

SINTESIS DAN PENENTUAN STRUKTUR KOMPLEKS DI-*TERT*- BUTILSTANUM (IV) DITIOKARBAMAT

(Synthesis and Structure Determination of Di-*tert*-butyltin (IV) Dithiocarbamate)

Amirah Faizah Abdul Muthalib, Ibrahim Baba*, Yang Farina Abdul Aziz, Mohd Wahid Samsudin

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

*Corresponding author: aibi@ukm.my

Abstrak

Kompleks diorganostanum(IV) ditiokarbamat baru telah disintesis daripada di-*tert*-butilstanum(IV) diklorida dengan kehadiran bersama *N*-dialkilamina dan karbon disulfida. Analisis unsur dan gravimetri menunjukkan formula umum bagi kompleks ini ialah $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}[\text{S}_2\text{CNR}_1\text{R}_2]_2$ ($\text{R}_1 = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_7\text{H}_7$ dan $\text{R}_2 = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_{11}, i\text{C}_3\text{H}_7, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_7\text{H}_7$). Struktur kesemua kompleks ditentukan dengan menggunakan spektroskopi inframerah, ultralembayung, ^1H , ^{13}C dan ^{119}Sn RMN dan kristalografi sinar-X. Analisis termogravimetri bagi kompleks yang telah diperolehi juga turut dibincangkan. Spektrum inframerah semua kompleks ini menunjukkan tiga jalur $\nu(\text{C} \equiv \text{N})$, $\nu(\text{C} \equiv \text{S})$ dan $\nu(\text{Sn-S})$ yang wujud masing-masing pada julat 1447-1496, 947-988 dan 352-370 cm^{-1} . Spektroskopi ^{13}C RMN menunjukkan anjakan kimia untuk $\delta(\text{N}^{13}\text{CS}_2)$ berada pada julat 199.1–201.8 ppm. Struktur hablur tunggal sinar-X bagi kompleks $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}[\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)(i\text{C}_3\text{H}_7)]_2$ menunjukkan atom pusat stanum berkoordinat enam dan hablur mempunyai sistem *monoklinik* dengan kumpulan ruang $P2_1/n$, dengan $a = 11.2934(11)$ Å, $b = 7.0175(7)$ Å, $c = 15.6894(15)$ Å; $\beta = 95.016(1)^\circ$. Manakala kompleks (*N*-benzil-*N*-etiliditiokarbamato)klorido di-*tert*-butilstanum(IV) dan (*N,N*-dibenzilditiokarbamato)klorido-di-(*tert*-butil)stanum(IV) hanya mempunyai satu ligan ditiokarbamat dan satu atom klorin dengan membentuk struktur lima koordinatan. hablur (*N*-benzil-*N*-etiliditiokarbamato)klorido di-*tert*-butilstanum(IV) bersistem *triklinik* di mana $a = 8.6140(2)$ Å, $b = 10.9604(3)$ Å, $c = 11.4765(3)$ Å; $\alpha = 91.858(2)^\circ$, $\beta = 96.193(2)^\circ$, $\gamma = 96.011(2)^\circ$, dengan kumpulan ruang $P1$. Manakala (*N,N*-dibenzilditiokarbamato)klorido-di-(*tert*-butil)stanum(IV) bersistem *monoklinik* di mana $a = 9.0600(2)$ Å, $b = 10.9238(2)$ Å, $c = 12.7845(3)$ Å; $\beta = 102.759(2)^\circ$ serta berkumpulan ruang $P2_1$.

Kata kunci: di-*tert*-butilstanum(IV), ditiokarbamat

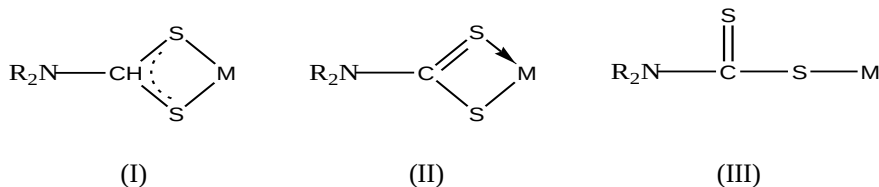
Abstract

New diorganotin(IV) dithiocarbamate complexes have been synthesized from di-*tert*-butyltin(IV) dichloride, *N*-dialkylamine and carbon disulphide. Elemental and gravimetric analysis confirmed the general formula of these complexes as $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}[\text{S}_2\text{CNR}_1\text{R}_2]_2$ ($\text{R}_1 = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_7\text{H}_7$ dan $\text{R}_2 = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_{11}, i\text{C}_3\text{H}_7, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_7\text{H}_7$). The structures of these complexes have been elucidated on the basis of infrared, ultraviolet, ^1H , ^{13}C & ^{119}Sn NMR spectroscopy and X-ray crystallography. The infrared spectra of these complexes showed three main peaks for $\nu(\text{C} \equiv \text{N})$, $\nu(\text{C} \equiv \text{S})$ and $\nu(\text{Sn-S})$ bands that appeared in the region of 1447-1496, 947-988 and 352-370 cm^{-1} , respectively. The ^{13}C NMR spectrum showed the chemical shift for $\delta(\text{N}^{13}\text{CS}_2)$ in the range of 199.1–201.8 ppm. X-ray single crystal structure $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}[\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)(i\text{C}_3\text{H}_7)]_2$ demonstrated a six-coordination geometry around the tin atom adopting a *monoclinic* system with a space group of $P2_1/n$ with $a = 11.2934(11)$ Å, $b = 7.0175(7)$ Å, $c = 15.6894(15)$ Å; $\beta = 95.016(1)^\circ$. The (*N*-benzyl-*N*-ethylidithiocarbamato)chlorido di-*tert*-butyltin(IV) and (*N,N*-dibenzylidithiocarbamato)chlorido-di-(*tert*-butyl)tin(IV) formed a different geometry with one dithiocarbamate ligand and one chlorine atom attached to the tin centre to form a five-coordinate structure. Crystal of (*N*-benzyl-*N*-ethylidithiocarbamato)chlorido di-*tert*-butyltin(IV) adopts a *triclinic* system with space group of $P1$ and cell parameter of $a = 8.6140(2)$ Å, $b = 10.9604(3)$ Å, $c = 11.4765(3)$ Å; $\alpha = 91.858(2)^\circ$, $\beta = 96.193(2)^\circ$, $\gamma = 96.011(2)^\circ$, while (*N,N*-dibenzylidithiocarbamato)chlorido-di-(*tert*-butyl)tin(IV) adopts a *monoclinic* system with space group of $P2_1$ with cell parameter $a = 9.0600(2)$ Å, $b = 10.9238(2)$ Å, $c = 12.7845(3)$ Å; $\beta = 102.759(2)^\circ$.

