

Sintesis dan Pencirian Kompleks Logam dengan Ligan Tiourea

(Synthesis and Characterization of Metal Complexes with Thiourea Ligands)

Nur Sazmin Ahmad Syahroni & Siti Fairus M. Yusoff*

*Program Sains Kimia, Fakulti Sains dan Teknologi, Universiti Kebangsaan Malaysia, 43600 Bangi,
Selangor, Malaysia*

** mel-e pengarang rujukan: sitifairus@ukm.edu.my*

Abstrak: Sebatian terbitan tiourea, 1-etil-1-(2-hidroksi-etil)-3-naftalen-1-il-tiourea (**3a**) dan 1-(fenil-amino)-3-naftalen-1-il-tiourea (**3b**) telah berjaya disintesis melalui tindak balas 1-naftil isotiosianat (**1**) dengan 2-(etilamino)etanol (**2a**) dan fenilhidrazina (**2b**) menggunakan kaedah penyinaran mikrogelombang. Hasil sintesis dianalisis dengan menggunakan kromatografi lapisan nipis (TLC), penentuan takat lebur, spektroskopi inframerah transformasi Fourier (FTIR), spektroskopi ultralembayung-boleh nampak (UV-Vis) dan spektroskopi resonans magnetik nukleus (NMR). Seterusnya, pengkompleksan sebatian terbitan dengan logam ion kuprum (II), nikel (II) dan zink (II) dengan nisbah 1:1 dalam larutan etanol dilakukan menggunakan kaedah pemanasan refluks. Pembentukan kompleks tiourea tersebut telah dipastikan dengan menggunakan beberapa analisis iaitu penentuan takat lebur, spektroskopi ultralembayung-boleh nampak (UV-Vis) dan spektroskopi inframerah transformasi Fourier (FTIR).

Kata kunci: Sebatian tiourea; mikrogelombang; pengkompleksan

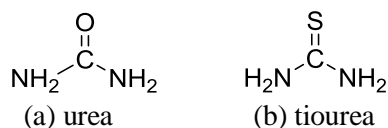
Abstract: Thiourea derivatives compound, 1-ethyl-1-(2-hydroxy-ethyl)-3-naphthalen-1-yl-tiourea (**3a**) dan 1-(phenyl-amino)-3-naphthalen-1-yl-tiourea (**3b**) have been synthesized from the reaction of 1-naphthylisothiocyanate (**1**) with 2-(ethylamino)ethanol (**2a**) dan phenylhydrazine (**2b**) using microwave irradiation method. The compounds were analyzed by using thin layer chromatography (TLC), melting point determination, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis) and nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR). Furthermore, the complexation of derivative compounds with copper (II), nickel (II) and zinc (II) metals with a ratio of 1: 1 in ethanol solution were done using reflux heating method. The formation of complex thiourea has been confirmed by using some analysis that is melting point determination, ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR).

Keywords: Thiourea compound; microwave; complexation

1. Pengenalan

Urea yang mempunyai formula molekul $\text{OC}(\text{NH}_2)_2$ (Rajah 1a) adalah sebatian organik pertama yang telah disintesis di dalam makmal oleh Wohler pada tahun 1928. Sebatian ini telah menjadi langkah sintesis penting dalam sejarah kimia organik sintetik (Salem Edrah 2010). Urea juga dikenali sebagai karbamida, diamida asid karbonik. Urea digunakan sebagai baja dan suplemen makanan, serta bahan permulaan untuk pembuatan plastik dan dadah. Manakala tiourea (Rajah 1b) adalah sebatian organosulfur dengan formula amnya $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$. Sebatian ini mempunyai formula struktur yang ringkas seperti urea cuma dibezakan dengan kedudukan sulfur pada tiourea dan oksigen pada urea. Isotiourea, pseudotiourea, tiokarbamida, 2-tiopseudoured, β -tiopseudo dan 2-

tiourea merupakan sinonim atau nama lain bagi tiourea. Sifat-sifat urea dan tiourea berbeza dengan ketara kerana perbezaan dalam keelektronegatifan antara sulfur dan oksigen (Alkan et al. 2011).



