ugljen-disulfid i miješanje nastavljeno još 2 h. Reakcija je praćena IR spektroskopijom u različitim vremenskim intervalima, nakon 1 h, 1,5 h i 2 h miješanja. Poređenjem snimljenih IR spektara, zaključeno je da se reakcija završava unutar 1 h. Analiziranjem IR i UV/Vis spektara potvrđeno je da je došlo do formiranja amonijum-iminodiacetato-ditiokarbamata, koji se dobija u čistom obliku tako da naknadni procesi prečišćavanja nisu potrebni.

U okviru rada ispitivana je i koordinaciona sposobnost $(\text{NH}_4)_3\text{idadtc}$ sa prelaznim metalima (Ni(II) i Cu(II)). Miješanje soli (nikl(II)-hlorid heksahidrat i bakar(II)-hlorid dihidrat) i liganda $(\text{NH}_4)_3\text{idadtc}$ vršeno je u planetarnom kugličnom mlinu, primjenom teglica od nerđajućeg čelika i cirkonijum-dioksida. Reakcije su praćene IR spektroskopijom u različitim vremenskim intervalima. Analiziranjem IR i UV/Vis spektara snimljenih proizvoda i njihovim poređenjem sa spektrima liganda, kao i na osnovu ostvarene promjene boje, zaključeno je da je došlo do koordinacije Ni(II) i Cu(II) sa $(\text{NH}_4)_3\text{idadtc}$. Za kompleks Ni(II) sa $(\text{NH}_4)_3\text{idadtc}$ urađena je i Elementalna analiza, na osnovu koje je dobijena pretpostavljena formula- $(\text{NH}_4)_4[\text{Ni}(\text{idadtc})_2] \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Dobijanje liganda $(\text{NH}_4)_3\text{idadtc}$, kao i ispitivanje njegove koordinacione sposobnosti sa Ni(II) i Cu(II), po prvi put, izvedeno je primjenom mehanohemije, što navedene sinteze čini ekološki prihvatljivim i značajnim za koncept održivog razvoja.

Ključne riječi: ditiokarbamati, mehanohemija, sinteza, IR, UV/Vis

ABSTRACT

Dithiocarbamates (dtc) belong to the group of organic compounds and as sulfur-donor ligands they can form stable complexes with a wide range of transition metals. This diverse group of compounds has broad applications in agriculture, medicine, chemistry and industry.

The aim of this work was to optimize the synthesis of the ammonium iminodiacetato dithiocarbamate ligand, $(\text{NH}_4)_3\text{idadc}$, using mechanical grinding in a planetary ball mill. Iminodiacetic acid and ammonium carbonate were grinded under appropriate conditions for 5 minutes in zirconium dioxide jars, after which carbon disulfide was added and the mixing continued for an additional 2 hours. The reaction was monitored by IR spectroscopy at different time intervals, after 1 h, 1.5 h, and 2 h of mixing. Comparing the recorded IR spectra, it was concluded that the reaction was completed within 1 hour. The formation of ammonium-iminodiacetato dithiocarbamate was confirmed through the analysis of IR and UV/Vis spectra, showing that the product was obtained in a pure form, eliminating the need for purification processes.

This study also examined the coordination ability of $(\text{NH}_4)_3\text{idadc}$ with transition metals (Ni(II) and Cu(II)). The mixing of salts (nickel(II) chloride hexahydrate and copper(II) chloride dihydrate) with the ligand $(\text{NH}_4)_3\text{idadc}$ was carried out in a planetary ball mill, using stainless steel and zirconium dioxide jars. The reactions were monitored by IR spectroscopy at different time intervals. Analyzing the IR and UV/Vis spectra of the obtained products and comparing them with the spectra of the ligand, as well as based on the observed color change, it was concluded that coordination of Ni(II) and Cu(II) with $(\text{NH}_4)_3\text{idadc}$ had occurred. For the Ni(II) complex with $(\text{NH}_4)_3\text{idadc}$ an Elemental analysis was also performed, based on which the proposed formula was obtained $(\text{NH}_4)_4[\text{Ni}(\text{idadc})_2] \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

The synthesis of the ligand $(\text{NH}_4)_3\text{idadc}$, as well as the investigation of its coordination ability with Ni(II) and Cu(II), for the first time was performed using mechanochemistry, making these syntheses environmentally friendly and significant for the concept of sustainable development.

Key words: dithiocarbamates, mechanochemistry, synthesis, IR, UV/Vis

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. MEHANOHEMIJA-EKOLOŠKI PRIHVATLJIVA METODA	2
2.1.1. Istorijski razvoj mehanohemije	2
2.1.2. Mehanizam mehanohemijske sinteze	4
2.1.3. Razvoj aparature-od avana i tučka do savremenih mlinova	6
2.1.4. Prednosti i nedostaci mehanohemijskih sinteza	8
2.1.5. Mehanohemijska sinteza kompleksnih jedinjenja	12
2.2. ŠTA SU DITIOKARBAMATI?	15
2.2.1. Kako nastaju ditiokarbamati?	16
2.2.2. Koordinacija ditiokarbamata sa prelaznim metalima	17
2.2.3. Mehanohemijska sinteza derivata ditiokarbamata	19
2.2.4. Gdje sve ditiokarbamati pronalaze primjenu?	20
2.2.5. Amonijum-iminodiacetato-ditiokarbamat kao ligand	24
2.3. METODE KARAKTERIZACIJE.....	26
2.3.1. Infracrvena spektroskopija	26
2.3.2. Ultraljubičasta/Vidljiva spektroskopija	28
2.3.3. Elementalna analiza.....	29
3. EKSPERIMENTALNI DIO	30
3.1. Pribor i aparatura.....	30
3.2. Reagensi.....	31
3.3. Metode sinteze jedinjenja.....	32
3.3.1. Sintaza liganda amonijum-iminodiacetato-ditiokarbamata, (NH ₄) ₃ idadtc, konvencionalna metoda iz rastvora	32
3.3.2. Sintaza liganda amonijum-iminodiacetato-ditiokarbamata, (NH ₄) ₃ idadtc, mehanohemijska metoda	33
3.3.3. Sintaza kompleksa Ni(II) sa ligandom (NH ₄) ₃ idadtc.....	34
3.3.3.1. Sintaza kompleksa Ni(II) sa ligandom (NH ₄) ₃ idadtc u teglicama od nerđajućeg čelika, K1Ni-idadtc.....	34
3.3.3.2. Sintaza kompleksa Ni(II) sa ligandom (NH ₄) ₃ idadtc u teglicama od cirkonijum- dioksida, K2Ni-idadtc.....	35
3.3.4. Sintaza kompleksa Cu(II) sa ligandom (NH ₄) ₃ idadtc.....	36
3.3.4.1. Sintaza kompleksa Cu(II) sa ligandom (NH ₄) ₃ idadtc u teglicama od nerđajućeg čelika, K1Cu-idadtc.....	36
3.3.4.2. Sintaza kompleksa Cu(II) sa ligandom (NH ₄) ₃ idadtc u teglicama od cirkonijum- dioksida, K2Cu-idadtc.....	37

3.4. Metode karakterizacije dobijenih proizvoda.....	38
3.4.1. Infracrvena spektroskopija sa Fourier-ovom transformacijom (FTIR)	38
3.4.2. Ultraljubičasta/Vidljiva spektroskopija (UV/Vis)	38
3.4.3. Elementalna analiza (CHNS-O)	39
4. REZULTATI I DISKUSIJA.....	39
4.1. Uticaj eksperimentalnih uslova	39
4.1.1. Uticaj eksperimentalnih uslova na mehanohemijsku sintezu liganda $(\text{NH}_4)_3\text{idadc}$	39
4.1.2. Uticaj eksperimentalnih uslova na sinteze kompleksa K1Ni-idadc i K2Ni-idadc	40
4.1.3. Uticaj eksperimentalnih uslova na sinteze kompleksa K1Cu-idadc i K2Cu-idadc	40
4.1.4. Uticaj materijala korišćenih teglica i kuglica	41
4.2. Rezultati analize liganda amonijum-iminodiacetato-ditiokarbamata.....	42
4.2.1. Rezultati FTIR spektroskopije.....	42
4.2.1.1. Opis IR spektra mehanohemijski dobijenog liganda $(\text{NH}_4)_3\text{idadc}$	43
4.2.1.2. Poređenje IR spektara liganda dobijenog konvencionalnom metodom i mehanohemijskim putem.....	45
4.2.2. Rezultati UV/Vis spektroskopije liganda $(\text{NH}_4)_3\text{idadc}$	46
4.2.3. Optimizacija sinteze liganda $(\text{NH}_4)_3\text{idadc}$	47
4.3. Rezultati analize kompleksa Ni(II) sa ligandom $(\text{NH}_4)_3\text{idadc}$	48
4.3.1. Rezultati FTIR spektroskopije proizvoda K2Ni-idadc	48
4.3.2. Rezultati UV/Vis spektroskopije proizvoda K2Ni-idadc	50
4.3.3. Rezultati Elementalne analize proizvoda K2Ni-idadc	52
4.3.4. Optimizacija sinteze kompleksa Ni(II) sa ligandom $(\text{NH}_4)_3\text{idadc}$	53
4.4. Rezultati analize kompleksa Cu(II) sa ligandom $(\text{NH}_4)_3\text{idadc}$	54
4.4.1. Rezultati FTIR spektroskopije proizvoda K2Cu-idadc	54
4.4.2. Rezultati UV/Vis spektroskopije proizvoda K2Cu-idadc	56
4.4.3. Optimizacija sinteze kompleksa Cu(II) sa ligandom $(\text{NH}_4)_3\text{idadc}$	57
5. ZAKLJUČAK	59
6. LITERATURA	61
7. PRILOZI.....	69

1. UVOD

Svijest o tome koliki je uticaj ljudske aktivnosti na životnu sredinu, poslednjih decenija sve više raste i dobija na značaju, ne samo u naučnoj zajednici, već i u društvu generalno. Sa ciljem da se pronađu rješenja za ekološke izazove sa kojima se susrećemo, objedinjujući principe hemije, fizike, mehanike i nauke o materijalima došlo je do razvoja interdisciplinarne grane nauke-mehanohemije.^{1,2}

Prema IUPAC-u (Međunarodna unija za čistu i primijenjenu hemiju), mehanohemija obuhvata hemijske reakcije do čijeg odigravanja dolazi apsorpcijom mehaničke energije koja se stvara usljed mljevenja i miješanja.² Glavnu aparaturu za izvođenje reakcija predstavljaju različite vrste mlinova koji sadrže teglice u koje se pored reagenasa dodaju i kuglice zahvaljujući kojima se ustvari i vrši mljevenje, a usljed vibracije ili okretanja odgovarajućeg mlina dolazi do miješanja izmljevenog materijala. Mehanohemija omogućava eliminisanje potrebe za korišćenjem rastvarača, kao i promjenu hemijske reaktivnosti i selektivnosti što može rezultovati stvaranjem različitih proizvoda u odnosu na proizvode sintetisane konvencionalnom metodom iz rastvora.³

Ditiokarbamati su organska jedinjenja sumpora koja sadrže funkcionalnu grupu $-N-C(=S)-S-$. Lako se koordinuju sa prelaznim metalima gradeći komplekse, od kojih čak dvadeset jedno primjenu pronalazi u poljoprivredi, gdje se suzbijajući gljivice koje uzrokuju širok spektar biljnih bolesti, koriste za zaštitu voća i povrća.⁴

Derivat ditiokarbamata, amonijum-iminodiacetato-ditiokarbamat $((NH_4)_3idadt)$, koji je pokazao biološku aktivnost, sintetisan je primjenom konvencionalne metode uz korišćenje metanola kao rastvarača. S obzirom na činjenicu da su za sintezu ovog jedinjenja potreban dug vremenski period i upotreba značajnih količina rastvarača, kao i naknadno prečišćavanje proizvoda kako bi se isti dobio u čistom obliku, cilj ovog master rada jeste optimizacija sinteze amonijum-iminodiacetato-ditiokarbamata primjenom mehaničkog mljevenja u planetarnom kugličnom mlinu. Pored sinteze samog liganda, eksperimentalni dio rada uključuje i ispitivanje mogućnosti koordinacije sintetisanog liganda sa jonima prelaznih metala (Ni(II) i Cu(II)), primjenom mehanohemije, kao i karakterizaciju dobijenih proizvoda.

2. TEORIJSKI DIO

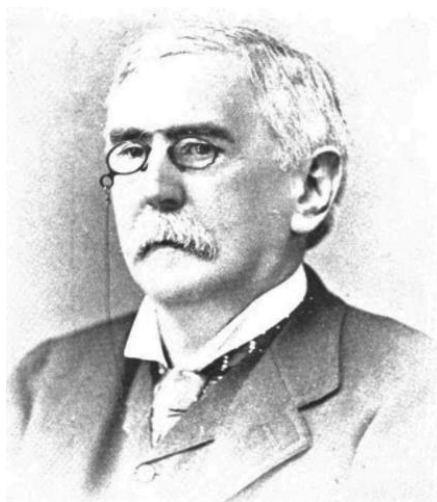
2.1. MEHANOHEMIJA-EKOLOŠKI PRIHVATLJIVA METODA

2.1.1. Istorijski razvoj mehanohemije

Najraniji sačuvani dokument koji svjedoči o upotrebi mehanohemijskih sinteza predstavlja knjiga „O kamenju“ koju je oko 315 godina prije nove ere napisao Teofrast, Aristotelov učenik. Ovaj filozof pisao je o mljevenju minerala cinabarita sa sirćetnom kiselinom u bakarnom avanu uz korišćenje bakarnog tučka, sa ciljem dobijanja elementarne žive. Iako ovaj proces, prema klasifikaciji, spada u mehanohemijske, nije poznato da li su Grci ovu metodu svjesno koristili.^{5,6}

U radu koji je objavljen 1820. godine, Faradej je pisao o „suvom putu“ dobijanja srebro-hlorida, odnosno njegovoj redukciji mljevenjem sa bakrom, cinkom, kalajem i gvožđem u avanu. Džonston i Adams su u radu, objavljenom 1913. godine, takođe pisali o mljevenju u avanu, navodeći kako mljevenje i miješanje čvrstih materija može dovesti do stvaranja željenog proizvoda. Međutim, ono što je interesantno jeste činjenica da ova dva autora u svom radu nisu navela korišćene reference, što navodi na zaključak da su mehanohemijske sinteze, u tom periodu, već bile opšte poznate, ali da su iste bile slabo dokumentovane.⁵

Uspostavljanje mehanohemije, kao posebne grane hemije, pripisuje me Metju Keri Li-u (slika 1.) koji se smatra „ocem mehanohemije“. Krajem XIX vijeka, ovaj naučnik, ukazao je na činjenicu da određena jedinjenja mogu dati različite proizvode u zavisnosti od toga da li se reakcija odigrava pod uticajem mehaničke ili toplotne energije. Kao najpoznatiji primjer njegovog rada mogu se navesti istraživanja koja su rađena na halogenidima žive i srebra. Ispitivanjem navedenih jedinjenja, Keri Li je zaključio da pod uticajem mehaničke energije dolazi do njihovog razlaganja, dok dejstvo toplotne energije dovodi do njihovog topljenja i/ili sublimacije.⁷



Slika 1. Metju Keri Li (Mathew Carey Lea)

Zainteresovanost za mehanohemiju značajno raste od sredine XX vijeka, kada u Sovjetskom Savezu i Istočnoj Evropi počinju da se formiraju grupe naučnika koji su se primarno bavili ispitivanjima vezanim za ovu granu nauke.⁵ U tom periodu dolazi i do porasta broja objavljenih radova, među kojima se izdvajaju studije Tisen-a i Hajnik-a koje se fokusiraju na fundamentalne aspekte mehanohemije.^{8,9} Različite grupe naučnika bavile su se različitom problematikom, pa se tako izdvajaju grupe čiji je cilj bio ispitivanje neorganskih reakcija koje se odigravaju mehanohemijskim putem, cilj drugih bio je ispitivanje mehaničke aktivacije silikata, dok je fokus nekih bio usmjeren na upotrebu mehanohemije u obradi minerala.⁵

Definiciju mehanohemije, koja je danas opšteprihvaćena, dao je Hajnik i po njoj mehanohemija predstavlja granu hemije koja se bavi kako hemijskim, tako i fizičko-hemijskim promjenama supstanci u svim agregatnim stanjima, koje su izazvane dejstvom mehaničke energije.¹⁰

2.1.2. Mehanizam mehanohemijske sinteze

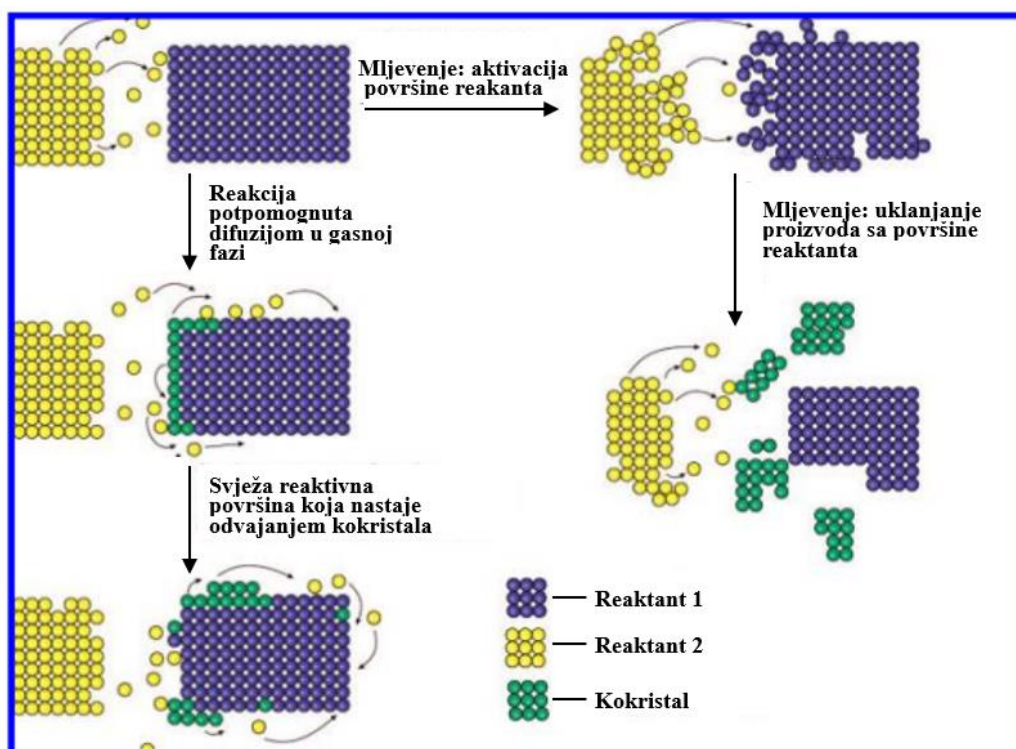
Za dobro razumijevanje mehanohemijskih reakcija neophodno je posmatranje i opisivanje kako hemijskih, tako i fizičkih promjena u reakcionom sistemu. Tokom trajanja mehanohemijske reakcije, unutar teglice, usljed rotacije, dolazi do miješanja reaktanata pri čemu se oni sudaraju kako međusobno, tako i sa kuglicama, ali i sa zidovima same teglice. S obzirom na činjenicu da se većina mehanohemijskih reakcija odigrava u zatvorenim teglicama, vizuelno praćenje toka reakcije je znatno otežano, što utiče i na razumijevanje njihovog mehanizma koji, do sada, još uvijek nije do kraja istražen.¹¹ Upravo zbog nemogućnosti kontinuiranog praćenja toka ovih reakcija, studije o mehanohemiji se obično zasnivaju na periodičnom prekidu istih, kako bi se smješa koja reaguje mogla okarakterisati rendgenskom strukturnom analizom ili spektroskopskim metodama.¹²

Međutim, danas se sve više razvijaju i na značaju dobijaju *in situ* tehnike koje se primjenjuju za praćenje toka mehanohemijskih reakcija. U zavisnosti od tehnike koja se primjenjuje, *in situ* studije mogu dati uvid u procese koji se odvijaju na molekulskom, atomskom ili nivou kristalne strukture, a omogućavaju karakterizaciju i praćenje formiranja intermedijera i polimorfnih oblika bez prekidanja i ometanja procesa mljevenja. *In situ* tehnike mogu pomoći i prilikom identifikacije uticaja različitih parametara (pritisak, temperatura, hemijski sastav i pH) na tok reakcije koja se odigrava. Generalno, primjena ovih tehnika pruža uvid kako u procese koji se dešavaju unutar samih teglica, tako i u kinetiku reakcija.¹³

Da bi došlo do početka reakcije, koja se odigrava u odgovarajućoj teglici, neophodno je povećati specifičnu površinu reaktanata, što se postiže primjenom mehaničkog mljevenja. Povećanjem specifične površine reaktanata skraćuje se i difuzioni put koji čestice trebaju preći do reaktivnih mjesta, što ustvari dovodi do bržeg odigravanja reakcije.¹⁴ Povećanje dodirne površine može se postići i dodatkom malih količina tečnosti (LAG-*liquid assisted grinding*), kao i dodatkom jonskih vrsta zajedno sa tečnostima (ILAG-*ion and liquid assisted grinding*). Dokazano je da primjena „vlažnog mljevenja“ može dovesti do nastanka različitih proizvoda u odnosu na proizvode koji nastaju „suvim mljevenjem“. ¹² Tako su Belenguer i saradnici ispitivali kako dodatak tečnosti utiče na promjenu strukture 2-nitrofenil-4-hlorofenil-disulfida, koji ima tri polimorfna oblika. Ova grupa istraživača došla je do zaključka da se jedan polimorfni oblik uvijek dobija prilikom suvog mljevenja samog jedinjenja, drugi polimorfni oblik dobija se mljevenjem pomenutog jedinjenja uz dodatak male količine vode, dok se treći dobija mljevenjem u prisustvu acetonitrila (MeCN). Takođe, dokazano je da, bez obzira na

polimorfni oblik od kojeg se kreće, krajnji proizvod reakcije zavisi od toga da li je i koja je tečnost dodata tokom procesa mljevenja.¹⁵

Osim što dovodi do povećanja specifične površine reaktanata, uloga mehaničkog mljevenja jeste i da poboljša površinsku difuziju što se postiže miješanjem reaktanata. Usljed mljevenja dolazi i do odvajanja nastalih ko-kristala, što rezultuje stvaranjem svježih površina koje su dostupne za odigravanje reakcija i stvaranja novih ko-kristala. Mljevenje dovodi i do stvaranja defekata, kao i do unutrašnjih naprezanja u česticama, što može dodatno povećati reaktivnost sistema jer i sami defekti mogu poslužiti kao nova reaktivna mjesta (slika 2.).¹⁴



Slika 2. Prikaz nastajanja proizvoda difuzijom (lijevo) i miješanjem (desno)¹⁴

Kretanje reaktanata i nastalih proizvoda proučavali su Kaupp i saradnici koji su došli do zaključka da se mehanohemijsko mljevenje može opisati trostepenim mehanizmom koji uključuje sledeće procese:

- difuzija reaktanata kroz mobilnu fazu (gasovita, eutektička ili amorfna čvrsta materija) i odigravanje hemijske reakcije do koje dolazi usljed njihovog susreta,
- nukleacija i rast faze proizvoda,
- odvajanje nastalog proizvoda.^{12,16}

2.1.3. Razvoj aparature-od avana i tučka do savremenih mlinova

Avan i tučak (slika 3.) predstavljaju široko korišćen alat, pomoću kojeg su izvedene najranije mehanohemijske sinteze. Čvrsti reagensi stavljaju se direktno u avan, dok se tučkom stvara pritisak i trenje između reagenasa, što dovodi do sudaranja čestica i početka reakcije. Mehanohemijske reakcije, koje se izvode na ovaj način, dešavaju se pod uticajem mehaničke energije koja se stvara ručnim mljevenjem.¹⁷

Prilikom izvođenja sinteza u avanu, jako je teško održavati konstantnim uslove pod kojima se reakcije odigravaju. Kako su u pitanju otvoreni termodinamički sistemi, u prvom redu misli se na atmosferske uslove koji mogu imati negativan uticaj kako na tok, tako i na ishod same reakcije, naročito kada su u reakcionom sistemu prisutni reagensi koji su osjetljivi na vlagu.¹⁸ Izvođenje reakcija u avanu, u velikoj mjeri zavisi i od snage osobe koja izvodi same reakcije. Zbog činjenice da svaka osoba ima različiti nivo izdržljivosti, kao i da može uložiti različit nivo energije izvođenje reakcija u avanu tokom dužeg vremenskog perioda predstavlja izazov.¹⁹



Slika 3. Avani s tučkom napravljeni od različitog materijala (keramika, ahat, granit)

Sa ciljem da se prevaziđu navedeni nedostaci, uz ostvarivanje boljeg prenosa mase i energije, odnosno boljeg miješanja, veće reproduktivnosti i efikasnosti samih reakcija, avan i tučak postepeno su zamijenjeni automatizovanim uređajima, odnosno mlinovima za mljevenje.²⁰

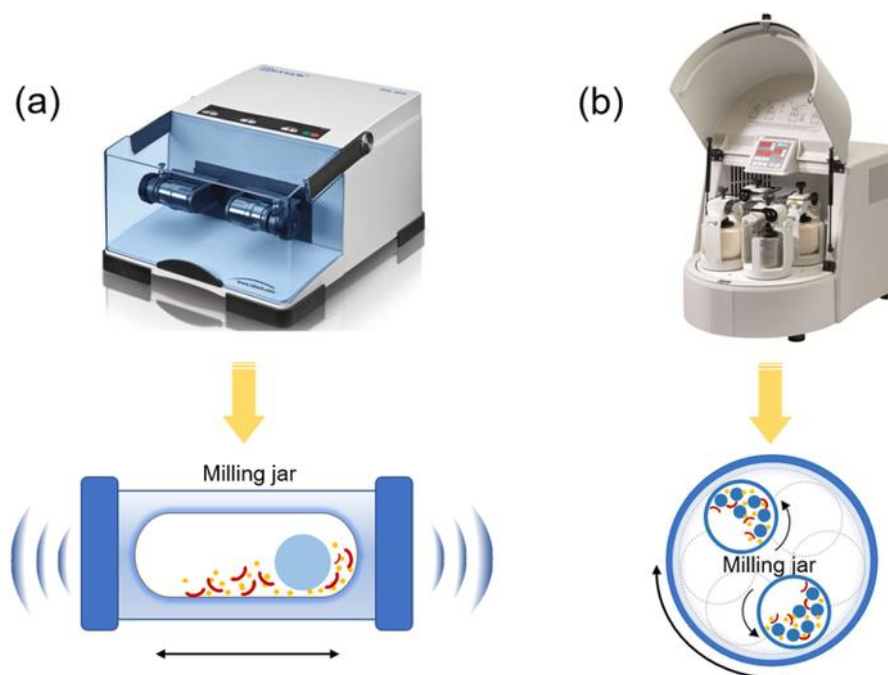
U laboratorijama, za hemijske sinteze, najčešće se koriste kuglični mlinovi, među kojima se izdvajaju vibracioni i planetarni mlin.