Keywords: di-*tert*-butyltin(IV), dithiocarbamate

Pengenalan

Ditiokarbamat adalah kompleks tak organik dengan setengah asid karbonik yang ditemui pada awal sejarah kimia organosulfur. Debus (1850) [1] adalah penyelidik pertama yang melaporkan sintesis asid ditiokarbamik diikuti dengan perbincangan awal kompleks ditiokarbamat oleh Thorn dan Ludwig (1962) [2]. Penyelidikan terhadap kompleks di-*tert*-butylstanum(IV) dengan menggunakan dimetilditiokarbamat sebagai ligan semula juga telah dilaporkan [3]. Penggunaan dan juga potensi kompleks organostanum ditiokarbamat telah banyak dilaporkan berdasarkan kepada penggunaannya dalam pelbagai bidang. Pelbagai ligan ditiokarbamat seperti dietilditiokarbamat diketahui penggunaannya sebagai antidot HIV [4]. Kompleks logam ditiokarbamat juga diketahui mempunyai kegunaan dalam pemvulkanan getah dan pestisid [5, 6].



Anion ditiokarbamat $R_1R_2NCS_2^-$ adalah sejenis bes lemah yang boleh bersifat ligan bidentat berketat dengan kekuatan ikatan atom sulfur yang berbeza dalam kumpulan yang sama [7]. Ligan ditiokarbamat organostanum(IV) boleh berkoordinat kepada atom stanum dalam tiga mod, iaitu bidentat (I), ambidentat (II) atau monodentat (III) [8]. Geometri kompleks heksakoordinat akan terbentuk apabila ditiokarbamat bertindak sebagai bidentat dan berkoordinat kepada atom Sn melalui dua atom sulfur [9].

Bahan dan Kaedah

Bahan Kimia

Kesemua bahan kimia dan pelarut yang digunakan dalam eksperimen ini telah diperoleh daripada pembekal pada gred yang 98% tulen dengan tidak melakukan sebarang penulenan: *N*-metiletilamina (Aldrich, 98%), *N*-metilsikloheksilamina (Aldrich, 98%), *N*-etilsikloheksilamina (Aldrich, 98%), *N*-metilisopropilamina (Aldrich, 98%), *N*-etilisopropilamina (Aldrich, 98%), *N*-benzilisopropilamina (Aldrich, 98%), *N*-metilbenzilamina (Aldrich, 98%), *N*-etilbenzilamina (Aldrich, 98%), *N*-metilbutilamina (Aldrich, 98%), *N*-dibenzilamina (Aldrich, 98%) dan di-*tert*-butylstanum(IV) diklorida bersama dengan karbon disulfida, kloroform dan etanol (Merck, 98%).

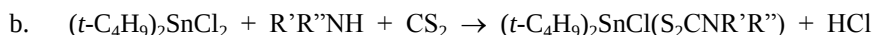
Peralatan

Takat lebur telah diukur menggunakan alat jenama Electrothermal model IA 9100. Analisis unsur telah dilakukan menggunakan peralatan jenama Fison model EA 1108. Alat jenama Perkin Elmer model GX telah digunakan untuk merekod spektrum inframerah dengan menggunakan pelet KBr untuk julat $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$ dan nujol bersama dengan pelet polietilena untuk julat inframerah jauh $400-250\text{ cm}^{-1}$. Bagi pencirian struktur kompleks ditiokarbamat, spektrum RMN ^1H , ^{13}C dan ^{119}Sn telah dikutip dengan menggunakan model JEOL JNM-ECP 400 MHz dengan pelarut kloroform terdeuterat, CDCl_3 dan tetrametilsilana, TMS telah digunakan sebagai piawai. Spektrum RMN ^1H telah dicerap pada frekuensi 400 Hz manakala RMN ^{13}C pada frekuensi 100 Hz. Difraktometer Bruker SMART APEX2 dan Oxford Diffraction Xcaliber EOS Gemini telah digunakan untuk penentuan struktur hablur tunggal dengan menggunakan perhidmatan analisis X-ray masing-masing daripada Jabatan Kimia, Universiti Malaya (UM) dan Jabatan Kimia, Universiti Putra Malaysia (UPM).

Sintesis Kompleks

Kaedah sintesis yang telah digunakan untuk kesemua kompleks di-*tert*-butylstanum(IV) ditiokarbamat adalah merupakan kaedah tindak balas terus [10]. Kompleks di-*tert*-butylstanum(IV) ditiokarbamat telah disediakan melalui tindak balas berstoikiometri 1:2 di antara di-*tert*-butylstanum(IV) diklorida dengan amina dan karbon disulfida secara *in-situ* pada suhu 277 K (Skema 1). Kompleks di-*tert*-butylstanum(IV) ditiokarbamat yang disintesis terdiri daripada $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}[\text{S}_2\text{CNR}'\text{R}']_2$ ($\text{R}' = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_7\text{H}_7$; $\text{R}'' = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_{11}, i\text{C}_3\text{H}_7, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_7\text{H}_7$). Sebanyak 10 mmol amina dilarutkan terlebih dahulu ke dalam 20 mL etanol sejuk selama 30 minit. Tindak balas ini dilakukan dalam takungan ais dan dikacau dengan menggunakan pengacau bermagnet pada suhu 277 K. Selepas

dikacau, 10 mmol larutan karbon disulfida dititiskan secara perlahan-lahan ke dalam larutan amina tersebut menyebabkan warna campuran bertukar menjadi kekuningan selepas beberapa minit dan dibiarkan selama satu jam. Sebanyak 5 mmol di-*tert*-butilstanum(IV) klorida dalam etanol sejuk (277 K) dititiskan secara perlahan-lahan ke dalam campuran ligan dan dibiarkan selama satu jam. Mendakan putih yang terbentuk dituras dengan menggunakan pam vakum serta dibilas beberapa kali dengan menggunakan etanol sejuk dan dibiarkan kering dalam desikator.



