

KAJIAN PENGKOMPUTERAN PRINSIP PERTAMA KE ATAS  
KONFORMASI STRUKTUR TERBITAN  
N-BENZOIL-N'-p-FENILTIOUREA

RAFIE BIN DRAMAN

UNIVERSITI SAINS MALAYSIA

2012

KAJIAN PENGKOMPUTERAN PRINSIP PERTAMA KE ATAS  
KONFORMASI STRUKTUR TERBITAN  
N-BENZOIL-N'-p-FENILTIOUREA

Oleh

RAFIE BIN DRAMAN

Tesis yang diserahkan untuk memenuhi keperluan bagi  
Ijazah Sarjana Sains

Mac 2012

## PENGHARGAAN

Alhamdulillah, bersyukur kepada Allah s.w.t dan setinggi-tinggi penghargaan saya berikan kepada penyelia – penyelia saya Profesor Madya Dr. Mohamed Ismail bin Mohamed Ibrahim dan Profesor Madya Dr. Shukri Sulaiman yang telah berusaha bersungguh-sungguh membimbing sehinggakan saya berjaya menyiapkan kajian dan seterusnya menulis tesis ini sebagai satu syarat untuk saya memperolehi Ijazah Sarjana. Banyak pengalaman penyelidikan dan teknik-teknik penulisan yang dipelajari daripada mereka. Jutaan terima kasih juga buat Mohd Hafiz Hussen, Dr Ang Lee Sin, Toh Pek Lan dan Titia Izzati yang banyak membantu dalam penyelidikan ini. Diucapkan juga kepada semua rakan-rakan yang memberi sumbangan atas kejayaan ini. Akhir sekali terima kasih buat isteri Fatimah Binti Mohamad dan Al-Fatihah buat Draman Bin Bilal Mat, Sa'adiyah binti Talib dan Mohamad Bin Abdullah.

## ISI KANDUNGAN

	Muka surat
Penghargaan	ii
Kandungan	iii
Senarai Jadual	vi
Senarai Rajah	ix
Senarai Skema	xvi
Abstrak	xvii
Abstract	xix
1.0 PENGENALAN	1
1.1 Sebatian Tiourea dan Terbitannya	1
1.2 Analisis Konformasi Sebatian Asiltiourea	5
1.3 Analisis Konformasi Sebatian Arilbenzoiltiourea	6
1.4 Konformasi Terbitan Tiourea Yang Lain	15
1.5 Analisis Orbital Molekul Persempadanan	18
1.6 Terbitan Tiourea dalam Fasa Pepejal	23
1.7 Kumpulan Penukarganti	24
1.8 Skop Kajian	25
1.9 Kenyataan Masalah	27
1.10 Objektif Kajian	27
2.0 METODOLOGI	29
2.1 Kajian Komputeran	29

2.2	Kaedah Teori Fungsi Ketumpatan (Density Functional Theory, DFT)	31
2.3	Set Basis	32
2.4	Perisian <i>Gaussian03</i>	33
2.5	Data Kristalografi	33
2.6	Penyediaan Fail Input Untuk Perisian <i>Gaussian03</i>	34
2.7	Analisis Konformasi Molekul Tunggal	36
2.8	Analisis Kereaktifan Global Molekul Tunggal	36
2.9	Pengoptimaan Semula Kepada Konformer Paling Stabil	37
2.10	Analisis Konformasi Kelompok Tujuh Molekul	38
3.0	KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN	40
3.1	Sebatian 1-benzoil-3-(4-X-fenil)tiourea Dalam Keadaan Molekul Tunggal	40
3.1.1	Analisis Konformasi dan Sawar Tenaga	40
3.1.2	Konformasi Molekul dan Momen Dwi-kutub	53
3.1.3	Analisis Orbital Persempadanan Molekul Tunggal	59
3.1.3.1	Konformasi Molekul, Kekerasan Kimia dan Kereaktifannya	65
3.1.3.2	Konformasi Molekul, Kereaktifan dan Keelektronegatifan	69
3.1.4	Analisis Populasi Mulliken	73
3.1.5	Parameter Geometri Molekul Selepas Pengoptimaan Semula	77
3.1.5.1	Pengaruh Kumpulan Penukar ganti Terhadap Parameter Geometri	81