Vibracioni mlin, jedan od mlinova koji se upotrebljava za mehanohemijske sinteze, sadrži posude (teglice) u koje se stavljaju reagensi uz dodatak odgovarajućeg broja kuglica. Posude se zatim montiraju horizontalno (ili vertikalno) i vrši se njihovo oscilovanje (naprijed-nazad odnosno gore-dolje), koje se odvija na visokim frekvencijama, a do mljevenja dolazi usljed sudara čestica materijala i prisutnih kuglica.¹⁹

Pored vibracionog, u upotrebi je i planetarni kuglični mlin, koji sadrži posude (teglice) koje su postavljene na noseći disk. Za teglice ovog mlina je karakteristično da rotiraju kako oko svoje ose, tako i oko centralne ose, a takvo dvostruko kretanje podsjeća na kretanje planeta oko sunca, po čemu je ovaj mlin i dobio ime.²¹ Zahvaljujući dvostrukoj rotaciji teglica omogućava se efikasno miješanje i mljevenje reaktanata.¹⁷

U poređenju sa vibracionim mlinovima, u kojima se obično izvode reakcije na manjoj skali, odnosno reakcije do nekoliko grama, planetarni mlinovi pogodni su za sinteze u kojima se koriste znatno veće količine reagenasa (raspon od stotinu grama).¹⁷ Planetarni kuglični mlinovi koriste se i prilikom sinteze materijala koje se odvijaju kako pod visokim pritiscima, tako i na visokim temperaturama (do čak 450 °C). Kao primjer ovakve sinteze, može se navesti dobijanje magnezijum-hidrida pomoću mehanohemijskog mljevenja u planetarnom kugličnom mlinu. Navedena sinteza vršena je uz kontrolisano povećavanje temperature, počevši od sobne, preko temperature od 100 °C, do krajnje koja je iznosila 325 °C. Takođe, mljevenje je vršeno pod pritiskom vodonika koji je iznosio 50 bara. Rezultati dobijeni ovim istraživanjem, ukazuju na činjenicu da povećanje temperature procesa utiče na povećanje brzine reakcije, što ima direktan uticaj na prinos reakcije koji značajno raste.²²

Kretanje reaktanata i kuglica, usljed vibracije i rotacije teglica, u vibracionim i planetarnim mlinovima prikazano je na slici 4.²³



Slika 4. Prikaz kretanja reaktanata i kuglica u vibracionim (a) i planetarnim mlinovima (b)²³

Teglice, kao i kuglice, mogu biti napravljene od različitih materijala, a najčešće su to: cirkonijum-dioksid, nerđajući čelik, volfram-karbid i teflon. S obzirom na činjenicu da se materijali međusobno razlikuju po hemijskoj otpornosti (inertnosti), veoma je važno pažljivo odabrati materijal teglica i kuglica koje se koriste za izvođenje odgovarajućih sinteza. Tako je, na primjer, potrebno znati da će teglice i kuglice koje su napravljene od nerđajućeg čelika, korodirati ukoliko dođu u kontakt sa jakim kiselinama.¹⁸

Teglice, koje se koriste za različite vrste mlinova, obično imaju zapreminu od 1 do 500 cm³, a prilikom njihovog korišćenja važno je pridržavati se pravila koje ukazuje na činjenicu da jedna trećina zapremine teglice treba biti ispunjena kuglicama za mljevenje, druga trećina reagensima, dok treća treba ostati prazna. Kako bi se smanjila mogućnost nastanka greške i kako bi se osigurali dobri uslovi za odigravanje sinteze, prilikom rada sa kugličnim mlinovima potrebno je izbjegavati sledeće situacije:

- istovremeno korišćenje teglica i kuglica napravljenih od različitog materijala (npr. kuglice od cirkonijum-dioksida u teglici od nerđajućeg čelika),
- korišćenje premalog ili prevelikog broja kuglica za mljevenje,
- korišćenje kuglica pogrešne veličine (npr. premale (<5 mm) ili prevelike (>20 mm) kuglice u vibracionim mlinovima),
- zanemarivanje povećanja pritiska tokom izvođenja reakcije, što bi moglo dovesti do eksplozije (npr. prilikom rada sa karbidima).²⁴

2.1.4. Prednosti i nedostaci mehanohemijskih sinteza

Prema IUPAC-u mehanohemija je identifikovana kao jedna od 10 budućih tehnologija u hemiji koja ima pozitivan uticaj i doprinos održivom razvoju planete. Iako vijekovima „zanemarena“, mehanohemija doživljava procvat sredinom XX vijeka, a danas predstavlja jednu od najpoznatijih metoda jedne od savremenijih oblasti hemije koja se zove Zelena hemija.²⁵

Kao jedna od osnovnih prednosti mehanohemije u odnosu na konvencionalnu metodu može se navesti jednostavnost aparature koja je potrebna za izvođenje same sinteze. Mehanohemijske reakcije zahtijevaju manje posuđa zbog toga što se čitav proces sinteze odvija u jednoj teglici, pa se može reći da su mješalice i grijači, kao i čaše, baloni i erlenmajeri i ostalo laboratorijsko posuđe čiju upotrebu zahtijeva konvencionalna metoda sinteze, u slučaju mehanohemijskih sinteza zamijenjeni mlinovima sa teglicama i kuglicama od odgovarajućeg materijala.

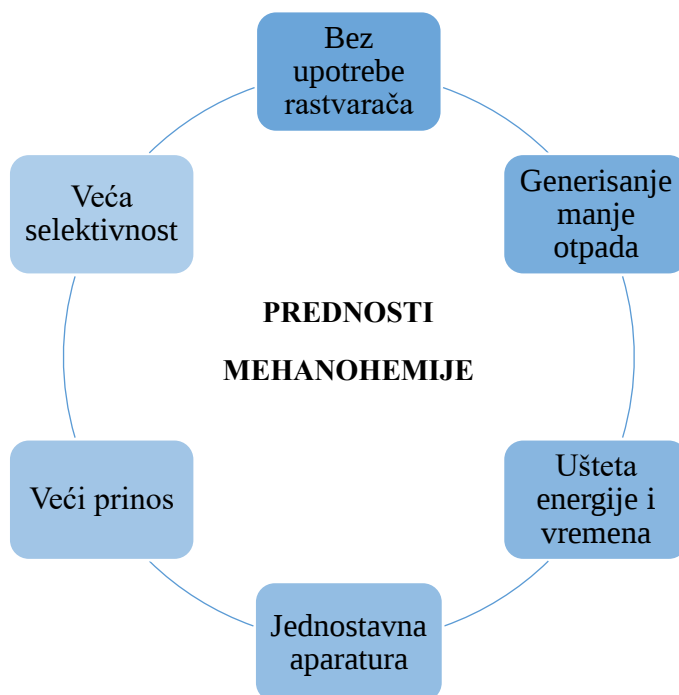
Važno je naglasiti i da mehaničko mljevenje u kugličnim mlinovima omogućava zatvoreno okruženje sa unaprijed određenim parametrima kao što su: frekvencija, broj kuglica i njihova veličina, kao i odnos masa komponenata. Podešavanjem navedenih faktora i upotrebom automatizovane opreme znatno se smanjuje mogućnost nastanka greške uzrokovane ljudskim faktorom.²⁶

Gotovo svi rastvarači, koji se koriste prilikom hemijskih sinteza, su toksični kako za istraživače i naučnike koji njima rukuju, tako i za ostatak stanovništva koji utiču rastvarača može biti izložen putem kontaminiranih sredina (zemljište, voda, vazduh). Često izlaganje i sami kontakt s rastvaračima mogu ometati normalno funkcionisanje centralnog nervnog sistema, a koliki će biti nivo njihovog uticaja zavisi kako od prirode i koncentracije samog rastvarača, isto tako i od učestalosti i vremena izloženosti organizma.²⁷

Konvencionalne metode sinteze zahtijevaju korišćenje rastvarača kao što su: metanol, etanol, aceton, etil-acetat, di-hlormetan, toluen, acetonitril, di-metilformamid (DMF), di-metilsulfoksid (DMSO), a proizvodi koji se dobijaju ovim putem uglavnom se moraju podvrgnuti i dodatnom prečišćavanju.²⁷ Pomenuta jedinjenja zahtijevaju određeni način skladištenja, a treba voditi računa i o rastvorljivosti reaktanata u samim rastvaračima, što potencijalno može ograničiti broj početnih jedinjenja, kao i nastanak željenog proizvoda.²⁸ S obzirom na činjenicu da su mehanohemijske metode poznate po tome što ne zahtijevaju korišćenje rastvarača ili se oni dodaju u veoma malim količinama (*LAG-liquid assisted grinding*), može se reći da primjena mehanohemijskih reakcija dovodi do stvaranja čistijih i bezbjednijih proizvoda.²⁶ Mehanohemija dovodi i do generisanja manje količine otpada i zagađenja uopšte, kao i do uštede vremena i energije, što generalno utiče na smanjenje ukupnih troškova izvođenja same sinteze.²⁸

Hemijske reakcije aktivirane mehaničkom energijom omogućavaju i ostvarivanje veće selektivnosti, kao i većeg prinosa reakcije u odnosu na prinos koji se ostvaruje tradicionalnim metodama sinteze.²⁹ Mehanohemijska metoda omogućava i dobijanje jedinjenja u nižem oksidacionom stanju (jedinjenja Fe(II) i Cu(I)), koja se primjenom metode iz rastvora mogu dobiti samo u inertnoj atmosferi.³⁰

Na šemi 1. predstavljene su prednosti mehanohemijske metode u odnosu na konvencionalne metode sinteze.



Šema 1. Prednosti mehanohemije u odnosu na konvencionalne metode sinteze

Kao jedan od glavnih nedostataka mehanohemije može se navesti činjenica da ovom metodom nije moguće dobiti monokristale koji su dovoljno veliki kako bi mogli biti ispitani XRD analizom. Ovaj problem moguće je prevazići rastom kristala željene faze zasijavanjem, odnosno korišćenjem već formiranih mikrokristala koji se nalaze u obliku kristalnog praha koji se dobija mljevenjem. Zasijavanje se, na primjer, često koristi u farmaceutskoj industriji, gdje je potrebno osigurati dobijanje željenog kristalnog oblika određenog proizvoda. Kristale, koji su dobijeni putem zasijavanja, moguće je uporediti sa kristalima koji su dobijeni primjenom sinteze iz rastvora, koristeći rendgensku difrakciju praha. Na taj način moguće je provjeriti da li kristali, dobijeni primjenom dvije različite metode, imaju istu strukturu.³¹ Dodatkom katalitičkih količina rastvarača, odnosno primjenom LAG metode, mehanohemijska ko-kristalizacija može se značajno ubrzati i samim tim iskorišćenje reakcije nastajanja ko-kristala postaje znatno veće. Tako je na primjer dokazano da mljevenje ekvimolarnih količina cikloheksan-1,3-*cis*-5-*cis*-trikarboksilne kiseline (CTA) i 4,4-bipiridina (Bipy), u trajanju od jednog sata, dovodi samo do djelimičnog odigravanja reakcije između pomenutih reaktanata, dok mljevenje u prisustvu 0,05 cm³ metanola ubrzava reakciju i dovodi do njenog potpunog

odigravanja. Dodatkom jako malih količina rastvarača reakcija se u potpunosti završava za 20 minuta, što ukazuje na činjenicu da je formiranje ko-kristala značajno ubrzano.³²

Nedostatak mehanohemije može predstavljati i potreba za prečišćavanjem dobijenih proizvoda od mogućeg ostatka neizreagovanih reaktanata, kao i od nusproizvoda koji nastaju tokom same reakcije. Kao primjer može se navesti prečišćavanje proizvoda koji nastaje acilovanjem nukleofila, najčešće amina, uz korišćenje *N,N*-karbonildiimidazola (CDI) kao aktivatora. Prvo je vršena aktivacija karboksilne kiseline mljevenjem sa CDI tokom 5 minuta pri odgovarajućoj frekvenciji, a zatim su dodati hidrokloridi amina, nakon čega je miješanje nastavljeno. Kao sporedni proizvodi ove, mehanohemijske, sinteze izdvajaju se hidroklorid imidazola i ugljen-dioksid, a zaostaje i mala količina neizreagovanih reaktanata-karboksilne kiseline. Uklanjanje ovih sporednih proizvoda vršeno je vodenom obradom pri odgovarajućim uslovima mljevenja, kao što su miješanje u trajanju od 5 minuta i rotacija od 500 obrtaja u minuti. Nakon završenog miješanja, smješa je podvrgnuta filtraciji, pri čemu je vršeno i dodatno ispiranje destilovanom vodom, a dobijeni čisti proizvod sušen je u vakuumu.¹⁷

Nepotpuno razumijevanje mehanizma po kojima se mehanohemijske reakcije odigravaju, može predstavljati još jedno ograničenje koje utiče na primjenu ove metode. Razumijevanje pomenutog mehanizma, do sada, uglavnom je zasnovano na *ex situ* analizama, koje zbog brzine dešavanja transformacija i mogućih promjena sistema usljed prekida sinteze i otvaranja posuda za mljevenje, nisu davale zadovoljavajuće rezultate. Međutim, danas se sve više razvijaju i na značaju dobijaju *in situ* tehnike, koje omogućavaju praćenje kinetike i samog mehanizma ovih reakcija, zahvaljujući čemu je omogućeno prevazilaženje prethodno navedenog nedostatka.³³

Jedna od metoda koja se primjenjuje za *in situ* ispitivanja i praćenja toka mehanohemijskih reakcija jeste Raman spektroskopija. Ova metoda zasniva se na korišćenju lasera, koji prolazeći kroz zid teglice, udara u uzorak usljed čega dolazi do raspršivanja svjetlosti. Na osnovu vibracionih spektara materijala, Raman spektroskopija omogućava praćenje kako raskidanja veza, isto tako i formiranja novih, odnosno pruža uvid u hemijsku strukturu materijala koji se sintetiše.

Za *in situ* praćenje toka mehanohemijskih reakcija moguće je koristiti i NMR spektroskopiju. Ovaj relativno nov pristup, prvi put je predstavljen od strane Wullen-a i saradnika. Naime, oni su pomoću NMR sonde pratili nastajanje cink-fenil-fosfonata polazeći od cink-acetata i fenil-fosforne kiseline. Istraživanje je obuhvatilo vremensko praćenje formiranja pomenutog

proizvoda, kao i kvantitativno proučavanje broja korišćenih kuglica za mljevenje i same frekvencije pri kojoj se mljevenje odvija.³³

2.1.5. Mehanohemijaska sinteza kompleksnih jedinjenja

Kompleksna (koordinaciona) jedinjenja predstavljaju jedinjenja centralnog atoma, koji se naziva još i graditelj kompleksa, sa organskim ili neorganskim ligandima. Iako ulogu graditelja kompleksa može imati atom ili jon bilo kog elementa, najveći broj kompleksnih jedinjenja grade joni prelaznih metala. U ulozi liganda mogu se naći atomi, joni ili neutralni molekuli i upravo se zbog te velike raznovrsnosti mogu podijeliti u različite grupe u zavisnosti od vrste i broja donorskih atoma, vrste veze koju grade sa metalima, kao i od vrste naelektrisanja samih liganada.³⁴

Kompleksna jedinjenja metala, već decenijama, predstavljaju predmet interesovanja mnogih hemičara zahvaljujući svojoj velikoj primjeni kako u oblasti katalize, tako i na drugim poljima kao što su: medicina, nauka o materijalima, energetika i elektronika. Njihova sinteza primjenom mehanohemije nije istražena u tako velikom obimu kao što je to slučaj sa konvencionalnim metodama sinteze koje podrazumijevaju korišćenje rastvarača. Međutim, zahvaljujući mnogim prednostima, kao i činjenici da se neka jedinjenja mogu sintetisati isključivo pod odgovarajućim uslovima mehaničke aktivacije, mehanohemijske sinteze kompleksnih jedinjenja sve više dobijaju na značaju.³⁵ Neki od značajnih primjera navedeni su u nastavku teksta.

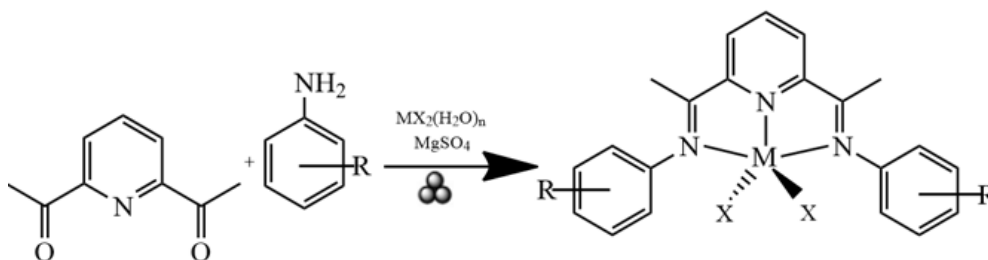
Različiti ligandi koji se odlikuju biološkom aktivnošću mogu se lako sintetisati primjenom mehaničkog mljevenja. Među takva jedinjenja spadaju i Schiff-ove baze. Ova organska jedinjenja poznata su po svojoj antioksidativnoj aktivnosti, odnosno sposobnosti da uklanjaju slobodne radikale, a igraju značajnu ulogu i u odlaganju, usporavanju, kao i spriječavanju oksidacije lako oksidabilnih supstanci.³⁶ Schiff-ove baze pokazuju i odličnu katalitičku aktivost u reakcijama koje se odigravaju na visokim temperaturama (višim od 100 °C), kao i u prisustvu vlage, a poslednjih godina značajno se povećao i broj naučnih radova koji govore o njihovim primjenama u homogenoj i heterogenoj katalizi.³⁷

Neke Schiff-ove baze, kao i njihove komplekse sa odgovarajućim metalima, moguće je dobiti jednostavnim mehanohemijskim putem korišćenjem avana s tučkom. Mehanohemijaska sinteza Schiff-ovih baza aldehida i ketona sa tiokarbohidrazidom izvedene su u ahatnom avanu sa

tučkom, polazeći od 1,2-fenildiamina i 2-hidroksi-1-naftaldehida, u odnosu 1:2. Sinteza navedenih jedinjenja izvedena je u prisustvu male količine DMF-a (*LAG-liquid assisted grinding*), koji je dodat sa ciljem da se omogući formiranje paste tokom mljevenja, kao i da bi se olakšale i ubrzale reakcije između čvrstih reaktanata. Proces je trajao oko 30 minuta. Uklanjanje rastvarača vršeno je sušenjem dobijenog uzorka na vazduhu. Mehanohemijaska sinteza ovih Schiff-ovih baza rezultirala je zadovoljavajućim prinosima u poređenju sa klasičnim metodama sinteze, a dobijeni proizvodi su okarakterisani i njihovim poređenjem sa proizvodima koji su dobijeni klasičnim metoda sinteze, potvrđeno je da se radi o istim jedinjenjima. Ovaj, mehanohemijski, sintetisani ligand naknadno je podvrgnut mljevenju s bakar-acetat-monohidratom, u odnosu 1:1. U prisustvu male količine DMF-a, nakon 30 minuta mljevenja, došlo je do formiranja kompleksa Cu(II) sa pomenutom Šifovom bazom, koji je dobijen u vidu svijetlozelene praškaste supstance.³⁸

Kompleksi na bazi *bis*(imino)piridina poznati su po svojoj katalitičkoj aktivnosti zahvaljujući kojoj pronalaze široku primjenu. Ova jedinjenja imaju ključnu ulogu u procesu polimerizacije olefina, gdje se koriste kao katalizatori, a značajni su i za izvođenje procesa hidrogenizacije alkena.³⁵ Sinteza *bis*(imino)piridina konvencionalnom metodom uključuje refluktovanje odgovarajućeg rastvarača (etanol ili toluen), koje traje između 24 h i 48 h. Nakon završetka sinteze, dobija se ligand koji je neophodno prečistiti kako bi se uklonio višak rastvarača. Takođe, koordinacija sintetisanog liganda sa odgovarajućim metalima zahtijeva korišćenje značajnih količina organskih rastvarača. Sa ciljem da se skрати ukupno vrijeme trajanja sinteze, kao i da se smanji upotreba velikih količina rastvarača, primjenom mehanohemije uspješno je sintetisan ligand *bis*(imino)piridin, kao i njegova kompleksna jedinjenja *bis*(imino)piridin- MX_2 , gdje M predstavlja prelazni metal (Co, Ni, Cu, Mn, Fe, Zn), a X halogeni element, konkretno Cl i Br.³⁹ Mljevenje 2,6-diacetilpiridina i $MX_2(H_2O)_n$, u prisustvu $MgSO_4$ (šema 2.), vršeno je u teglicama od nerđajućeg čelika uz korišćenje kuglica koje su napravljene od istog materijala. Napredak reakcije, kao i temperatura reakcionog sistema (mjerena u teglicama odmah nakon uklanjanja teglica iz mlina), praćeni su tokom 4 h. Nakon završetka reakcije, dobijeni proizvodi tretirani su minimalnom količinom toluena kako bi se uklonio višak organskih jedinjenja. U poređenju sa konvencionalnim metodama sinteze, mehanohemijske sinteze navedenih jedinjenja izvedene su uz uštedu kako vremena i prostora, tako i odgovarajućih rastvarača. Kao još jedna prednost mehanohemijske sinteze kompleksa prelaznih metala sa ligandom *bis*(imino)piridinom može se navesti ostvarivanje visokih prinosa

koji se kreću u rasponu od 58% (*bis(imino)piridin-ZnBr₂*) do 85% (*bis(imino)piridin-CuCl₂*).^{35,39}



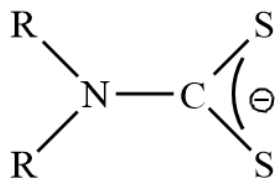
Šema 2. Proces sinteze kompleksa *bis(imino)piridina* sa prelaznim metalima

Kompleksi na bazi β -diketonata pronalaze široku primjenu, kako u hemijskoj industriji gdje se koriste kao katalizatori, tako i u medicini gdje se koriste kao agensi za ublažavanje simptoma dijabetesa i povećanje aktivnosti insulina. Mehaničkim mljevenjem vanadijum(III)-hlorida sa β -diketonatima kao što su: natrijum-acetilacetonat, natrijum-trifluoroacetilacetonat, natrijum-heksafluoroacetilacetonat i kalijum-tetrametilheptandionat, u trajanju od jednog do tri sata, pod atmosferskim uslovima azota, dolazi do nastajanja odgovarajućih kompleksnih jedinjenja. Ispitivane sinteze vanadijum β -diketonata rezultovale su prinosima u rasponu od 43%, u slučaju sinteze vanadijum-tetrametilheptandionata, do čak 85% u slučaju sinteze vanadijum-acetilacetonata.⁴⁰

Primjenom mehanohemijskog mljevenja moguće je dobiti i komplekse dihlorobis(*p*-toluidina) sa bakrom. Mljevenjem bakar(II) hlorida dihidrata sa *p*-toluidinskim ligandom, u odnosu 1:2, nakon 5 minuta dolazi do nastajanja pomenutog kompleksa, uz ostvarivanje prinosa od čak 96%. Na isti način kao i sa bakrom, monodentatni ligand dihlorobis(*p*-toluidin) može se koordinovati i sa niklom, prilikom čega dolazi do nastajanja odgovarajućih kompleksih jedinjenja.³⁵

2.2. ŠTA SU DITIOKARBAMATI?

Ditiokarbamati (Dtc) spadaju u grupu organskih jedinjenja i predstavljaju analoge karbamata, što znači da su kod ove grupe jedinjenja oba atoma kiseonika zamijenjena atomima sumpora.⁴¹ Njihova opšta struktura predstavljena je na slici 5.