Skema 1. Tindak balas di antara amina sekunder, karbon disulfida dan di-*tert*-butilstanum(IV) klorida

Kajian Kristalografi

Hablur yang sesuai untuk pengumpulan data belauan sinar-X diperoleh dengan pemeruapan secara perlahan-lahan dalam pelarut campuran etanol dan kloroform pada nisbah 1:2. Perkakasan dan perisian yang digunakan untuk pengumpulan dan olahan data: APEX2 [11]; pembaikan sel: SAINT [11]; penurunan data: SAINT; penyelesaian struktur: SHELXS97 [12]; program untuk pembaikan struktur: SHELXL97 [12]; grafik molekul: XSEED [13]. Manakala makmal kristalografi UPM pula telah menggunakan perisian CrysAlis PRO bagi penurunan semula data manakala perisian SHELXS97 [12] telah digunakan bagi penentuan struktur.

Keputusan dan Perbincangan

Kompleks di-*tert*-butilditiokarbamat telah disintesis dengan tindak balas di antara amina sekunder, karbon disulfida dan di-*tert*-butilstanum(IV) diklorida pada keadaan suhu rendah (4⁰C) dalam pelarut etanol [14]. Kesemua kompleks yang disintesis adalah dalam bentuk pepejal berwarna putih, tulen dan larut dalam campuran pelarut etanol dan kloroform. Berdasarkan Jadual 1, kandungan setiap unsur di dalam kompleks yang diperoleh dibandingkan dengan nilai sebenar adalah kecil dengan peratusan nilai, iaitu dalam lingkungan ± 3 peratus sahaja. Perbezaan kecil ini juga membuktikan bahawa kesemua kompleks ditiokarbamat tersebut adalah tulen. Keputusan analisis ini juga membuktikan bahawa stoikiometri pada nisbah 1:2 bagi logam kepada ligan untuk semua kompleks di-*tert*-butilstanum(IV) ditiokarbamat. Spektrum ultraembayung dan boleh tampak untuk kesemua kompleks menunjukkan jalur serapan peralihan $\pi - \pi^*$ bagi kumpulan N $\equiv$ C $\equiv$ S terletak dalam julat 251 - 254 nm yang menunjukkan peralihan cas berlaku di kawasan cahaya nampak [15]. Kromofor bagi kumpulan NCS₂ dalam pengkompleksan akan menyebabkan jalur serapan teranjak ke panjang gelombang rendah [16].

Jalur serapan di sekitar julat 1447-1496 cm⁻¹ untuk kompleks di-*tert*-butilstanum(IV) ditiokarbamat dikenali sebagai jalur 'tioreida' adalah hasil daripada getaran $\nu(\text{C} \equiv \text{N})$ bagi moeti S₂C=NR₂ [17, 18]. Kedudukan jalur tioreida telah memberi gambaran bahawa ikatan C-N bagi setiap kompleks mempunyai ciri ikatan separa ganda dua, iaitu $\nu(\text{C} \equiv \text{N})$ kerana nilai getaran $\nu(\text{C}=\text{N})$ dan $\nu(\text{C}-\text{N})$ masing-masing terletak pada julat 1640-1690 cm⁻¹ dan 1250-1350 cm⁻¹ [19].

Data inframerah kompleks menunjukkan jalur penting $\nu(\text{C} \equiv \text{S})$ terletak dalam julat 947-988 cm⁻¹, iaitu kawasan yang dijangkakan untuk kumpulan tersebut [20]. Kewujudan satu puncak tajam dalam julat ini membuktikan wujudnya ikatan bidentat yang simetri dalam pengkompleksan berbanding dengan puncak yang terbelah dua yang menunjukkan keadaan ikatan tak simetri bagi moeti ditiokarbamat [21]. Manakala kompleks lain pula terdapat puncak dublet pada kawasan 952 cm⁻¹ yang jelas menunjukkan ikatan ligan bidentat yang tidak simetri [22]. Jalur lain adalah puncak tioureda yang berada pada kawasan 1447-1496 cm⁻¹ yang menunjukkan kombinasi $\nu(\text{C}-\text{N})$ dan $\nu(\text{C}=\text{N})$ disebabkan kewujudan atom sulfur yang kaya dengan elektron menyebabkan berlakunya sifat nyahelektron pada kawasan keseluruhan NCS₂ [23]. Puncak penting lain menunjukkan kewujudan ikatan logam-ligan boleh dicerap dalam kawasan 352-370 cm⁻¹ disebabkan getaran daripada Sn-S [23].

Kompleks di-*tert*-butilstanum ditiokarbamat menunjukkan kehadiran isyarat proton ^1H pada kawasan yang dijangkakan, iaitu enam isyarat proton yang berikat dengan atom nitrogen seperti metil, etil, butil, isopropil, sikloheksil dan benzil serta kumpulan di-*tert*-butil yang berikatan dengan logam stanum.

Jadual 1. Sifat fizik dan nilai analisis unsur kompleks di-*tert*-butilstanum (IV) ditiokarbamat.

