

## Kompleks Praseodimium Ditiokarbamat 1,10 Fenantrolin (Praseodymium Dithiocarbamate 1,10 Phenantroline Complexes)

IBRAHIM BABA\* & INDAH RAYA

### ABSTRAK

Tujuh kompleks praseodimium (Pr) ditiokarbamat 1,10-fenantrolin baru telah berjaya disintesis menggunakan kaedah *in-situ* hasil daripada tindak balas lapan jenis amina dengan garam praseodimium(III) bersama dengan karbon disulfida. Kaedah metatesis dan kondensasi merupakan kaedah yang paling berjaya telah menghasilkan praseodimium ditiokarbamat 1,10-fenantrolin dengan formula umum  $Pr[S_2CNR_1R_2]_3phen$  ( $R_1$  = etil dan metil;  $R_2$  = butil, heptil, isopropil, isobutil, benzil dan sikloheksil; phen = 1,10-fenantrolin). Kesemua kompleks telah dicirikan menggunakan kaedah analisis unsur, inframerah, termogravimetri dan konduktiviti. Analisis unsur telah menunjukkan kesemua kompleks bersetuju dengan formula umum yang dicadangkan. Spektrum inframerah (FTIR) menunjukkan jalur tioureda  $\nu(C-N)$  terletak dalam kawasan julat 1454 – 1484  $cm^{-1}$  dan jalur  $\nu(C-H)$  pula terletak dalam kawasan 2853-2973  $cm^{-1}$ . Jalur  $\nu(C-S)$  yang wujud secara tunggal dalam kawasan 959 – 999  $cm^{-1}$  mengesahkan ia berikatan secara bidentat. Data spektroskopi NMR  $^{13}C$  moeti  $NCS_2$  untuk kesemua kompleks terletak dalam julat 192 – 212 ppm. Struktur hablur tunggal  $Pr[S_2CN(CH_3)(C_7H_7)]_3phen$  mempunyai sistem hablur triklinik (kumpulan ruang  $P_1$ ) dan geometri dodekahedron dengan  $a = 10.7165(16) \text{ \AA}$ ,  $b = 12.2897(19) \text{ \AA}$ ,  $c = 16.586(2) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 73.887(2)^\circ$ ;  $\beta = 74.879(2)^\circ$  dan  $\gamma = 71.837(2)^\circ$  and  $Z = 2$ . Tiga ditiokarbamat dan satu ligan fenantrolin telah berkoordinat kepada atom Pr di pusat secara bidentat.

Kata kunci: 1,10-fenantrolin; ditiokarbamat; praseodimium

### ABSTRACT

Seven promethium (Pr) complexes with 1,10-phenantroline were successfully synthesized using *in situ* methods from the reactions of eight amines with praseodymium(III) salts together with carbon disulphide. Methatesis and condensation were the most successful methods to prepare praseodymium dithiocarbamate 1,10-phenantroline complexes with general formula  $Pr[S_2CNR_1R_2]_3phen$  ( $R_1$  = ethyl, methyl;  $R_2$  = butyl, heptyl, isopropyl, isobutyl, benzyl and cyclohexyl; phen = 1,10-phenantroline). These complexes were characterized using elemental analysis, infrared, thermogravimetric analysis and conductivity. Microelemental analysis data were in agreement with the general formula. Infrared spectra of complexes showed the thioureide  $\nu(C-N)$  bands were in the region of 1454 - 1484  $cm^{-1}$  and  $\nu(C-H)$  bands in the region of 2853-2973  $cm^{-1}$ . The single  $\nu(C-S)$  bands appeared in the region of 959 – 999  $cm^{-1}$  has proved to be bidentate bonding. The  $^{13}C$  NMR spectroscopic data for these complexes showed that the carbon signal from  $NCS_2$  moiety were in the range of 192 – 212 ppm. The crystal structure of  $Pr[S_2CN(CH_3)(C_7H_7)]_3phen$  adopts triclinic system (space group  $P_1$ ) with a distorted dodecahedron geometry with  $a = 10.7165(16) \text{ \AA}$ ,  $b = 12.2897(19) \text{ \AA}$ ,  $c = 16.586(2) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 73.887(2)^\circ$ ,  $\beta = 74.879(2)^\circ$  and  $\gamma = 71.837(2)^\circ$  and  $Z = 2$ . Three dithiocarbamates and one phenanthroline ligands were coordinated to the central Pr atom in bidentate manner.