Rajah 1. Struktur sebatian urea dan tiourea

Sejak beberapa dekad yang lalu, sebatian tiourea dan terbitannya telah menarik perhatian yang luas sebagai ligan serba boleh dalam pelbagai aplikasi. Hal ini demikian, kerana sifat uniknya yang membolehkan ligan ini untuk berkoordinat dengan pelbagai ion logam peralihan kerana mempunyai kumpulan C=S dan N-H. Tiourea dan terbitannya akan berkoordinat dengan ion logam peralihan secara monodentat atau bidentat untuk membentuk kompleks yang stabil. Dalam bidang perubatan, sebatian tiourea telah membuktikan keberkesanan sebagai anti-radang, anti-kanser dan sebagainya (Karakus et. al 2009).

Kajian terhadap sebatian bis-tiourea tidak sebanyak sebatian monotiourea yang lain. Hal ini demikian kerana sebatian monotiourea mempunyai hanya satu molekul tiourea yang mampu menonjolkan pelbagai sifat yang dibawa oleh setiap sebatian manakala bis-tiourea yang molekul tiourea berganda memberikan kelebihan sebagai ionofor sahaja (Wilson et al. 2010).

Dalam kajian ini, dua sebatian terbitan naftalen tiourea (**3a** dan **3b**) disintesis melalui tindak balas bahan pemula amina, 2-(etilamino)etanol (**2a**) dan fenilhidrazina (**2b**) dengan 1-naftil isotiosianat (**1**) melalui kaedah mikrogelombang. Pencirian terhadap hasil tindak balas dijalankan menggunakan analisis kromatografi lapisan nipis (TLC), penentuan takat lebur, spektroskopi inframerah transformasi Fourier (FTIR), spektroskopi ultralembayung-boleh nampak (UV-Vis) dan spektroskopi resonans magnetik nukleus (NMR). Seterusnya, pengkompleksan sebatian terbitan dengan logam ion kuprum (II), nikel (II) dan zink (II) dengan nisbah 1:1 dalam larutan etanol dilakukan menggunakan kaedah pemanasan refluks. Pencirian untuk sebatian kompleks yang terbentuk adalah analisis menggunakan penentuan takat lebur, spektroskopi ultralembayung-boleh nampak (UV-Vis) dan spektroskopi inframerah transformasi Fourier (FTIR).

2. Bahan dan Kaedah

2.1 Sintesis sebatian 1-etil-1-(2-hidroksi-etil)-3-naftalen-1-il-tiourea (**3a**) dan 1-(fenil-amino)-3-naftalen-1-il-tiourea (**3b**)

Penyediaan sebatian (**3a**) menggunakan kaedah sinaran mikrogelombang bermula dengan mencampurkan bahan pemula, 1-naftil isotiosianat (**1**) (0.123 g, 0.667 mmol) dan 2-(etilamino)etanol (**2a**) (0.060 g, 0.667 mmol) ke dalam botol sampel dengan kehadiran pelarut 0.5 ml diklorometana (DCM). Campuran tersebut disinarkan dengan mikrogelombang (Nguyen D. T. dan Nguyen T. T. M 2009) pada 250W selama 5 minit. Mendakan putih terhasil dan ditentukan melalui analisis TLC untuk mengenalpasti produk yang terhasil. Kaedah di atas diulangi dengan menggunakan fenilhidrazina (**2b**) (0.216 g, 2.00 mmol) bagi menggantikan 2-(etilamino)etanol (**2a**) untuk penyediaan sebatian (**3b**). Sebatian terbitan (**3a**) dan (**3b**) dicirikan melalui analisis menggunakan kaedah kromatografi lapisan nipis (TLC), takat lebur, spektroskopi inframerah transformasi Fourier (FTIR), spektroskopi ultralembayung-boleh nampak (UV-Vis), spektroskopi resonans magnet nukleus (NMR). Sintesis sebatian ini telah dilaporkan oleh Ahyak et. al (2016).

2.2 Pengkompleksan sebatian 1-etil-1-(2-hidroksi-etil)-3-naftalen-1-il-tiourea (**3a**) dan 1-(fenil-amino)-3-naftalen-1-il-tiourea (**3b**) dengan ion logam kuprum(II), nikel(II) dan zink(II)

Kompleks sebatian 1-etil-1-(2-hidroksi-etil)-3-naftalen-1-il-tiourea (**3a**) disediakan melalui tindak balas dengan kuprum (II) klorida dengan nisbah 1:1 sebatian ligan **3a** dengan kuprum (II) bromida. Kuprum (II) bromida (0.001 mol, 0.1345 g) dilarutkan dalam 10 mL etanol ditambah dalam larutan