3.1.5.1.1	Panjang Ikatan C – N Pada Bahagian Tiourea	81
3.1.5.1.2	Sudut Ikatan Pada Bahagian Karbonil-Tiourea	83
3.1.5.1.3	Sudut Dihedral	86
3.1.6	Pengaruh Kumpulan Penukarganti Terhadap Ciri-Ciri HOMO dan LUMO	88
3.1.7	Perbandingan Antara Beberapa Sebatian Arilbenzoiltiourea	92
3.2	Sebatian 1-benzoil-3-4-X-feniltiourea Pada Persekitaran Kelompok Tujuh Molekul	94
3.2.1	Analisis Konformasi dan Tenaga Relatif	94
3.2.2	Konformasi Pada Maksimum Tempatan Mutlak	103
3.2.3	Perbandingan Antara Konformasi <i>trans-cis</i> dan Konformasi <i>trans-trans</i>	121
3.2.4	Interaksi Antara Molekul Pada Persekitaran Kelompok Tujuh Molekul untuk Konformasi <i>trans-trans</i> .	132
3.2.5	Analisis Populasi Mulliken Pada Persekitaran Tujuh Molekul	133
4.0	KESIMPULAN	136
	Rujukan	140
	APPENDIKS A	
	APPENDIKS B	
	APPENDIKS C	

## SENARAI JADUAL

Jadual		Muka surat
Jadual 1.1	Sawar tenaga dan panjang ikatan C-N untuk beberapa sebatian arilbenzoiltiourea.	11
Jadual 1.2	Analisis kelembutan (S) kimia ke atas sebatian 1-(4-X-benzoil)-3-propiltiourea [21].	19
Jadual 3.1	Tenaga konformasi relatif untuk sebatian 1-benzoil-3-(4-X-fenil)tiourea (X = H, Cl, Br, NO <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> , OCH <sub>3</sub> ), M1 – M6 hasil dari pengiraan pada tahap DFT B3LYP 6-31G(d).	41
Jadual 3.2	Tenaga konformasi relatif pada maksimum tempatan dan minimum tempatan bagi sebatian 1-benzoil-3-(4-X-feniltiourea (X = H, Cl, Br, NO <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> , OCH <sub>3</sub> ), M1 – M6 yang di perolehi dengan kaedah DFT B3LYP 6-31G(d).	46
Jadual 3.3	Momen dwi-kutub untuk sebatian 1-benzoil-3-(4-X-fenil)tiourea (X = H, Cl, Br, NO <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> , OCH <sub>3</sub> ), M1 – M6 hasil dari pengiraan pada tahap DFT B3LYP 6-31G(d) pada setiap sudut dihedral.	53
Jadual 3.4	Tenaga konformasi relatif, tenaga HOMO dan LUMO, $\eta$ dan $\chi$ dalam kJ/mol untuk sebatian 1-benzoyl-3-feniltiourea (M1) hasil dari pengiraan pada tahap DFT B3LYP 6-31G(d) pada setiap sudut dihedral.	59
Jadual 3.5	Tenaga konformasi relatif, tenaga HOMO dan LUMO, $\eta$ dan $\chi$ dalam kJ/mol untuk sebatian 1-benzoil-3-(4-klorofenil)tiourea (M2) hasil dari pengiraan pada tahap DFT B3LYP 6-31G(d) pada setiap sudut dihedral.	60
Jadual 3.6	Tenaga konformasi relatif, tenaga HOMO dan LUMO, $\eta$ dan $\chi$ dalam kJ/mol untuk sebatian 1-benzoil-3-(4-bromofenil)tiourea (M3) hasil dari pengiraan pada tahap DFT B3LYP 6-31G(d) pada setiap sudut dihedral.	61
Jadual 3.7	Tenaga konformasi relatif, tenaga HOMO dan LUMO, $\eta$ dan $\chi$ dalam kJ/mol untuk sebatian 1-benzoil-3-(4-nitrofenil)tiourea (M4) hasil dari pengiraan pada tahap DFT B3LYP 6-31G(d) pada setiap sudut dihedral.	62