Keywords: 1,10-phenantroline; dithiocarbamate; praseodymium

### PENDAHULUAN

Kajian terhadap sebatian ditiokarbamat masih lagi diteruskan kerana penggunaannya yang amat meluas dan pelbagai. Penggunaan ditiokarbamat terbahagi kepada empat kumpulan utama, iaitu: bidang kimia paling banyak digunakan sebagai pengkelat bagi analisis unsur surihan ataupun sebagai resin (Thorn & Ludwig 1962), bidang pertanian digunakan sebagai fungisid, pestisid dan insektisid (Gandhi et al. 1996), bidang industri pula, contohnya sebagai bahan pelincir, pencepat pemvulkanan dalam industri getah dan antikarat (Gressner & Jakubowski 1972) dan bidang perubatan, antaranya sebagai bahan pengimej (Shuang et al. 2006), perencat mikroorganisma,

agen sasaran radio kemoterapi pada tumor (Aruna et al. 2006) dan bahan kontraseptik (Osmond & Fatih 2005). Namun demikian kebanyakan kompleks ditiokarbamat yang telah diketahui umumnya adalah daripada unsur logam utama dan peralihan sebagai atom logam pusatnya (Cavell et al. 1979). Manakala sintesis dan penggunaan kompleks ditiokarbamat logam lantanida masih mendapat perhatian dan tidak banyak kajian mengenainya (Tang et al. 1991; Zhu et al. 1993). Hal ini mungkin disebabkan oleh keupayaan logam lantanida yang lemah untuk berikat dengan ligan ditiokarbamat, terutamanya ligan dengan berpengantian kumpulan alkil yang besar. Memandangkan aplikasinya yang meluas maka kajian terhadap kompleks

lantania ditiokarbamat baru khususnya kepada logam praseodimium dengan kumpulan alkil ( $R_1$  dan  $R_2$ ) yang berbeza ini akan dilakukan. Diharapkan kompleks yang disintesis boleh digunakan untuk tujuan yang sama dan juga tujuan lain.

Dalam kajian ini dilaporkan sintesis dan pencirian beberapa kompleks praseodimium ditiokarbamat baru hasil daripada tindak balas dengan tujuh jenis amina bersama dengan ligan 1,10-fenantrolin. Di samping itu juga dilaporkan struktur hablur kompleks praseodimium metilbenzilditiokarbamat 1,10-fenantrolin,  $\text{Pr}[\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)(\text{C}_7\text{H}_7)]_3\text{phen}$ .

#### BAHAN DAN KAEDAH

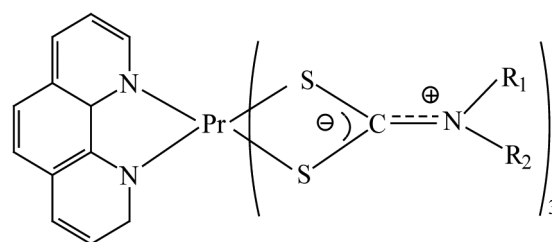
Tujuh jenis ligan amina dan karbon disulfida yang digunakan (Jadual 1) diperolehi secara komersial dan digunakan seperti yang dibekalkan. Garam praseodimium klorida dan 1,10-fenantrolin telah digunakan terus seperti yang dibekalkan. Pelarut etanol dan metanol telah diperolehi daripada pembekal pada gred analisis.

#### SINTESIS KOMPLEKS

Langkah pertama sintesis adalah penyediaan larutan kalium ditiokarbamat dengan cara menambahkan karbon disulfida secara perlahan-lahan ke dalam 20 mL larutan etanol yang mengandungi amina tertentu (Jadual 1) dan KOH. Langkah kedua adalah tindak balas di antara  $\text{PrCl}_3$  dengan 1,10-fenantrolin yang dicampurkan bersama dikacau dan dipanaskan sehingga campuran mendidih. Langkah ketiga adalah mencampurkan kedua-dua hasil tindak balas daripada langkah pertama dan kedua dalam pelarut air atau etanol mengikut suhu yang telah ditetapkan untuk setiap amina (Jadual 1) dan mendakan yang terhasil dituras dan dibilas dengan etanol. Cadangan struktur untuk kesemua kompleks praseodimium ditiokarbamat 1,10-fenantrolin adalah seperti yang ditunjukkan dalam Rajah 1.