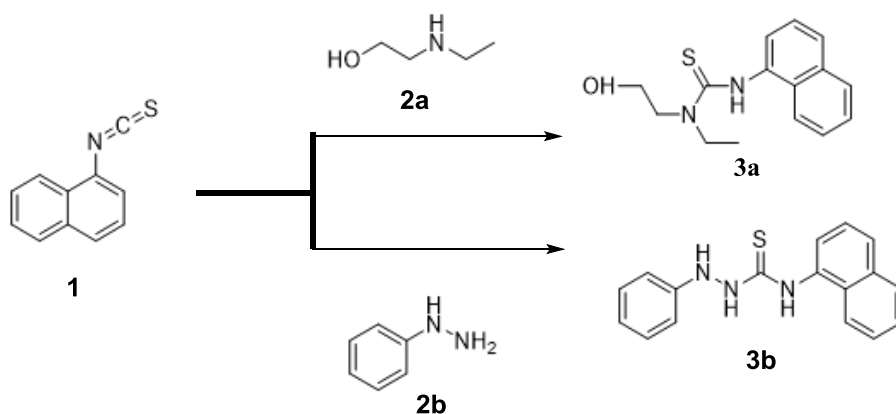
sebatian ligan 1-etil-1-(2-hidroksi-etil)-3-naftalen-1-il-tiourea (**3a**) (0.001 mol, 0.2744 g) dalam 10 mL etanol. Campuran tersebut direfluks selama 3 jam. Campuran akhirnya kemudian dituras dan dibiarkan tersejat pada suhu bilik sehingga mendakan atau hablur terhasil.

Manakala kompleks sebatian 1-(fenil-amino)-3-naftalen-1-il-tiourea (**3b**) disediakan melalui tindak balas dengan kuprum (II) bromida dengan nisbah 1:1 ligan **3b** dengan nikel (II) klorida. Nikel (II) klorida (0.001 mol, 0.1296 g) dilarutkan dalam 10 mL etanol ditambah dalam larutan sebatian ligan 1-(fenil-amino)-3-naftalen-1-il-tiourea (**3b**) (0.001 mol, 0.2934 g) dalam 10mL etanol. Campuran tersebut direfluks selama 3 jam. Campuran akhirnya kemudian dituras dan dibiarkan tersejat pada suhu bilik sehingga mendakan atau hablur terhasil. Kaedah yang sama digunakan dengan menggantikan nikel (II) klorida (0.001 mol, 0.1296 g) dengan zink (II) bromida (0.001 mol, 0.1363 g). Kompleks sebatian (**3a**) dan (**3b**) dicirikan melalui analisis menggunakan penentuan takat lebur, spektroskopi ultralembayung-boleh nampak (UV-Vis) dan spektroskopi inframerah transformasi Fourier (FTIR).

3. Hasil dan Perbincangan

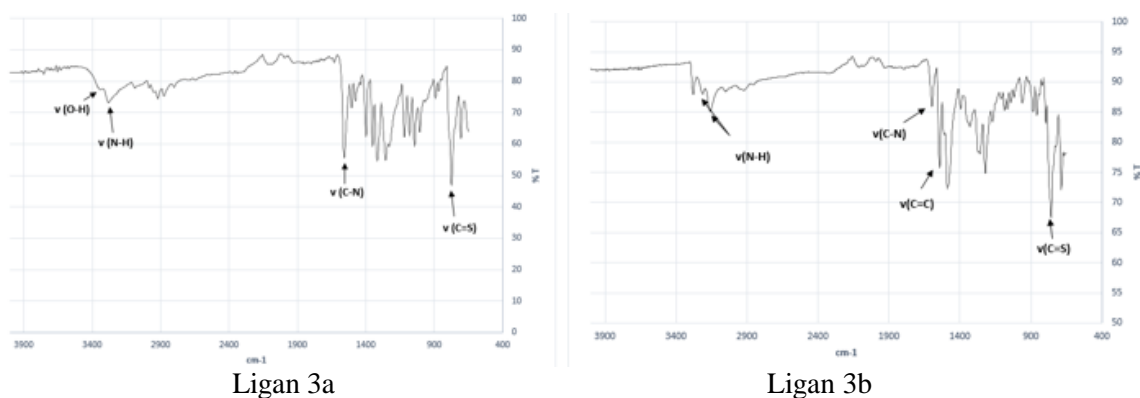
3.1 Sintesis tiourea 1-etil-1-(2-hidroksi-etil)-3-naftalen-1-il-tiourea (**3a**) dan 1-(fenil-amino)-3-naftalen-1-il-tiourea (**3b**)