Jadual 3.8	Tenaga konformasi relatif, tenaga HOMO dan LUMO, $\eta$ dan $\chi$ dalam kJ/mol untuk sebatian 1-benzoil-3-(4-metilfenil)tiourea (M5) hasil dari pengiraan pada tahap DFT B3LYP 6-31G(d) pada setiap sudut dihedral.	63
Jadual 3.9	Tenaga konformasi relatif, tenaga HOMO dan LUMO, $\eta$ dan $\chi$ dalam kJ/mol untuk sebatian 1-benzoil-3-(4-metoksifenil)tiourea (M6) hasil dari pengiraan pada tahap DFT B3LYP 6-31G(d) pada setiap sudut dihedral.	64
Jadual 3.10	Populasi cas Mulliken atom-atom pada bahagian tiourea bagi sebatian 1-benzoil-3-(4-X-feniltiourea (X = H, Cl, Br, NO <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> , OCH <sub>3</sub> ), M1 – M6 yang di perolehi dengan kaedah DFT B3LYP 6-31G(d) pada konformasi <i>trans-cis</i> .	74
Jadual 3.11	Populasi cas Mulliken atom-atom pada bahagian tiourea bagi sebatian 1-benzoil-3-(4-X-feniltiourea (X = H, Cl, Br, NO <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> , OCH <sub>3</sub> ), M1 – M6 yang di perolehi dengan kaedah DFT B3LYP 6-31G(d) pada konformasi <i>trans-trans</i> .	76
Jadual 3.12	Parameter geometri molekul untuk sebatian 1-benzoil-3-(4-X-fenil)tiourea (X = H, Cl, Br, NO <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> , OCH <sub>3</sub> ), M1 – M6 iaitu panjang ikatan, sudut ikatan dan sudut dihedral yang diperolehi daripada pengoptimaan semula pada tahap DFT B3LYP 6-311+G(d) (turus A) dan daripada data kristalografi.(turus B) untuk konformasi <i>trans-cis</i> .	79
Jadual 3.13	Perbezaan parameter geometri molekul untuk sebatian 1-benzoil-3-(4-X-fenil)tiourea (X = H, Cl, Br, NO <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> , OCH <sub>3</sub> ), M1 – M6 iaitu panjang ikatan, sudut ikatan dan sudut dihedral yang di perolehi daripada pengoptimaan semula pada tahap DFT B3LYP 6-311+G(d) dan daripada data kristalografi.	80
Jadual 3.14	Sudut-sudut ikatan (°) yang terdapat pada gelangan enam ahli C2-N4-C5-O6- - -H19-N3 untuk sebatian M1 - M6.	84
Jadual 3.15	Perbandingan sebatian-sebatian arilbenzoiltiourea yang telah dibuat kajian secara pengkomputeran.	93
Jadual 3.16	Tenaga konformasi relatif untuk sebatian 1-benzoil-3-(4-X-fenil)tiourea (X = H, Cl, Br, NO <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> , OCH <sub>3</sub> ), kelompok tujuh molekul M1 – M6 hasil dari pengiraan pada tahap DFT B3LYP 6-31G(d).	94



Jadual 3.17	Sudut dihedral dan tenaga konformasi relatif pada maksimum tempatan dan minimum tempatan untuk sebatian 1-benzoil-3-(4-X-fenil)tiourea [X = H (M1), Cl (M2), Br (M3), NO <sub>2</sub> (M4), CH <sub>3</sub> (M5), OCH <sub>3</sub> (M6)] pada persekitaran kelompok tujuh molekul (ringkasan daripada Jadual 3.16).	102
Jadual 3.18	Jarak antara atom-atom elektronegatif (O dan S) pada molekul yang berhampiran bagi kelompok tujuh molekul 1-benzoil-3-(4-X-fenil)tiourea (X = H, Cl, Br, NO <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> , OCH <sub>3</sub> ), M1 – M2.	133
Jadual 3.19	Populasi cas Mulliken atom-atom pada bahagian tiourea bagi kelompok tujuh molekul 1-benzoil-3-(4-X-fenil)tiourea (X = H, Cl, Br, NO <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> , OCH <sub>3</sub> ), M1 – M6 yang di perolehi dengan kaedah DFT B3LYP 6-31G(d) pada konformasi <i>trans-cis</i> .	133
Jadual 3.20	Populasi cas Mulliken atom-atom pada bahagian tiourea bagi kelompok tujuh molekul 1-benzoil-3-(4-X-fenil)tiourea (X = H, Cl, Br, NO <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> , OCH <sub>3</sub> ), M1 – M6 yang di perolehi dengan kaedah DFT B3LYP 6-31G(d) pada konformasi <i>trans-trans</i> .	134