Kompleks	Hasil akhir (%)	Takat lebur (°C)	Analisis Unsur (%)				Sn*
			C	H	N	S	
$(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}[\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)]_2$	94	72-74	38.35 38.33	6.14 6.83	5.79 5.59	25.79 25.58	22.15 23.67
$(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}[\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_{11})]_2$	87	82-90	47.12 47.29	7.73 7.61	4.55 4.60	18.33 21.04	20.13 19.46
$(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_{11})]_2$	84	105-106	47.68 48.97	7.90 7.90	4.53 4.39	15.27 20.11	19.73 18.63
$(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{iC}_3\text{H}_7)]_2$	90	85-86	40.79 40.83	7.42 7.23	5.36 5.29	25.24 24.22	23.14 22.43
$(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{iC}_3\text{H}_7)]_2$	85	90-92	43.62 43.09	7.55 7.59	4.90 5.03	25.55 23.01	21.52 21.28
$(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{SnCl}[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_7\text{H}_7)(\text{iC}_3\text{H}_7)]$	74	184-186	46.78 46.31	6.29 6.55	2.88 2.84	12.51 13.01	23.41 24.09
$(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{SnCl}[\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)(\text{C}_7\text{H}_7)]$	78	172-174	43.17 43.94	5.99 6.07	2.47 3.01	12.51 13.80	24.73 25.55
$(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}[\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)(\text{C}_4\text{H}_9)]_2$	91	79-81	43.60 43.09	7.73 7.59	4.96 5.02	19.66 23.01	20.32 21.29
$(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{SnCl}[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_7\text{H}_7)]_2$	71	202-204	51.37 51.08	4.43 5.96	2.58 2.59	11.42 11.86	20.64 21.95
$(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{SnCl}[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_7\text{H}_7)]$	76	178-180	46.09 45.16	5.79 6.32	3.09 2.93	12.95 13.40	24.12 24.80

Nilai huruf tebal merupakan nilai teori, *Sn ditentukan dengan kaedah gravimetrik

Spektroskopi RMN ^{13}C merupakan salah satu teknik analisis penting yang dapat menentukan struktur sesuatu kompleks organologam [24]. Nilai anjakan kimia yang wujud dalam julat δ 199.1 – 201.8 ppm merupakan nilai anjakan kimia untuk N^{13}CS_2 yang merupakan isyarat penting dalam pencirian kompleks ditiokarbamat [25]. Saiz ion logam memainkan peranan penting dalam penentuan nilai anjakan bagi isyarat karbon CS_2 di mana saiz ion logam yang besar akan menyebabkan ikatan logam-sulfur lebih kuat dan ketumpatan elektron pada moiety NCS_2 lebih tinggi dan menyebabkan nilai $\delta(\text{N}^{13}\text{CS}_2)$ teranjak pada medan yang lebih tinggi.

Spektroskopi RMN ^{119}Sn merupakan kaedah yang terbaik dalam penentuan struktur dan pencirian kompleks yang mempunyai atom stanum di samping RMN ^{119}Sn ini juga boleh memberi gambaran persekitaran elektronik pada logam stanum [26]. Anjakan kimia bagi RMN ^{119}Sn yang bervariasi kuat boleh berkorelasi dengan setiap perubahan pada atom stanum sebanyak -2338 sehingga +3301 ppm [27]. Nilai di antara +200 sehingga -60 ppm adalah anjakan bagi kompleks empat koordinat, manakala -90 sehingga -190 ppm pula untuk lima koordinat dan -210 sehingga -400 ppm adalah untuk enam koordinat [28]. Kesemua kompleks yang terpilih mempunyai anjakan kimia di antara -274.5 dan -428.5 ppm yang mencadangkan bahawa kompleks ini mempunyai atom pusat stanum yang berkoordinat enam [29].

Jadual 2. Puncak λ maks ultralembayung dan puncak serapan inframerah kompleks di-*tert*-butilstanum(IV) ditiokarbamat.

Kompleks	UV		FTIR - Nombor gelombang (cm^{-1})			
	λ maks (nm)	Perl. Elektronik	$\nu(\text{C} \cdots \text{N})$	$\nu(\text{N}-\text{C})$	$\nu(\text{C} \cdots \text{S})$	$\nu(\text{M}-\text{S})$
$(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}[\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)]_2$	248	$\pi - \pi^*$	1487m	1139s	950s	354s
$(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}[\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_{11})]_2$	247	$\pi - \pi^*$	1470m	1139s	974s	370s
$(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_{11})]_2$	250	$\pi - \pi^*$	1468s	1196s	947s	354s
$(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}[\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)(i\text{C}_3\text{H}_7)]_2$	248	$\pi - \pi^*$	1446m	1139s	972s	352m
$(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)(i\text{C}_3\text{H}_7)]_2$	252	$\pi - \pi^*$	1466m	1189s	952s	353m
$(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{SnCl}[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_7\text{H}_7)(i\text{C}_3\text{H}_7)]$	249	$\pi - \pi^*$	1447m	1167s	982s, 961s	351m
$(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{SnCl}[\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)(\text{C}_7\text{H}_7)]$	251	$\pi - \pi^*$	1485m	1196s	968s	351s
$(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}[\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)(\text{C}_4\text{H}_9)]_2$	250	$\pi - \pi^*$	1485m	1138s	968s	352m
$(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{SnCl}[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_7\text{H}_7)_2]$	252	$\pi - \pi^*$	1487s	1154s	988s, 960m	351s
$(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{SnCl}[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_7\text{H}_7)]$	252	$\pi - \pi^*$	1496m	1185s	950s	351s

Petunjuk: s = kuat, m = sederhana, w = lemah, br = lebar

Jadual 3. Data spektrum RMN ^1H dan ^{13}C untuk kompleks di-*tert*-butilstanum(IV) ditiokarbamat.