#### SINAR-X

Data pembelauan sinar-X dipungut pada suhu bilik dengan menggunakan difraktometer Bruker SMART APEX area-detector (sinaran  $\text{Mo K}_\alpha$ ,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) ke



RAJAH 1. Cadangan struktur kompleks  $\text{Pr}[\text{S}_2\text{CNR}'\text{R}'' ]_3\text{phen}$  ( $R = \text{alkil}$ )

atas hablur bersaiz  $0.25 \times 0.21 \times 0.04 \text{ mm}^3$  pada julat  $1.3 < \theta < 25.5$  (Siemens 1996). Struktur diselesaikan dan dimurnikan dengan menggunakan SHELXS-97 (Sheldrick 1997). Nilai  $R$  terakhir ( $I > 2/s(I)$ ) dan  $R_w$  masing-masing adalah 0.0648 dan 0.1122. Kesemua atom bukan hidrogen dimurnikan secara anisotropik. Struktur molekul diperolehi dengan menggunakan kaedah SHELXTL (Sheldrick 1996a, b).

#### HASIL DAN PERBINCANGAN

Ligan amina dengan kumpulan  $R$  alifatik rantai pendek, contohnya etilbutilamina, tindak balas boleh dilakukan dalam keadaan suhu rendah kerana penghasilan asid ditiokarbamat melalui tindak balas di antara karbon disulfida dengan larutan amina merupakan tindak balas eksotermik (Cavel et al. 1979). Oleh sebab itu, penambahan karbon disulfida ke dalam larutan etanol amina rantai pendek dilakukan secara penitisan perlahan-lahan dan suhu larutan campuran tindak balas sentiasa dikawal supaya berada dalam keadaan sejuk, di bawah suhu bilik ( $4-8^\circ\text{C}$ ). Manakala untuk amina dengan kumpulan alkil sekunder, aromatik atau yang lebih besar, suhu yang lebih tinggi, iaitu  $25-50^\circ\text{C}$  diperlukan bagi membolehkan tindak balas berlaku. Kalium hidroksida ditambahkan untuk membentuk garam kalium ditiokarbamat dan menjadi pengikat ion klorida yang dilepaskan garam praseodimium semasa tindak balas sintesis kompleks. Untuk sintesis ini tanpa penambahan kalium hidroksida (KOH) hasil tidak akan diperolehi. Sementara itu tindak balas 1,10-fenantrolin dengan larutan garam praseodimium berakueus

JADUAL 1. Suhu tindak balas dan hasil kompleks praseodimium ditiokarbamat

Bil.	Amina	Sebatian yang dihasilkan	Suhu ( $^\circ\text{C}$ )
1	<i>N</i> -etil <i>N</i> -butilamina	$\text{Pr}(\text{N-etil-N-butil dtc})_3\text{phen}$	4-8
2	<i>N</i> -metil <i>N</i> -heptilamina	$\text{Pr}(\text{N-metil-N-heptil dtc})_3\text{phen}$	30-40
3	<i>N</i> -metil <i>N</i> -isobutilamina	$\text{Pr}(\text{N-metil-N-isobutil dtc})_3\text{phen}$	25-35
4	<i>N</i> -etil <i>N</i> -isopropilamina	$\text{Pr}(\text{N-etil-N-isopropil dtc})_3\text{phen}$	25-35
5	<i>N</i> -etil <i>N</i> -sikloheksilamina	$\text{Pr}(\text{N-etil-N-sikloheksil dtc})\text{phen}$	4-8
6	<i>N</i> -metil <i>N</i> -benzilamina	$\text{Pr}(\text{N-metil-N-benzil dtc})_3\text{phen}$	40-50
7	<i>N</i> -etil <i>N</i> -benzilamina	$\text{Pr}(\text{N-etil-N-benzil dtc})_3\text{phen}$	35-45

dilakukan dalam keadaan mendidih sehingga semua bahan mula bertindak balas secara sempurna. Tindak balas antara kalium ditiokarbamat dan larutan praseodimium fenantrolin dilakukan pada suhu lebih sejuk untuk menghindari terjadinya polimerisasi sebatian yang dihasilkan.

Hasil analisis unsur menunjukkan bertepatan dengan formula umum yang dijangkakan  $\text{Pr}[\text{S}_2\text{CNR}_1\text{R}_2]_3\text{phen}$  (phen = 1,10-fenantrolin;  $\text{R}_1 = \text{CH}_3$  atau  $\text{C}_2\text{H}_5$ , dan  $\text{R}_2 = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7$ ,  $\text{C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{11}$ ,  $\text{C}_7\text{H}_7$ ,  $\text{C}_7\text{H}_{15}$ ). Jadual 2 menunjukkan kompleks praseodimium ditiokarbamat yang telah berjaya dihasilkan daripada tujuh siri ligan amina dan membentuk struktur umum seperti Rajah 1. Peratusan hasil menunjukkan kompleks  $\text{Pr}(\text{MeBzdtc})_3\text{phen}$  memberikan hasil yang tertinggi (92%) manakala kompleks  $\text{Pr}(\text{MeHpdtc})_3\text{phen}$  memberikan hasil yang terendah (44%). Tren ini menunjukkan kumpulan aromatik  $R$ , aktif membentuk kompleks jika dibandingkan kumpulan alkil,  $R$  yang panjang.