## SENARAI RAJAH

Rajah		Muka surat
Rajah 1.1	Gambarajah struktur urea, tiourea dan terbitan tiourea.	1
Rajah 1.2	Sistem penomboran dan tiga keadaan konformasi sebatian asiltiourea.	2
Rajah 1.3	Dua sebatian arilbenzoiltiourea yang mempamerkan sifat insektisid.	3
Rajah 1.4	Sebatian arilbenzoiltiourea yang berada pada konformasi <i>trans-trans</i> bertindak sebagai pengesan anion.	4
Rajah 1.5	(a) Sebatian 1-benzoil-3-alkiltiourea bertindak sebagai ligan monodentat. (b) Sebatian 1-benzoil-3,3-dialkiltiourea bertindak sebagai ligan bidentat. (- - - menandakan ikatan hidrogen).	5
Rajah 1.6	Gambarajah sebatian (a) formiltiourea, (b) asiltiourea, (c) trifluoroasiltiourea, (d) 1-formil-3-metiltiourea dan (e) 1-formil-3-trifluorometiltiourea.	6
Rajah 1.7	Beberapa sebatian arilbenzoiltiourea yang terlibat dalam analisis konformasi..	8
Rajah 1.8:	Skema penomboran atom-atom yang terdapat dalam sebatian arilbenzoiltiourea yang akan digunakan pada keseluruhan kajian ini.	12
Rajah 1.9	Gambarajah sebatian 1-(4-fenilbenzoil)-3-(3-metilpiridin-2-il)tiourea.	15
Rajah 1.10	Gambarajah sebatian 1-(2-metilbenzoil)-3-(4-nitrofenil)tiourea.	16
Rajah 1.11	Gambarajah dan skema penomboran untuk sebatian 1-(4-X-benzoil)-3,3-dimetiltiourea.	16
Rajah 1.12	Gambarajah dua konformasi untuk sebatian 1-(2-klorobenzoil)-3,3-dietiltiourea. (a) <i>trans-cis</i> , (b) <i>trans-trans</i> .	17
Rajah 1.13	Gambarajah dua konformasi untuk sebatian O-etilbenzoiltiokarbamat. (a) <i>trans-cis</i> , (b) <i>trans-trans</i> .	17

Rajah 1.14	Gambarajah sebatian 1-(4-X-benzoil)-3-propiltiourea.	19
Rajah 1.15	Gambarajah skema penomboran untuk sebatian (a) 2,2',5,5'-tetraklorobifenil (TKBF) dan (b) 3,3',4,4',5,5'-heksaklorobifenil (HKBF).	20
Rajah 1.16	Sebatian 5-hidroksiflavona, asid 2-hidroksinaftalenik hidrazida dan 4-nitronanalina.	22
Rajah 1.17	Gambarajah dua konformasi sebatian 1-benzoil-3-etiltiourea. (a) <i>trans-cis</i> dan (b) <i>trans-trans</i> .	23
Rajah 1.18:	Struktur sebatian 1-benzoil-3-(4-X-fenil)tiourea (X; H, Cl, Br, NO <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> dan OCH <sub>3</sub> ) yang dijadikan bahan kajian ini.	25
Rajah 2.1	Parameter-parameter koordinat pecahan bagi suatu kekisi hablur.	34
Rajah 3.1	Gambaran secara am profil tenaga konformasi relatif bagi sebatian 1-benzoil-3-(4-X-fenil)tiourea (X = H, Cl, Br, NO <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> , OCH <sub>3</sub> ), M1 – M6.	42
Rajah 3.2	Konformasi <i>trans-cis</i> , $\theta = 0^\circ$ sebatian 1-benzoil-3-(4-X-fenil)tiourea (X = H, Cl, Br, NO <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> , OCH <sub>3</sub> ), M1 – M6.	44
Rajah 3.3	Konformasi <i>trans-trans</i> , $\theta = 180^\circ$ sebatian 1-benzoil-3-(4-X-fenil)tiourea (X = H, Cl, Br, NO <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> , OCH <sub>3</sub> ), M1 – M6.	45
Rajah 3.4	Profil am momen dwi-kutub untuk sebatian 1-benzoil-3-feniltiourea (M1), 1-benzoil-3-(4-klorofenil)tiourea (M2) dan 1-benzoil-3-(4-bromofenil)tiourea (M3).	54
Rajah 3.5	Profil momen dwi-kutub untuk sebatian 1-benzoil-3-(4-nitrofenil)tiourea (M4).	56
Rajah 3.6	Profil am momen dwi-kutub untuk sebatian 1-benzoil-3-(4-metilfenil)tiourea (M5) dan 1-benzoil-3-(4-metoksifenil)tiourea (M6).	57
Rajah 3.7	Profil kekerasan kimia bagi sebatian 1-benzoil-3-(4-nitrofenil)tiourea (M4).	66
Rajah 3.8	Profil am kekerasan kimia sebatian 1-benzoil-3-feniltiourea (M1), 1-benzoil-3-(4-klorofenil)tiourea (M2), 1-benzoil-3-(4-bromofenil)tiourea (M3), 1-benzoil-3-(4-metilfenil)tiourea (M5) dan 1-benzoil-3-(4-metoksifenil)tiourea (M6).	67