Kompleks	Anjakan Kimia, δ (ppm)			
	^1H	^{13}C		^{119}Sn
	Sn-C ₄ H ₉	Sn-C ₄ H ₉	N ¹³ CS ₂	δ (ppm)
$(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}[\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)]_2$	1.58(s)	12.1, 30.6	199.7	-324.2
$(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}[\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_{11})]_2$	1.57(s)	25.7, 36.4	199.4	-318.0
$(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_{11})]_2$	1.51(s)	14.5, 41.3	199.1	-316.8
$(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}[\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)(i\text{C}_3\text{H}_7)]_2$	1.57(s)	19.9, 35.0	199.4	-317.8
$(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)(i\text{C}_3\text{H}_7)]_2$	1.56(s)	14.6, 43.1	199.2	-316.9
$(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{SnCl}[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_7\text{H}_7)(i\text{C}_3\text{H}_7)]$	1.18(s)	20.6, 52.5	201.6	-211.2
$(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{SnCl}[\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)(\text{C}_7\text{H}_7)]$	1.55(s)	31.3	201.8	-230.8
$(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}[\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)(\text{C}_4\text{H}_9)]_2$	1.57(s)	14.0, 43.1	200.0	-236.9
$(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{SnCl}[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_7\text{H}_7)_2]$	1.58(s)	30.5	201.1	-235.2
$(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{SnCl}[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_7\text{H}_7)]$	1.54(s)	11.9, 30.4	201.2	-236.4

Merujuk kepada data termogravimetri kompleks di-*tert*-butilstanum(IV) ditiokarbamat menunjukkan kesemua kompleks terurai lengkap pada suhu di bawah 370°C . Termogram bagi kompleks $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_{11})]_2$, $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}[\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)(i\text{C}_3\text{H}_7)]_2$ dan $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_7\text{H}_7)(i\text{C}_3\text{H}_7)]_2$ menunjukkan kompleks ini mengurai secara satu peringkat diikuti oleh kompleks $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}[\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)]_2$, $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}[\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_{11})]_2$, $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)(i\text{C}_3\text{H}_7)]_2$ dan $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{SnCl}[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_7\text{H}_7)(i\text{C}_3\text{H}_7)]$.

$C_4H_9)_2Sn[S_2CN(C_2H_5)(iC_3H_7)]_2$ (Rajah 1) dan $(t-C_4H_9)_2SnCl[S_2CN(C_2H_5)(C_7H_7)]$ yang mengurai secara dua peringkat. Kompleks $(t-C_4H_9)_2Sn[S_2CN(CH_3)(C_4H_9)]_2$ dan $(t-C_4H_9)_2SnCl[S_2CN(C_7H_7)_2]$ menunjukkan kestabilan yang agak tinggi oleh kerana ia mula mengurai pada suhu melebihi 130°C di samping mempunyai tiga peringkat penguraian diikuti oleh kompleks $(t-C_4H_9)_2SnCl[S_2CN(CH_3)(C_7H_7)]$ yang menghasilkan kadar penguraian yang tertinggi, iaitu sebanyak empat peringkat. Untuk aspek kestabilan pula, kesemua kompleks di-*tert*-butilstanum(IV) ditiokarbamat adalah stabil untuk dilakukan ujian analisis pada suhu bilik kerana penguraian kompleks berlaku bermula di sekitar suhu 90-160°C.

Jadual 4. Data analisis termogravimetri kompleks di-*tert*-butilstanum(IV) ditiokarbamat.

Kompleks	Julat suhu (°C)	% Residu akhir (SnS ₂)	Perbezaan % residu dari eksperimen berbanding kiraan
$(t-C_4H_9)_2Sn[S_2CN(CH_3)(C_2H_5)]_2$	130-196, 196-288	17.1 (36.5)	-19.3
$(t-C_4H_9)_2Sn[S_2CN(CH_3)(C_6H_{11})]_2$	130-198, 198-305	18.8 (30.0)	-11.2
$(t-C_4H_9)_2Sn[S_2CN(C_2H_5)(C_6H_{11})]_2$	120-302	20.2 (28.7)	-8.5
$(t-C_4H_9)_2Sn[S_2CN(CH_3)(iC_3H_7)]_2$	120-300	22.7 (34.5)	-11.8
$(t-C_4H_9)_2Sn[S_2CN(C_2H_5)(iC_3H_7)]_2$	132-190, 190-300	16.7 (32.8)	-16.2
$(t-C_4H_9)_2SnCl[S_2CN(C_7H_7)(iC_3H_7)]$	100-340	29.7 (37.0)	-7.3
$(t-C_4H_9)_2SnCl[S_2CN(CH_3)(C_7H_7)]$	90-170, 170-220 220-286, 286-355	18.0 (39.3)	-21.3
$(t-C_4H_9)_2Sn[S_2CN(CH_3)(C_4H_9)]_2$	130-214, 214-262 262-350	19.8 (32.7)	-12.8
$(t-C_4H_9)_2SnCl[S_2CN(C_7H_7)_2]$	155-238, 238-290 290-370	9.7 (33.7)	-24.0
$(t-C_4H_9)_2SnCl[S_2CN(C_2H_5)(C_7H_7)]$	98-290, 290-362	16.0 (38.1)	-22.0