Sebatian terbitan tiourea telah disintesis melalui tindak balas 1-naftil isotiosianat (**1**) dengan 2-(etilamino)etanol (**2a**) dan fenilhidrazina (**2b**) untuk menghasilkan sebatian ligan 1-etil-1-(2-hidroksi-etil)-3-naftalen-1-il-tiourea (**3a**) dan 1-(fenil-amino)-3-naftalen-1-il-tiourea (**3b**) (Rajah 2). Dalam tindak balas ini kaedah yang digunakan adalah menggunakan kaedah sinaran mikrogelombang (Ahyak et al. 2016) dan mendakan putih akan terhasil. Melalui kaedah ini, peratusan hasil bagi sebatian **3a** dan **3b** adalah masing-masing 93.4% dan 97% serta takat lebur masing-masing adalah 125°C bagi sebatian **3a** dan 195°C bagi sebatian **3b**.



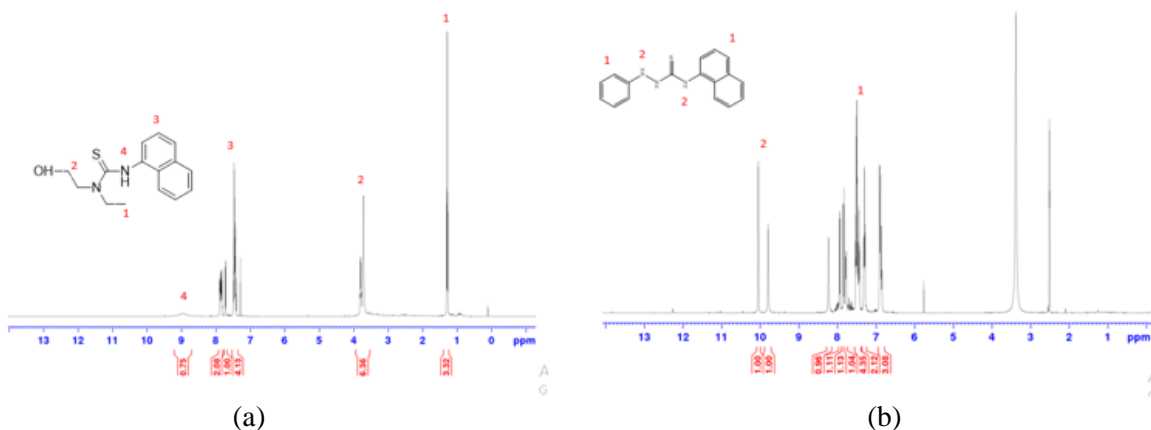
Rajah 2. Sintesis tindak balas sebatian ligan

Sebatian yang diperolehi telah dianalisis menggunakan spektroskopi inframerah transformasi Fourier (FTIR). Berdasarkan pada spektrum inframerah (Rajah 3), terdapat puncak pada 3341 cm^{-1} (OH) dan puncak pada 3282 cm^{-1} (NH) bagi sebatian **3a** dan adanya dua puncak regangan N-H dapat dilihat pada puncak 3213 (NH 1) dan 3159 cm^{-1} (NH 2) bagi sebatian **3b**. Selain itu, ikatan C-N dapat dikenal pasti pada puncak 1558 cm^{-1} dan 1597 cm^{-1} masing-masing bagi sebatian **3a** dan **3b**. Puncak ikatan C=S pula dapat dilihat pada puncak 773 cm^{-1} dan 758 cm^{-1} bagi sebatian **3a** dan **3b**. Puncak ini adalah penting bagi menunjukkan pembentukan tiourea telah berlaku.



Rajah 3. Spektrum Inframerah berdasarkan sebatian ligan

Berdasarkan spektrum ^1H NMR pada Rajah 4 bagi sebatian **3a** dan **3b**, pada anjakan kimia 1.30 ppm dapat dilihat wujudnya puncak triplet yang mewakili proton pada kumpulan metil ($-\text{CH}_3$). Manakala, anjakan kimia pada 3.80 ppm merupakan puncak yang mewakili kumpulan metilena ($-\text{CH}_2$). Puncak ini menunjukkan nilai integrasi 6.36 menandakan kehadiran 6 proton pada sebatian **3a**. Puncak yang penting adalah puncak bagi kumpulan amina yang terbentuk daripada tindak balas antara isotiosianat dan amina yang mana dapat dilihat pada anjakan kimia 8.90 ppm. Bagi sebatian **3b** pula, terdapat puncak pada anjakan kimia 7.80 ppm yang merupakan puncak bagi kumpulan aromatik. Pada anjakan kimia 9.76 dan 10.04 ppm pula merupakan puncak bagi kumpulan amina. Hidrogen pada amina naftil dijangkakan memiliki anjakan kimia 10.04 ppm manakala pada anjakan kimia 9.76 ppm merupakan daripada hidrogen pada amina hidrazina.