Jalur penting inframerah untuk kompleks praseodimium ditiokarbamat dilaporkan dalam Jadual 3. Jalur  $\nu(\text{C}=\text{N})$  terletak dalam kawasan jalur tioureida, iaitu pada julat 1454 – 1484  $\text{cm}^{-1}$  dan jalur  $\nu(\text{C}-\text{H})$  pula terletak dalam kawasan 2853-2973  $\text{cm}^{-1}$ . Manakala jalur  $\nu(\text{C}=\text{S})$  yang terletak dalam kawasan 960 – 999  $\text{cm}^{-1}$  (Brown et al. 1976; Haas & Schwarz 1963) menunjukkan jenis yang tidak terpecah dua dan ini mengesahkan ligan ditiokarbamat wujud sebagai mod bidentat berkelat dengan logam praseodimium (Criado et al. 1990; Nomura et al. 1987). Tenaga tertinggi untuk jalur  $\nu(\text{C}=\text{N})$  dan  $\nu(\text{C}=\text{S})$  telah diamati pada kompleks  $\text{Pr}(\text{EtBudtc})_3\text{phen}$  yang berkemungkinan disebabkan oleh kesan pendermaan elektron daripada kumpulan etil dan butil yang tinggi berbanding dengan kumpulan lain (Venkatachalan et al. 1997). Berdasarkan kepada analisis spektrum inframerah menunjukkan ligan ditiokarbamat yang mempunyai kumpulan  $R$  aromatik (benzil) lebih stabil berbanding  $R$  rantai lurus yang setara. Manakala kompleks

JADUAL 2. Data analisis unsur dan sifat fizik untuk kompleks praseodimium ditiokarbamat

Kompleks	Warna	Hasilan (%)	Takat Lebur ( $^{\circ}\text{C}$ )	Kandungan unsur (%)				
				C	H	N	S	Pr
$\text{Pr}(\text{EtBudtc})_3\text{phen}$	Putih kehijauan	69	93-96	46.338 (46.52)	5.675 (5.95)	9.125 (8.22)	22.727 (22.58)	15.44 (16.54)
$\text{Pr}(\text{MeHpdtc})_3\text{phen}$	Hijau	44	119-122	49.972 (50.17)	6.681 (6.69)	7.783 (7.50)	20.245 (20.59)	14.97 (15.08)
$\text{Pr}(\text{MeiBudtc})_3\text{phen}$	Hijau	66	128-130	46.338 (44.59)	5.49 (5.49)	8.67 (8.67)	21.727 (23.81)	16.21 (17.44)
$\text{Pr}(\text{EtiPrdtc})_3\text{phen}$	Hijau	56	90-92	43.432 (44.59)	5.685 (5.48)	8.672 (8.67)	23.495 (23.87)	16.23 (17.44)
$\text{Pr}(\text{EtCydte})_3\text{phen}$	Hijau	81	70-72	49.176 (50.36)	6.297 (6.28)	6.410 (7.35)	20.699 (20.68)	14.77 (15.15)
$\text{Pr}(\text{MeBzdtc})_3\text{phen}$	Hijau	92	130-132	51.349 (51.47)	4.515 (4.21)	7.677 (7.70)	21.086 (21.09)	15.69 (15.48)
$\text{Pr}(\text{EtBzdtc})_3\text{phen}$	Hijau	75	110-112	50.890 (51.36)	4.82 (4.43)	7.105 (7.68)	19.823 (21.09)	14.71 (15.45)

Et = etil; *i*Bu = isobutil; Hp = heptil; Me = metil; Bz = benzil; *i*Pr = isopropil; Cy = sikloheksil; phen = 1,10-fenantrolin; bipy = 2,2-bipiridil; dtc = ditiokarbamat

JADUAL 3. Data inframerah untuk kompleks praseodimium ditiokarbamat

Kompleks	Frikkuensi ( $\text{cm}^{-1}$ )				
	$\nu(\text{C}-\text{H})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{S})$	$\nu(\text{Pr}-\text{N})$	$\nu(\text{Pr}-\text{S})$
$\text{Pr}(\text{EtBudtc})_3\text{phen}$	2957, 2930	1479	998	361	274
$\text{Pr}(\text{MeHpdtc})_3\text{phen}$	2925, 2854	1483	983	366	275
$\text{Pr}(\text{MeiBudtc})_3\text{phen}$	2959, 2869	1484	989	362	272
$\text{Pr}(\text{EtiPrdtc})_3\text{phen}$	2973	1468	996	364	276
$\text{Pr}(\text{EtCydte})_3\text{phen}$	2931, 2853	1454	999	364	273
$\text{Pr}(\text{MeBzdtc})_3\text{phen}$	2915	1475	992	361	272
$\text{Pr}(\text{EtBzdtc})_3\text{phen}$	2929	1473	960	363	276