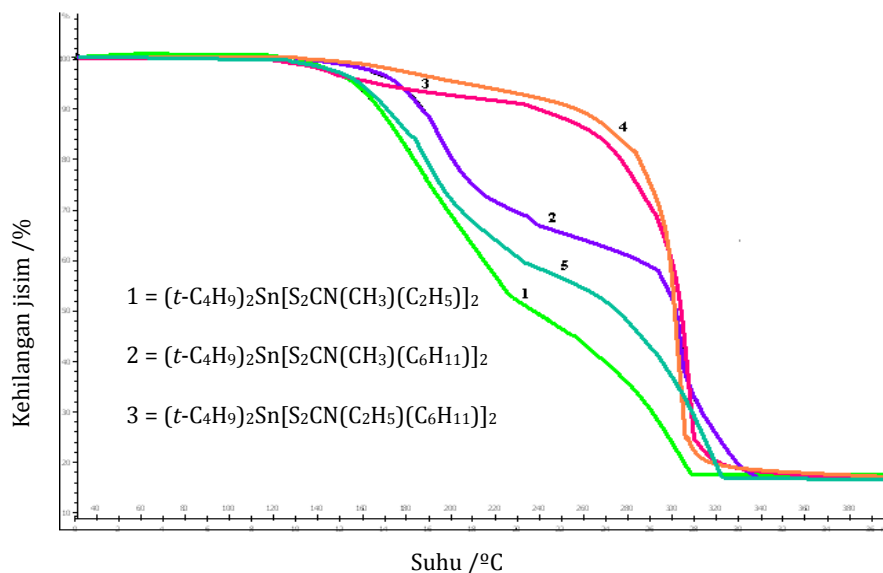
Nilai huruf tebal merupakan nilai jangkaan.

Tiga struktur hablur kompleks di-*tert*-butilstanum(IV) ditiokarbamat (Rajah 2) yang diperoleh bersetuju dengan data analisis unsur, spektroskopi inframerah, ultralembayung dan RMN (¹H, ¹³C dan ¹¹⁹Sn) untuk kesemua kompleks di-*tert*-butilstanum(IV) ditiokarbamat. hablur tunggal kompleks $(t-C_4H_9)_2Sn[S_2CN(CH_3)(iC_3H_7)]_2$ [30], $(t-C_4H_9)_2SnCl[S_2CN(C_2H_5)(C_7H_7)]$ [31] dan $(t-C_4H_9)_2SnCl[S_2CN(C_7H_7)_2]$ [32] telah diperoleh dengan cara pemeruwapan secara perlahan campuran perlarut etanol:kloroform pada nisbah 1:2 selama 4-5 hari pada suhu bilik. Plot ORTEP untuk ketiga-tiga struktur ini ditunjukkan dalam Rajah 2.

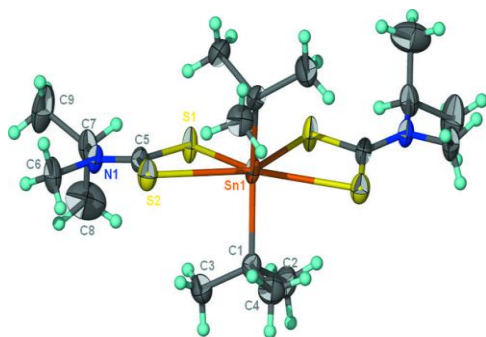
Kompleks $(t-C_4H_9)_2Sn[S_2CN(CH_3)(iC_3H_7)]_2$ (Rajah 2a) menunjukkan enam koordinat dengan mod pengkoordinatan secara bidentat kelat. Habburnya adalah bersistem *monoklinik* dengan kumpulan ruang *P2₁/n* di mana *a* = 11.2934(11) Å, *b* = 7.0175(7) Å, *c* = 15.6894(15) Å; β = 95.016(1)°. Panjang ikatan Sn-S yang berbeza mencadangkan pengkoordinatan yang berbeza bagi ligan kepada atom Sn. Geometri bagi kompleks ini adalah trapezoidal bipiramid dengan kumpulan *tert*-butil mengisi kedudukan paksi dan kumpulan NCS₂ daripada ligan ditiokarbamat mengisi pada kedudukan khatulistiwa trapezoidal.

Struktur (*N,N*-dibenzilditiokarbamato)klorido-di-(*tert*-butil)stanum(IV) pula bersistem *monoklinik* dengan kumpulan ruang *P2₁* di mana *a* = 9.0600 (2) Å, *b* = 10.9238 (2) Å, *c* = 12.7845 (3) Å, β = 102.759 (2)° (Rajah 2c), bergeometri segiempat piramid terherot dengan atom klorin, Cl yang berkedudukan pada mercu. Dua kumpulan *tert*-butil serta dua atom sulfur berada pada kedudukan khatulistiwa. Ligan ditiokarbamat pula terikat pada atom stanum secara bidentat tidak simetri di mana ikatan Sn-S1 = 2.486 (10) Å dan Sn-S2 = 2.737 (10) Å.

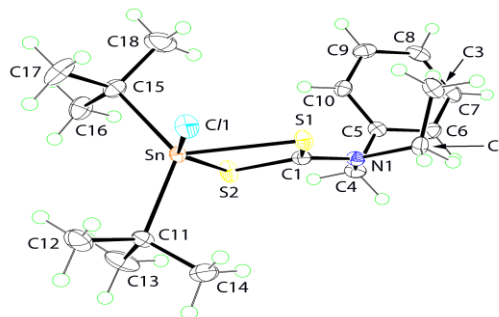
Manakala struktur (*N*-benzil-*N*-etil-ditiokarbamat)klorido di-*tert*-butilstanum(IV) (Rajah 2b) pula terbentuk dengan satu ligan ditiokarbamat sahaja bersama satu atom klorin yang tidak tertukarganti dengan ligan ditiokarbamat menyebabkan kompleks ini hanya membentuk lima koordinatan. Hablur kompleks ini tidak berwarna, bersistem *triklinik* dengan kumpulan ruang *P1* di mana $a = 8.6140$ (2) Å, $b = 10.9604$ (3) Å, $c = 11.4765$ (3) Å; $\alpha = 91.858$ (2)°, $\beta = 96.193$ (2)°, $\gamma = 96.011$ (2)°. Struktur lima koordinatan yang terikat pada ligan ditiokarbamat secara bidentat tidak simetri oleh kerana panjang ikatan Sn-S yang tidak sama, iaitu Sn1-S1 = 2.476 (4) Å; Sn1-S2 = 2.741 (4) Å. Satu atom klorin yang tidak tertukarganti dengan ligan ditiokarbamat beserta dengan dua atom karbon masing-masing daripada kumpulan *tert*-butil telah mendorong kepada pembentukan struktur hablur lima koordinatan.