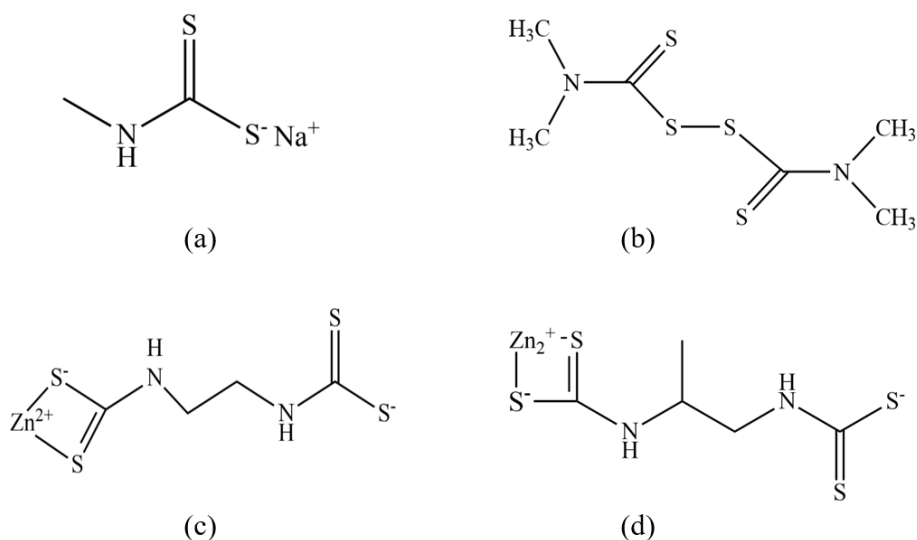
Slika 5. Opšta struktura ditiokarbamata

Karakteriše ih izuzetna raznovrsnost zbog brojnih supstituenata koji se mogu naći na atomu azota, kao i mogućnosti da sa velikim brojem metala, kao S-donorski ligandi, mogu formirati stabilne komplekse. Do danas su proučeni mnogi kompleksi ditiokarbamata sa jonima prelaznih metala, kao što su: Ni(II), Cu(II), Zn(II), Co(II), kao i Co(III), zatim Mn(II), Cd(II), Pb(II), Fe(II) i Fe(III).⁴¹

Ditiokarbamati predstavljaju grupu pesticida sa širokim spektrom djelovanja koji se, prema strukturi, mogu klasifikovati u četiri podgrupe:

- Metil-ditiokarbamati (MDTC),
- Dimetil-ditiokarbamati (DMDTC),
- Etilen-*bis*-ditiokarbamati (EBDTC),
- Propilen-*bis*-ditiokarbamati (PBDTC).⁴²

Natrijum-metilditiokarbamat (vapam) se može navesti kao predstavnik prve pomenute podgrupe ditiokarbamata. Natrijum-dimetilditiokarbamat (diram), cink-ditimelditiokarbamat (ziram), gvožđe(III)-dimetilditiokarbamat (ferbam), kao i tetrametiltiuramdisulfid (tiram) navode se kao predstavnici druge podgrupe. Mangan/cink-etilen-*bis*-ditiokarbamat (mankozeb), mangan(II)-etilen-*bis*-ditiokarbamat (maneb) i cink-etilen-*bis*-ditiokarbamat (zineb) su veoma značajni etilen-*bis*-ditiokarbamati, a u grupi propilen-*bis*-ditiokarbamata izdvaja se cink-propilen-1,2-*bis*-ditiokarbamat (propineb). Na slici 6. predstavljeni su neki od predstavnika pomenute četiri podgrupe ditiokarbamata.⁴¹

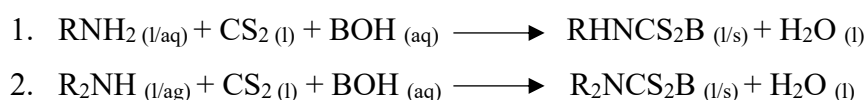


Slika 6. Strukture vapam-a (a), tiram-a (b), zineb-a (c) i propineb-a (d)

2.2.1. Kako nastaju ditiokarbamati?

Do nastajanja ditiokarbamata dolazi usljed reakcije primarnih ili sekundarnih amina sa ugljenik(IV)-sulfidom u baznoj sredini ili alkoholnom rastvoru. Kao bazni medijum može se koristiti slaba baza, na primjer rastvor amonijaka, ili jaka baza kao što su vodeni rastvori natrijum- ili kalijum-hidroksida.⁴³

U reakciji 1. prikazano je dobijanje ditiokarbamata polazeći od primarnih amina, dok reakcija 2. prikazuje sintezu ditiokarbamata polazeći od sekundarnih amina ($\text{B}=\text{NH}_4^+$, Na, K).



Predstavljene reakcije obično se odigravaju brzo, odnosno završavaju se za nekoliko minuta, a za njih je karakteristično da mogu biti veoma egzotermne, pa ih je zbog toga najbolje izvoditi u prisustvu hladnog ugljenik(IV)-sulfida. Ove reakcije rezultiraju nastajanjem čvrstih supstanci, blago žute nijanse, koje su rastvorne kako u vodi, tako i u polarnim organskim rastvaračima.⁴⁴

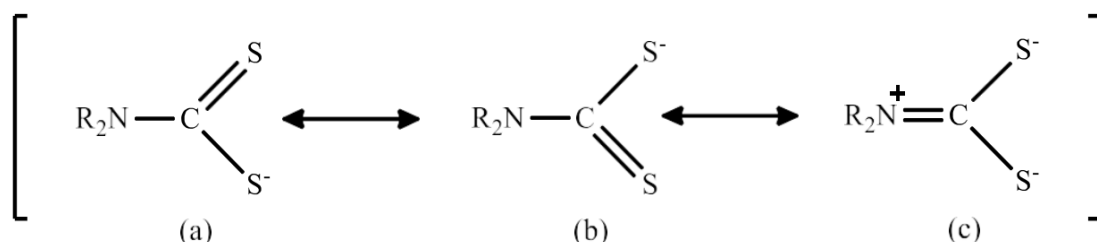
Kao što se iz predstavljenih reakcija može vidjeti, reaktanti za sintezu ditiokarbamata jesu amin, baza i ugljenik(IV)-sulfid, a dokazano je da redosljed njihovog dodavanja nema uticaja na formiranje proizvoda, pod uslovom da je odnos reaktanata stehiometrijski tačan. Svi reagensi dodaju se u kapima, kako bi se eliminisala mogućnost burne reakcije i

oligomerizacije, kao i nastajanje neželjenih sporednih proizvoda, ali i da bi se povećala selektivnost i omogućila kontrola temperature reakcionog sistema.⁴³

Ditiokarbamati se mogu dobiti u čvrstom i tečnom agregatnom stanju. Ukoliko se dobijaju u tečnom stanju, rastvor je potrebno prvo profiltrirati, a zatim se vrši uparavanje sa ciljem dobijanja kristala. Rastvor se može čuvati i u frižideru, zavisno od uslova koji pogoduju rastu kristala.⁴³

2.2.2. Koordinacija ditiokarbamata sa prelaznim metalima

Funkcionalna grupa ditiokarbamata naziva se ditiokarbamatna grupa⁴³, a njenu strukturu moguće je prikazati preko rezonantnih oblika koji su predstavljeni na slici 7.

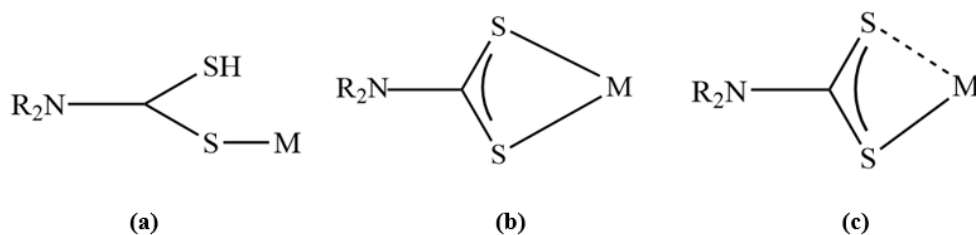


Slika 7. Rezonantni oblici ditiokarbamatne grupe

Posmatrajući predstavljene strukture, može se reći da kod ditiokarbamatnih oblika *a* i *b* postoji slobodan elektronski par na azotu (sp^3), dok se kod ditiokarbamatnog oblika *c* ovaj elektronski par delokalizuje između atoma ugljenika i atoma azota (sp^2), usljed čega veza C-N dobija karakter djelimično dvostruke veze (što ukazuje na činjenicu da je rotacija oko nje otežana).⁴⁵

Generalno, ditiokarbamati mogu formirati komplekse sa svim prelaznim metalima, u širokom opsegu oksidacionih stanja, a njihova sposobnost da stabilizuju i nisko- i visokovalentne metalne jone pripisuje se postojanju ditiokarbamatnih tautomera.⁴⁶ Tako na primjer, kada se nalazi u nekom od predstavljenih oblika, *a* ili *b* (meki donorski ligand), ditiokarbamatni ligand najpogodniji je za vezivanje za niskovalentni atom metala. Tautomerni oblik *c* najpogodniji je za vezivanje za visokovalentne atome metala zbog toga što se, ditiokarbamat koji se javlja u ovom obliku, smatra tvrdim donorskim ligandom.⁴⁵

Koordinacija ditiokarbamata za metalne centre može se ostvariti na više načina, odnosno ova jedinjenja mogu se ponašati kao monodentatni (slika 8. a), bidentatni (slika 8. b) ili anizobidentatni (slika 8. c) ligandi.⁴⁷



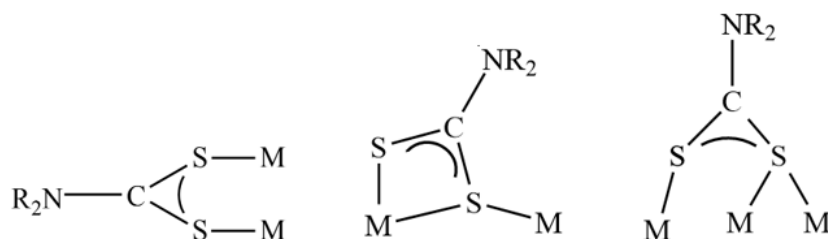
Slika 8. Najčešći načini koordinacije ditiokarbamata za metalni centar⁴⁷

Do monodentatne koordinacije ditiokarbamata i metalnog centra dolazi kada, zbog steričnih smetnji i elektronskih zahtjeva drugih liganada (koji su vezani za isti metal), nema dovoljno prostora za koordinaciju i drugog atoma sumpora. Do ovakvog načina koordinacije može doći i usljed elektronskih smetnji samog metalnog centra, odnosno u slučajevima kada nema slobodne orbitale, odgovarajuće simetrije ili energije, koja bi mogla prihvatiti slobodan elektronski par na drugom atomu sumpora.⁴⁴

U najvećem broju slučajeva (oko 99%), ditiokarbamati se ponašaju kao bidentatni ligandi. Prilikom ovakvog načina koordinacije dolazi do formiranja dvije približno ekvivalentne veze između odgovarajućeg prelaznog metala i atoma sumpora (S-M-S), a ugao koji se stvara između njih kreće se u rasponu od 65 do 80° (zavisno od veličine metalnog jona).⁴⁴

Anizobidentatni način koordinacije podrazumijeva postojanje dvije metal-sumpor veze za koje je karakteristično da se međusobno razlikuju, odnosno da imaju različite uglove i dužinu.⁴⁷

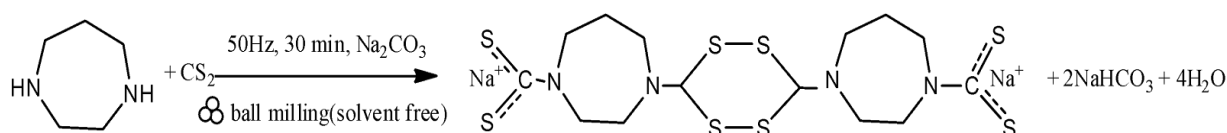
Osim predstavljenih načina koordinacije u kojima su ditiokarbamati vezani za jedan metalni centar, mogući su i slučajevi koordinacije ditiokarbamata sa dva ili čak tri metalna centra (slika 9.).



Slika 9. Koordinacija ditiokarbamata sa dva i tri metalna centra⁴⁴

2.2.3. Mehanochemijska sinteza derivata ditiokarbamata

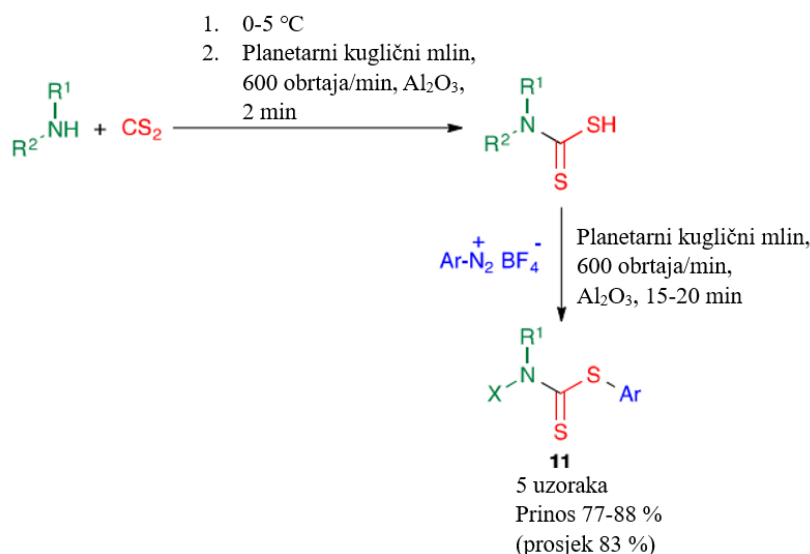
Sa ciljem da optimizuju metodu za dobijanje jedinjenja sa potencijalnom biološkom aktivnošću, uz smanjenje korišćenja etanola kao rastvarača, Kosović Perutović i saradnici su ispitivali mogućnost dobijanja derivata homopiperazin-ditiokarbamata primjenom mehanochemijskih sinteza. Njihov rad bio je usmjeren na dobijanje homopiperazin-1,4-bis-karboditioata, polazeći od homopiperazina, ugljen-disulfida i natrijum-karbonata, koristeći „one-pot“ metodu. Uslovi navedene sinteze predstavljeni su na šemi 3.⁴⁸



Šema 3. Proces sinteze homopiperazin-1,4-bis-karboditioata⁴⁸

Homopiperazin-1,4-bis-karboditioat dobijen je u obliku dimera, a kao nusproizvodi izdvajaju se voda i natrijum-hidrogenkarbonat. Dobijeni proizvod je filtriran i ispran malom količinom etanola, a nakon sušenja u eksikatoru izračunat je prinos koji iznosi 64,02%.⁴⁸

Ranu i saradnici su se bavili mehanochemijskim sintezama S-aril-ditiokarbamata polazeći od arildiazonijumfluoro-borata, ugljen-disulfida i amina. Proces sinteze obuhvata miješanje početnog amina i ugljen-disulfida na temperaturi od 0-5 °C, nakon čega se dobijena smješa podvrgava kratkom mljevenju u planetarnom kugličnom mlinu uz korišćenje aluminijum-oksida, a zatim se dodaje i odgovarajuća diazonijumova so, nakon čega se mljevenje nastavlja. Proces sinteze S-aril-ditiokarbamata predstavljen je na šemi 4.⁴⁹



Šema 4. Proces sinteze S-aril ditiokarbamata⁴⁹

Mehanohemijsko dobijanje ditiokarbamatnih kompleksa vršeno je i polazeći od liganda amonijum-iminodiacetato-ditiokarbamata i gvožđe(II)-sulfata heptahidrata. Proces sinteze obuhvata miješanje liganda i soli, u odnosu 2:1, u avanu sa tučkom, u trajanju od pola sata. Miješanjem, liganda koji je bijele i soli koja je zelene boje, nastaje kompleks tamnosmeđe boje (slika 10.). Kompleks Fe(II) sa ligandom amonijum-iminodiacetato-ditiokarbamatom dobija se u vidu praškastog proizvoda, koji je ispran malom količinom vode i etanola.³⁰



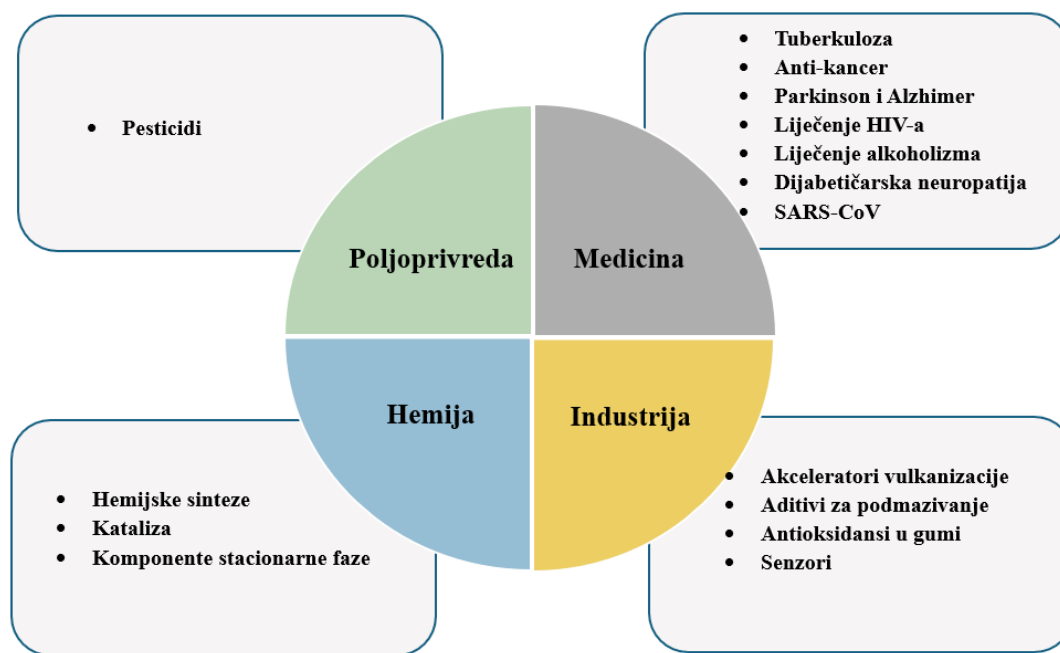
*Slika 10. Mehanohemijska sinteza kompleksa Fe(II) sa ligandom amonijum-iminodiacetato-ditiokarbamatom*³⁰

Mehanohemijske metode pružaju mogućnost stvaranja drugačijeg okruženja u kojima se izvode reakcije. Na ovaj način omogućava se dobijanje jedinjenja koja se ne mogu sintetisati primjenom konvencionalnih metoda, odnosno postoji mogućnost dobijanja jedinjenja koja se mogu sintetisati samo pod uslovima mehaničke aktivacije.^{25,30} Kako smo i ranije naveli, 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. Upravo ovo se dešava prilikom mehanohemijske sinteze kompleksa Fe(II) sa ligandom amonijum-iminodiacetato-ditiokarbamatom. Ovom mehanohemijskom sintezom dolazi do formiranja kompleksa u kome je gvožđe prisutno u obliku Fe(II), dok se konvencionalnom metodom iz rastvora dobija kompleks u kome je gvožđe prisutno u obliku Fe(III).³⁰

2.2.4. Gdje sve ditiokarbamati pronalaze primjenu?

Kolika je ustvari primjena ditiokarbamata govori činjenica da se svjetska potrošnja ditiokarbamatnih derivata na godišnjem nivou kreće između 25 000 i 30 000 tona. Prije svega, ova organosumporna jedinjenja još od 1930-ih godina pronalaze primjenu u poljoprivredi u okviru koje se koriste kao pesticidi. Najveći broj ditiokarbamata koristi se u obliku fungicida, od kojih su neki, prema Svjetskoj zdravstvenoj organizaciji (WHO), klasifikovani kao opasni.

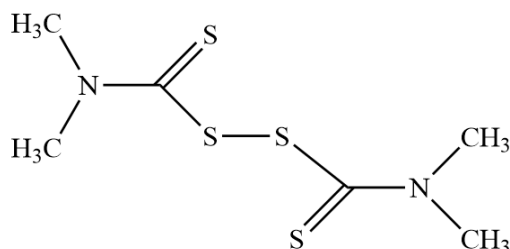
Osim u poljoprivredi, ova grupa jedinjenja primjenu pronalazi i u industriji, gdje se koriste kao akceleratori za proces vulkanizacije gume, u tretmanu otpadnih voda ili čak u proizvodnji šećera. Neki od brojnih ditiokarbamata su farmakološki aktivne i veoma značajne komponente, pa se koriste i za liječenje alkoholizma. Primjena ditiokarbamata kako u poljoprivredi, tako i u medicini i industriji, kao i na polju hemije predstavljena je na slici 11.⁵⁰



Slika 11. Primjena ditiokarbamata u poljoprivredi, medicini, hemiji i industriji ⁴¹

Široka primjena ditiokarbamata u poljoprivredi kreće tek nakon Drugog svjetskog rata. Među najznačajnije ditiokarbamate koji se koriste u svojstvu pesticida, spadaju tiram i ferbam koji su sintetisani i otkriveni 1931. godine, zatim cineb, ciram, maneb, metiram, mankozeb, propineb i metilmetiram, koji su otkriveni u periodu od 1946. do 1966. godine. Nabrojana jedinjenja suzbijaju parazitske gljivice, kako u vinogradarstvu, tako i u cvjećarstvu, povrtlarstvu, kao i ratarstvu. Osim što djeluju patogeno na gljivice, ovi ditiokarbamati imaju niz prednosti, a neke od njih jesu mogućnost miješanja sa insekticidima i akaricidima, kao i manji rizik od pojave fitotoksičnosti.⁵¹

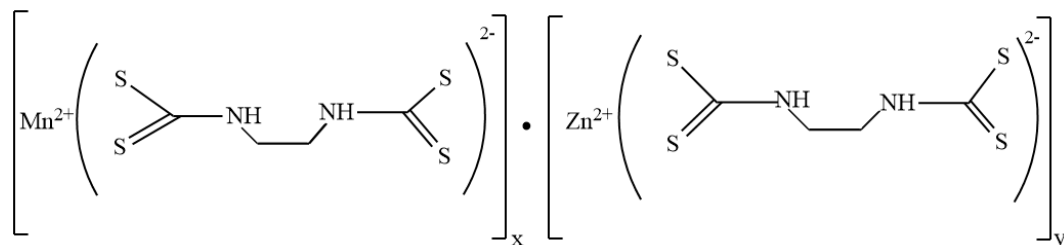
1942. Godine ditiokarbamat tiram, čija je struktura predstavljena na slici 12., počeo je da se primjenjuje za suzbijanje gljivice *Botrytis cinerea*, koja prouzrokuje sivu trulež i ugrožava gajenje i proizvodnju kako voća i povrća, tako i ukrasnog bilja. Ova gljivica patogena je za čak 235 vrsta biljaka, a dokazano je da može parazitirati skoro sve djelove biljke u različitim fazama razvoja.⁵²



Slika 12. Struktura tiram-a

Dejstvo tirama ogleda se u blokiranju enzima koji sadrže sumpor, a koji učestvuju u klijanju konidija, zahvaljujući čemu ustvari dolazi do njihove inhibicije. Ovaj ditiokarbamat spada u grupu fungicida sa nespecifičnim djelovanjem, a za njih je karakteristično da se koriste preventivno, kao i da su neophodne njihove česte primjene i visoke doze koje se kreću do 2 000 g/ha. Zbog činjenice da djeluje na više mjesta u ćeliji, rizik razvoja rezistentnosti na tiram smatra se veoma niskim, što može predstavljati prednost njegove primjene.⁵²

2014. i 2015. godine, na području Makedonije, sprovedeno je istraživanje koje je za cilj imalo suzbijanje patogene gljivice *Alternaria dauci*, koja prouzrokuje sušenje lista mkrve i drugih biljaka iz familije *Apiaceae*.^{53,54} Jedan od fungicida, koji je korišćen tokom ovog istraživanja, jeste Dithane M-45, čija je aktivna materija ditiokarbamat mankozeb (slika 13.).⁵⁴



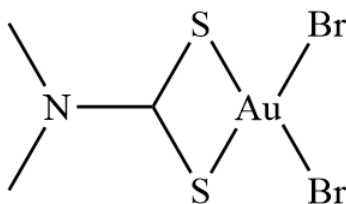
Slika 13. Struktura mankozeb-a

Rezultati ovog istraživanja potvrđuju učinkovitost fungicida na bazi pomenutog ditiokarbamata mankozeb-a. Tako je, 2014. godine ostvaren indeks učinkovitosti od 68,38%, dok je 2015. godine indek učinkovitosti ovog fungicida porastao na 75,85%.⁵⁴

Osim u poljoprivredi, ditiokarbamati se u velikom obimu primjenjuju i na polju medicine. Posljednjih godina velika pažnja posvećuje se istraživanju i proučavanju uticaja ditiokarbamata na tretman osoba oboljelih od kancera, a ispituje se i njihovo dejstvo kao antimikrobnih agenasa, kao i mogućnost primjene kako u kardiologiji, tako i u neurologiji.⁵⁵

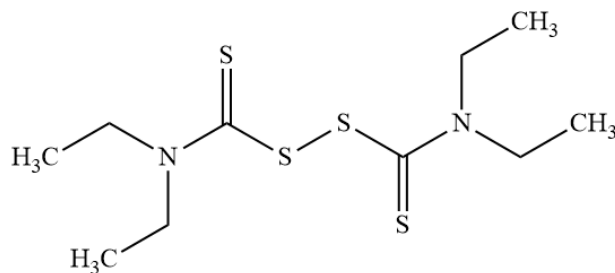
Kompleksna jedinjenja ditiokarbamata sa zlatom (Au(I) i Au(III)) imaju značajan terapijski potencijal, a ova jedinjenja interesantna su zbog hemoprotektivnih i antitumorskih svojstava koja posjeduju. U poređenju sa *cis*-platinom koja se koristi u terapiji za liječenje kancera, kompleksna jedinjenja ditiokarbamata sa Au(III) pokazala su veću citotoksičnost *in vitro*, kao i sposobnost prevazilaženja rezistencije koja je stečena na ovaj lijek. Činjenica da ova kompleksna jedinjenja imaju nisku stabilnost u fiziološkim uslovima predstavlja ograničavajući faktor za njihov dalji razvoj i primjenu *in vivo*.⁵⁶