Et = etil; *i*Bu = isobutil; Hp = heptil; Me = metil; Bz = benzil; *i*Pr = isopropil; Cy = sikloheksil; phen = 1,10-fenantrolin; bipy = 2,2-bipiridil; dtc = ditiokarbamat

dengan kumpulan *R* bercabang pula lebih stabil daripada kumpulan *R* rantai lurus yang setara.

Data magnet untuk kesemua kompleks praseodimium ditiokarbamat 1,10 fenantrolin berada dalam julat 3.51 – 3.71 BM (Jadual 4) yang mengesahkan kesemuanya bersifat paramagnet dan bersesuaian seperti yang dilaporkan oleh Siddal dan Steward (1970). Data molar konduktiviti pula (Jadual 4) menunjukkan kesemua kompleks praseodimium ditiokarbamat adalah bersifat bukan elektrolit dan menunjukkan ligan berkoordinat kepada logam praseodimium secara bidentat bercas uninegatif (Su et al. 1997).

JADUAL 4. Konduktiviti elektrik dan momen magnet kompleks praseodimium ditiokarbamat

Kompleks	Momen magnet (BM)	Kekonduksian elektrik (S.m <sup>-1</sup> )
Pr(EtBudtc) <sub>3</sub> phen	3.56	46
Pr(MeHpdtc) <sub>3</sub> phen	3.52	51
Pr(MeiBudtc) <sub>3</sub> phen	3.66	46
Pr(EtiPrtc) <sub>3</sub> phen	3.51	46
Pr(EtCydtc) <sub>3</sub> phen	3.55	51
Pr(MeBzdtc) <sub>3</sub> phen	3.66	49
Pr(EtBzdtc) <sub>3</sub> phen	3.71	46

Et = etil; iBu = isobutil; Hp = heptil; Me = metil; Bz = benzil; iPr = isopropil; Cy = sikloheksil; phen = 1,10-fenantrolin; bipy = 2,2-bipiridil; dtc = ditiokarbamat

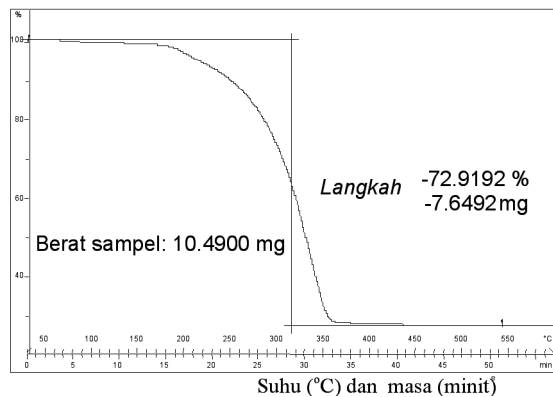
Hasil kajian analisis kestabilan terma untuk ketujuh-tujuh kompleks praseodimium ditiokarbamat menunjukkan tren penguraian terbahagi kepada dua kumpulan, iaitu satu tahap penguraian dan dua tahap penguraian (Rajah 2). Untuk satu tahap penguraian berlaku kepada kompleks EtiPrdtc, MeBudtc, MeHpdtc dan EtCydtc, manakala kompleks EtBudtc, EtBzdtc dan MeBzdtc pula berlaku dua tahap penguraian. Sementara itu kajian kestabilan terma

menunjukkan kompleks praseodimium ditiokarbamat dengan ligan EtCydtc dan EtiBudtc menunjukkan penguraian terma yang rendah bermula di bawah suhu 100°C dan selesai terurai sehingga suhu 600°C. Manakala kompleks jenis MeBzdtc, MeiBudtc dan EtBzdtc menunjukkan kestabilan terma yang cukup tinggi yang umumnya mengalami penguraian terma dengan satu atau dua tahap sahaja dan suhu penyusutan jisim maksimum pada lingkungan 350°C. Berdasarkan data analisis terma menunjukkan kompleks praseodimium ditiokarbamat sangat bergantung kepada jenis ligan yang dimilikinya. Sebagai perbandingan daripada hasil penguraian kompleks praseodimium ditiokarbamat menunjukkan kompleks Pr[(CH<sub>3</sub>)(iC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)dtc]<sub>3</sub>phen adalah paling stabil kerana suhu penguraiannya adalah yang tertinggi.