Rajah 3.9	Profil am keelektronegatifan bagi sebatian 1-benzoil-3-(4-X-feniltiourea (X = H, Cl, Br, NO <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> , OCH <sub>3</sub> ), M1 – M6.	71
Rajah 3.10	Konformasi (a) <i>trans-cis</i> dan (b) <i>trans-trans</i> bagi sebatian 1-benzoil-3-(4-X-feniltiourea (X = H, Cl, Br, NO <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> , OCH <sub>3</sub> ), M1 – M6.	75
Rajah 3.11	Panjang ikatan C2-N3 (Å) pada bahagian karbonil-tiourea untuk sebatian 1-benzoil-3-(4-X-fenil)tiourea (X = H, Cl, Br, NO <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> , OCH <sub>3</sub> ), M1 – M6.	82
Rajah 3.12	Panjang ikatan C2-N4 (Å) pada bahagian karbonil-tiourea untuk sebatian 1-benzoil-3-(4-X-fenil)tiourea (X = H, Cl, Br, NO <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> , OCH <sub>3</sub> ), M1 – M6.	82
Rajah 3.13	Panjang ikatan N4-C5 (Å) pada bahagian tiourea untuk sebatian 1-benzoil-3-(4-X-fenil)tiourea (X = H, Cl, Br, NO <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> , OCH <sub>3</sub> ), M1 – M6.	83
Rajah 3.14	Jumlah cas Mulliken pada bahagian karbonil-tiourea untuk sebatian 1-benzoil-3-(4-X-fenil)tiourea (X = H, Cl, Br, NO <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> , OCH <sub>3</sub> ), M1 – M6 yang di perolehi daripada pengoptimuman semula pada tahap DFT B3LYP 6-311+G(d).	85
Rajah 3.15	Penomboran dan pembahagian sebatian 1-benzoil-3-(4-X-fenil)tiourea (X = H, Cl, Br, NO <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> , OCH <sub>3</sub> ), M1 – M6 kepada tiga satah untuk menerangkan parameter geometri. Satah 1 (bahagian karbonil-tiourea), satah 2 (gelang fenil) dan satah 3 (gelang fenil yang mempunyai kumpulan penukarganti).	86
Rajah 3.16	Ilustrasi HOMO untuk sebatian M1 – M6.	90
Rajah 3.17	Ilustrasi LUMO untuk molekul M1 – M6.	91
Rajah 3.18	Gambaran secara am untuk profil tenaga konformasi relatif untuk molekul 1-benzoil-3-(4-X-fenil)tiourea (X = H, Cl, Br, NO <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> , OCH <sub>3</sub> ) pada persekitaran kelompok tujuh molekul.	97
Rajah 3.19	Kelompok tujuh molekul 1-benzoil-3-feniltiourea (M1) yang menggambarkan konformasi paling stabil iaitu <i>trans-cis</i> . ( $\theta = 0^\circ$ ).	98

