



## KOMPLEKS DITIOKARBAMAT LOGAM Dy DENGAN LIGAN 1,10 FENANTROLIN DAN 3,4,7,8-TETRAMETILFENANTROLIN

CHEOW JIUN SHYANG, IBRAHIM BABA

Pusat Pengajian Sains Kimia dan Teknologi Makanan  
Fakulti Sains dan Teknologi, Universiti Kebangsaan Malaysia  
43600 Bangi, Selangor, Malaysia.  
[avanlivingfree@gmail.com](mailto:avanlivingfree@gmail.com)

### ABSTRAK

Sebatian ditiokarbamat telah diakui merupakan di antara kumpulan sebatian organik-inorganik yang mempunyai pelbagai kegunaan di antaranya sebagai pestisid dan fungisid dalam bidang pertanian, sebagai agen pengkelat logam dalam rawatan ketoksikan logam, sebagai pemecut pemvulkanan dan antioksidan dalam industri polimer-getah, sebagai bahan tambahan dalam pelincir dan dalam bidang analisis dan pemisahan logam. Kajian ini melaporkan sintesis dan pencirian empat kompleks N-benzil-N-metilditiokarbamat dan N-benzil-N-etilditiokarbamat bagi logam Dy(III) dengan ligan 1,10-fenantrolin dan 3,4,7,8-tetrametilfenantrolin. Data analisis unsur kompleks yang dihasilkan memberi formula umum  $Dy(S_2CNR'R'')_3.phen$  atau  $Dy(S_2CNR'R'')_3.tmphen$  di mana  $R'$  = metil, etil;  $R''$  = benzil; phen = 1,10-fenantrolin dan tmphen = 3,4,7,8-tetrametilfenantrolin. Kompleks dianalisis secara inframerah, ultralembayung dan termogravimetri. Spektrum IM kompleks memberi jalur tioureida  $\nu(C=N)$  ( $1450-1550\text{ cm}^{-1}$ ) dan  $\nu(C=S)$  ( $950-1050\text{ cm}^{-1}$ ) menunjukkan kehadiran moeti ditiokarbamat. Pembentukan kompleks dengan logam Dy dibuktikan dengan kehadiran jalur IM  $\nu(Ln-S)$  ( $338-366\text{ cm}^{-1}$ ). Kekonduksian elektrolit kompleks juga direkodkan.

**Kata kunci:** *disprosium, ditiokarbamat, 1,10-fenantrolin, 3,4,7,8-tetrametilfenantrolin*

### PENGENALAN

Sebatian ditiokarbamat telah disintesis seawal penghujung abad ke-19 (Thorns & Ludwig 1962). Kegunaan sebatian ditiokarbamat telah diaplikasikan sebagai pestisid dan fungisid dalam bidang pertanian, sebagai agen pengkelat logam dalam rawatan ketoksikan logam,

sebagai pemecut pemvulkanan dan antioksidan dalam industri polimer-getah, sebagai bahan tambahan dalam pelincir dan dalam bidang analisis dan pemisahan logam (Thorn & Ludwig 1962; Zhang et al. 1998). Kepentingan ekonomi sebatian ditiokarbamat menyebabkan banyak kajian dibuat mengenai kompleks ditiokarbamat (Ibrahim 2006). Namun begitu, kebanyakan kajian lepas sebatian ditiokarbamat telah ditumpukan kepada logam peralihan. Kajian ke atas sebatian ditiokarbamat logam lantanida sehingga kini telah terabai dan tidak diterokai.

Mengikut Teori Pearson (*Pearson's Hard-Soft, Acid-Base Teori*), lantanida disifatkan sebagai asid keras manakala kumpulan ditio- bersifat bes lembut (Pearson 1987). Maka, kedua-dua asid dan bes ini sukar membentuk kompleks. Bagi memudahkan pembentukan kompleks, ligan nitrogen (terbitan fenantrolin) digunakan untuk mengurangkan "kekerasan" ion Dy(III). Kajian ini melaporkan sintesis dan pencirian empat kompleks N-benzil-N-metilditiokarbamat dan N-benzil-N-etilditiokarbamat bagi logam Dy(III) dengan ligan 1,10-fenantrolin dan 3,4,7,8-tetrametilfenantrolin.

## BAHAN DAN KAEDAH

### **Bahan**

Garam  $\text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  diperoleh daripada Aldric Chemicals. N-benzil-N-metilamina dan N-benzil-N-etilamina diperoleh daripada Fluka Chemicals. Semua pelarut yang digunakan adalah gred analisis.