Sintetisan je veliki broj Au(III) kompleksa, ali je dejstvo svega nekoliko njih ispitano *in vivo*. Među takve komplekse spada $[Au(DMDT)X_2]$ (slika 14.), gdje je DMDT = *N,N*-dimetil-ditiokarbamat i $X=Br$.⁵⁷



Slika 14. Kompleks $[Au(DMDT)X_2]$ čije je dejstvo ispitano *in vivo*

Kompleksna jedinjenja ditiokarbamata koriste se i za liječenje alkoholizma (Antabus®, Abstinil®). Jedno od najpoznatijih jedinjenja ditiokarbamata, disulfiram, koristi se upravo u ove svrhe. Disulfiram (slika 15.), prvi put sintetisan je 1881. godine, a četrdesetih godina XX vijeka otkriveno je da je neprijatan efekat koji nastaje nakon konzumiranja veće količine alkohola povezan upravo sa ovim jedinjenjem.⁵⁸

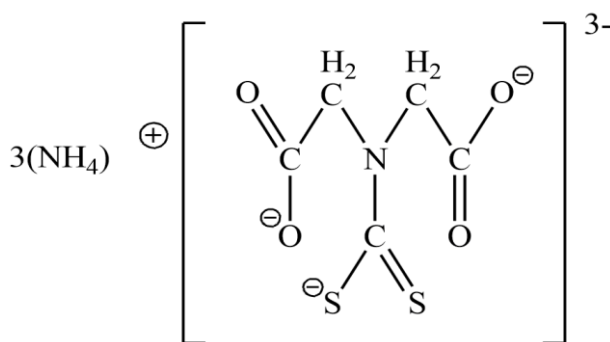


Slika 15. Struktura disulfiram-a

Mehanizam djelovanja disulfirama zasniva se na inhibiranju enzima aldehid-dehidrogenaze, koji su poznati po tome što oksiduju etanol do etanala. Usljed inhibicije ovog enzima, dolazi do nakupljanja etanala u krvi, što dovodi do brojnih neprijatnih simptoma, kao što su mučnina i povraćanje, ali i ubrzan puls i disanje.⁵⁹

2.2.5. Amonijum-iminodiacetato-ditiokarbamat kao ligand

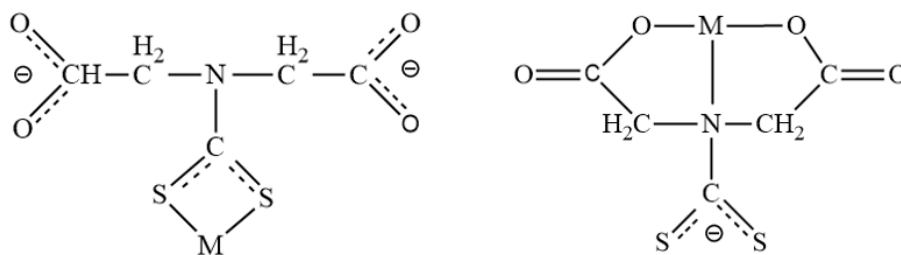
Ligand amonijum-iminodiacetato-ditiokarbamat, $(\text{NH}_4)_3\text{idadc}$, sintetisan je polazeći od iminodiacetatne kiseline, ugljenik(IV)-sulfida i amonijum-hidroksida, uz korišćenje metanola kao rastvarača. Struktura navedenog liganda predstavljena je na slici 16.:

Slika 16. Struktura liganda $(\text{NH}_4)_3\text{idadc}$

Za $(\text{NH}_4)_3\text{idadc}$ karakteristično je postojanje pet potencijalnih donorskih atoma, od kojih je jedan atom azota, dva potiču od atoma kiseonika iz karboksilnih grupa, dok preostala dva potiču od dva atoma sumpora iz ditiokarbamatne grupe.⁶⁰

Prilikom koordinacije sa prelaznim metalima $(\text{NH}_4)_3\text{idadc}$ može se ponašati kao bidentatni ili kao tridentatni ligand. U slučaju bidentatne koordinacije veza između liganda i metala ostvaruje se preko dva atoma sumpora, dok se veza između liganda i metala, u slučaju tridentatne koordinacije, ostvaruje preko dva atoma kiseonika i atoma azota.

U prvom slučaju dolazi do formiranja četveročlanog helatnog prstena, dok drugi slučaj rezultuje formiranjem dva petočlana helatna prstena, kao što se može vidjeti na slici 17.⁶⁰



Slika 17. Bidentatni (lijevo) i tridentatni (desno) način koordinacije $(\text{NH}_4)_3\text{idadtC}$

Termalna stabilnost amonijum-iminodiacetato-ditiokarbamata je niska, a njegova razgradnja dešava se postepeno. Prvo, na oko 53 °C, dolazi do isparavanja jednog molekula amonijaka, a sa daljim povećanjem temperature dolazi i do dekarboksilacije. Razgradnja ovog liganda završava se na oko 526 °C, uz ostatak koji se javlja u obliku koksa, koji inače nastaje pri razgradnji nekih organskih jedinjenja (takozvano „ugljenisanje“ organskih supstanci).⁶⁰

Usljed delokalizacije elektrona sa $\text{N}(\text{CSS})^-$ grupe i njihovog prenosa na metalni centar, ditiokarbamatima je omogućeno građenje jakih koordinacionih veza sa jonima prelaznih metala. Sposobnost koordinacije liganda $(\text{NH}_4)_3\text{idadtC}$, do danas, ispitana je sa nekoliko jona prelaznih metala, a to su: Cu(II), Ni(II), Pd(II), Pt(II), Co(II) i Co(III), zatim Zn(II) i Mo(VI).^{60,61,62}

Kako bi se stvorili pogodni uslovi za odigravanje reakcije, sinteze kompleksa Ni(II) i Cu(II) sa $(\text{NH}_4)_3\text{idadtC}$ vršene su u vodenom rastvoru u kiselj sredini, što je zahtijevalo dodatak hlorovodonične kiseline.⁶⁰ Da bi se pronašao jednostavniji, brži i ekološki prihvatljiviji način sinteze prilikom kog neće biti potrebe za korišćenjem kiselina, ispitivanje koordinacione sposobnosti Ni(II) i Cu(II) sa $(\text{NH}_4)_3\text{idadtC}$ vrši se i primjenom mehanohemije.

Amonijum-iminodiacetato-ditiokarbamat, kao i kompleksi koji nastaju koordinacijom ovog liganda sa odgovarajućim prelaznim metalima (Co(II), Co(III), Pt(II), Mo(VI)) pokazali su fungicidnu aktivnost prema fitopatogenoj gljivici *Botrytisphaeria dothidea* za koju je potvrđeno da dovodi do truljenja masline i za koju je karakteristična sposobnost brzog širenja.⁶¹ Truljenje plodova, koje je uzrokovano dejstvom ove gljivice, nanijelo je velike štete u zasadima maslina u Crnoj Gori, a čak sedamnaest sorti masline, među kojima je i najrasprostranjenija domaća sorta Žutica, pokazale su se veoma osjetljivim na dejstvo ovog patogena.⁶³ Sa ciljem suzbijanja navedenih negativnih efekata, značajna pažnja posvećuje se daljem ispitivanju liganda

(NH₄)₃idatc i njegovim koordinacionim sposobnostima, kao i pronalaženju jednostavnijeg načina za dobijanje derivata ditiokarbamata koji bi pokazali inhibitorni efekat, kako na ovu, tako i na ostale gljivice koje su uzročnici bolesti maslina i vinove loze u Crnoj Gori.

2.3. METODE KARAKTERIZACIJE

2.3.1. Infracrvena spektroskopija

Infracrvena spektroskopija (IR spektroskopija) predstavlja metodu koja se zasniva na interakciji elektromagnetnog zračenja iz infracrvenog dijela spektra i molekulskih vibracija jedinjenja koje se ispituje. Ispitivano jedinjenje apsorbuje zračenje, a frekvencija tog zračenja jednaka je vibracionoj frekvenciji molekula. Kao rezultat pomenute apsorpcije dolazi do prelaza između vibracionih energetske nivoa osnovnog elektronskog stanja molekula, što dovodi do pojave spektra u infracrvenom dijelu elektromagnetnog zračenja.

Kao što svaki čovjek ima jedinstven otisak prsta, tako i svako jedinjenje ima svoj karakterističan IR spektar, odnosno može se reći da ne postoje dva različita jedinjenja koja mogu imati identičan IR spektar. Upravo zbog toga se ova metoda, putem analize hemijskih veza i funkcionalnih grupa, koristi za identifikaciju jedinjenja, određivanje strukture, kao i određivanje klase kojoj dato jedinjenje pripada.⁶⁴

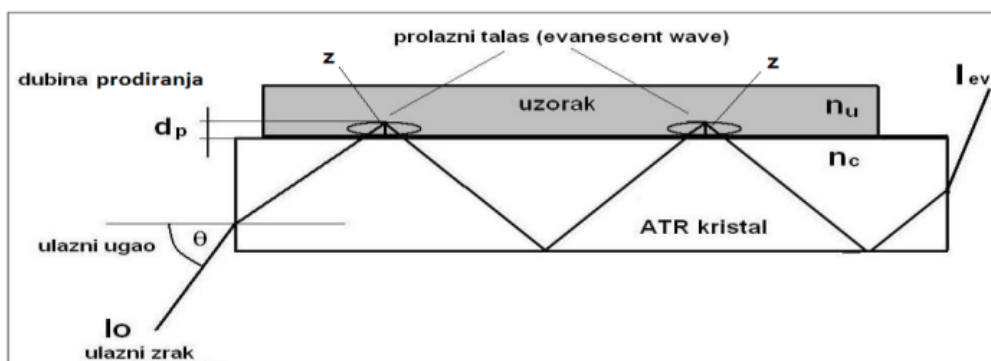
Usljed vibracija atoma u molekulu može doći do promjene kako dužine veza, tako i uglova između njih, pa se razlikuju dvije vrste osnovnih molekulskih vibracija-valencione i deformacione vibracije. Valencione vibracije nastaju periodičnim udaljavanjem i približavanjem atoma u pravcu hemijske veze, pri čemu ugao između veza ostaje nepromijenjen.⁶⁵ U okviru ove grupe vibracija razlikujemo simetrične i asimetrične vibracije. Prve karakteriše skraćivanje ili produžavanje obje veze istovremeno, dok druge karakteriše skraćivanje jedne i produžavanje druge veze.⁶⁴ Deformacione vibracije nastaju usljed promjene ugla između veza, pri čemu rastojanje između atoma ostaje nepromijenjeno. U okviru ove grupe razlikujemo deformacione vibracije u ravni i van nje.⁶⁵

Za snimanje spektara ispitivanih jedinjenja koriste se spektrofotometri, a disperzioni IR spektrofotometri, koji su ranije korišćeni, gotovo su potpuno izbačeni iz upotrebe i danas se umjesto njih koriste FTIR spektrofotometri (IR spektrofotometri sa Furijeovom transformacijom). Kao prednosti korišćenja FTIR spektrofotometara mogu se navesti velika

brzina snimanja, visoka osjetljivost, bolji odnos signala i šuma, kao i visoka moć razlaganja, odnosno bolja rezolucija.

Danas sve više na značaju dobija ATR (Attenuated total reflectance) spektroskopija koja predstavlja modernu tehniku IR spektroskopije. ATR tehnika, ili tehnika oslabljene totalne refleksije, zasniva se na mjerenju promjena koje se dešavaju usljed totalne refleksije infracrvenog zraka prilikom njegovog kontakta sa uzorkom. Princip rada ove tehnike ogleda se u sledećem: infracrveni zrak se usmjeri na optički gust kristal koji ima visok indeks refrakcije (najčešće je u pitanju dijamant), zatim dolazi do formiranja „prolaznog“ talasa koji interaguje sa uzorkom (koji je stavljen na kristal). Usljed interakcije formiranog talasa sa odgovarajućim uzorkom dolazi do smanjenja energije IR zraka koja odlazi do detektora gdje ustvari i dolazi do formiranja IR spektra.⁶⁵

Na slici 18. predstavljen je šematski prikaz principa rada ATR tehnike, gdje su I_0 -intenzitet upadnog zračenja, I_{ev} -intenzitet izlaznog oslabljenog zraka, z -rastojanje od vrha talasa do površine kristala, d_p -dubina prodiranja:



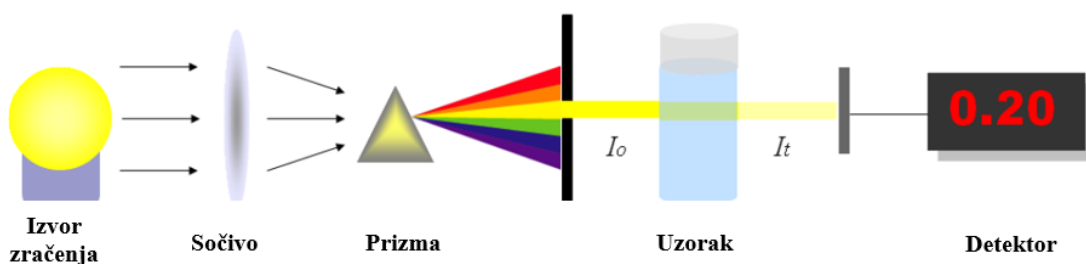
Slika 18. Šematski prikaz principa rada ATR tehnike⁶⁵

2.3.2. Ultraljubičasta/Vidljiva spektroskopija

Ultraljubičasta/vidljiva (UV/Vis) spektroskopija predstavlja metodu koja se zasniva na analizi apsorpcionih spektara, koji nastaju kao rezultat elektronskih prelaza koji se javljaju u molekulu. Do odgovarajućih elektronskih prelaza dolazi apsorpcijom ultraljubičaste (100-380 nm) i vidljive (380-780 nm) svjetlosti.⁶⁴ Ova metoda omogućava laku, jednostavnu i preciznu kako kvantitativnu, tako i kvalitativnu analizu, a kao prednosti UV/Vis metode, u odnosu na ostale metode analize, mogu se navesti izuzetno velika osjetljivost, jednostavno rukovanje instrumentom, kao i njegova relativno niska cijena.⁶⁶ Kao i FTIR spektroskopija, i UV/Vis spektroskopija spada u red nedestruktivnih metoda instrumentalne analize i uzroci se nakon analize mogu koristiti za dalje manipulacije ili naknadne analize.

Uzorci za UV/Vis spektroskopiju najčešće se nalaze u tečnom stanju (u obliku rastvora), a mogu se analizirati i čvrste supstance, kao i gasovi. Rastvori koji se podvrgavaju snimanju obično su razblaženi. Njihova koncentracija zavisi od intenziteta apsorpcije i podešava se tako da vrh apsorpcionog maksimuma bude u oblasti najveće tačnosti, odnosno da se nalazi između 0,2 i 0,7 jedinica apsorbancije. Uzorci za snimanje ovom analitičkom tehnikom moraju biti prozirni.⁶⁶

Za snimanje UV/Vis spektara koriste se UV/Vis spektrofotometri, čiji se princip rada (slika 19.) zasniva na mjerenju inteziteta propuštenog zraka kroz uzorak i njegovim poređenjem sa intenzitetom istog zraka prije njegovog prolaska kroz uzorak. Odnos intenziteta upadnog i propuštenog zraka naziva se transmittanca i obično se izražava u procentima.⁶⁷



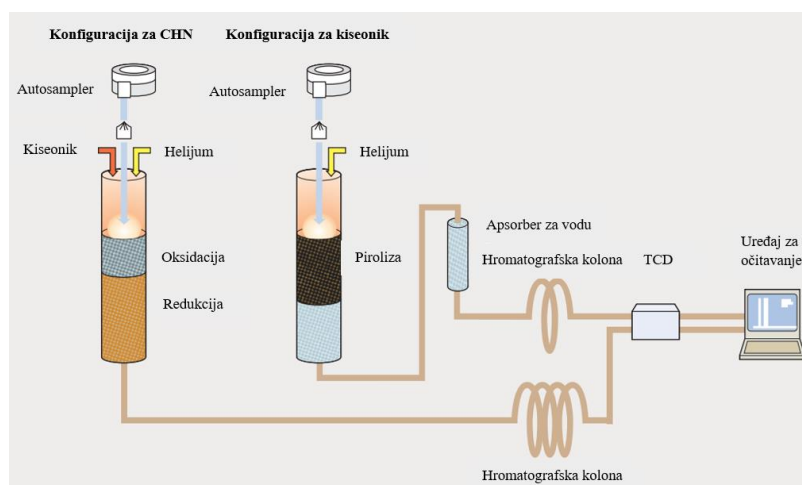
Slika 19. Princip rada UV/Vis spektrofotometra

2.3.3. Elementalna analiza

Elementalnom (CHNS-O) analizom određenog jedinjenja dobijaju se podaci o sadržaju ugljenika, vodonika, azota, sumpora i kiseonika u ispitivanom jedinjenju. Određivanje kiseonika vrši se znatno rjeđe u poređenju sa ostalim pomenutim elementima. Ova metoda pruža informacije o sastavu i čistoći ispitivanih jedinjenja, zbog čega ima veoma veliki značaj prilikom karakterizacije i identifikacije istih, a za samu analizu je potrebno svega nekoliko miligrama uzorka. Za razliku od prethodno opisanih, ova metoda analize spada u destruktivne metode.⁶⁸

Proces analize podrazumijeva oksidativnu razgradnju ispitivanog uzorka nakon čega dolazi do redukcije oksida azota i sumpora, što rezultuje stvaranjem ugljen-dioksida, vode, elementarnog azota, kao i sumpor-dioksida, nakon čega se vrši njihova identifikacija odgovarajućim detektorom, kao što su FPD (Flame Photometric Detector) ili TCD (Thermal Conductivity Detector). Detekcijom pomenutih jedinjenja dobijaju se kvantitativni podaci o prisustvu ugljenika, vodonika, azota i sumpora u ispitivanom jedinjenju.⁶⁹

Princip rada Elementalnog analizatora predstavljen je na slici 20.⁷⁰



Slika 20. Princip rada Elementalnog analizatora sa TCD detektorom⁷⁰

Razvojem drugih metoda, kao što su Masena i NMR spektroskopija, kao i Tečna hromatografija visoke efikasnosti (HPLC), Elementalna analiza počinje da gubi na značaju u oblasti sintetičke organske hemije, ali uprkos tome predstavlja veoma značajnu metodu za (bio)neorgansku hemiju gdje igra ključnu ulogu prilikom karakterizacije kompleksnih jedinjenja pružajući mogućnost određivanja tačnog odnosa različitih elemenata u sintetisanom kompleksu.⁶⁸

3. EKSPERIMENTALNI DIO

U okviru eksperimentalnog dijela ovog rada sintetisan je ligand amonijum-iminodiacetato-ditiokarbamat, $(\text{NH}_4)_3\text{idadtc}$, kao i kompleksi navedenog liganda sa prelaznim metalima (Ni i Cu).

Ligand amonijum-iminodiacetato-ditiokarbamat sintetisan je na dva načina:

- metodom koja je već opisana u literaturi⁶⁰ (uz upotrebu metanola kao rastvarača),
- mehanohemijski (bez upotrebe rastvarača).

Kompleksi Ni(II) i Cu(II) sa $(\text{NH}_4)_3\text{idadtc}$ sintetisani su mehanohemijskim putem (bez upotrebe rastvarača).

Kako bi se ostvarili uslovi za karakterizaciju dobijenih jedinjenja, korišćene su sledeće metode:

- FTIR (Infracrvena spektroskopija sa Fourier-ovom transformacijom),
- UV/Vis (Ultraljubičasta/vidljiva spektroskopija),
- Elementalna (CHNS-O) analiza.

3.1. Pribor i aparatura

Za mehanohemijske sinteze liganda $(\text{NH}_4)_3\text{idadtc}$ i njegovih kompleksnih jedinjenja sa Ni(II) i Cu(II) korišćen je planetarni kuglični mlin-Tmax ball mill (slika 21.).



Slika 21. Tmax ball mill

Reakcije su vršene u reakcionim posudama (teglice) od nerđajućeg čelika, zapremine 12 cm³ (slika 22. lijevo) i u posudama od cirkonijum-dioksida, zapremine 100 cm³ (slika 22. desno). U reakcione posude sa reaktantima dodavane su i kuglice od nerđajućeg čelika prečnika 5 mm i 10 mm, odnosno kuglice od cirkonijum-dioksida čiji su prečnici iznosili 5 mm, 7 mm i 10 mm.

Sve sinteze izvedene su pri frekvenciji od 45 Hz, a vrijeme njihovog trajanja varira od 15 min, do 2 h.



Slika 22. Teglice i kuglice od nerđajućeg čelika (lijevo) i cirkonijum-dioksida (desno)

3.2. Reagensi

Za sintezu liganda (NH₄)₃idatc korišćeni su:

- iminodiacetatna kiselina, NH(CH₂COOH)₂ (M=133,10 g/mol), proizvođača Acros Organics,
- amonijum-karbonat, (NH₄)₂CO₃ (M=96,09 g/mol), proizvođača NRK inženjering,
- ugljen-disulfid, CS₂ (M=76,13 g/mol), proizvođača Sigma Aldrich.

Za sintezu kompleksa Ni(II) sa ligandom (NH₄)₃idatc korišćeni su:

- nikel(II)-hlorid heksahidrat, NiCl₂·6H₂O (M=237,69 g/mol), proizvođača Centrohem,
- amonijum-iminodiacetato-ditiokarbamat, (NH₄)₃idatc (M=260,13 g/mol), dobijen metodom koja je već opisana u literaturi.⁶⁰

Za sintezu kompleksa Cu(II) sa ligandom $(\text{NH}_4)_3\text{idadt}$ korišćeni su:

- bakar(II)-hlorid dihidrat, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($M=170,48$ g/mol), proizvođača Betahem,
- amonijum-iminodiacetato-ditiokarbamat, $(\text{NH}_4)_3\text{idadt}$ ($M=260,13$ g/mol), dobijen metodom koja je već opisana u literaturi.⁶⁰

3.3. Metode sinteze jedinjenja

3.3.1. Sinteza liganda amonijum-iminodiacetato-ditiokarbamata, $(\text{NH}_4)_3\text{idadt}$, konvencionalna metoda iz rastvora

Šema 5. prikazuje uslove dobijanja liganda amonijum-iminodiacetato-ditiokarbamata primjenom konvencionalne metode iz rastvora:



Šema 5. Sinteza liganda $(\text{NH}_4)_3\text{idadt}$ konvencionalnom metodom iz rastvora

Masa od 7,980 g (0,06 mol) $\text{NH}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ rastvorena je u 300 cm³ (7,41 mol) CH_3OH , a zatim je u rastvor dodato 42 cm³ (1,05 mol) 25%-tnog NH_4OH . Uz neprekidno miješanje, na sobnoj temperaturi, u kapima je dodato 7,2 cm³ (0,12 mol) CS_2 . Nakon ukupno 3 h miješanja dobijen je bijeli talog koji je profiltriran, a zatim ispran metanolom i ostavljen da se suši na vazduhu (slika 23.). Prinos je iznosio 88,01% (13,737 g).



Slika 23. $(\text{NH}_4)_3\text{idadt}$ dobijen sintezom iz rastvora

3.3.2. Sinteza liganda amonijum-iminodiacetato-ditiokarbamata, $(\text{NH}_4)_3\text{idadt}$, mehanohemijska metoda

Šema 6. prikazuje uslove mehanohemijske sinteze liganda amonijum-iminodiacetato-ditiokarbamata:



Šema 6. Mehanohemijska sinteza liganda $(\text{NH}_4)_3\text{idadt}$

Masa od 1,331 g (0,01 mol) $\text{NH}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ i 1,922 g (0,02 mol) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ zajedno sa 96 kuglica (80 kuglica Ø 5 mm, 8 kuglica Ø 7 mm, 8 kuglica Ø 10 mm) od cirkonijum-dioksida stavljena je u teglicu od istog materijala čija je zapremina 100 cm^3 . Frekvencija je podešena na 45 Hz, a miješanje kiseline i soli vršeno je 5 min, nakon čega je dodato $0,6\text{ cm}^3$ (0,01 mol) CS_2 . Na istoj frekvenciji, miješanje je nastavljeno ukupno još dva sata.

Nakon prvog sata miješanja dobijen je bijeli ljepljivi proizvod (dio proizvoda izdvojen je za IR analizu), a zapaženo je da se sa povećanjem vremena miješanja proizvod dodatno suši. Nakon dva sata miješanja dobijen je proizvod u vidu bijelog praha (slika 24.).

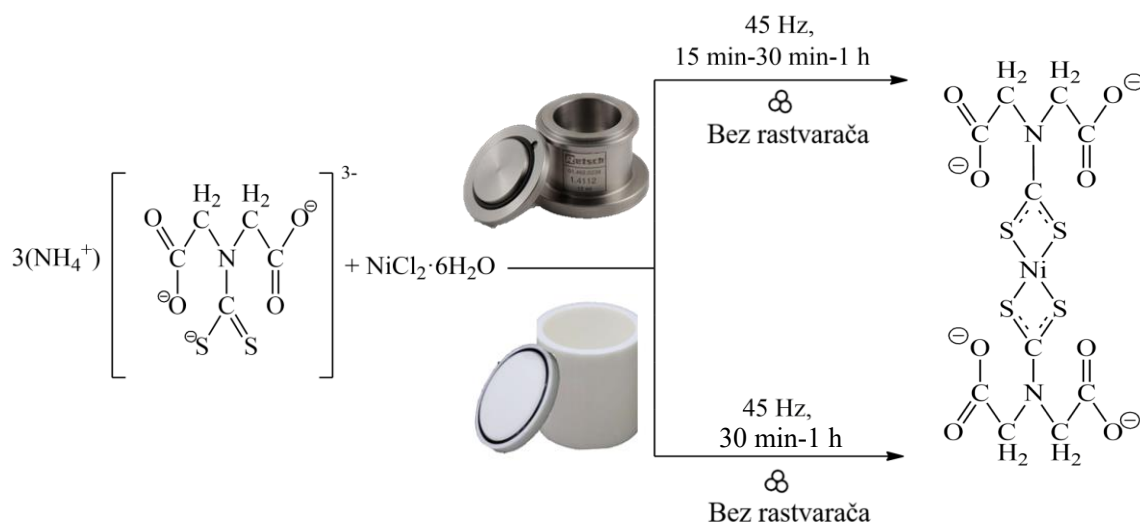
Veći dio dobijenog proizvoda nije ispran, a direktno iz teglice izdvojeno je 1,939 g (prinos=74,56%). Preostali dio proizvoda (koji je zaostao na kuglicama) ispran je smješom metanola i vode, u odnosu 3:1, i ostavljen da se suši na vazduhu radi daljih analiza.