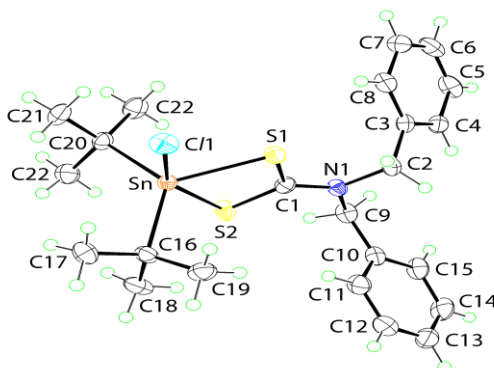
Rajah 1. Lengkung termogravimetri untuk lima kompleks terpilih di-*tert*-butilstanum(IV) ditiokarbamat dalam gas nitrogen.



(a)



(b)



(c)

Rajah 2. Plot ORTEP (a) Di-*tert*-butylbis(*N*-isopropil-*N*-metilditiokarbamato- κ^2 S,S')stanum(IV) (b) (*N*-benzil-*N*-etilditiokarbamato)klorido-di-(*tert*-butyl)stanum(IV) dan (c) (*N*, *N*-dibenzilditiokarbamato)klorido-di-(*tert*-butyl)stanum(IV) pada paras kemungkinan 50%.

Kesimpulan

Data unsur, spektroskopi dan kristalografi telah membuktikan bahawa sepuluh kompleks di-*tert*-butylstanum(IV) ditiokarbamat telah berjaya disintesis dalam keadaan tulen. Kajian kristalografi untuk tiga kompleks, iaitu bis(*N*-isopropil-*N*-metilditiokarbamato- κ^2 S,S')di-*tert*-butylstanum(IV) menunjukkan ligan ditiokarbamat membentuk enam koordinatan kepada atom stanum dalam kedudukan bidentat. Manakala kompleks (*N*-benzil-*N*-etilditiokarbamato)klorido di-*tert*-butylstanum(IV) dan (*N*,*N*-dibenzilditiokarbamato)klorido-di-(*tert*-butyl)stanum(IV) pula membentuk hanya lima koordinatan dengan satu ligan ditiokarbamat dan satu atom klorin.

Penghargaan

Penghargaan dan terima kasih ditujukan kepada Universiti Kebangsaan Malaysia untuk gran UKM-GUP-NBT-08-27-111 dan Kerajaan Malaysia untuk gran Science Fund 06-01-02-SF0539. Ucapan terima kasih juga kepada rakan akademik dan pembantu makmal yang sama-sama membantu dalam menjayakan kerja penyelidikan ini.

Rujukan

1. Debus, H. (1850). Über die Verbindungen der sulfocarbamisäure. *Agnew Chemistry* (Liebig), 73: 26.
2. Thorn, G.D. and Ludwig, R.A. 1962. *The Dithiocarbamates and Related Compounds*. Amsterdam-New York: Elsevier Publishing Company.
3. Kim, K., Ibers, A.J., Jung, O.S. and Sohn, S.Y. (1987). Structure of Di(*tert*-butyl)bis(*N*,*N*-dimethyldithiocarbamato)tin(IV). *Acta Crystallographica*, C43: 2317-2319.
4. Frank, N., Christmann, A. and Frei, E. (1995). Comparative studies on the pharmacokinetics of hydrophilic prolinedithiocarbamate, sarcosinedithiocarbamate and the less hydrophilic diethyldithiocarbamate. *Toxicology*, 95: 113-122.
5. Gandhi, N., Jain, R. and Kaushik, N. K. (1996). Thermal studies on germanium(IV) compounds of *N*-alkylcyclohexyldithiocarbamates. *Thermochimica Acta*, 282/283: 501-508.
6. Gessner, T. and Jakubowski, M. (1972). Diethyldithiocarbamic acid methylester *1: A metabolite of disulfiram. *Biochemical Pharmacology*, 21(2): 219-230.
7. Radha, K., Aravamudan, G., Rajalakshmi, A., Rout, G.C. and Seshasayee M. (1986). Synthesis and properties of tris(bis(2-hydroxyethyl)-dithiocarbamato)halotellurium(II) ('halo'=SCN⁻, Br⁻, I⁻) and the crystal structure of the thiosyanato-S complex, [Te₂{(HOCH₂CH₂)₂NCS₂}₃SCN]. *Australian Journal Chemical Society*, 39: 847-854.