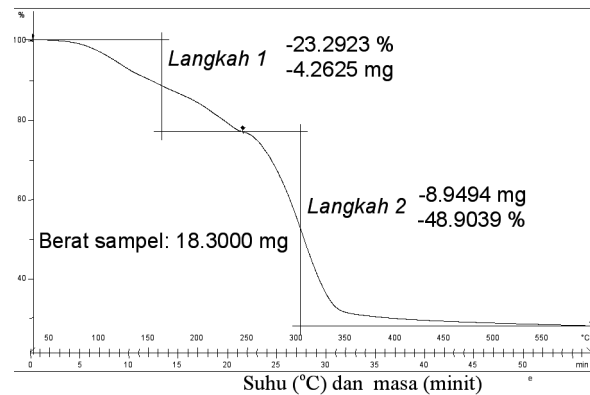
#### KRISTALOGRAFI SINAR-X

Kajian kristalografi sinar-X terhadap Pr[S<sub>2</sub>CN(CH<sub>3</sub>)(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)]<sub>3</sub>phen yang berjaya dihablurkan menunjukkan struktur molekulnya dengan lapan pengkoordinatan (Rajah 3). Data kristalografi ada ditunjukkan dalam Jadual 5 dan 6. Merujuk kepada Jadual 5 kompleks Pr[S<sub>2</sub>CN(CH<sub>3</sub>)(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)]<sub>3</sub>phen mempunyai sistem hablur triklinik (kumpulan ruang *P*<sub>1</sub>) dengan *a* = 10.7165(16) Å, *b* = 12.2897(19) Å, *c* = 16.586(2) Å, α = 73.887(2)°, β = 74.879(2)° dan γ = 71.837(2)°.

Tiga ligan metilbenzil dan satu fenantrolin telah terkelat kepada atom Pr(III) secara bidentat melalui masing-masing atom sulphur dan nitrogen dalam geometri dodekahedron yang terherot. Sudut ikatan untuk S(1)-Pr-S(2), S(3)-Pr-S(4), S(5)-Pr-S(6A) adalah masing-masing 60.10(4)°, 60.49(4)° dan 60.57(16)°. Ikatan C-S mempunyai jarak purata 1.72 Å dan purata sudut ikatan S-C-S adalah 117°. Jarak ikatan tioureida C-N bagi N(3)-C(13), N(4)-C(22) dan N(5)-C(31) adalah masing-masing 1.335(6)Å, 1.336(6)Å dan 1.314(6)Å, iaitu lebih pendek jika dibandingkan dengan ikatan C-N sebenar dan mencadangkan ada ciri ikatan ganda dua separa (C=N)

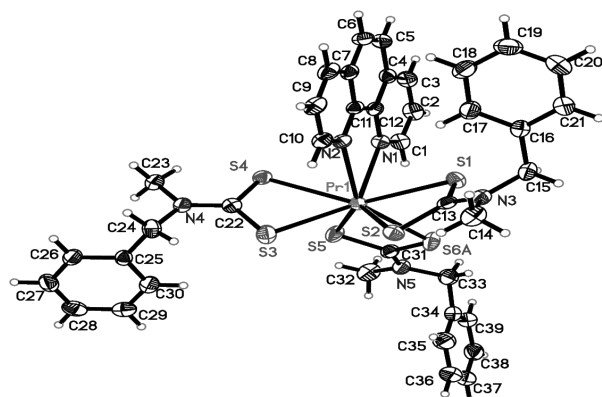


(a)



(b)

RAJAH 2. Termogram dua kompleks (a) Pr[S<sub>2</sub>CN(CH<sub>3</sub>)(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)]<sub>3</sub>phen yang berlaku satu tahap penguraian dan (b) Pr[S<sub>2</sub>CN(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)]<sub>3</sub>phen berlaku dua tahap penguraian



RAJAH 3. Plot ORTEP kompleks  $\text{Pr}[\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)(\text{C}_7\text{H}_7)]_3\text{phen}$  pada kebarangkalian 50% elipsoid

wujud seperti yang dicadangkan oleh data inframerah ( $1454 - 1484 \text{ cm}^{-1}$ ).