Rajah 4. Spektrum ^1H NMR bagi sebatian ligan (a) **3a** dan (b) **3b**

Bagi spektroskopi UV-Vis, spektrum yang diperolehi menunjukkan nilai serapan maksimum dalam pelarut asetonitril. Keputusan bagi nilai serapan adalah seperti yang dijangkakan iaitu terdapat nilai serapan bagi kumpulan fenil pada 242 dan 210 nm masing-masing merujuk kepada peralihan $\pi \rightarrow \pi^*$ bagi sebatian **3a** dan **3b**.

3.2 Pengkompleksan sebatian ligan 1-etil-1-(2-hidroksi-etil)-3-naftalen-1-il-tiourea (**3a**) dan 1-(fenil-amino)-3-naftalen-1-il-tiourea (**3b**) dengan ion logam kuprum(II), nikel(II) dan zink(II)

Pengkompleksan sebatian terbitan **3a** dan **3b** dengan logam ion kuprum (II), nikel (II) dan zink (II) telah dilakukan. Pencirian yang digunakan untuk analisis kompleks yang terbentuk adalah penentuan takat lebur, spektroskopi inframerah transformasi Fourier (FTIR) dan spektroskopi ultralembayung-boleh nampak (UV-Vis). Jadual 1 menunjukkan ciri-ciri fizikal berdasarkan sebatian kompleks.

Jadual 1. Ciri-ciri fizikal berdasarkan sebatian kompleks

Kompleks	Takat lebur (°C)	Warna	% hasil
3a-Cu	142-149	Kelabu gelap	68.8
3b-Ni	191-198	hitam	25.4
3b-Zn	258-264	Coklat gelap	31.4

Merujuk kepada analisis spektrum inframerah yang diperoleh (Jadual 2), beberapa perubahan pada nilai regangan kesemua kompleks dapat dilihat dengan membandingkan keputusan spektrum inframerah sebatian ligan **3a** dan **3b** yang digunakan untuk membentuk kompleks. Berdasarkan keputusan spektrum inframerah yang diperolehi bagi kompleks 3a-Cu, 3b-Ni dan 3b-Zn, puncak nilai serapan kumpulan berfungsi bagi ketiga-tiga kompleks ini adalah hampir sama dengan nilai serapan sebatian terbitan amina yang digunakan dalam pengkompleksannya. Namun terdapat sedikit anjakan ke arah nombor gelombang yang lebih tinggi pada nilai serapan bagi kompleks jika dibandingkan dengan nilai serapan yang direkodkan oleh **3a** dan **3b**. Hal ini menunjukkan pengkompleksan telah berlaku kerana apabila kompleks terbentuk nilai puncak regangan akan teranjak ke nombor gelombang lebih tinggi.

Jadual 2. Puncak Inframerah yang terbentuk berdasarkan sebatian kompleks

Kompleks	N-H (cm ⁻¹)	C=S (cm ⁻¹)	O-H (cm ⁻¹)	C=C (cm ⁻¹)
3a-Cu	3425	776	3519	1538
3b-Ni	3281	748	-	1523
	3153			
3b-Zn	3251	744	-	1540
	3061			

Seterusnya, kesemua kompleks juga telah dianalisis menggunakan spektroskopi UV-Vis. Berdasarkan pada Jadual 3, beberapa nilai serapan maksimum bagi sebatian kompleks dapat direkod menggunakan spektroskopi UV-Vis dengan menggunakan pelarut asetonitril. Analisis ini dibuktikan dengan berlakunya perubahan serapan pada puncak-puncak spektrum. Nilai serapan serta kehadiran puncak baru akan terbentuk berdasarkan puncak Uv-vis kompleks. Panjang gelombang 270-305 nm, terdapat kehadiran puncak yang merupakan ciri-ciri serapan untuk sebatian tiourea yang disebabkan oleh pemindahan cas antara molekul (ICT) pada moiety tiourea. Selain itu, terdapat puncak pada peralihan $d \rightarrow d$ (400 hingga 600 nm) dan nilai serapan ini rendah disebabkan oleh peralihan ini adalah tidak dibenarkan. Peralihan berkeamatan rendah ini menyokong kehadiran peralihan elektron $d \rightarrow d$ bagi dalam kompleks tiourea.