### **Ligan ditiokarbamat.**

Ligan N-benzil-N-metilditiokarbamat dan N-benzil-N-etilditiokarbamat disediakan daripada karbon disulfida ( $\text{CS}_2$ ) dengan N-benzil-N-metilamina dan N-benzil-N-etilamina, menggunakan modifikasi kaedah Nomura et al. (1987) pada suhu di bawah  $10^\circ\text{C}$ .

### **Kompleks Disprosium (Dy)**

Garam klorida bagi logam disprosium ( $\text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), dilarutkan dalam 15 mL metanol. Ligan bernitrogen 1,10-fenantrolina atau 3,4,7,8-tetrametilfenantrolina dalam nisbah logam : ligan, 1 : 1 dilarutkan dalam 5 mL metanol dan dicampurkan. Larutan dipanaskan sehingga suhu  $50^\circ\text{C}$  dan dikacau selama 10 minit. Larutan ligan ditiokarbamat kemudian dititiskan ke dalam larutan logam lantanida dan ligan bernitrogen dengan nisbah logam : ligan ditiokarbamat, 1 : 3. Suhu dikawal di bawah  $10^\circ\text{C}$ . Mendakan berwarna putih bagi Dy terbentuk dengan serta-merta. Mendakan dituras dan dikeringkan dalam vakum.

### **Instrumentasi**

Analisis unsur dijalankan menggunakan Thermofinnigan Model EA 1112. Spektrum IM direkodkan dengan spektrometer IM Perkin Elmer Spectrum GX dari 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  dan 400-200  $\text{cm}^{-1}$ . Analisis termogravimetri dijalankan dengan penganalisis termogravimetri Mettler Toledo TGA/SDTA 851. Spektrofotometer Shimadzu UV-1650 PC digunakan bagi spektroskopi ultralembayung. Kekonduksian diukur dengan Philips Conductivity Bridge Model PR 9645 menggunakan larutan 40 mg/L di dalam DMSO.

## HASIL DAN PERBINCANGAN

Sebanyak empat kompleks telah berjaya disintesis, iaitu  $\text{Dy}[(\text{bzmedtc})_3]\text{phen.MeOH}$ ,  $\text{Dy}[(\text{bzmedtc})_3]\text{tmphen.2MeOH}$ ,  $\text{Dy}[(\text{bzmedtc})_3]\text{phen.3MeOH}$  dan  $\text{Dy}[(\text{bzmedtc})_3]\text{tmphen.3H}_2\text{O}$  di mana bzmedtc = N-benzil-N-metilditiokarbamat, bzmedtc = N-benzil-N-etilditiokarbamat, phen = 1,10-fenantrolin dan tmphen = 3,4,7,8-tetrametilfenantrolin. Data analisis unsur kompleks diberi di dalam Jadual 1. Kesemua kompleks yang dihasilkan larut dalam pelarut organik polar/separa polar. Secara am, semua bacaan yang diperolehi adalah di bawah 65  $\text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$  maka semua kompleks adalah bukan elektrolit (Su et al. 1996).

Jadual 1 Data analisis unsur kompleks Dy ditiokarbamat.

Kompleks	%			
	C	H	N	S
$\text{Dy}[(\text{bzmedtc})_3]\text{phen.MeOH}$	49.97 <b>49.85</b>	4.32 <b>4.39</b>	8.05 <b>7.27</b>	18.46 <b>19.96</b>
$\text{Dy}[(\text{bzmedtc})_3]\text{tmphen.2MeOH}$	51.14 <b>51.38</b>	5.78 <b>5.17</b>	7.21 <b>6.65</b>	18.38 <b>18.29</b>
$\text{Dy}[(\text{bzmedtc})_3]\text{phen.3MeOH}$	51.33 <b>50.66</b>	4.23 <b>5.01</b>	7.43 <b>6.56</b>	16.64 <b>18.03</b>
$\text{Dy}[(\text{bzmedtc})_3]\text{tmphen.3H}_2\text{O}$	51.57 <b>50.97</b>	5.50 <b>5.39</b>	7.22 6.46	18.34 <b>17.75</b>

\* huruf tebal = nilai teori

### Spektroskopi Inframerah

Secara am, spektrum IM keempat-empat kompleks (Jadual 2) memberi jalur tioreida  $\nu(\text{C}=\text{N})$  di antara 1450-1550  $\text{cm}^{-1}$  dan jalur  $\nu(\text{C}=\text{S})$  di antara 950-1050  $\text{cm}^{-1}$ . Ini menunjukkan kehadiran moiety ditiokarbamat (Brown et al. 1976; Coucouvanis 1979). Namun begitu, jalur serapan yang diperhatikan tidak memberi perbezaan yang ketara di antara kompleks yang dihasilkan.