#### PENGHARGAAN

Penghargaan kepada Pusat Pengajian Sains Kimia dan Teknologi Makanan, FST, Universiti Kebangsaan Malaysia. Projek penyelidikan ini ditaja oleh Kementerian Sains,

JADUAL 5. Data hablur dan penghalusan struktur kompleks  $\text{Pr}[\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)(\text{C}_7\text{H}_7)]_3\text{phen}$

Formula empirik	$\text{C}_{39}\text{H}_{38}\text{N}_5\text{S}_6\text{Pr}$
Jisim molar (g)	844.33
Suhu	273 K
Panjang gelombang Å	0.71073
Sistem hablur	Triklinik
Kumpulan ruang	$P_1$
$a$ Å	10.7165(16)
$b$ Å	12.2897(19)
$c$ Å	16.586(2)
$\alpha$ °	73.887(2)
$\beta$ °	74.879(2)
$\gamma$ °	71.837(5)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	1957.3(5)
$Z$	2
$D/\text{Mgm}^{-3}$	1.544
$F(000)$	924
Kaedah penghalusan	Full-matrix least-squares
Bilangan data untuk dihalusi	on F
Bilangan parameter yang dihalusi	7237
Saiz hablur	$0.25 \times 0.21 \times 0.04 \text{ mm}^3$
Julat $\theta$ (°)	$1.3 - 25.5^\circ$
Final $R$ indices $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0648, wR_2 = 0.1122$

JADUAL 6: Panjang dan sudut ikatan terpilih kompleks  $\text{Pr}[\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)(\text{C}_7\text{H}_7)]_3\text{phen}$

Ikatan	Panjang Ikatan (Å)	Ikatan	Sudut Ikatan (°)
Pr(1)-N(1)	2.612(4)	N(1)-Pr(1)-N(2)	62.67(12)
Pr(1)-N(2)	2.634(4)	N(1)-Pr(1)-S(6A)	92.0(2)
Pr(1)-S(6A)	2.895(6)	N(2)-Pr(1)-S(6A)	142.1(2)
Pr(1)-S(5)	2.9062(15)	N(1)-Pr(1)-S(5)	91.34(9)
Pr(1)-S(1)	2.9218(13)	N(2)-Pr(1)-S(5)	140.43(9)
Pr(1)-S(3)	2.9268(15)	S(6A)-Pr(1)-S(5)	60.57(16)
Pr(1)-S(4)	2.9421(14)	N(1)-Pr(1)-S(1)	71.90(9)
Pr(1)-S(2)	2.9467(15)	N(2)-Pr(1)-S(1)	73.32(9)
S(1)-C(13)	1.708(5)	S(6A)-Pr(1)-S(1)	72.08(16)
S(2)-C(13)	1.717(5)	S(5)-Pr(1)-S(1)	129.09(4)
S(3)-C(22)	1.726(5)	N(1)-Pr(1)-S(3)	134.76(9)
S(4)-C(22)	1.709(5)	N(2)-Pr(1)-S(3)	87.45(9)
S(5)-C(31)	1.711(5)	S(6A)-Pr(1)-S(3)	128.2(2)
S(6)-C(31)	1.744(9)	S(5)-Pr(1)-S(3)	92.27(5)
N(3)-C(13)	1.335(6)	S(1)-Pr(1)-S(3)	133.76(4)
N(4)-C(22)	1.336(6)	N(1)-Pr(1)-S(4)	78.68(9)
N(5)-C(31)	1.314(6)	N(2)-Pr(1)-S(4)	75.47(9)
		S(6A)-Pr(1)-S(4)	129.63(16)
		S(5)-Pr(1)-S(4)	70.19(4)
		S(3)-Pr(1)-S(4)	60.49(4)
		N(1)-Pr(1)-S(2)	126.76(9)
		N(2)-Pr(1)-S(2)	81.83(9)
		S(6A)-Pr(1)-S(2)	93.91(19)
		S(5)-Pr(1)-S(2)	136.33(4)
		S(1)-Pr(1)-S(2)	60.10(4)
		S(3)-Pr(1)-S(2)	76.04(4)
		S(4)-Pr(1)-S(2)	131.18(4)



Teknologi dan Inovasi, Malaysia melalui projek IRPA 09-02-02-0048-EA144 dan Kementerian Pengajian Tinggi Malaysia melalui projek UKM-ST-01-FRGS0042-2006. Terima kasih kepada Prof. Dr. Bohari Mohd Yamin kerana telah membantu menyelesaikan struktur hablur.