Jadual 3. Puncak UV-Vis yang terbentuk berdasarkan sebatian kompleks

Kompleks	$\pi \rightarrow \pi^*$ (nm)	$d \rightarrow d$ (nm)
3a-Cu	214,259	523
3b-Ni	219,282	526
3b-Zn	219,281	524

4. Kesimpulan

Dua sebatian terbitan naftalena tiourea iaitu 1-etil-1-(2-hidroksi-etil)-3-naftalen-1-il-tiourea (**3a**) dan 1-(fenil-amino)-3-naftalen-1-il-tiourea (**3b**) telah berjaya disintesis. Setiap pencirian telah membuktikan bahawa tindak balas yang dilakukan telah menghasilkan sebatian tiourea seperti yang dijangka. Sebatian tiourea yang dihasilkan telah menunjukkan puncak 700 cm⁻¹ hingga 1100 cm⁻¹ (C=S) pada spektrum inframerah. Terbitan naftalena tiourea juga telah membentuk kompleks dengan ion logam kuprum(II), nikel(II), dan zink(II). Terdapat beberapa analisis pembentukan kompleks iaitu puncak regangan inframerah bagi kompleks akan teranjak ke nombor gelombang lebih tinggi daripada puncak regangan inframerah bagi ligan. Selain itu, nilai serapan serta kehadiran puncak baru dalam spektrum Uv-vis akan terbentuk. Terdapat puncak pada peralihan $d \rightarrow d$ (400 hingga 600 nm) melalui pencirian spektroskopi UV-Vis.

Penghargaan

Penulis ingin merakamkan penghargaan kepada semua yang terlibat atas sokongan melalui geran penyelidikan FRGS/1/2016/STG01/UKM/02/4 dan GUP-2017-004, Pusat Pengajian Sains Kimia dan Teknologi Makanan, Fakulti Sains dan Teknologi, Universiti Kebangsaan Malaysia (UKM) atas kemudahan makmal dan analisis.

Rujukan

- Ahyak H., Rohadi A., Ngah F. A. A., Yamin B., Hasbullah S. A. 2016. An application of microwave irradiation technique in preparation of thiourea derivatives. *Malaysian Journal of Analytical Sciences* 20 (2): 231-237.
- Alan R. Katritzky, N. K., Boris V. Rogovoy, J. K. and Tao, H. 2004. Synthesis of mono- and N, N-disubstituted thiourea and N-acylthioureas. *Heterocyclic* 1799-1805.
- Alkan, C, Tek, Y. & Kahraman, D. 2011. Preparation and characterization of a series of thiourea derivatives as phase change materials for thermal energy storage. *Turkish Journal of Chemistry* 35: 769-777.
- Edrah, S. 2010. Synthesis, characterization and biological activities of ureas and thioureas derivatives. *Journal of Applied Sciences Research* 6: 1014-1018.
- Nguyen, Q. P. B. and Kim, T. H. 2013. Solvent- and catalyst-free direct reductive amination of aldehydes and ketones with Hantzsch ester: synthesis of secondary and tertiary amines. *Tetrahedron* 69(24): 4938-4943.
- Saeed, S., Naghmana R., Peter G. J., Ali, M. and Hussain, R. 2010. Synthesis, characterization and biological evaluation of some thiourea derivatives bearing benzothiazole moiety as potential antimicrobial and anticancer agents. *European Journal of Medicinal Chemistry* 45(4): 1323-1331.
- Sevgi Karakus, S, Gu niz Ku çu kgu zel, Ilkay Ku çu kgu zel, Erik De Clercq , Christophe Pannecouque, Graciela Andrei, Robert Snoeck, Fikretin S, ahin, O`mer Faruk Bayrak. Synthesis, antiviral and anticancer activity of some novel thioureas derived from N-(4-nitro-2-phenoxyphenyl)-methanesulfonamide. *European Journal of Medicinal Chemistry* 44: 3591–3595.
- Wilson, D., Arada, M. D. L., Alegret, S. & Valle, M. D. 2010. Lead (II) ion selective electrodes with PVC membranes based on two bis-thioureas as ionophores: 1,3-bis(N'-benzoylthioureido)benzene and 1,3-bis(Nfuroylthioureido)benzene. *Journal of Hazardous Materials* 181: 140-146.