Slika 24. $\text{NH}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ i $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ prije miješanja (lijevo) i nakon 2 h miješanja (desno)

3.3.3. Sinteza kompleksa Ni(II) sa ligandom (NH₄)₃idadt c

Mogućnost koordinacije Ni(II) sa ligandom amonijum-iminodiacetato-ditiokarbamatom, primjenom mehanohemije, ispitivana je u teglicama od nerđajućeg čelika (K1Ni-idadt c), kao i u teglicama od cirkonijum-dioksida (K2Ni-idadt c), a uslovi odigravanja reakcija i pretpostavljeni način koordinacije u dobijenim kompleksnim jedinjenjima predstavljeni su na šemi 7.



Šema 7. Prikaz mehanohemijske sinteze kompleksa Ni(II) sa (NH₄)₃idadt c u teglicama od nerđajućeg čelika (gore) i cirkonijum-dioksida (dolje)

3.3.3.1. Sinteza kompleksa Ni(II) sa ligandom (NH₄)₃idadt c u teglicama od nerđajućeg čelika, K1Ni-idadt c

Masa od 0,520 g (2 mmol) (NH₄)₃idadt c i 0,237 g (1 mmol) NiCl₂·6H₂O zajedno sa 8 kuglica (Ø 5 mm) od nerđajućeg čelika stavljena je u teglicu od istog materijala čija je zapremina 12 cm³. Frekvencija je podešena na 45 Hz, a ukupno vrijeme miješanja iznosilo je 1 h, nakon čega je dobijen tamnozeleni praškasti proizvod (slika 25.). Nakon 5 min, 15 min i 30 min miješanja, dio proizvoda izdvojen je za IR analizu.



Slika 25. $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i $(\text{NH}_4)_3\text{idadt}$ prije miješanja (lijevo) i K1Ni-idadt nakon 1 h miješanja (desno)

3.3.3.2. Sinteza kompleksa Ni(II) sa ligandom $(\text{NH}_4)_3\text{idadt}$ u teglicama od cirkonijum-dioksida, K2Ni-idadt

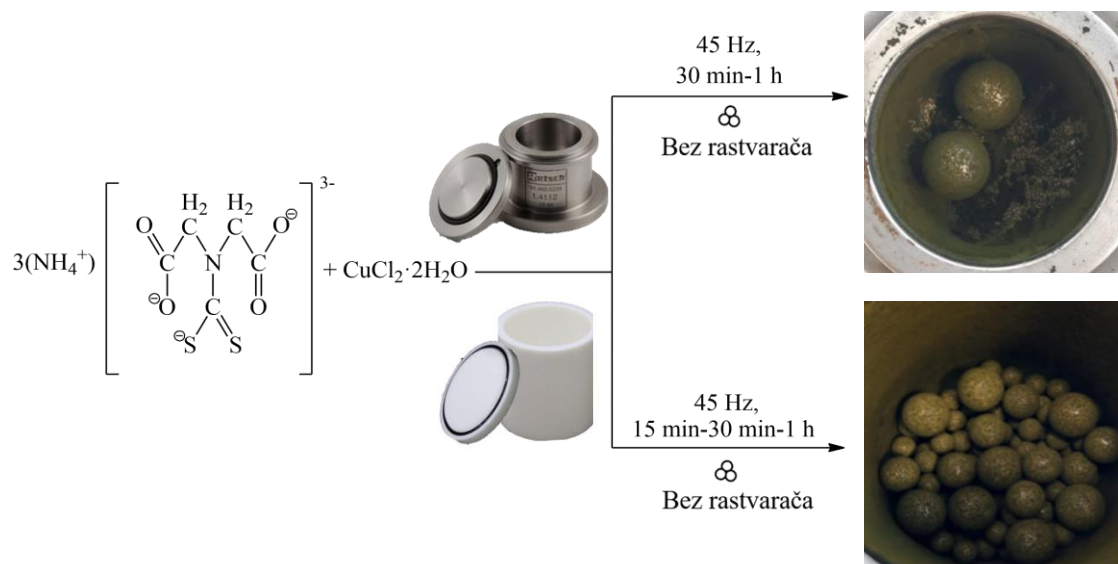
Masa od 1,560 g (6 mmol) $(\text{NH}_4)_3\text{idadt}$ i 0,711 g (3 mmol) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ zajedno sa 100 kuglica od cirkonijum-dioksida (10 kuglica Ø 10 mm, 10 kuglica Ø 7 mm, 80 kuglica Ø 5 mm) stavljena je u teglicu od istog materijala čija je zapremina 100 cm³. Frekvencija miješanja podešena je na 45 Hz, a ukupno vrijeme trajanja same sinteze iznosilo je 1 h, nakon čega je dobijen praškasti proizvod smeđe boje (slika 26.). Dio proizvoda koji je dobijen nakon 30 min miješanja, kao i nakon 1 h, izdvojen je za IR analizu.



Slika 26. $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i $(\text{NH}_4)_3\text{idadt}$ prije miješanja (lijevo) i K2Ni-idadt nakon 1 h miješanja (desno)

3.3.4. Sinteza kompleksa Cu(II) sa ligandom (NH₄)₃idadt c

Mogućnost koordinacije Cu(II) sa ligandom amonijum-iminodiacetato-ditiokarbamatom, primjenom mehanohemije, ispitivana je u teglicama od nerđajućeg čelika (K1Cu-idadt c), kao i u teglicama od cirkonijum-dioksida (K2Cu-idadt c), a uslovi odigravanja reakcija predstavljeni su na šemi 8.



Šema 8. Prikaz mehanohemijske sinteze kompleksa Cu(II) sa (NH₄)₃idadt c u teglicama od nerđajućeg čelika (gore) i cirkonijum-dioksida (dolje)

3.3.4.1. Sinteza kompleksa Cu(II) sa ligandom (NH₄)₃idadt c u teglicama od nerđajućeg čelika, K1Cu-idadt c

Masa od 0,520 g (2 mmol) (NH₄)₃idadt c i 0,171 g (1 mmol) CuCl₂·2H₂O zajedno sa 2 kuglice (Ø 10 mm) od nerđajućeg čelika stavljena je u teglicu od istog materijala čija je zapremina 12 cm³. Frekvencija miješanja je podešena na 45 Hz, a vrijeme trajanja sinteze iznosilo je 1 h, nakon čega je dobijen tamnozeleni (maslinasti) praškasti proizvod (slika 27.). Nakon 5 min, 15 min, 30 min miješanja, kao i nakon 1 h, dio proizvoda izdvojen je za IR analizu.



Slika 27. $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i $(\text{NH}_4)_3\text{idadtC}$ prije početka miješanja (lijevo), nakon 15 min (sredina) i nakon 30 min miješanja (desno)

3.3.4.2. Sinteza kompleksa Cu(II) sa ligandom $(\text{NH}_4)_3\text{idadtC}$ u teglicama od cirkonijum-dioksida, $\text{K}_2\text{Cu-idadtC}$

Masa od 2,0810 g (8 mmol) $(\text{NH}_4)_3\text{idadtC}$ i 0,6819 g (4 mmol) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zajedno sa 96 kuglica (80 kuglica Ø 5 mm, 8 kuglica Ø 7 mm, 8 kuglica Ø 10 mm) od cirkonijum-dioksida stavljena je u teglicu od istog materijala čija je zapremina 100 cm³. Frekvencija miješanja je podešena na 45 Hz, a vrijeme trajanja sinteze iznosilo je 1 h, nakon čega je dobijen tamnozeleni (maslinasti) praškasti proizvod (slika 28.). Nakon 15 min i 30 min miješanja, kao i nakon 1 h, dio proizvoda izdvojen je za IR analizu.



Slika 28. $(\text{NH}_4)_3\text{idadtC}$ i $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ prije miješanja (lijevo) i nakon 1 h miješanja (desno)

3.4. Metode karakterizacije dobijenih proizvoda

3.4.1. Infracrvena spektroskopija sa Fourier-ovom transformacijom (FTIR)

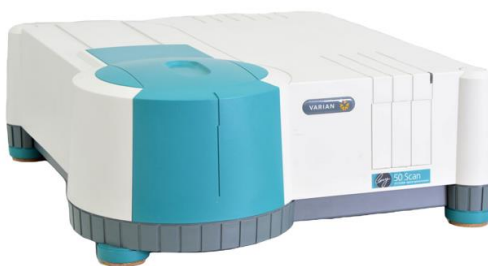
Za karakterizaciju dobijenih jedinjenja korišćena je ATR metoda. Snimanja su vršena na FTIR spektrometru-Spectrum Two, čiji je proizvođač PerkinElmer (slika 29.). Područje na kom su uzorci snimani obuhvata interval od 4000 do 400 cm^{-1} , a kao pozadina korišćen je spektar vazduha. Dobijene proizvode, prije snimanja na instrumentu, nije bilo potrebno dodatno pripremati.



Slika 29. FTIR spektrometar-Spectrum Two

3.4.2. Ultraljubičasta/Vidljiva spektroskopija (UV/Vis)

Za snimanje UV/Vis spektara korišćen spektrofotometar-50 Scan UV/Visible Spectrophotometer, proizvođača Varian (slika 30.). Područje na kom su uzorci snimani obuhvata interval od 200 do 800 nm. Za snimanje uzoraka korišćeni su njihovi vodeni rastvori, a kao slijepa proba korišćena je destilovana voda.



Slika 30. UV/Vis spektrofotometar-50 Scan

3.4.3. Elementalna analiza (CHNS-O)

Elementalna mikroanaliza za ugljenik, vodonik, azot i sumpor rađena je na Institutu za informacione tehnologije Univerziteta u Kragujevcu, koristeći elementalni analizator-ECS 8020 CHNS-O, model-dual furance, proizvođača NC Technologies (slika 31.)



Slika 31. Elementalni analizator- ECS 8020 CHNS-O

4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. Uticaj eksperimentalnih uslova

4.1.1. Uticaj eksperimentalnih uslova na mehanohemijsku sintezu liganda $(\text{NH}_4)_3\text{idadtc}$

Mehanohemijskom sintezom liganda $(\text{NH}_4)_3\text{idadtc}$ dobija se proizvod bijele boje, a zapaženo je da povećanje vremena miješanja nema uticaja na promjenu boje nastalog proizvoda.

Za razliku od boje koja se ne mijenja, uočeno je da povećanje vremena miješanja ima uticaja na konzistenciju samog proizvoda. Tako je nakon prvog sata miješanja dobijen bijeli ljepljivi proizvod, nakon 1,5 h miješanja dobijen je manje ljepljivi proizvod, a nakon 2 h miješanja dobijen je finalni proizvod u vidu suvog praha.

4.1.2. Uticaj eksperimentalnih uslova na sinteze kompleksa K1Ni-idadt^c i K2Ni-idadt^c

U okviru sinteze kompleksa K1Ni-idadt^{a,b,c} u teglicama od **nerđajućeg čelika**, ispitivano je različito vrijeme trajanja same sinteze. Za razliku od dužine miješanja koja se mijenjala, broj i veličina korišćenih kuglica, kao i frekvencija miješanja bili su konstantni.

Nakon 5 min miješanja soli ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) i liganda $((\text{NH}_4)_3\text{idadt}^c)$ dobijen je tamnozeleni praškasti proizvod. Uočeno je da sa povećanjem vremena miješanja (trajanja sinteze) boja proizvoda postaje malo tamnija, dok se njegova konzistencija ne mijenja. Promjena boje može se objasniti mogućom kontaminacijom proizvoda do koje dolazi usljed korišćenja reakcionih posuda napravljenih od nerđajućeg čelika.

IR spektroskopijom potvrđeno je da je spektar proizvoda, koji je dobijen sintezom čije je ukupno vrijeme miješanja iznosilo 15 min (K1Ni-idadt^a), gotovo isti kao i spektri proizvoda koji su dobijeni sintezama čije je ukupno vrijeme miješanja iznosilo 30 min (K1Ni-idadt^b) i 1 h (K1Ni-idadt^c), što ukazuje na činjenicu da se sinteza proizvoda K1Ni-idadt^c završava u okviru 15 min.

Sintezom kompleksa K2Ni-idadt^c u teglicama od **cirkonijum-dioksida**, nakon 30 min miješanja soli ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) i liganda $((\text{NH}_4)_3\text{idadt}^c)$ dobijen je praškasti proizvod tamnozelene boje. Sa povećanjem vremena miješanja (+ 30 min) nije uočena promjena niti boje, niti strukture dobijenog proizvoda, što je zaključeno upoređivanjem snimljenih IR spektara.

IR spektar proizvoda K2Ni-idadt^c koji je snimljen nakon 30 min miješanja, isti je kao IR spektar koji je snimljen nakon 1 h miješanja, što ukazuje na činjenicu da se sinteza proizvoda K2Ni-idadt^c završava unutar 30 min.

4.1.3. Uticaj eksperimentalnih uslova na sinteze kompleksa K1Cu-idadt^c i K2Cu-idadt^c

Prilikom sinteze kompleksa K1Cu-idadt^c u teglicama od **nerđajućeg čelika**, uočeno je da sa povećanjem vremena miješanja dolazi do promjene boje proizvoda, dok njegova konzistencija ostaje nepromijenjena. Tako je nakon 5 min miješanja soli ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) i liganda $((\text{NH}_4)_3\text{idadt}^c)$ dobijen praškasti smeđi proizvod, čija boja nakon 15 min miješanja postaje

tamnija. Nakon 30 min miješanja dobija se tamnozeleni (maslinasti) proizvod u vidu praha, čija boja se dalje ne mijenja sa povećanjem vremena (+ 30 min).

Sinteza kompleksa K1Cu-idadtc praćena je IR spektroskopijom. Uočeno je da se IR spektri koji su snimljeni nakon 5 min, 15 min i 30 min miješanja međusobno razlikuju, dok su IR spektri snimljeni nakon 30 min i 1 h miješanja isti, što ukazuje na činjenicu da se sinteza proizvoda K1Cu-idadtc završava između 15 min i 30 min.

Sintezom kompleksa K2Cu-idadtc u teglicama od **cirkonijum-dioksida**, nakon 15 min miješanja dobija se tamnozeleni (maslinasti) praškasti proizvod. Sa povećanjem vremena miješanja (+ 15 min, + 30 min) ne zapaža se promjena niti boje, niti strukture dobijenog proizvoda.

IR spektri proizvoda K2Cu-idadtc koji su snimljeni nakon 15 min, 30 min i 1h miješanja su isti, što ukazuje na činjenicu da se sinteza pomenutog proizvoda završava u okviru 15 min.

4.1.4. Uticaj materijala korišćenih teglica i kuglica

U okviru eksperimentalnog dijela ovog rada, korišćene su reakcione posude (teglice) i kuglice od nerđajućeg čelika i od cirkonijum-dioksida.

Za razliku od teglica i kuglica, napravljenih od cirkonijum-dioksida, koje su tokom izvršenih sinteza pokazale hemijsku inertnost, kao i visoku otpornost na habanje, materijal korišćenih teglica i kuglica napravljenih od nerđajućeg čelika pokazao se neodgovarajućim za sinteze liganda $(\text{NH}_4)_3\text{idadtc}$ i njegovih kompleksnih jedinjenja.

Za navedene sinteze korišćene su teglice i kuglice proizvođača Retsch (01.462.0239), koje su napravljene od specifičnog nerđajućeg čelika čija je oznaka 1.4112. Navedena vrsta nerđajućeg čelika sastoji se od 17-19% hroma, 0,90-1,30% molibdena, 0,85-0,95% ugljenika, kao i 0,07-0,12% vanadijuma.⁷¹

Nakon izvođenja odgovarajućih sinteza bili su vidljivi tragovi habanja i promjene boje na unutrašnjim površinama teglice, kao i na korišćenim kuglicama, što bi moglo ukazivati na gubitak materijala, odnosno skidanje zaštitnog sloja, kao i na inkorporaciju pomenutih metala kako u reakcionu mješavinu, tako i u krajnji proizvod koji se sintezom dobija.⁷²

Prilikom sinteza K1Ni-idadt došlo je do građenja tamnijeg proizvoda (slika 32.), kao i smanjenja efikasnosti reakcije. S obzirom na činjenicu da su ditiokarbamati jedinjenja koja sadrže sumpor, postoji mogućnost da su atomi sumpora reagovali sa gvožđem koje je prisutno u korišćenoj leguri nerđajućeg čelika, pri čemu je zapravo i došlo do stvaranja tamnog, gotovo crnog proizvoda. Zbog otežane karakterizacije nastalih proizvoda, dalje ispitivanje koordinacije Ni(II) i Cu(II) sa ligandom $(\text{NH}_4)_3\text{idadt}$ usmjereno je na sinteze koje su vršene u teglicama od cirkonijum-dioksida.

Sa ciljem da se identifikuju neželjeni metali u uzorcima koji su sintetisani u teglicama od nerđajućeg čelika, neka od budućih ispitivanja baviće se karakterizacijom ovih proizvoda.



Slika 32. Promjena boje proizvoda K1Ni-idadt (lijevo) i kuglica (desno) uzrokovana skidanjem zaštitnog sloja

4.2. Rezultati analize liganda amonijum-iminodiacetato-ditiokarbamata

4.2.1. Rezultati FTIR spektroskopije

Da bi se izvršila identifikacija ditiokarbamata i njihovih derivata od značaja su tri spektralna područja u IR spektru čiji se intervali kreću u sledećim opsezima:

- $1550\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$ (vibracija C-N istezanja koja ukazuje na djelimični dvostruki karakter C-N veze koja potiče od -NCS grupe),
- $1090\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ (vibracija istezanja S=C veze),
- $400\text{-}350\text{ cm}^{-1}$ (vibracija istezanja M-S veze).⁷³

U IR spektrima liganda $(\text{NH}_4)_3\text{idadt}$ koji je sintetisan kako konvencionalnom metodom, tako i mehanohemijskim putem, prisutne su trake koje su karakteristične za ditiokarbamate.

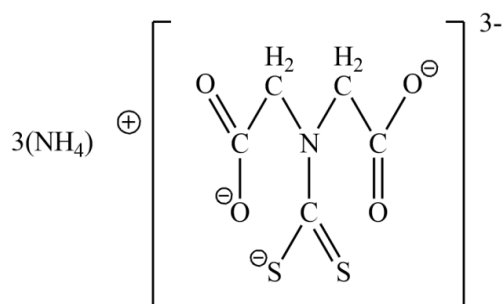
4.2.1.1. Opis IR spektra mehanohemijski dobijenog liganda $(\text{NH}_4)_3\text{idadt}$

U spektralnom opsegu $3730\text{--}2690\text{ cm}^{-1}$ obično se pojavljuje istezanje X-H grupe (X=C-, N- ili O-atom).⁷⁴ U IR spektru liganda (čija je struktura predstavljena na slici 33.), sintetisanog mehanohemijskim putem, u navedenom opsegu pojavljuje se široka traka, koja je poznata i pod nazivom „amonijumska traka“. U frekvencijskom opsegu koji odgovara NH_4^+ grupi uočavaju se dvije izražene apsorpcione trake, jedna čiji se maksimum nalazi na 3007 cm^{-1} i druga, oštra traka, koja se javlja na 1412 cm^{-1} . Pojava ovih traka pripisuje se trostruko degenerisanim vibracijama istezanja i deformacije N-H veze, respektivno. Između ovih traka, na frekvencijama oko 3040 cm^{-1} i 2810 cm^{-1} uočava se i prisustvo drugih traka koje odgovaraju interakcijama između pomenutih osnovnih vibracija.⁷⁵

U IR spektru liganda pojavljuje se oštra singletna traka na 988 cm^{-1} koja se pripisuje asimetričnim vibracijama C-S veze (od CSS grupe) i koja govori o ekvivalentnosti oba atoma sumpora.

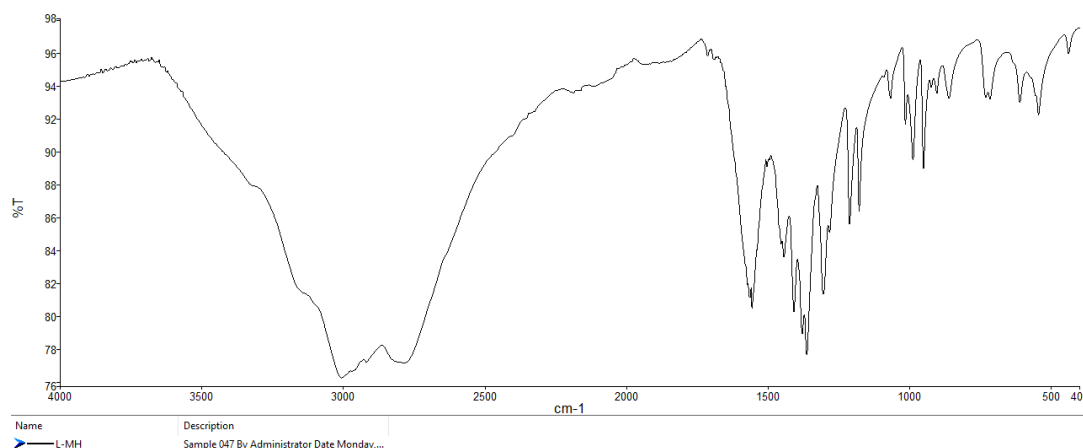
Trake koje se javljaju na 1557 cm^{-1} i 1212 cm^{-1} pripisuju se vibracijama C-N veze, iz $-\text{NCS}_2$ grupe i $-\text{NC}(\text{H}_2)\text{COO}$ grupe, respektivno.⁶⁰

Na oko 1700 cm^{-1} javlja se traka izuzetno malog intenziteta koja ukazuje na činjenicu da je karboksilna grupa deprotonovana, odnosno da se javlja u obliku karboksilatnog jona (COO^-). Ova traka potiče od vibracije karbonilne grupe, ali je kraća u odnosu na traku koja bi se javila u slučaju protonovane COOH grupe.



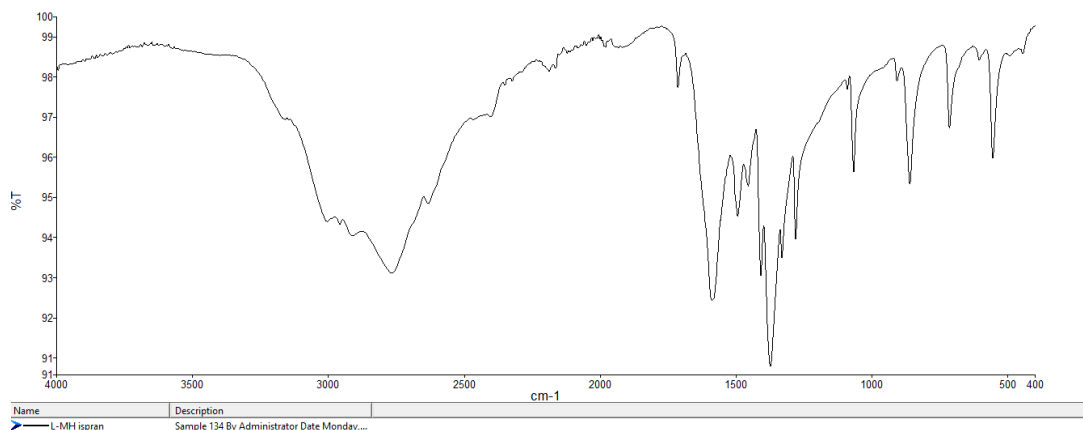
Slika 33. Struktura liganda $(\text{NH}_4)_3\text{idadt}$

Na slici 34. predstavljen je IR spektar liganda $(\text{NH}_4)_3\text{idadtC}$:



Slika 34. IR spektar liganda $(\text{NH}_4)_3\text{idadtC}$ sintetisanog mehanohemijskim putem

Na slici 35. prikazan je IR spektar $(\text{NH}_4)_3\text{idadtC}$ koji je ispran smješom metanol-voda (odnos 3:1). Na snimljenom IR spektru uočava se odsustvo trake koja se javlja na oko 3007 cm^{-1} , koja se pripisuje vibraciji N-H veze (od NH_4^+ grupe). Na oko 1700 cm^{-1} javlja se traka malog intenziteta koja se pripisuje COOH grupi.