Jalur  $\nu(\text{C}\equiv\text{S})$  bagi kesemua kompleks Dy ditiokarbamat menunjukkan pembelahan kepada dua puncak di sekitar  $1004\text{-}998\text{ cm}^{-1}$  dan  $965\text{-}961\text{ cm}^{-1}$ . Pembelahan jalur  $\nu(\text{C}\equiv\text{S})$  yang melebihi  $20\text{ cm}^{-1}$  dikatakan berpunca daripada pengikatan ligan ditiokarbamat kepada atom pusat logam secara monodentat manakala pengikatan secara bidentat akan memberi pembelahan yang kurang daripada  $20\text{ cm}^{-1}$  atau tiada pembelahan langsung (Brown et al. 1976; Coucouvanis 1979). Daripada spektroskopi IM, semua pembelahan puncak bagi kompleks Dy ditiokarbamat yang disintesis memberi pembelahan yang melebihi  $20\text{ cm}^{-1}$  ( $\sim 40\text{ cm}^{-1}$ ) maka pengikatan ligan ditiokarbamat kepada atom pusat Dy adalah bermod monodentat.

Spektrum IM menunjukkan bahawa ikatan  $\text{C}\equiv\text{S}$  kompleks Dy[(bzmedtc)<sub>3</sub>]phen.MeOH ( $998\text{ cm}^{-1}$ ,  $965\text{ cm}^{-1}$ ) adalah lebih lemah daripada kompleks Dy[(bzetdtc)<sub>3</sub>]phen.3MeOH ( $1004\text{ cm}^{-1}$ ,  $961\text{ cm}^{-1}$ ). Manakala bagi ikatan Dy-S, Dy[(bzmedtc)<sub>3</sub>]phen.MeOH adalah lebih kuat daripada Dy[(bzetdtc)<sub>3</sub>]phen.3MeOH. Tren yang sama diperhatikan bagi kompleks Dy[(bzmedtc)<sub>3</sub>]tmphen.2MeOH, dan Dy[(bzetdtc)<sub>3</sub>]tmphen.3H<sub>2</sub>O. Pendermaan elektron yang lebih baik menyebabkan ikatan C-S dilemahkan manakala pengkoordinatan kepada logam Dy bertambah kuat. Ini menunjukkan bahawa ligan bzmedtc mengkoordinat dengan lebih baik daripada ligan bzetdtc.

Kompleks bagi ligan phen dan tmphen tidak memberi sebarang tren yang ketara. Menurut teori Pearson (1987), kehadiran kumpulan metil dalam tmphen sepatutnya lebih berkesan dalam menurunkan "kekerasan" ion Dy(III) daripada phen. Kes ini tidak diperhatikan daripada data IM. Ini berkemungkinan kerana kesan sterik molekul tmphen yang lebih besar menghalangnya daripada memberi kesan yang lebih ketara terhadap pengikatan Dy oleh ligan ditiokarbamat.

Jadual 2 Jalur serapan penting bagi kompleks Dy ditiokarbamat.

Kompleks	Nombor Gelombang ( $\text{cm}^{-1}$ )			
	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	$\nu(\text{C}\equiv\text{S})$	$\nu(\text{Dy-S})$	$\nu(\text{Dy-N})$
Dy[(bzmedtc) <sub>3</sub> ]phen.MeOH	1479.4s	997.6m 965.0m	367.5w	278.0m
Dy[(bzmedtc) <sub>3</sub> ]tmphen.2MeOH	1478.8s	998.1m 964.3w	365.7w	277.2w
Dy[(bzetdtc) <sub>3</sub> ]phen.3MeOH	1474.2s	1004.4w 962.0m	361.2w	274.1w
Dy[(bzetdtc) <sub>3</sub> ]tmphen.3H <sub>2</sub> O	1473.9s	1001.4w	363.0w	280.4w