## RUJUKAN

- Aruna, K., Drishty, S., Anupam, M., Madhava M., Sharmila, B., Kanchan, K., Sarma, H.D., Pradeep, C. & Meera, V. 2006.  $^{99m}\text{Tc}$ -labeling of colchine using  $[\text{}^{99m}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$  and  $[\text{}^{99m}\text{Tc}\equiv\text{N}]^{2+}$  core for preparation of potential tumor targeting agents. *Bioorganic and Medicinal Chem.* 14: 793-799.
- Brown, D.A., Glass, W.K. & Burke, M.A. 1976. The general use of IR spectral criteria in discussions of the bonding and structure of metal dithiocarbamate. *Spectrochem. Acta* 32A: 137-143.
- Cavell, K.J., Hill, J.O. & Magee, R.J. 1979. Synthesis and characterization of secondary amine-dithiocarbamate salts. *Journal of Inorganic Nuclear Chemistry* 41: 1277-1280.
- Gandhi, N., Jain, R. & Kaushik, N.K. 1996. Thermal studies on germanium(IV) complexes of *N*-alkylcyclohexyldithiocarbamates. *Thermochimica Acta* 282/283: 501-508.
- Gressner, T. & Jakubowski, M. 1972. Diethyldithiocarbamic acid methylester \*1: A metabolite of disulfiram. *Biochemical Pharmacology* 21(2): 219-230.
- Criado, J.J., Fernandez, I. & Macias, B. 1990. Novel chelates of Pd(II) dithiocarbamates, spectroscopic studies and thermal behaviour. *Inorg. Chem. Acta* 174:67-75.
- Haas, W. & Schwarz, T. 1963.  $\text{NH}_4$  diethanol dithiocarbamate a reagent for the spectrophotometric determination of Mo and U. *Microchem. Ichonol. Acta* 58: 253-259.
- Nomura, R., Takabe, A., & Matsuda, H. 1987. Facile synthesis of antimony dithiocarbamate complexes. *Polyhedron* 6: 411-416.
- Osmond, J.D.C. & Fatih, M.U. 2005. Vaginal contraceptive activity of chelate vanadocene. *Contraception* 72: 146-156.
- Sheldrick, G.M. 1996a. SAINT V4, Software reference manual, Siemens Analytical X-ray System, Madison, WI, USA.
- Sheldrick, G.M. 1996b. SADABS, Program for Empirical Absorption Correction of Area Detector Data, University of Gottingen, Germany.
- Sheldrick, G.M. 1997. SHELXTL V 5.1, Software reference manual, Bruker AXS, Inc., Madison, WI, USA.
- Shuang, L., Zhengjie He, Wen-Yuan, H. & Young- Seung, K. 2006. Evaluation of Novel cationic  $^{99m}\text{Tc}$ -nitrido complexes as radiopharmaceuticals for heart imaging: improving liver clearance with crown ether groups. *Nuclear Medicine and Biology* 33: 419-432.
- Siddal, T.H. & Steward, W.E. 1970. Preparation and studies of magnetic and spectroscopic properties of alkyl ammonium lanthanide tetrakis (N,N-dialkyldithiocarbamates). *J. Inorg Nuclear Chem.* 32: 1147-1158.
- Siemens. 1996. SMART and SAINT. Area Detector Control and Integration Software. Siemens Analytical X-Ray Systems, Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Su, C., Tan, M., Tang, N., Gan, X. & Liu, W. 1997. Synthesis, structure and spectroscopic properties of dimethylammonium lanthanide tetrakis(*N, N*-dimethyldithiocarbamate). *Polyhedron* 16: 1643-1650.
- Tang, N., Zhu, H., Tan, M., Gan, X. & Wang, A. 1991. Synthesis and characterisation of dimethylammonium lanthanide (monomethyldithiocarbamate). *Polyhedron* 16: 1643-1650.
- Thorn, G.D. & Ludwig, R.A. 1962. *The Dithiocarbamates and Related Compounds*. New York: Elsevier Pub. Co.
- Venkatachalam, V., Ramalingam, K., Casellato, U. & Graziani, R. 1997. Structural and electronic effect of alkyl substituents on the main group dithiocarbamate complexes: crystals and molecular structures of tris(*N,N'*-iminodiethanoldithiocarbamate)metal(III) complexes (M = As, Sb and Bi) and cyclic voltammetric studies on substituted dithiocarbamates. *Polyhedron* 16(7): 1211-1221.
- Zhu, H., Tang, N., Gan, X., Wang, A. & Tan, M. 1993. Synthesis and characterization of light lanthanide piperidinocarbodithioate complexes. *Polyhedron* 12: 945-991.

Pusat Pengajian Sains Kimia dan Teknologi Makanan  
Fakulti Sains dan Teknologi  
Universiti Kebangsaan Malaysia  
43600 Bangi, Selangor D.E.  
Malaysia

\*Pengarang untuk surat-menyurat; email: aibi@ukm.my

Diserahkan: 30 Mac 2009

Diterima: 22 Jun 2009