Slika 35. IR spektar liganda $(\text{NH}_4)_3\text{idadtC}$ ispranog smješom metanol-voda

4.2.1.2. Poređenje IR spektara liganda dobijenog konvencionalnom metodom i mehanohemijskim putem

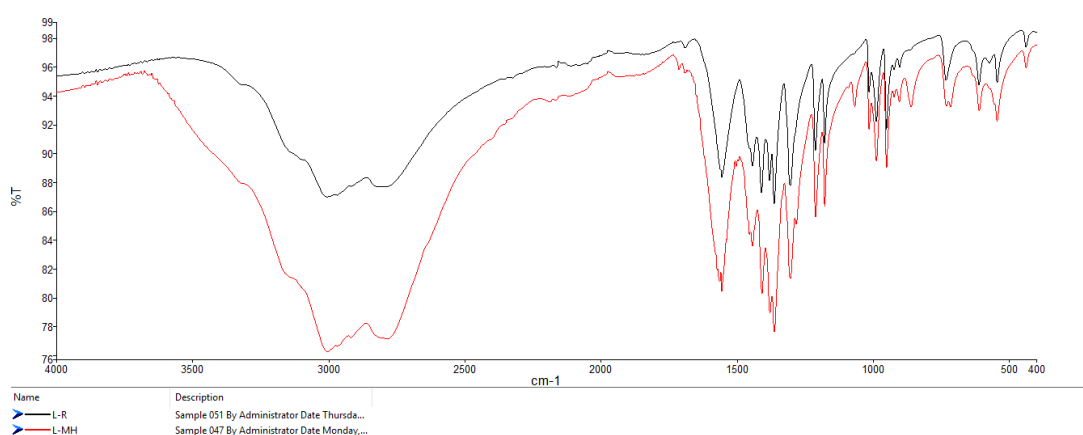
Poređenje položaja karakterističnih traka u IR spektrima liganda sintetisanog konvencionalom metodom uz upotrebu metanola kao rastvarača (L-R) i mehanohemijskim putem (L-MH) predstavljeno je u tabeli 1:

Tabela 1. Poređenje položaja traka (cm^{-1}) u IR spektrima L-R i L-MH

	N-H (NH_4^+)	COO ⁻		CSS ⁻	C-N (-NCS ₂)		C-N (-NC(H ₂)COO)
		ν_{as}	ν_s		ν_{as}	ν_s	
L-MH	3007	1557	1412	988	1557	1363	1212
L-R	3007	1556	1411	988	1556	1363	1212

Položaji karakterističnih traka, koje se javljaju u snimljenim IR spektrima liganda (NH_4)₃idadtc, ukazuju na činjenicu da je isti proizvod dobijen korišćenjem dvije različite metode, konvencionalne metode prilikom koje se koristi metanol kao rastvarač i mehanohemijske metode koja ne zahtijeva korišćenje rastvarača.

Na slici 36. prikazani su preklapljeni spektri liganda (NH_4)₃idadtc dobijenog metodom iz rastvora i mehanohemijski.



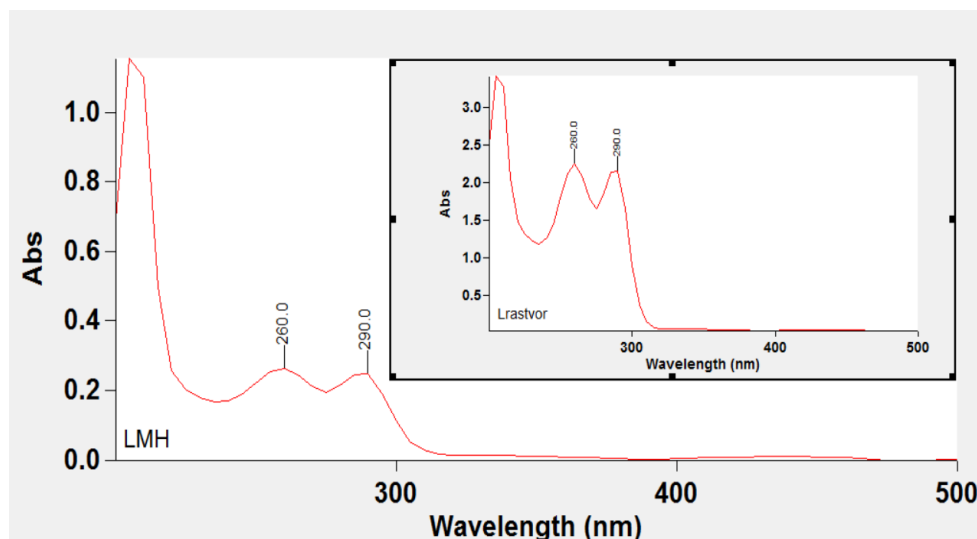
Slika 36. Preklapljeni IR spektri L-R i L-MH

4.2.2. Rezultati UV/Vis spektroskopije liganda $(\text{NH}_4)_3\text{idadtc}$

Na snimljenim elektronskim spektrima liganda $(\text{NH}_4)_3\text{idadtc}$ (L-MH i L-R), uočava se traka, visoke energetske vrijednosti, koja se pripisuje hromofornoj grupi $-\text{NCS}_2$. Ova traka, koja se javlja na 260 nm, pripisuje se intraligandnim prelazima, odnosno smatra se da se javlja kao posljedica $\pi \rightarrow \pi^*$ prelaza u N-C-S grupi.⁷⁶

Traka koja se javlja na 290 nm, takođe je pripisana intraligandnim $\pi \rightarrow \pi^*$ prelazima, ali onim koji se javljaju unutar S-C-S grupe.⁷⁷

Snimljeni UV/Vis spektari liganda amonijum-iminodiacetato-ditiokarbamata, koji je sintetisan kako metodom iz rastvora, tako i mehanohemijском sintezom u mlinu prikazani su na slici 37. Predstavljeno poređenje snimljenih spektara ukazuje na činjenicu da je navedenim sintetičkim postupcima došlo do nastajanja istog jedinjenja $(\text{NH}_4)_3\text{idadtc}$.

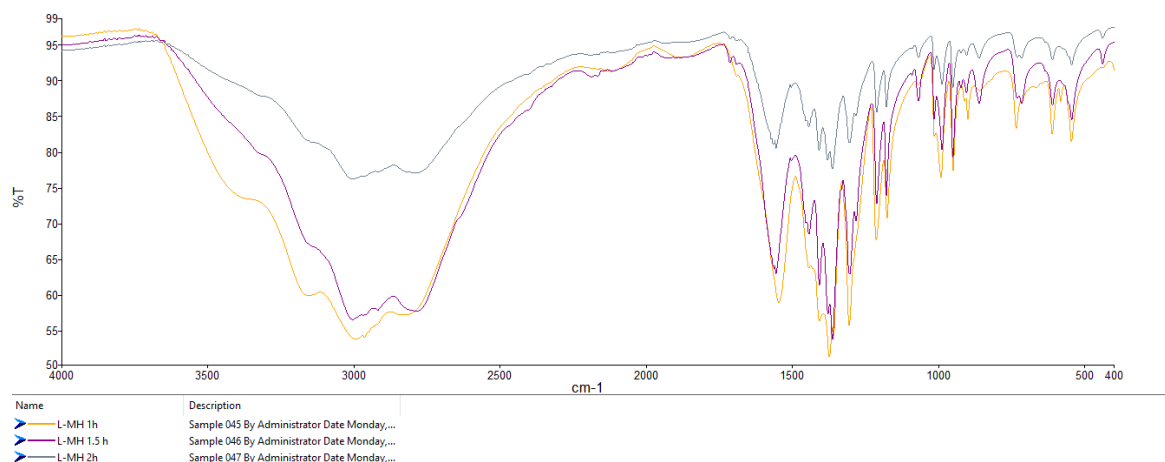


Slika 37. Poređenje elektronskih spektara L-MH i L-R

4.2.3. Optimizacija sinteze liganda (NH₄)₃idadtc

Sa ciljem da se vrijeme sinteze skрати, tok formiranja proizvoda nakon 1 h, 1,5 h i 2 h miješanja praćen je IR spektroskopijom, a njihovi preklopljeni spektri prikazani su na slici 38.

S obzirom na činjenicu da su IR spektri, koji su snimljeni u različitim vremenskim intervalima, identični može se zaključiti da se mehanohemijska sinteza liganda (NH₄)₃idadtc završava u toku 1 h.



Slika 38. Preklopljeni spektri L-MH nakon 1 h, 1,5 h i 2 h

Primjenom mehaničkog mljevenja u planetarnom kugličnom mlinu, prateći prethodno opisanu proceduru⁶⁰, ligand (NH₄)₃idadtc, po prvi put sintetisan je mehanohemijski. Kao prednosti ovakvog načina sinteze izdvajaju se:

- **skraćeno vrijeme sinteze** (sinteza (NH₄)₃idadtc primjenom metode iz rastvora trajala je više od 3 h, dok se mehanohemijska sinteza ovog liganda završava unutar 1 h),
- **eliminacija korišćenja rastvarača** (po opisanoj proceduri, konvencionalna metoda sinteze (NH₄)₃idadtc zahtijevala je korišćenje više od 100 cm³ metanola za samu sintezu jedinjenja, dok pri mehanohemijskoj sintezi rastvarač uopšte nije korišten),
- **eliminacija procesa prečišćavanja dobijenog proizvoda** (konvencionalnom metodom ne dobija se čist proizvod, tako da se sintetisani (NH₄)₃idadtc morao podvrći naknadnom prečišćavanju prilikom čega je ponovo korišćena određena zapremina metanola; (NH₄)₃idadtc sintetisan mehanohemijski dobijen je u čistom obliku, tako da proizvod koji je dobijen primjenom mehanohemije nije potrebno podvrgavati naknadnom prečišćavanju),

- **jednostavnija aparatura** (cijela aparatura koja je korišćena za sinteze iz rastvora zamijenjena je mlinom sa odgovarajućim teglicama i kuglicama),
- **manji broj reakcionih koraka** (proizvod koji se dobija sintezom iz rastvora potrebno je prečistiti što uključuje dodatnu filtraciju, kao i sušenje proizvoda, dok se primjenom mehanohemijske sinteze dobija čist i suv praškasti proizvod, tako da dodatna filtracija, kao i sušenje nisu potrebni),
- **ušteda energije** (prilikom konvencionalne metode sinteze miješanje pomoću magnetne miješalice vrši se 3 h, dok se prilikom mehanohemijske sinteze miješanje u mlinu vrši samo 1 h, usljed čega dolazi do značajne uštede energije).

4.3. Rezultati analize kompleksa Ni(II) sa ligandom (NH₄)₃idatc

U okviru eksperimentalnog dijela ovog rada, ispitivana je i mogućnost koordinacije Ni(II) sa ligandom (NH₄)₃idatc primjenom mehanohemije. Sinteze su rađene u teglicama od nerđajućeg čelika, čime je dobijen proizvod K1Ni-idatc, kao i u teglicama od cirkonijum-dioksida i tom prilikom dobijen je proizvod K2Ni-idatc.

Za proizvod K1Ni-idatc snimljen je IR spektar. Za proizvod K2Ni-idatc snimljeni su IR i UV/Vis spektri, a urađena je i Elementalna (CHNS) analiza. Detaljnija karakterizacija proizvoda usmjerena je na komplekse koji su sintetisani u teglicama od cirkonijum-dioksida, zbog mogućeg onečišćenja kompleksa sintetisanih u teglicama koje su napravljene od nerđajućeg čelika (K1Ni-idatc^{a,b,c}), što je opisano u poglavlju 4.1.4.

4.3.1. Rezultati FTIR spektroskopije proizvoda K2Ni-idatc

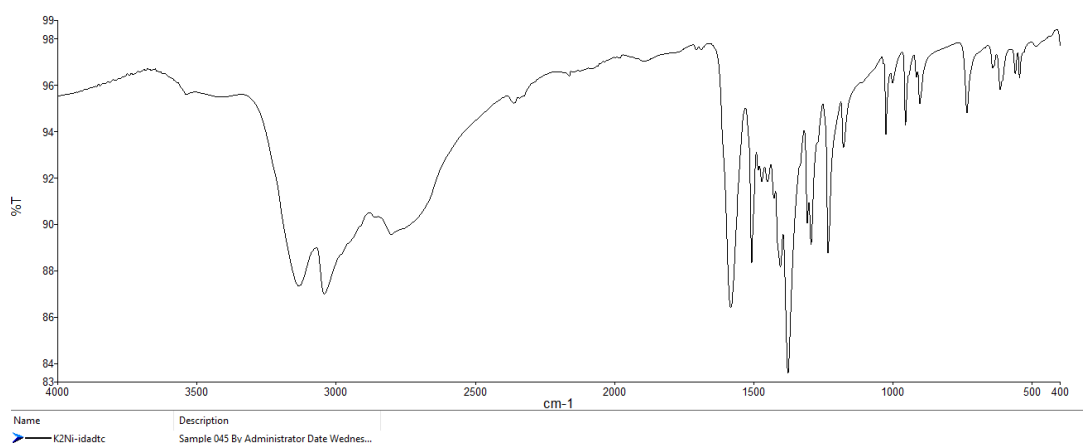
U snimljenom IR spektru proizvoda K2Ni-idatc uočava se prisustvo trake na 3138 cm⁻¹ koja se pripisuje vibracijama N-H veze, odnosno prisustvo ove trake ukazuje na postojanje NH₄⁺ jona.⁷⁴ Traka malog intenziteta javlja se na oko 1700 cm⁻¹ i ukazuje na činjenicu da je karboksilna grupa deprotonovana.

Spektralni opseg 1055-961 cm⁻¹ pripisuje se C-S vezi i značajan je za opis vrste koordinacije metala i liganda. Pojava singletne trake u ovom opsegu ukazuje na bidentatni način koordinacije, dok pojava dubleta (sa razmakom od 20 cm⁻¹) ukazuje na monodentatnu koordinaciju.⁷⁸ U IR spektru liganda na 988 cm⁻¹ uočava se oštra singletna traka koja se pripisuje asimetričnim vibracijama C-S veze (od CSS⁻ grupe).

Prilikom koordinacije metala za atome sumpora dolazi do pomjeranja ove trake ka većim talasnim dužinama, pa se tako na IR spektru proizvoda K2Ni-idadtC uočava oštra traka na 1026 cm^{-1} . Pojava ove singletne trake ukazuje na simetrično bidentatno vezivanje metala preko oba atoma sumpora, kao i na rast karaktera dvostruke veze CSS^- usljed pomjeranja elektrona ka metalu.⁷⁹

U IR spektru proizvoda K2Ni-idadtC uočava se pojava oštre trake na 1508 cm^{-1} , koja se pripisuje rastezanju C-N veze ($-\text{NC}(\text{H}_2)\text{COO}$). Usljed koordinacije metala za ligand dolazi do pomjeranja ove trake ka višim vrijednostima u odnosu na traku koja se javlja u IR spektru liganda, što se može objasniti povećanjem karaktera jednostruke veze u ligandu do kog dolazi zbog smanjenja karaktera dvostruke C=S veze.⁸⁰ Ova traka karakteristična je za komplekse ditiokarbamata sa prelaznim metalima, a njeno pojavljivanje u ovoj oblasti ukazuje na delokalizaciju elektrona usljed parcijalnog karaktera dvostruke veze. Traka koja se javlja na 1582 cm^{-1} pripisuje se vibracijana C-N veze ($-\text{NCS}_2$).^{79,81}

Na slici 39. predstavljen je IR spektar proizvoda K2Ni-idadtC.



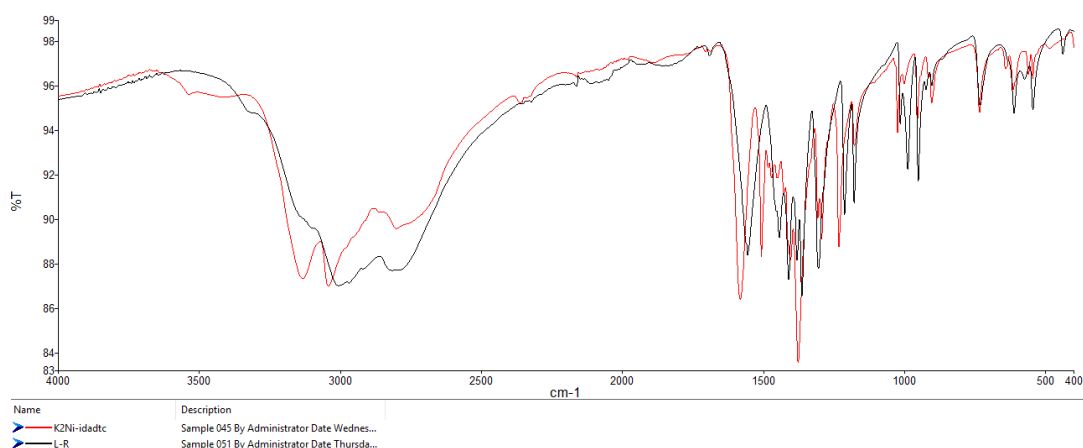
Slika 39. IR spektar K2Ni-idadtC

U tabeli 2. prikazano je pomjeranje karakterističnih traka (cm^{-1}) koje se javljaju u IR spektru kompleksa K2Ni-idadt c u odnosu na IR spektar liganda sintetisanog konvencionalnom metodom (L-R).

Tabela 2. Položaj traka (cm^{-1}) u IR spektrima K2Ni-idadt c i L-R:

	N-H (NH_4^+)	CSS^-	C-N (-NCS ₂)		C-N (-NC(H ₂)COO)
			ν_{as}	ν_s	
K2Ni-idadt c	3138	1026	1582	1377	1508
L-R	3007	988	1556	1363	1445

Na slici 40. predstavljeno je poređenje IR spektara proizvoda K2Ni-idadt c i liganda (NH_4)₃idadt c.



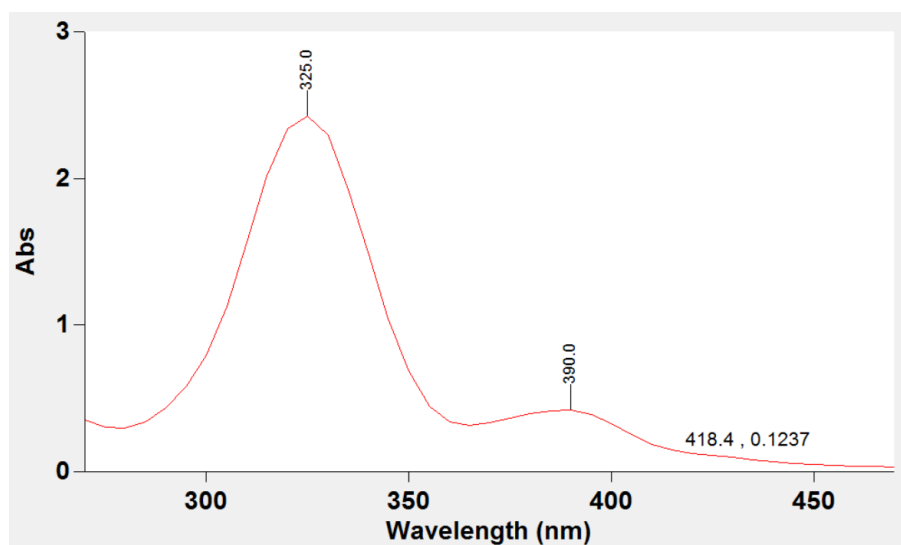
Slika 40. Preklapljeni IR spektri K2Ni-idadt c i L-R

4.3.2. Rezultati UV/Vis spektroskopije proizvoda K2Ni-idadt c

Na snimljenom elektronskom spektru kompleksa K2Ni-idadt c, uočavaju se tri karakteristične trake (slika 41.).

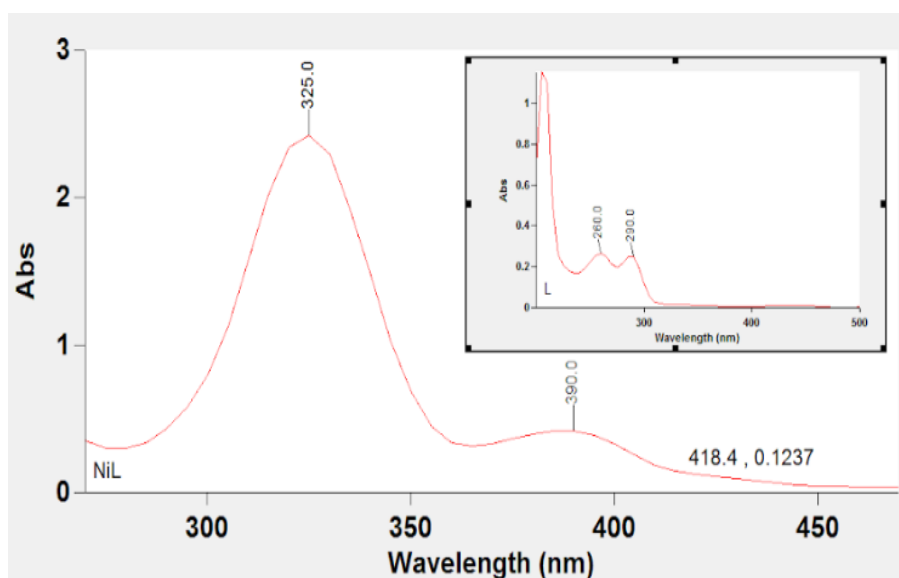
Traka koja se kod liganda (NH_4)₃idadt c javlja na 260 nm i koja je pripisana intraligandnim $\pi \rightarrow \pi^*$ prelazima u N-C-S grupi, u elektronskom spektru kompleksa, K2Ni-idadt c javlja se na 325 nm.

Na 390 nm uočava se traka koja je pripisana „*charge transfer*“ prelazima tipa $M \rightarrow L$, usljed kojih dolazi do prelaska naelektrisanja sa centralnog metala na ligand, dok se na 418 nm uočava traka čija se pojava vezuje za $d \rightarrow d$ prelaze.⁸⁰



Slika 41. Elektronski spektar kompleksa $K_2Ni-idadtc$

Na slici 42. predstavljeno je poređenje elektronskih spektara kompleksa $K_2Ni-idadtc$ i liganda $(NH_4)_3idatdc$ (L-R).



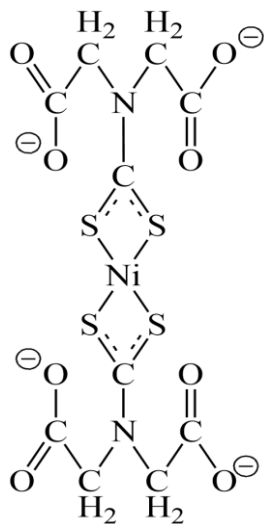
Slika 42. Poređenje elektronskih spektara $K_2Ni-idadtc$ i $(NH_4)_3idatdc$

4.3.3. Rezultati Elementalne analize proizvoda K₂Ni-idadt

Podaci o Elementalnoj analizi za sintetisani kompleks Ni(II) sa (NH₄)₃idadt predstavljani su u tabeli 3., a pretpostavljeni način koordinacije metala za ligand u sintetisanom kompleksnom jedinjenju prikazan je na slici 43.

Molarna masa (NH₄)₄[Ni(idadt)₂]·2NH₄Cl·4H₂O je 722,29 g/mol.

Bruto formula dobijenog proizvoda je: C₁₀H₄₀N₈S₄O₁₂Cl₂Ni.



Slika 43. Pretpostavljeni način koordinacije Ni(II) sa (NH₄)₃idadt u sintetisanom kompleksu

Tabela 3. Rezultati elementalne analize kompleksa K₂Ni-idadt

	C	H	N	S
Eksperimentalno (%)	16,76	4,83	16,04	17,07
Izračunato (%)	16,62	5,59	15,51	17,75

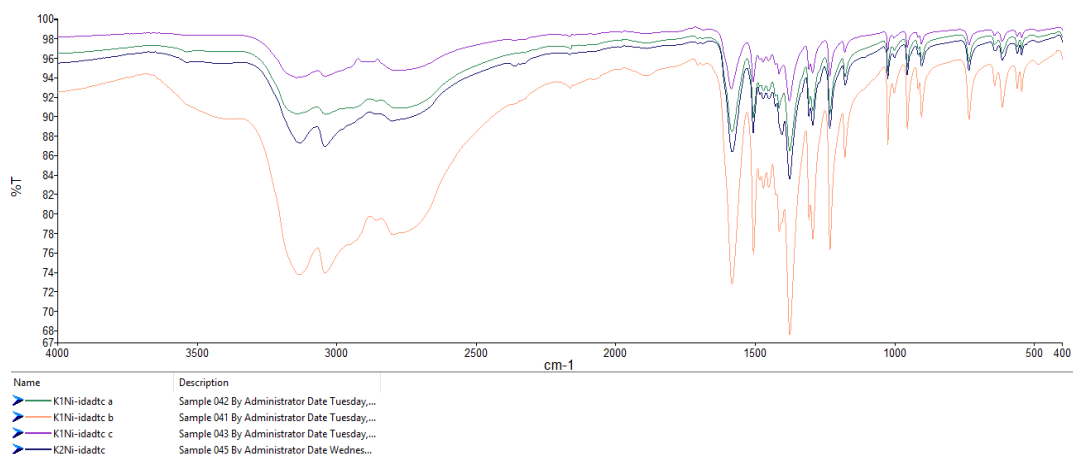
4.3.4. Optimizacija sinteze kompleksa Ni(II) sa ligandom (NH₄)₃idadt^c

U tabeli 4. prikazano je poređenje karakterističnih traka u IR spektrima proizvoda sintetisanih u teglicama od nerđajućeg čelika (K1Ni-idadt^a, K1Ni-idadt^b, K1Ni-idadt^c) i proizvoda sintetisanog u teglici od cirkonijum-dioksida (K2Ni-idadt^c).