Rajah 3.20	Kelompok tujuh molekul 1-benzoil-3-feniltiourea (M1) yang menggambarkan kesan sterik yang berlaku antara molekul tengah dan molekul sisi pada maksimum tempatan 1 (sudut dihedral ( $\theta = 120^\circ$ )).	99
Rajah 3.21	Kelompok tujuh molekul 1-benzoil-3-feniltiourea (M1) yang menggambarkan konformasi <i>gauche</i> pada minimum tempatan 1 (sudut dihedral ( $\theta = 150^\circ$ )).	100
Rajah 3.22	Kelompok tujuh molekul 1-benzoil-3-feniltiourea (M1) yang menggambarkan konformasi pada maksimum tempatan 2 (sudut dihedral ( $\theta = 180^\circ$ )).	101
Rajah 3.23	Skema penomboran yang digunakan pada setiap atom untuk satu-satu molekul.	104
Rajah 3.24	Carta yang menunjukkan perbandingan tenaga konformasi relatif pada konformasi maksimum tempatan mutlak untuk sebatian 1-benzoil-3-(4-X-fenil)tiourea (X = H, Cl, Br, NO <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> , OCH <sub>3</sub> ) pada keadaan kelompok tujuh molekul.	105
Rajah 3.25	Gambarajah kelompok tujuh molekul untuk sebatian 1-benzoil-3-(4-bromofenil)tiourea (M3) pada konformasi maksimum tempatan mutlak yang memperlihatkan interaksi antara molekul ( $\theta = 255^\circ$ )	107
Rajah 3.26	Gambarajah kelompok tujuh molekul untuk sebatian 1-benzoil-3-(4-bromofenil)tiourea (M3) pada konformasi maksimum tempatan mutlak yang memperlihatkan interaksi antara molekul pada jarak dekat.	108
Rajah 3.27	Gambarajah kelompok tujuh molekul untuk sebatian 1-benzoil-3-feniltiourea (M1) pada konformasi maksimum tempatan mutlak yang memperlihatkan interaksi antara molekul ( $\theta = 270^\circ$ )	109
Rajah 3.28	Gambarajah kelompok tujuh molekul untuk sebatian 1-benzoil-3-feniltiourea (M1) pada konformasi maksimum tempatan mutlak yang memperlihatkan interaksi antara molekul pada jarak dekat.	110
Rajah 3.29	Gambarajah kelompok tujuh molekul untuk sebatian 1-benzoil-3-(4-klorofenil)tiourea (M2) pada konformasi maksimum tempatan mutlak yang memperlihatkan pertembungan antara molekul ( $\theta = 90^\circ$ ).	111

Rajah 3.30	Gambarajah kelompok tujuh molekul untuk sebatian 1-benzoil-3-(4-nitrofenil)tiourea (M4) pada konformasi maksimum tempatan mutlak yang memperlihatkan interaksi antara molekul ( $\theta = 285^\circ$ )	112
Rajah 3.31	Gambarajah kelompok tujuh molekul untuk sebatian 1-benzoil-3-(4-metilfenil)tiourea (M5) pada konformasi maksimum tempatan mutlak yang memperlihatkan pertembungan antara molekul ( $\theta = 285^\circ$ )	113
Rajah 3.32	Gambarajah kelompok tujuh molekul untuk sebatian 1-benzoil-3-(4-metoksifenil)tiourea (M6) pada konformasi maksimum tempatan mutlak yang memperlihatkan pertembungan antara molekul ( $\theta = 270^\circ$ ).	114
Rajah 3.33	Interaksi antara molekul yang disebabkan oleh kedudukan molekul-molekul yang sangat hampir untuk kelompok molekul 1-benzoil-3-(4-klorofenil)tiourea (M2) iaitu interaksi antara atom oksigen dan hidrogen pada molekul A, B dan C.	115
Rajah 3.34	Interaksi antara molekul yang disebabkan oleh kedudukan molekul-molekul yang sangat hampir untuk kelompok molekul 1-benzoil-3-(4-klorofenil)tiourea (M2) iaitu interaksi antara atom hidrogen dan karbon pada gelang benzoil antara molekul A, B dan C.	116
Rajah 3.35	Interaksi antara molekul yang disebabkan oleh kedudukan molekul-molekul yang sangat hampir untuk kelompok molekul 1-benzoil-3-(4-nitrofenil)tiourea (M4). Iaitu interaksi antara hidrogen pada gelang benzoil antara molekul A, B and C.	117
Rajah 3.36	Kawasan interaksi antara molekul yang disebabkan oleh kedudukan molekul-molekul yang sangat hampir untuk kelompok molekul 1-benzoil-3-(4-nitrofenil)tiourea (M4). (a) Interaksi antara karbon dan hidrogen dan (b) Interaksi antara hidrogen dan hidrogen.	118
Rajah 3.37	Interaksi antara molekul yang disebabkan oleh kedudukan molekul-molekul yang sangat hampir untuk kelompok molekul 1-benzoil-3-(4-metilfenil)tiourea (M5) iaitu interaksi antara gelang benzoil bagi molekul A, B , C dan F.	119