### Spektroskopi UL-Sinar Nampak

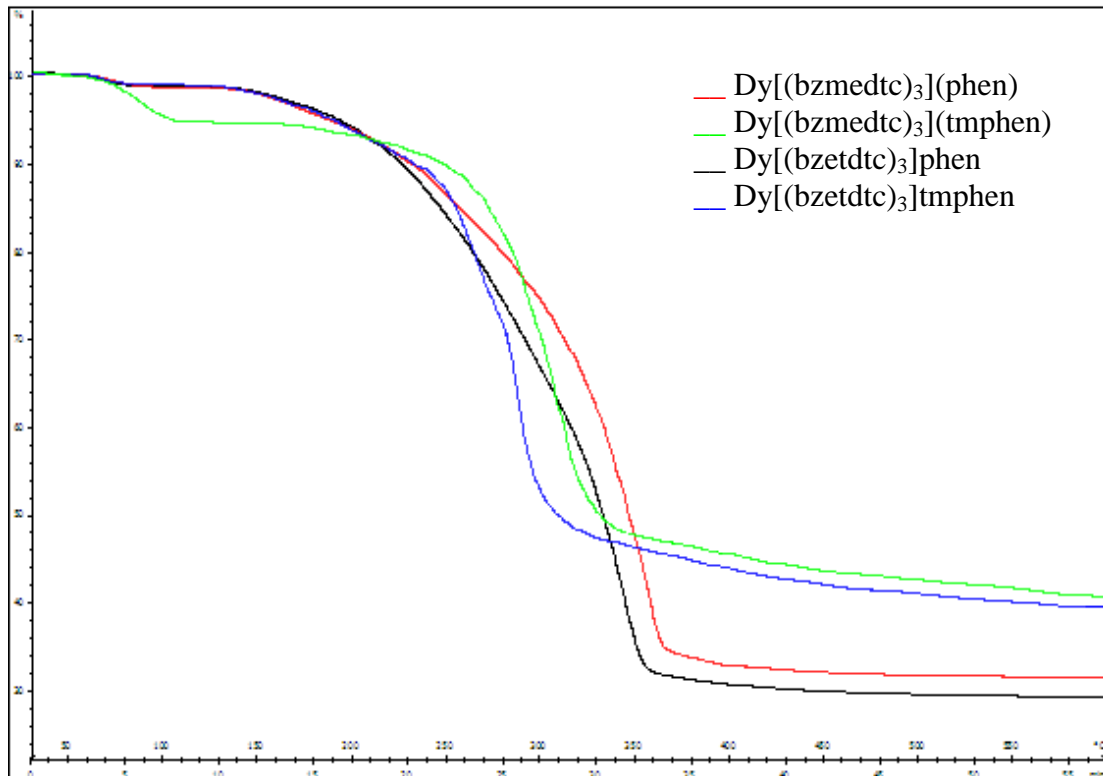
Analisis UL-sinar nampak menunjukkan dua  $\lambda$  maksimum di kawasan 231-245 nm ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $C^{\text{---}}S$ ) dan 263-278 nm ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $C^{\text{---}}N$ ). Jadual 3 menunjukkan data analisis UL-sinar nampak kompleks lantanida ditiokarbamat. Data daripada analisis UL-sinar nampak, kompleks ligan bzmedtc memberi nilai  $\lambda$  maksimum yang lebih tinggi daripada kompleks ligan bzetdtc yang sepadan. Ini bermakna ligan bzmedtc memberi kestabilan kompleks yang lebih tinggi daripada penyahsetempatan elektron yang lebih baik. Tren ini juga diperhatikan kompleks ligan tmphen memberi  $\lambda$  maksimum yang lebih tinggi daripada kompleks ligan phen.

Jadual 3 Data spektroskopi UL bagi kompleks Dy ditiokarbamat.

Kompleks	$\lambda$ maksimum (nm)	
	$L_{C^{\text{---}}N}(\pi) \rightarrow L_{C^{\text{---}}N}(\pi^*)$	$L_{C^{\text{---}}S}(\pi) \rightarrow L_{C^{\text{---}}S}(\pi^*)$
Dy[(bzmedtc) <sub>3</sub> ](phen).MeOH	267	245
Dy[(bzmedtc) <sub>3</sub> ](tmphen).2MeOH	269	244
Dy[(bzetdtc) <sub>3</sub> ](phen).3MeOH	263	231
Dy[(bzetdtc) <sub>3</sub> ](tmphen).3H <sub>2</sub> O	268	232