Tabela 4. Položaj traka (cm⁻¹) u IR spektrima proizvoda K1Ni-idadt^{a,b,c} i K2Ni-idadt^c

	N-H (NH ₄ ⁺)	CSS ⁻	C-N (-NCS ₂)		C-N (-NC(H ₂)COO)
			ν_{as}	ν_s	
K1Ni-idadt ^a	3144	1026	1585	1377	1508
K1Ni-idadt ^b	3139	1026	1582	1377	1508
K1Ni-idadt ^c	3141	1026	1588	1377	1508
K2Ni-idadt ^c	3138	1026	1582	1377	1508

Upoređivanjem položaja karakterističnih traka u IR spektrima sintetisanih kompleksa Ni(II) sa ligandom (NH₄)₃idadt^c (slika 44.), može se zaključiti da u sva četiri slučaja, bez obzira na uslove izvođenja sinteze (materijal i zapremina korišćenih teglica i kuglica, broj i veličina kuglica, vrijeme i frekvencija miješanja), dolazi do građenja kompleksnih jedinjenja iste strukture. Boja proizvoda K1Ni-idadt^c tamnija je u odnosu na boju proizvoda K2Ni-idadt^c, što može ukazivati na kontaminaciju usljed moguće reakcije sa površinskim slojem teglica napravljenih od nerđajućeg čelika.



Slika 44. Preklapljeni spektri proizvoda K1Ni-idadt^{a,b,c} i K2Ni-idadt^c

Predstavljeni IR i UV/Vis spektri potvrđuju da je mehanohemijskom sintezom, koja je opisana u radu, moguća koordinacija Ni(II) za ligand (NH₄)₃idadtc.

Sinteza kompleksa Ni(II) sa ligandom (NH₄)₃idadtc primjenom metode iz rastvora podrazumijevala je izvođenje reakcije u kiseloj sredini, što je zahtijevalo dodatak hlorovodonične kiseline.⁶⁰ S obzirom na činjenicu da je mehanohemijska sinteza izvedena miješanjem odgovarajućih količina soli NiCl₂·6H₂O i liganda (NH₄)₃idadtc, bez dodatka kiseline, kao prednost ovakvog načina sinteze navedenog kompleksa može se navesti **eliminacija potrebe za korišćenjem hlorovodonične kiseline**, čime je čitav proces učinjen sigurnijim i ekološki prihvatljivijim. Kao ostale prednosti mogu se navesti: jednostavnija aparatura, manji broj reakcionih koraka i ušteda energije.

4.4. Rezultati analize kompleksa Cu(II) sa ligandom (NH₄)₃idadtc

Eksperimentalni dio ovog rada obuhvatio je i ispitivanje mogućnosti koordinacije Cu(II) sa ligandom (NH₄)₃idadtc primjenom mehanohemije. Sinteze su rađene u teglicama od nerđajućeg čelika, čime je dobijen proizvod K1Cu-idadtc, kao i u teglicama od cirkonijum-dioksida čime je dobijen proizvod K2Cu-idadtc.

Za proizvod K₁Cu-idadtc snimljen je IR spektar, dok su za proizvod K₂Cu-idadtc snimljeni IR i UV/Vis spektri. Zbog mogućih onečišćenja kompleksa koji su sintetisani u teglicama napravljenim od nerđajućeg čelika, što je opisano u poglavlju 4.1.4., detaljnija karakterizacija proizvoda usmjerena je na kompleks koji je sintetisan u teglici od cirkonijum-dioksida (K₂Cu-idadtc).

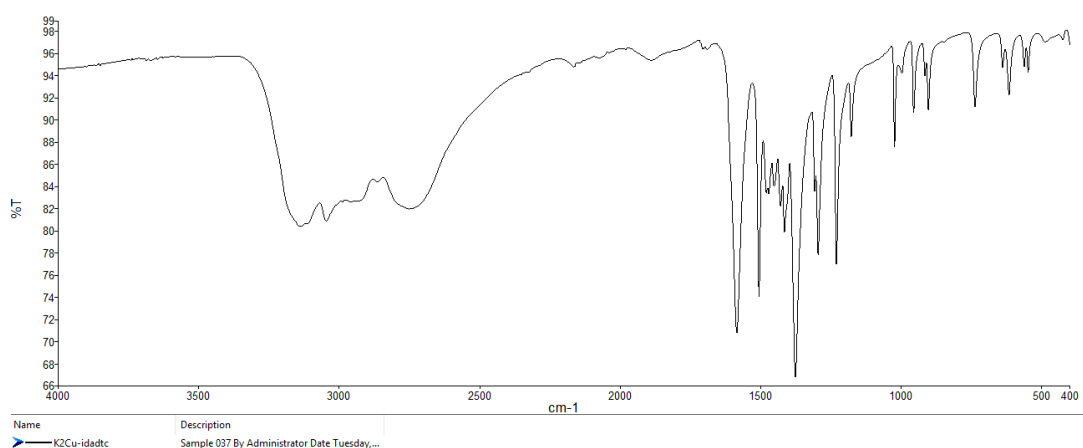
4.4.1. Rezultati FTIR spektroskopije proizvoda K₂Cu-idadtc

Prisustvo široke „amonijumske trake“, u IR spektru proizvoda K₂Cu-idadtc, sa maksimumom koji se javlja na 3135 cm⁻¹ ukazuje na prisustvo NH₄⁺ jona. Na oko 1700 cm⁻¹ javlja se traka izuzetno malog intenziteta koja ukazuje na činjenicu da je karboksilna grupa deprotonovana, odnosno da se javlja u obliku karboksilatnog jona (COO⁻). Ova traka potiče od vibracije karbonilne grupe, ali je kraća u odnosu na traku koja bi se javila u slučaju protonovane COOH grupe.

Pojava oštre trake na 1023 cm^{-1} pripisuje se vibracijama istezanja C-S veze. Pojava ove singletne trake ukazuje na bidentatni način koordinacije Cu(II) za atome sumpora.^{79,82}

Na 1585 cm^{-1} javlja se traka čija se pojava pripisuje rastezanju C-N veze, iz $-\text{NCS}_2$ grupe. Frekvencija na kojoj se javlja ova traka nalazi se između frekvencijskog opsega za jednostruku (C-N) i dvostruku (C=N) vezu, što ukazuje na činjenicu da pomenuta veza u sintetisanom kompleksu ($\text{K}_2\text{Cu-idadtc}$) ima djelimično dvostruki karakter. Na 1506 cm^{-1} javlja se traka koja se pripisuje vibracijama C-N veze, iz $-\text{NC}(\text{H}_2)\text{COO}$ grupe.⁸²

Na slici 45. predstavljen je IR spektar proizvoda $\text{K}_2\text{Cu-idadtc}$:



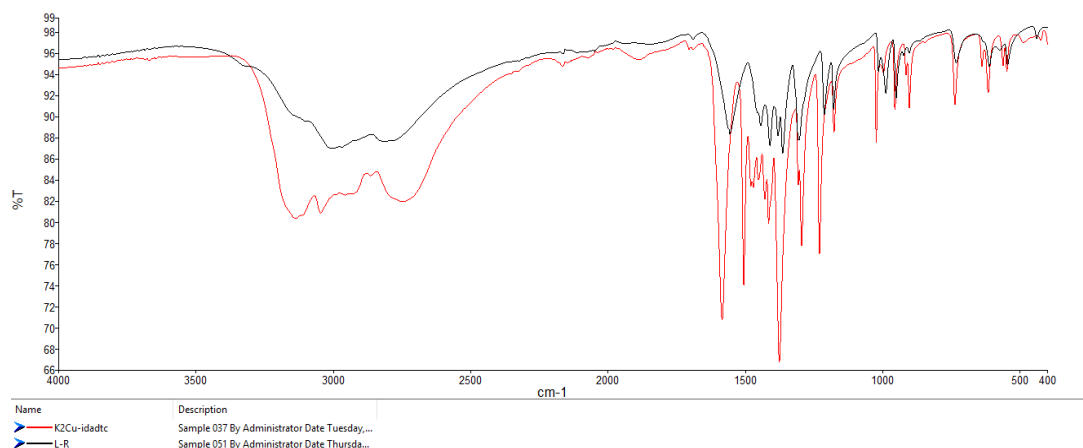
Slika 45. IR spektar proizvoda $\text{K}_2\text{Cu-idadtc}$

U tabeli 5. prikazano je pomjeranje karakterističnih traka (cm^{-1}) u IR spektru $\text{K}_2\text{Cu-idadtc}$ u odnosu na IR spektar liganda $(\text{NH}_4)_3\text{idadtc}$ sintetisanog konvencionalnom metodom iz rastvora (L-R).

Tabela 5. Položaj traka (cm^{-1}) u IR spektrima L-R i $\text{K}_2\text{Cu-idadtc}$

	N-H (NH_4^+)	CSS^-	C-N ($-\text{NCS}_2$)		C-N ($-\text{NC}(\text{H}_2)\text{COO}$)
			ν_{as}	ν_s	
$\text{K}_2\text{Cu-idadtc}$	3135	1023	1585	1377	1506
L-R	3007	988	1556	1363	1445

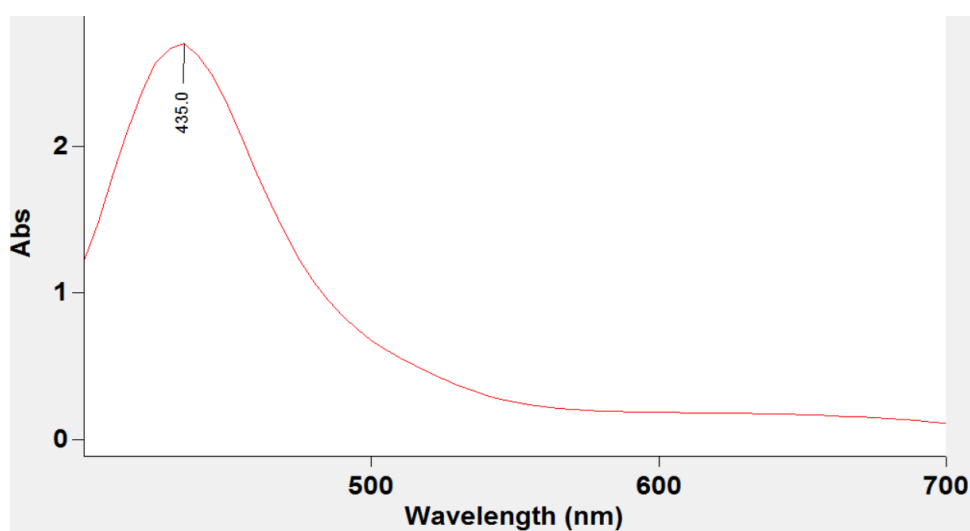
Na slici 46. predstavljeno je poređenje IR spektara proizvoda K₂Cu-idadtc i liganda (NH₄)₃idadtc.



Slika 46. Preklapljeni IR spektri K₂Cu-idadtc i L-R

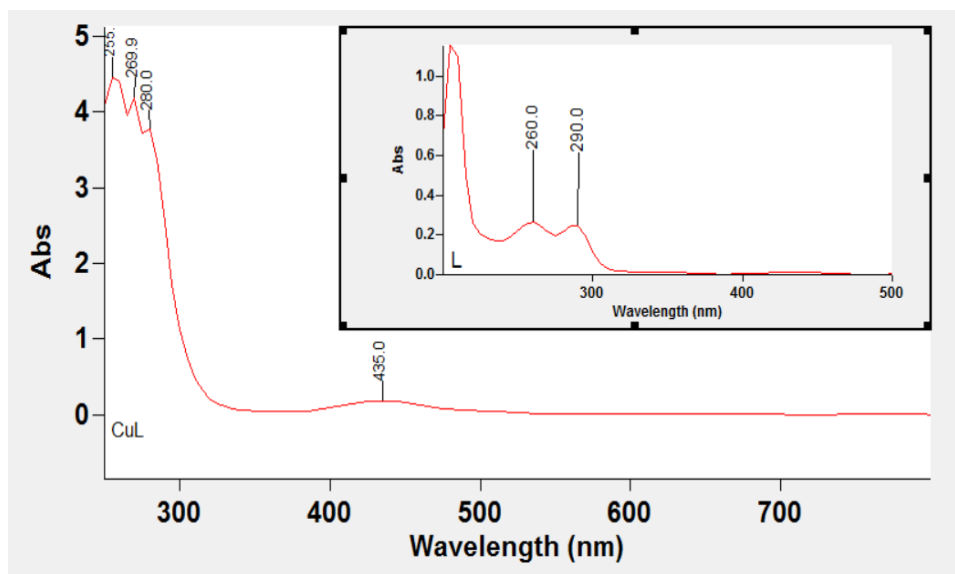
4.4.2. Rezultati UV/Vis spektroskopije proizvoda K₂Cu-idadtc

Na snimljenom elektronskom spektru kompleksa K₂Cu-idadtc, prikazanog na slici 47., uočava se prisustvo trake koja je karakteristična za komplekse ditiokarbamata. Pojava ove trake na 435 nm potvrđuje koordinaciju Cu(II) jona za atome sumpora liganda (NH₄)₃idadtc i formiranje kompleksa K₂Cu-idadtc.⁸³



Slika 47. Elektronski spektar kompleksa K₂Cu-idadtc

Na slici 48. predstavljeno je poređenje elektronskih spektara kompleksa K2Cu-idadtc u odnosu na ligand (NH₄)₃idadtc (L-R).



Slika 48. Poređenje elektronskih spektara K2Cu-idadtc i (NH₄)₃idadtc

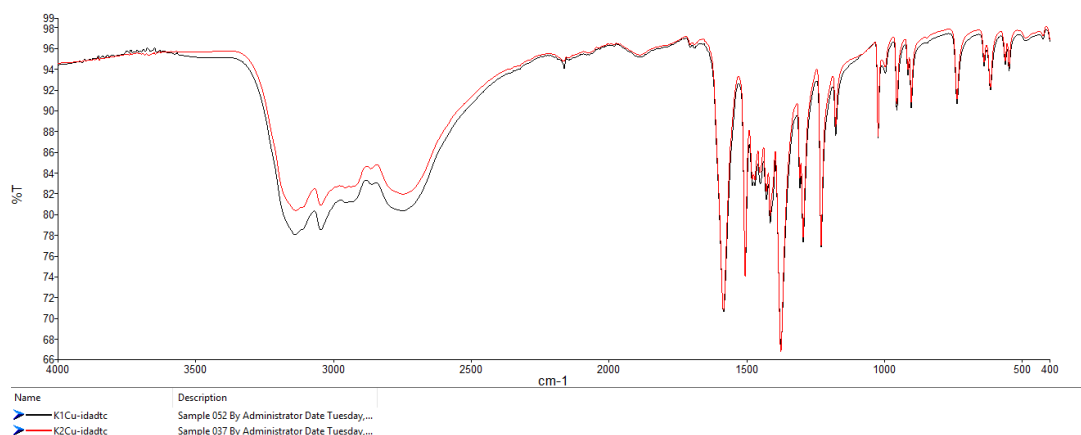
4.4.3. Optimizacija sinteze kompleksa Cu(II) sa ligandom (NH₄)₃idadtc

U tabeli 6. prikazano je poređenje karakterističnih traka koje se javljaju u IR spektrima proizvoda sintetisanih u teglicama od nerđajućeg čelika (K1Cu-idadtc) i cirkonijum-dioksida (K2Cu-idadtc).

Tabela 6. Položaj traka (cm⁻¹) u IR spektrima proizvoda K1Cu-idadtc i K2Cu-idadtc

	N-H (NH ₄ ⁺)	CSS ⁻	C-N (-NCS ₂)		C-N (-NC(H ₂)COO)
			ν_{as}	ν_s	
K1Cu-idadtc	3135	1023	1585	1376	1506
K2Cu-idadtc	3136	1023	1585	1376	1506

Upoređivanjem položaja karakterističnih traka u IR spektrima sintetisanih kompleksa Cu(II) sa (NH₄)₃idadtc (slika 49.) može se zaključiti da u oba slučaja, bez obzira na uslove izvođenja sinteze (vrijeme i frekvencija miješanja, materijal i zapremina korišćenih teglica i kuglica, broj i veličina kuglica), dolazi do koordinacije metala za ligand.



Slika 49. Preklopljeni spektri proizvoda K1Cu-idadtC i K2Cu-idadtC

Predstavljeni IR i UV/Vis spektri potvrđuju da je mehanohemijskom sintezom, koja je opisana u radu, moguća koordinacija Cu(II) za ligand $(\text{NH}_4)_3\text{idadtC}$.

Koordinacija Cu(II) sa ligandom $(\text{NH}_4)_3\text{idadtC}$ primjenom metode iz rastvora vršena je u vodenom rastvoru, uz dodatak hlorovodonične kiseline kako bi se stvorili kiseli uslovi koji pogoduju izolovanju kompleksa. S obzirom na činjenicu da se mehanohemijska sinteza vrši miješanjem $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i $(\text{NH}_4)_3\text{idadtC}$ na suvo, bez dodatka kiseline, kao prednost ovakvog načina sinteze može se navesti **eliminacija potrebe za korišćenjem hlorovodonične kiseline**. Kao ostale prednosti mogu se navesti: jednostavnija aparatura, manji broj reakcionih koraka i ušteda energije.

5. ZAKLJUČAK

Sinteza liganda amonijum-iminodiacetato-ditiokarbamata, $(\text{NH}_4)_3\text{idadt}$, primjenom mehaničkog mljevenja u planetarnom kugličnom mlinu, prvi put je ispitana u okviru ovog rada. Prethodno je ovaj ligand sintetisan isključivo primjenom konvencionalne metode iz rastvora. $(\text{NH}_4)_3\text{idadt}$ je dobijen miješanjem iminodiacetatne kiseline i amonijum-karbonata (odnos 1:2), uz naknadni dodatak ugljen-disulfida (odnos iminodiacetatne kiseline i ugljen-disulfida 1:1). Izvršen je veći broj sinteza u kojima je ispitano vrijeme trajanja reakcije, pri frekvenciji od 45 Hz. Konačan proizvod dobijen je tokom 1 h miješanja. Poređenjem IR i UV/Vis spektara mehanohemijski dobijenog proizvoda sa onim koji je sintetisan iz rastvora, zaključeno je da se radi o istom jedinjenju.

Mehanohemijska sinteza amonijum-iminodiacetato-ditiokarbamata rađena je prije svega bez upotrebe rastvarača. Kao ostale prednosti mehanohemijskog načina dobijanja ovog jedinjenja izdvajaju se: skraćanje vremena trajanja sinteze, eliminacija procesa prečišćavanja dobijenog proizvoda, jednostavnija aparatura, manje reakcionih koraka, kao i ušteda energije. Uzimajući u obzir navedene prednosti može se reći da mehanohemijsko dobijanje $(\text{NH}_4)_3\text{idadt}$ predstavlja ekološki prihvatljiviji način sinteze koji smanjenjem energetske potrošnje i hemijskog otpada, uz istovremeno očuvanje prirodnih resursa doprinosi održivom razvoju.

U okviru rada ispitivana je i mogućnost koordinacije jona prelaznih metala, Ni(II) i Cu(II) sa sintetisanim ligandom primjenom mehanohemije. Mehaničkim miješanjem soli (nikl(II)-hlorid heksahidrat, bakar(II)-hlorid dihidrat) sa ligandom $(\text{NH}_4)_3\text{idadt}$ u planetarnom kugličnom mlinu, uz odgovarajuće uslove sinteze došlo je do koordinacije Ni(II) i Cu(II) za $(\text{NH}_4)_3\text{idadt}$. Ispitan je uticaj eksperimentalnih uslova sinteze: korišćene su teglice i kuglice od različitih materijala, mijenjani su broj i veličina korišćenih kuglica, kao i vrijeme miješanja. Promjena boje proizvoda ukazivala je da je došlo do koordinacije. Karakterizacija dobijenih kompleksnih jedinjenja vršena je snimanjem IR i UV/Vis spektara i Elementalnom hemijskom analizom.

Koordinacija Ni(II) i Cu(II) sa $(\text{NH}_4)_3\text{idadt}$, do sada, ispitivana je samo primjenom konvencionalne metode koja je, kako bi se stvorili kiseli uslovi koji pogoduju izolovanju kompleksa, zahtijevala dodatak hlorovodonične kiseline. S obzirom na činjenicu da je u okviru eksperimentalnog dijela ovog rada dokazano da je primjenom mehaničkog mljevenja, bez dodatka kiseline, došlo do koordinacije pomenutih prelaznih metala za ligand $(\text{NH}_4)_3\text{idadt}$, jedna od prednosti mehanohemijske sinteze kompleksnih jedinjenja Ni(II) i Cu(II) sa

(NH₄)₃idadtC jeste mogućnost sinteze bez korišćenja kiseline. Među ostalim prednostima mogu se izdvojiti: skraćanje vremena sinteze, jednostavnija aparatura, manji broj reakcionih koraka i ušteda energije. Uzimajući ove prednosti u obzir, mehanohemijska sinteza kompleksa Ni(II) i Cu(II) sa (NH₄)₃idadtC može se smatrati ekološki prihvatljivijom metodom.

Mehanohemijski sintetisana jedinjenja, koja su bila tema ovog istraživanja, u narednom periodu će se dodatno okarakterisati i ispitaće se njihova potencijalna antifungalna i antibakterijska aktivnost. Takođe, ovo istraživanje moglo bi poslužiti i kao osnova za mehanohemijsko dobijanje novih kompleksa liganda (NH₄)₃idadtC sa prelaznim metalima, čime bi se stvorili uslovi za sintezu potencijalno biološki aktivnih jedinjenja. Nastavak istraživanja imao bi pozitivan uticaj i na životnu sredinu zbog činjenice da pomenute sinteze ne zahtijevaju korišćenje rastvarača, a dalje istraživanje uticao bi i na popularizaciju „zelene hemije“ u naučnoj zajednici Crne Gore.

Dio rezultata ovog rada publikovan je u vidu posterskih izlaganja na međunarodnim konferencijama: 25th Jubilee Annual Conference on Material Science (YUCOMAT 2024) i 27th Congress of the Society of Chemists and Technologists of Macedonia (SCTM). U prilogu se nalaze objavljeni izvodi.

6. LITERATURA

1. Dong, L., Li, L., Chen, H., Cao, Y., & Lei, H. (2024). Mechanochemistry: Fundamental Principles and Applications. *Advances Science*, 2403949. doi:10.1002/advs.202403949
2. Arfelis, S., Martin-Perales, A. I., Nguyen, R., Perez, A., Cherubin, I., Len, C., Malpartida, I., Bala, A., & Fullana-I-Pelmer, P. (2024). Linking mechanochemistry with the green chemistry principles: Review article. *Heliyon*, 10(14). doi: 10.1016/j.heliyon.2024.e34655
3. Hernández, J. G., & Bolm, C. (2017). Altering Product Selectivity by Mechanochemistry. *The Journal of Organic Chemistry*, 82(8), 4007–4019. doi:10.1021/acs.joc.6b02887
4. Rubino, F. M., Mrema, E. J., & Colosio, C. (2014). Pesticide Residues: Dithiocarbamates. *Encyclopedia of Food Safety*, 5–10. doi:10.1016/b978-0-12-378612-8.00240-7
5. Takacs, L. (2013). The historical development of mechanochemistry. *Chemical Society Reviews*, 42(18), 7649. doi:10.1039/c2cs35442j
6. James, S. L., Adams, C. J., Bolm, C., Braga, D., Collier, P., Friščić, T., ... Waddell, D. C. (2012). Mechanochemistry: opportunities for new and cleaner synthesis. *Chem. Soc. Rev.* 41(1), 413–447. doi:10.1039/c1cs15171a
7. Takacs, L. (2004). M. Carey Lea, the first mechanochemist. *Journal of Materials Science*, 39(16/17), 4987–4993. doi:10.1023/b:jmsc.0000039175.73
8. Fink, M. (1968). Grundlagen der Tribochemie. P. A. Thiessen, K. Meyer und G. Heinicke, 194 S., 157 Abb., 23 Tab., DIN A 4, 1967 Akademie Verlag, Berlin-Ost, 33,? DM. *Materials and Corrosion/Werkstoffe Und Korrosion*, 19(2), 188–189. doi:10.1002/maco.19680190219
9. Petruschke, M. (1985). *Acta Polymerica*, 36(7), 400–401. doi:10.1002/actp.1985.0103607
10. Baláž, P., Achimovičová, M., Baláž, M., Billik, P., Cherkezova-Zheleva, Z., Criado, J. M., ... Wieczorek-Ciurowa, K. (2013). Hallmarks of mechanochemistry: from nanoparticles to technology. *Chemical Society Reviews*, 42(18), 7571. doi: 10.1039/C3CS35468G
11. Delogu, F., & Takacs, L. (2018). Information on the mechanism of mechanochemical reaction from detailed studies of the reaction kinetics. *Journal of Materials Science*, 53(19), 13331–13342. doi:10.1007/s10853-018-2090-1
12. Friščić, T., Halasz, I., Beldon, P. J., Belenguer, A. M., Adams, F., Kimber, S. A. J., Honkima, V., & Dinnerbier, R. E. (2012). Real-time and in situ monitoring of mechanochemical milling reactions. *Nature Chemistry*, 5(1), 66–73. doi:10.1038/nchem.1505