Rajah 3.38	Pertindihan antara molekul yang disebabkan oleh kedudukan molekul-molekul yang sangat hampir untuk kelompok molekul 1-benzoil-3-(4-metoksifenil)tiourea (M6) iaitu pertindihan benzoil pada molekul A, B, C dan F.	120
Rajah 3.39	Ikatan hidrogen antara molekul A dan D bagi kelompok tujuh molekul M1 pada konformasi <i>trans-cis</i> ..	121
Rajah 3.40	Carta yang menunjukkan perbandingan tenaga konformasi relatif pada konformasi <i>trans-trans</i> bagi sebatian 1-benzoil-3-(4-X-fenil)tiourea (X = H, Cl, Br, NO <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> , OCH <sub>3</sub> ) pada keadaan kelompok tujuh molekul dan keadaan molekul tunggal.	122
Rajah 3.41	Gambarajah kelompok tujuh molekul untuk sebatian 1-benzoil-3-(4-nitrofenil)tiourea (M4) yang memperlihatkan ikatan hidrogen antara molekul A, E dan G pada konformasi <i>trans-trans</i> secara kelompok.	125
Rajah 3.42	Gambarajah kelompok tujuh molekul untuk sebatian 1-benzoil-3-(4-nitrofenil)tiourea (M4) yang memperlihatkan ikatan hidrogen antara molekul A, E dan G pada konformasi <i>trans-trans</i> yang dilihat secara jarak dekat.	126
Rajah 3.43	Gambarajah kelompok tujuh molekul untuk sebatian 1-benzoil-3-(4-metoksifenil)tiourea (M6) yang memperlihatkan ikatan hidrogen antara molekul A dan G pada konformasi <i>trans-trans</i> secara kelompok.	127
Rajah 3.44	Gambarajah kelompok tujuh molekul untuk sebatian 1-benzoil-3-(4-metoksifenil)tiourea (M6) yang memperlihatkan ikatan hidrogen antara molekul A dan G pada konformasi <i>trans-trans</i> yang dilihat secara jarak dekat.	128
Rajah 3.45	Gambarajah kelompok tujuh molekul untuk sebatian 1-benzoil-3-(4-metilfenil)tiourea (M5) pada konformasi <i>trans-trans</i> .	129
Rajah 3.46	Gambarajah kelompok tujuh molekul untuk sebatian 1-benzoil-3-(4-klorofenil)tiourea (M2) pada konformasi <i>trans-trans</i> .	130

Rajah 3.47	Gambarajah kelompok tujuh molekul untuk sebatian 1-benzoil-3-(4-bromofenil)tiourea (M3) pada konformasi <i>trans-trans</i> .	131
Rajah 3.48	Perbandingan antara cas Mulliken pada atom oksigen O6(A) – molekul tengah dengan jarak atom oksigen O6(A) dengan atom-atom oksigen dan sulfur yang berdekatan pada molekul-molekul lain (dari Jadual 3.18 dan 3.20)	135



## SENARAI SKEMA

Skema		Muka surat
Skema 1.1	Gambaran resonans sebatian formiltiourea [7].	14
Skema 3.1	Resonans yang berlaku kepada sebatian 1-benzoil-3-(4-klorofenil)tiourea (M2) dan 1-benzoil-3-(4-bromofenil)tiourea (M3).	48
Skema 3.2	Resonans yang berlaku kepada sebatian 1-benzoil-3-(4-nitrofenil)tiourea (M4).	49
Skema 3.3	Resonans yang berlaku kepada sebatian 1-benzoil-3-(4-metilfenil)tiourea (M5).	50
Skema 3.4	Resonans yang berlaku kepada sebatian 1-benzoil-3-(4-metoksifenil)tiourea (M6).	51