### Analisis Termogravimetri

Analisis termogravimetri dijalankan daripada suhu bilik ke 600°C dengan kadar 10°C/min dalam aliran gas N<sub>2</sub>. Termogram bagi keempat-empat kompleks Dy ditiokarbamat ditunjukkan pada Rajah 1. Kesemua kompleks menunjukkan penguraian satu peringkat kecuali kompleks Dy[(bzmedtc)<sub>3</sub>](tmphen). Secara am, semua kompleks mengurai di atas suhu 50°C (Jadual 4). Ini adalah berpatutan dengan pemerhatian empirikal bahan di mana kompleks yang disintesis mudah berubah dalam suhu bilik (~30°C).



Rajah 1 Penguraian kompleks Dy ditiokarbamat (% vs. °C).

Tren kestabilan terma bagi kompleks mengikut suhu awal penguraian adalah seperti berikut:  
 $\text{Dy}[(\text{bzmedtc})_3](\text{phen}) < \text{Dy}[(\text{bzetdtc})_3]\text{tmphen} < \text{Dy}[(\text{bzmedtc})_3](\text{tmphen}) < \text{Dy}[(\text{bzetdtc})_3]\text{phen}.$

Jadual 4 Data analisis termogravimetri kompleks Dy ditiokarbamat.

Kompleks	Julat Suhu Penguraian	% Penyusutan Jisim	Residu Jangkaan	% Residu Teori (Nilai Eksperimen)
Dy[(bzmedtc) <sub>3</sub> ](phen).MeOH	55.0-577.5	68.869	½ Dy <sub>2</sub> S <sub>3</sub> + 3C	26.47 (31.13)
Dy[(bzmedtc) <sub>3</sub> ](tmphen).2MeOH	60.0-140.0	5.000 (½ benzil)	Dy <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	40.04 (37.84)
	140.0-582.5	57.158		
Dy[(bzmedtc) <sub>3</sub> ](phen).3MeOH	62.5-592.5	70.943	½ Dy <sub>2</sub> S <sub>3</sub> + 3C	25.33 (29.057)
Dy[(bzmedtc) <sub>3</sub> ](tmphen).3H <sub>2</sub> O	57.5-600.0	59.438	Dy <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	40.90 (40.56)

## KESIMPULAN

Empat kompleks baru Dy ditiokarbamat telah berjaya disintesis. Data spektroskopi menunjukkan bahawa pengkoordinatan ligan ditiokarbamat dan ligan terbitan fenantrolin dengan atom pusat Dy. Ligan ditiokarbamat berikat kepada atom Dy secara monodentat

## PENGHARGAAN

Penghargaan diberikan kepada Kerajaan Malaysia bagi grant penyelidikan dan biasiswa Skim Zamalah yang diberikan kepada Cheow Jiun Shyang. Ucapan terima kasih juga diberikan kepada Pusat Pengajian Sains Kimia dan Teknologi Makanan, Fakulti Sains dan Teknologi, Universiti Kebangsaan Malaysia di atas segala bantuan analisis yang diberikan.

## RUJUKAN

- Baba, I. 2006. *Sebatian ditiokarbamat: Penyumbang kemajuan kimia tak organik*. Bangi: Penerbit Universiti Kebangsaan Malaysia.
- 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* 32A: 137-143.
- Coucovanis, D. 1979. The chemistry of the dithioacid and 1,1-dithiolate complexes. *Progress Inorganic Chemistry* 26: 301-469.
- Nomura, R., Takabe, A. & Matsuda, H. 1987. Facile synthesis of antimony dithiocarbamate complexes. *Polyhedron* 6(3): 411-416.
- Pearson, R.G. 1987. Recent Advances in the Concept of Hard and Soft Acids and Bases. *Journal of Chemical Education* 64: 561-567.
- Su, C., Tang, N. & Tan M. 1996. Synthesis, properties and structure of Lanthanide complexes with *N-N*-diethyldithiocarbamate and 2,2'-bipyridyl. *Polyhedron* 15(2): 233-239.
- Thorn, G. D. & Ludwig, R. A. 1962. *The dithiocarbamate and related compounds*. New York: Elsevier Pub. Co.
- Zhang, Z., Su, C., Liu, W. & Xue, Q. 1998. Friction and wear properties of film formed in the immersion test of oil containing the complex of lanthanide diethyldithiocarbamate and phenanthroline. *Thin Solid Films*. 330: 120-124.