8. Okamoto, K., Kirchoff, J.R., Ho, D.M. and Deutsch, E. (1993). Preparation, characterization and electrochemical properties of technetium(II) complexes with 1, 2-bis(diethylphosphino) ethane (DEPE) and dithiocarbamate ligands. Single crystal analysis of $[\text{Tec}\{(\text{CH}_3)_2\text{NCS}_2\}(\text{DEPE})_2(\text{PF}_6)]$. *Polyhedron* 12(12): 1559-1568.
9. Shahzadi, S., Ali, S. and Fettouhi, M. (2006). Dimethylbis(4-methylpiperidine-1-dithiocarboxylato- $\kappa^2\text{S,S'}$)tin(IV). *Acta Crystallographica* E62: 1178.
10. Thirumaran, S., Venkatachalam, V., Manohar, A., Ramalingam, K., Bocelli, G. and Cantoni, A. (1998). Synthesis and characterization of bis(*N*-Methyl-*N*-ethanoldithiocarbamato)M(II) (M = Zn, Cd, Hg) and bis(*N,N*-(iminodiethylene)bisphthalimidedithiocarbamato)M(II) (M = Zn, Cd, Hg) complexes. Single crystal X-ray structure of bis(di(2-hydroxyethyl)dithiocarbamato)zinc(II). *Journal of Coordination Chemistry* 44: 281-288.
11. Bruker. (2009). APEX2 and SAINT. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
12. Sheldrick, G. M. (2008). Software reference manual, Siemens Analytical X-ray System, Madison, WI, USA.
13. Barbour, L. J. (2001). E-Seed – A software tool for supramolecular crystallography. *Journal Supramolecular Chemistry*, 1: 189–191.
14. Jung, O.S. and Sohn, S.Y. (1988). Coordination Chemistry of Organotin(IV) Dithiocarbamate Complexes. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 9: 356-368.
15. Chauhan, H.P.S. and Shaik, N.M. (2005). Synthetic, spectral, thermal and antimicrobial studies on some mixed 1,3-dithio-2-stannacyclopentane derivatives with dialkyldithiocarbamates. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 99: 538–545.
16. Singh, R. and Kaushik, N.K. (2008). Spectral and thermal studies with anti-fungal aspects of some organotin(IV) complexes with nitrogen and sulphur donor ligands derived from 2-phenylethylamine. *Spectrochimica Acta Part A*, 71: 669–675.
17. Jian, F. F., Wang, Z. X., Bai, Z. P., You, X. Z., Fun, H. K., Chinnakali, K. (1999). Structure of bis(dipropyldithiocarbamate) cadmium(II). *Journal of Chemical Crystallography*, 29: 227 – 231.
18. Sharma, C. P., Kumar, N., Khandpal, M. C., Chandra, S. and Bhide, V. G. (1981). Studies on the preparation and characterization of bis-dithiocarbamate derivatives of di-*n*-butyl- and di-*n*-hexyl Sn(IV). *Journal Inorganic Nuclear Chemistry*, 43: 923-930.
19. Casas, J. S., Sanchez, A., Bravo, J., Fontan, S., Castellano, E. E., Jones, M., (1989). Cadmium(II) coordination chemistry related to chelate therapy. *Inorganica Chimica Acta*, 158: 119 – 126.
20. Cea-Olivares, R., Toscano, R.A., Silvestru, C., García-García, P., López-Cardoso, M., Blass-Amador, G. and Nöth, H. (1995). Synthesis and structural characterization of phenoxarsin-10-yl dithiocarbamates, $\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{AsS}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$, a compound containing an asymmetric mononuclear biconnective 1,1-dithiolato ligand. *Journal of Organometallic Chemistry*, 493: 61-67.
21. Khan, S., Nami, S.A.A., Siddiqi, K.S. (2008). Mononuclear indolyldithiocarbamates of SnCl_4 and R_2SnCl_2 : Spectroscopic, thermal characterizations and cytotoxicity assays in vitro. *Journal of Organometallic Chemistry* 693: 1049–1057.
22. Shaheen, F., Badshah, A., Gielen, M., Dusek, M., Fejfarova, K., de Vos, D. and Mirza, B. (2007). Synthesis, characterization, antibacterial and cytotoxic activity of new palladium(II) complexes with dithiocarbamate ligands: X-ray structure of bis(dibenzyl-1-S:S0-dithiocarbamato)Pd(II). *Journal of Organometallic Chemistry*, 692: 3019–3026.
23. Husaina, A., Nami, S.A.A. and Siddiqia, K.S. 2009. Interaction of organotin with piperazine derived self-assembled cylindrical bisdithiocarbamates: Spectral and thermal investigations. *Spectrochimica Acta Part A* 73: 89–95.
24. Van Gaal, H. L. M., Diesveld, J. W., Pijpers, F. W and Vander Linden, J. G. M. (1979). ^{13}C NMR spectra of dithiocarbamates. Chemical shift, carbon-nitrogen stretching vibration frequencies, and p bonding in the NCS_2 fragment. *Inorganic Chemistry*, 18(11): 3251-3260.
25. Nomura, R., Takabe, A. and Matsuda, H. (1987). Facile synthesis of antimony dithiocarbamate complexes. *Polyhedron*, 6(3): 411-416.
26. Agustin, D. and Ehse, M. (2009). ^{119}Sn NMR spectroscopic and structural properties of transition metal complexes with terminal stannylene ligands. *Comptes Rendus Chimie*, 12: 1189-1227.
27. Schiemenz, B., Huttner, G., Zsolnai, L., Kircher, P. and Diercks, T. (2006). Two Extremes in Tin Chemistry: A Non-bonding Sn–Sn Distance of 285 pm and a ^{119}Sn -NMR Shift $\delta = 3301$ in Organometallic derivatives of Sn(0). *European Journal of Inorganic Chemistry* 128(2): 187-191.

28. Holecek, J., Nadvornik, M., Handlir, K., Lycka, A. (1986). ^{13}C and ^{119}Sn NMR spectra of Di-*n*-butyltin(IV) compounds. *Journal of Organometallic Chemistry*, 315: 299-308.
29. Zhang, R., Sun, J. and Ma, C. 2005. Structural chemistry of mononuclear, tetranuclear and hexanuclear organotin(IV) carboxylates from the reaction of di-*n*-butyltin oxide or diphenyltin oxide with rhodanine-*N*-acetic acid. *Journal of Organometallic Chemistry*, 690: 4366-4372.
30. Muthalib, F.A., Baba, I., Samsudin, W.M. and Ng, W.S. (2010). Ditert-butylbis(N-isopropyl-N-methyldithiocarbamato- $\kappa^2\text{S,S}'$)tin(IV). *Acta Crystallographica*, E66:m356.
31. Muthalib, A. F. A., Baba, I., Tahir, M. I. M., Ng, S. W. and Tiekink, E. R. T. (2011a). (N-Benzyl-N-ethyldithiocarbamato)-di-*tert*-butylchloridotin(IV). *Acta Crystallographica*, E67: 372-373.
32. Muthalib, A. F. A., Baba, I., Tahir, M. I. M., Ng, S. W. and Tiekink, E. R. T. (2011b). Di-*tert*-butylchlorido(*N,N*-dibenzylthiocarbamato)tin(IV). *Acta Crystallographica*, E67: 386.