13. Weidenthaler, C. (2022). In Situ Analytical Methods for the Characterization of Mechanochemical Reactions. *Crystals*, 12(3), 345. doi:10.3390/cryst12030345
14. Friščić, T., & Jones, W. (2009). Recent Advances in Understanding the Mechanism of Cocrystal Formation via Grinding. *Crystal Growth & Design*, 9(3), 1621–1637. doi:10.1021/cg800764n
15. Belenguer, A. M., Lampronti, G. I., Michalchuk, A. A. L., Emmerling, F., & Sanders, J. K. (2022). Quantitative reversible one pot interconversion of three crystalline polymorphs by mill grinding. *Royal Society of Chemistry*, 24, 4256-4261. doi: 10.1039/D2CE00393G
16. Kaupp, G. (2003). Solid-state molecular syntheses: complete reactions without auxiliaries based on the new solid-state mechanism. *CrystEngComm*, 5(23), 117. doi:10.1039/b303432a
17. Fantozzi, N., Volle, J. N., Porcheddu, A., & Virieux, D. (2023). Green metrics in mechanochemistry. *Chemical Society Reviews*, 52, 6680. doi: 10.1039/d2cs00997h
18. Tan, D., & García, F. (2019). Main group mechanochemistry: from curiosity to established protocols. *Chemical Society Reviews*. doi:10.1039/c7cs00813a
19. 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
20. Solares-Briones, M., Coyote-Dotor, G., Páez-Franco, J. C., Zermeno-Ortega, M. R., de la O Contreras, C. M., Canseco-González, D., Avila-Sorrosa, A., Morales-Morales, D., & German-Acacio, J. M. (2021). Mechanochemistry: A Green Approach in the Preparation of Pharmaceutical Cocrystals. *Pharmaceutics*, 13(6), 790. doi:10.3390/pharmaceutics13060790
21. Mirković, M. M. (2017). *Sinteza, karakterizacija i primjena monotetskih i Sr-fosfatnih materijala*, Doktorska disertacija, Beograd: Rudarsko-geološki fakultet.
22. Baran, A., Knoila, M., Rogala, T., & Polanski, M. (2022). New horizon in mechanochemistry- high-temperature, high-pressure mechanical synthesis in a planetary ball mill—with magnesium hydride synthesis as an example. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(82), 35003-35016. doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.08.080
23. Zhao, L.-Y., Dong, X.-L., & Lu, A.-H. (2020). Mechanochemical synthesis of porous carbons and their applications in catalysis. *ChemPlusChem*. doi:10.1002/cplu.202000191

24. Krusenbaum, A., Gratz, S., Tigineh, G. T., Borchardt, L., & Kim, J. G. (2022). The mechanochemical synthesis of polymers, *Chemical Society Reviews*, 51, 2873-2905. doi: 10.1039/D1CS01093J
25. Friscic, T., Mottillo, C., & Titi, H. M. (2019). Mechanochemistry for Synthesis. *Angewandte Chemie*. doi:10.1002/ange.201906755
26. Do, J.-L., & Frišćić, T. (2016). Mechanochemistry: A Force of Synthesis. *ACS Central Science*, 3(1), 13–19. doi:10.1021/acscentsci.6b00277
27. Joshi, D. R., Adhikari, N. (2019). An Overview on Common Organic Solvents and Their Toxicity. *Journal of Pharmaceutical Research International*, 28(3), 1-18. doi: 10.9734/JPRI/2019/v28i330203
28. Pagola, S. (2023). Outstanding Advantages, Current Drawbacks, and Significant Recent Developments in Mechanochemistry: A Perspective View. *Crystals*, 13(1), 124. doi: 10.3390/cryst13010124
29. Mateti, S., Mathesh, M., Liu, Z., Tao, T., Ramireddy, T., Glushenkov, A. M., Yang, W., & Chen, Y. I. (2021). Mechanochemistry: A force in disguise and conditional effects towards chemical reactions. *Chemical Communications*, 57(9). doi: 10.1039/D0CC06581A
30. Čukić, D. (2022). *Ispitivanje mehanohemijske reakcije Fe(II)- i Co (II)-soli sa iminodiacetato-ditiokarbamatom, (NH4)3idatc*. Master rad, Podgorica: Metalurško-tehnološki fakultet.
31. Braga, D., Giaffreda, S. L., Grepioni, F., & Polito, M. (2004). Mechanochemical and solution preparation of the coordination polymers Ag[N(CH₂CH₂)₃N]₂[CH₃COO]·5H₂O and Zn[N(CH₂CH₂)₃N]Cl₂. *CrystEngComm*, 6(75), 458–462. doi:10.1039/b406375a
32. Shan, N., Toda, F., & Jones, W. (2002). Mechanochemistry and co-crystal formation: effect of solvent on reaction kinetics. *Chemical Communications*, 20, 2372–2373. doi:10.1039/b207369m
33. Michalchuk, A. A. L., & Emmerling F. (2022). Time-Resolved In Situ Monitoring of Mechanochemical Reactions. *Angewandte Chemie*, 61(21). doi: /10.1002/anie.202117270
34. Milić, B. N., (1998). Neorganska kompleksna i klasterna jedinjenja. Kragujevac: Prirodno-matematički fakultet. ISBN: 86-81829-35-1

35. Leon, F., & Garcia, F. (2021). Metal Complexes in Mechanochemistry. Singapore: Division of Chemistry and Biological Chemistry.
36. Kostova, I., & Saso, L. (2013). Advances in Research of Schiff-Base Metal Complexes as Potent Antioxidants. *Current Medicinal Chemistry*, 20(36), 4609-4632. doi: 10.2174/09298673113209990149
37. Gupta, K. C., & Sutar, A. K. (2008). Catalytic activities of Schiff base transition metal complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, 252(12-14), 1420–1450. doi:10.1016/j.ccr.2007.09.005
38. Lawal, A. M., Sani S., & Siraj T. (2017). Green Synthesis, Characterization and Antimicrobial Activity of Cu(II) Schiff Base Complex. *International Journal of Scientific & Engineering Research*, 8(12), 1561-1566 ISSN 2229-5518
39. Shaw, T. E., Mathivathanan, L., & Jurca, T. (2019). One-Pot, One-Step Precatalysts through Mechanochemistry. *Organometallics*. doi: /10.1021/acs.organomet.9b00575
40. Makhaev, V. D., & Petrova, L. A. (2017). Mechanochemical synthesis of vanadium(III) β -diketonates. *Russian Journal of General Chemistry*, 87(6), 1105–1109. doi:10.1134/s1070363217060019
41. Campanale, C., Triozzi, M., Ragonese, A., Losacco, D., & Massarelli, C. (2023). Dithiocarbamates: Properties, Methodological Approaches and Challenges to Their Control. *Toxics*, 11(10), 851. doi:10.3390/toxics11100851
42. Janz, D. M. (2014). Dithiocarbamates. *Encyclopedia of Toxicology*, 212–214. doi:10.1016/b978-0-12-386454-3.00139-1
43. Odularu, A. T., & Ajibade, P. A. (2019). Dithiocarbamates: Challenges, Control, and Approaches to Excellent Yield, Characterization, and Their Biological Applications. *Bioinorganic Chemistry and Applications*, 1–15. doi:10.1155/2019/8260496
44. Hogarth, G. (2012). Metal-dithiocarbamate complexes: chemistry and biological activity. *Mini-Reviews in Medicinal Chemistry*, 12(12), 1202–1215. doi:10.2174/138955712802762095
45. Baltić, A. (2023). *Sinteza i karakterizacija novih ditiokarbamato kompleksa sa S- i N-donorskim ligandima*. Master rad, Podgorica: Metalurško-tehnološki fakultet.

46. Hogarth, G. (2005). Transition Metal Dithiocarbamates: 1978-2003. *Progress in Inorganic Chemistry*, 71–561. doi:10.1002/0471725587.ch2
47. Saiyed, T., Adeyemi, J., & Onwudiwe, D. (2021). The structural chemistry of zinc(II) and nickel(II) dithiocarbamate complexes. *Open Chemistry*, 19(1), 974-986. doi:/10.1515/chem-2021-0080
48. Kosović Perutović, M., Leka, Z., Bigović, M., Mišurović, J., Medojević V., (2023). Mechanochemistry: optimization of the synthesis of dithiocarbamate derivates. U: 2nd International Conference on Chemo and Bioinformatics, 249-252, Kragujevac: Institut za informacione tehnologije. doi:10.46793/ICCB23.249KP
49. Leonardi, M., Villacampa, M., & Menéndez, J. C. (2018). Multicomponent mechanochemical synthesis. *Chemical Science*, 9(8), 2042–2064. doi:10.1039/c7sc05370c
50. 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
51. Bažok, R., Cvjetković, B., Ostojić, Z., & Barić, K. (2020). Revolucija i evolucija kemijske metode zaštita bilja. *Glasilo biljne zaštite*, 20(3), 346-377.
52. Tanović, B., Hrustić, J., Mihajlović, M., Grahovac, M., Delibašić, G., & Vukša, P. (2011). Botrytis cinerea Control and the Problem of Fungicide Resistance. *Pestic. Phytomed*, 26(2), 99–110. doi:10.2298/PIF1102099T
53. Trkulja, V., Perviz, M., Mitrović, P. M., & Vojvodić, M. (2020). Species of the genus *Alternaria* pathogens of vegetable and spice plants from the family Apiaceae. *Biljni lekar*, 48(6), 586-609. doi:10.5937/BiljLek2006586T
54. Trajčevski, T. (2017). *Alternaria dauci* (palež lišća mrkve) i učinkovitost mjera kemijske zaštite nekim novijim fungicidima. *Glasnik Zaštite Bilja*, 40(6), 50–55. doi:10.31727/gzb.40.6.6
55. Kaul, L., Süß, R., Zannettino, A., & Richter, K. (2021). The revival of dithiocarbamates: from pesticides to innovative medical treatments. *iScience*, 24(2), 102092. doi:10.1016/j.isci.2021.102092
56. Adokoh, C. K. (2020). Therapeutic potential of dithiocarbamate supported gold compounds. *RSC Advances*, 10(5), 2975–2988. doi:10.1039/c9ra09682e

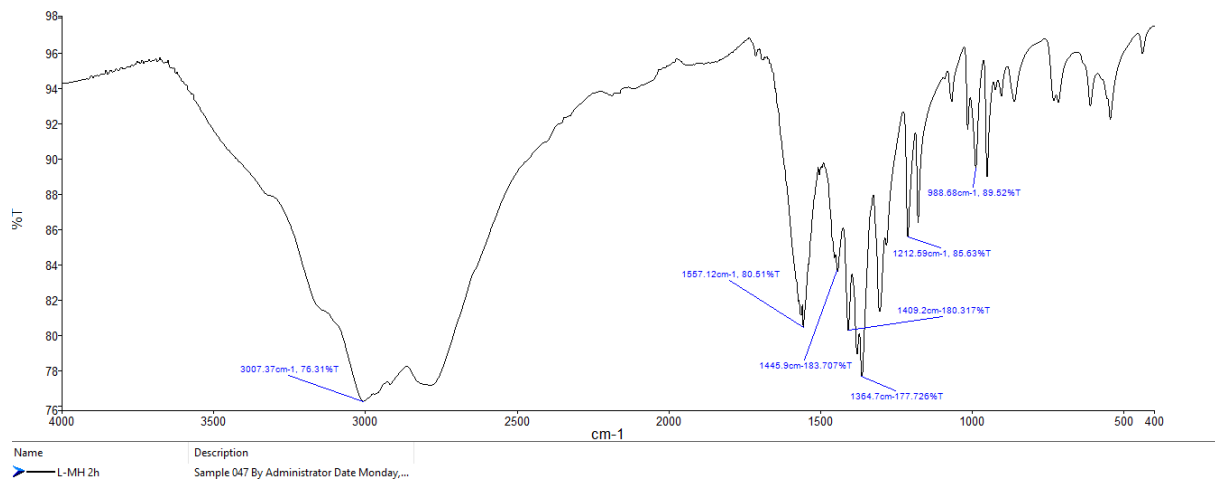
57. Pantelić, N., (2015). Sinteza, karakterizacija i citotoksičnost kompleksa zlata (III) sa estrima R2edda-tipa. Doktorska disertacija, Beograd: Hemijski fakultet.
58. Lanz, J., Biniaz-Harris, N., Kuvaldina, M., Jain, S., Lewis, K., Fallon, B. A. (2023). Disulfiram: Mechanisms, Applications, and Challenges. *Antibiotics*, 12(3), 524. doi:10.3390/antibiotics12030524
59. Wright, C., & Moore, R. D. (1990). Disulfiram treatment of alcoholism. *The American Journal of Medicine*, 88(6), 647–655. doi:10.1016/0002-9343(90)90534-k
60. 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
61. Vojta, D., Višnjevac, A., Leka, Z., Kosović, M., & Vazdar, M. (2016). Temperature-induced release of crystal water in the Co, Mo and Pt complexes of N,N-diacetatedithiocarbamate. FTIR spectroscopy and quantum chemical study. *Journal of Molecular Structure*, 1103, 245–253. doi:10.1016/j.molstruc.2015.09.038
62. Leka, Z., & Latinović, N. (2011). The influence of a new-synthesized Zinc(II) Dithiocarbamate Complex on Fungus *Phomopsis viticola* Sacc. *Research Journal of Chemistry and Environment*, 15(4).
63. 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
64. Medenica, M., & Pejić, N. (2018). *Instrumentalne metode*. Beograd: Farmaceutski fakultet. ISBN 978-86-6273-034-3
65. Jović, B. (2021). *Infracrvena spektroskopija*. Novi Sad: Prirodno-matematički fakultet. ISBN: 978-86-7031-579-2
66. Milosavljević, S. M. (2014). *Strukturne instrumentalne metode*. Beograd: Hemijski fakultet. ISBN: 978-86-7220-066-9
67. Jokanović, V. (2014). *Instrumentalne metode-ključ za razumevanje nanotehnologije i nanomedicine*. Beograd: Institut za nuklearne nauke „Vinča“. ISBN: 978-86-7306-123-8

68. Kandioller, W., Theiner, J., Keppler, B. K., & Kowol, C. R. (2021). Elemental analysis: an important purity control but prone to manipulations. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 9, 412–416 doi: 10.1039/D1QI01379C
69. Fadeeva, V. P., Tikhova, V. D., & Nikulicheva, O. N. (2008). Elemental analysis of organic compounds with the use of automated CHNS analyzers. *Journal of Analytical Chemistry*, 63(11), 1094–1106. doi:10.1134/s1061934808110142
70. Krotz, L., & Giazzi, G. *Elemental Analysis: CHNS/O determination in carbon*. Termo Fisher Scientific (application note 42182). Preuzeto sa: <https://rb.gy/qj3mig>
71. AGC Scientific. *AISI 440B | 1.4112 | X90CrMoV18 | Martensitic stainless steel*. Preuzeto sa: <https://www.agst.de/4112?lang=en>
72. Reynes, J. F., Isoni V. & Garcia, F. (2023). Tinkering with Mechanochemical Tools for Scale Up. *Angewandthe Chemie*, 62(44). doi:10.1002/anie.202300819
73. Brown, D. A., Glass, W. K., & Burke, M. A. (1976). The general use of i.r. spectral criteria in discussions of the bonding and structure of metal dithiocarbamates. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 32(1), 137–143. doi:10.1016/0584-8539(76)80059-1
74. 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
75. Petit, S., Righi, D., & Madejová, J. (2006). Infrared spectroscopy of NH₄⁺-bearing and saturated clay minerals: A review of the study of layer charge. *Applied Clay Science*, 34(1-4), 22–30. doi:10.1016/j.clay.2006.02.007
76. Bolos, C. A. & Manoussakis, G. E. (1993). A new series of diethylenetriamine and triethylenetetramine dithiocarbamates and their complexes. *Chimica Chronica*, 22, 159-170.
77. Manoussakis, G. E., & Bolos, C. A. (1985). Synthesis and characterization of a series of new mixed ligand complexes of manganese(III), iron(III), nickel(II), copper(II) and zinc(II) with schiff bases of N, N-diethylamino-dithiocarbamate as ligands. *Inorganica Chimica Acta*, 108(4), 215–220. doi:10.1016/s0020-1693(00)81283-9

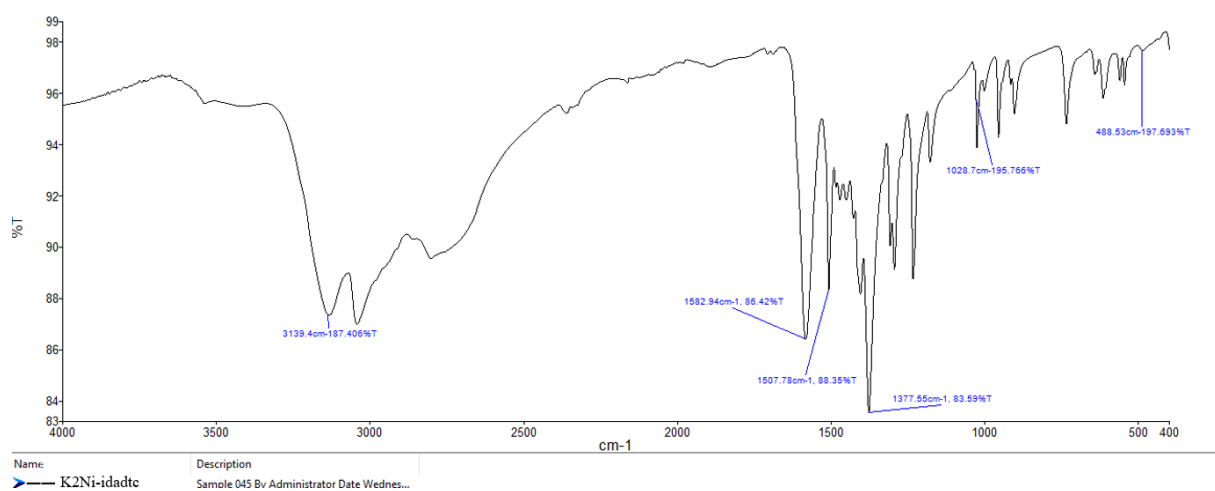
- 78.** Saiyed, A. T., Adeyemi, J. O., & Onwudiwe D. C.(2021). The structural chemistry of zinc(II) and nickel(II) dithiocarbamate complexes. *Open Chemistry*, 19(1) 974-986 doi:10.1515/chem-2021-0080
- 79.** Venugopal, K., Sivajyothi, P., Askoh, Gajapathi, Raju, P., & Sreeramulu, J. (2013). Synthesis and Characterization of new Dithiocarbamate Complexes. *Asian Journal of Research in Chemistry*. 6(4), 323-333. ISSN: 0974-4150
- 80.** Nqombolo, A., & Ajibade, P. A. (2016). Synthesis and Spectral Studies of Ni(II) Dithiocarbamate Complexes and Their Use as Precursors for Nickel Sulphides Nanocrystals. *Journal of Chemistry*, 1–9. doi:10.1155/2016/1293790
- 81.** Payne, R., Magee, R. J., & Liesegang, J. (1985). (II) Infrared and X-ray photoelectron spectroscopy of some transition metal dithiocarbamates and xanthates. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 35(1), 113–130. doi:10.1016/0368-2048(85)80046-3
- 82.** Motaung, M. P., Adeyemi, J. O., Smida, Y. B., Fejani, H., Kabanda, M. M., Onwudiwe, D. C.. & Hosten, E. (2023). Synthesis, structural, and DFT studies of Cu(II) dithiocarbamate complexes. *Journal of Molecular Structure*, 1271, 1333988. doi: 10.1016/j.molstruc.2022.133988
- 83.** Ly, N., Nguyen, T., Zoh, K.-D., & Joo, S.-W. (2017). Interaction between Diethyldithiocarbamate and Cu(II) on Gold in Non-Cyanide Wastewater. *Sensors*, 17(11), 2628. doi:10.3390/s17112628

7. PRILOZI

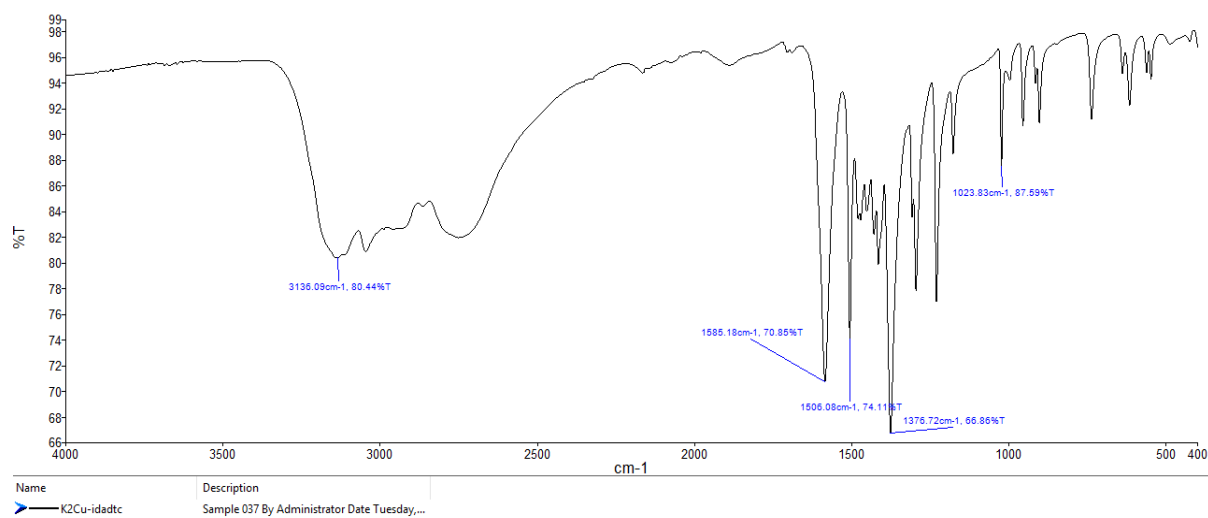
Prilog 1. IR spektar liganda $(\text{NH}_4)_3\text{idadc}$ sa označenim karakterističnim trakama



Prilog 2. IR spektar kompleksa Ni(II) sa $(\text{NH}_4)_3\text{idadc}$ sa označenim karakterističnim trakama



Prilog 3. IR spektar kompleksa Cu(II) sa $(\text{NH}_4)_3\text{idadt}$ sa označenim karakterističnim trakama



Prilog 4. Izvod publikovan u „Twenty-fifth Jubilee Annual Conference on Material Science YUCOMAT 2024 & Thirteenth World Round Table Conference on Sintering XIII WRTCS 2024 Program and Book of Abstracts“, ISBN 978-86-919111-9-5.

25th YUCOMAT 2024 & XIII WRTCS
Herceg Novi, September 2 - 6, 2024

P.S.I.A.3

**Mechanochemical Synthesis of Ammonium-Iminodiacetato-Dithiocarbamate:
An Environmentally Friendly Approach**

Sladana Kovačević¹, Milica Kosović Perutović¹, Marija Ristić², Jana Mišurović¹,
Zorica Leka¹

¹University of Montenegro, Faculty of Metallurgy and Technology, Cetinjski put bb,
81000 Podgorica, Montenegro

²University of Kragujevac, Faculty of Science, Radoja Domanovića 12, 34000 Kragujevac, Serbia

Dithiocarbamates are a group of organic compounds that have a variety of agricultural, industrial, and medical applications. Ammonium-iminodiacetato-dithiocarbamate, (NH₄)₃idadt, and its complexes with transition metals have shown fungicidal activity against the phytopathogenic fungus *Botrytisphaeria dothidea*, which causes olive rot. Previously, (NH₄)₃idadt was prepared using a traditional method which requires the use of significant amounts of methanol [1]. In order to optimize this method (shorter duration of synthesis, increased yield, avoiding the use of solvents), mechanochemical approach, recognized as "green chemistry", was studied.

The aim of this experimental work was to achieve a dithiocarbamate derivative of iminodiacetate, (NH₄)₃idadt, through mechanochemical grinding in the planetary ball mill using zirconium oxide jars and balls. Iminodiacetate acid and ammonium-carbonate were grinded for 5 minutes, and after that CS₂ was added. IR spectra of the product were recorded at different reaction times of 1, 1.5, and 2 h. After their comparison, it was concluded that the reaction is completed within 1 hour. The product was characterized by elemental analysis, IR, and UV-Vis spectroscopy, which confirmed that the desired compound was obtained. This opens broad possibilities for eco-friendly, solvent-free synthesis of dithiocarbamate compounds.



References:

1. Leka, Z., Leovac, V., Lukić, S., Sabo, T., Trifunović, S., & Szécsényi, K. M. J. Therm. Anal. Calorim., 83(3) (2006) 687–691. doi:10.1007/s10973-005-6938-7

Prilog 5. Izvod publikovan u „Book of Abstracts of the 27th Congress of SCTM“, ISBN 978-9989-760-20-4.



27th Congress of SCTM

Sept. 25-28, 2024, Metropol Lake Resort, Ohrid, N. Macedonia

ICTM P-13

Efficient Solvent-Free Synthesis of Ni(II)- Dithiocarbamato Complexes using Mechanochemistry

Sladana Kovačević,^{a*} Marija Ristić^b, Jana Mišurović^a, Zorica Leka^a and Milica Kosović Perutović^a

^a*Faculty of Metallurgy and Technology, University of Montenegro, Podgorica, Montenegro*

^b*Faculty of Science, University of Kragujevac, Kragujevac, Serbia*

*sladjanak088@gmail.com

Previous research has confirmed the possible coordination of the ligand ammonium-iminodiacetatedithiocarbamate, (NH₄)₃idadc, with transition metals, including Ni.¹ Mechanochemical synthesis of (NH₄)₃idadc and Ni(II) ions was examined with the aim of optimizing the synthesis, avoiding the use of HCl and obtaining a purer product. The application of mechanochemistry, which is also known as “green chemistry”, leads to saving time and energy, as well as reducing the use of organic solvents and results in low waste.

This experimental work was carried out in a planetary ball mill. Numerous syntheses were performed with different conditions. Jars and balls made of zirconium oxide and stainless steel were used. Reactions with different number and size of balls as well as grinding speed and time were tested. IR spectra were recorded between 5 minutes and 1 hour, showing that the same product is obtained regardless of the synthesis conditions. The complexes were characterized by elemental analysis, IR and UV-Vis spectroscopy. Analysis confirmed that Ni(II) ions are coordinated through the sulfur atoms. All applied conditions resulted in high purity products which did not require additional post-synthetic treatment. This research showed a great potential of mechanochemistry as a novel clean synthetic approach for sustainable synthesis.

Keywords: mechanochemistry, dithiocarbamates, green chemistry

References

1. Leka, Z. B., Synthesis and physico-chemical characterization of new dithiocarbamato ligand and its complexes with copper(II), nickel(II) and palladium(II), *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **2006**, 83(3), 687–691. doi:10.1007/s10973-005-6938-7