# KAJIAN PENGKOMPUTERAN PRINSIP PERTAMA KE ATAS KONFORMASI STRUKTUR TERBITAN N-BENZOIL-N'-p- FENILTIOUREA

## ABSTRAK

Kajian komputeran telah dilakukan ke atas enam sebatian arilbenzoiltiourea iaitu 1-benzoil-3-(4-X-fenil)tiourea ( $X = \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_2, \text{CH}_3$  dan  $\text{OCH}_3$ ). Kajian ke atas sebatian-sebatian ini dilakukan dalam dua peringkat iaitu molekul tunggal dan kelompok tujuh molekul. Analisis konformasi pada molekul tunggal dengan menggunakan kaedah DFT B3LYP 6-31G(d) bertujuan membina profil tenaga konformasi relatif, momen dwi-kutub, kekerasan kimia dan keelektronegatifan molekul-molekul itu. Pemerhatian yang dibuat ke atas profil-profil tersebut mendapati konformasi *trans-cis* adalah konformasi paling stabil untuk molekul-molekul tersebut. Sawar tenaga bagi setiap molekul adalah disebabkan oleh kesan seterik intra-molekul. Ianya dipengaruhi oleh sifat elektronik kumpulan penukarganti. Sebatian 1-benzoil-3-(4-metoksifenil)tiourea mempunyai sawar tenaga yang paling tinggi dan sebatian 1-benzoil-3-(4-nitrofenil)tiourea mempunyai sawar tenaga paling rendah. Kereaktifan molekul yang berdasarkan kepada kekerasan dan keelektronegatifan, juga dipengaruhi oleh sifat elektronik kumpulan penukarganti. Didapati bahawa sebatian 1-benzoil-3-(4-nitrofenil)tiourea adalah paling reaktif terhadap tindak balas elektrofilik dan sebatian 1-benzoil-3-(4-metoksifenil)tiourea pula reaktif kepada tindak balas neukleofilik. Pengoptimaan semula kepada konformer *trans-cis* dengan kaedah DFT B3LYP 6-311G+(d) memperolehi data parameter geometri yang baik persetujuannya dengan data daripada eksperimen. HOMO-LUMO sebatian 1-benzoil-3-(4-nitrofenil)tiourea memberikan ciri orbital anti-ikatan  $\pi^*$ , berbeza dengan sebatian-sebatian lain yang memberikan ciri orbital ikatan  $\pi$  pada HOMO dan anti-ikatan  $\pi^*$  pada LUMO. Kajian kelompok tujuh molekul mendapati konformasi *trans-cis* juga adalah konformasi paling stabil. Pemerhatian daripada profil tenaga konformasi relatif untuk kelompok tujuh molekul mendapati sawar tenaga berpunca daripada interaksi antara atom molekul tengah dan molekul bersebelahan. Interaksi itu berlaku samada posisinya terlampau hampir atau berlaku pertindihan antara molekul. Kebolehan kumpulan penukarganti membentuk

ikatan hidrogen antara molekul dapat menstabilkan molekul pada beberapa konformasi termasuk konformasi *trans-trans*.

FIRST PRINCIPLE COMPUTATIONAL STUDIES ON THE STRUCTURAL  
CONFORMATIONS OF N-BENZOYL-N'-p-PHENYLTHIOUREA  
DERIVATIVES

ABSTRACT

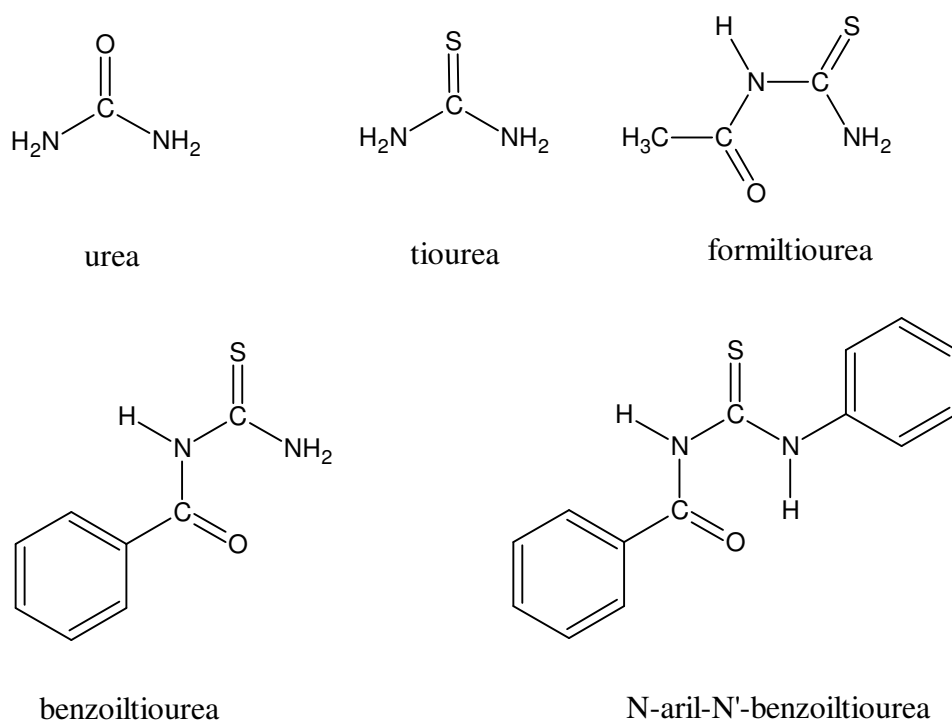
Computational studies have been conducted for six different 1-benzoyl-3-(4-X-phenyl)thiourea (X = H, Cl, Br, NO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub> and OCH<sub>3</sub>) compounds. The studies were carried out in two parts. First, was done on a single molecule and secondly, on a seven molecule cluster to simulate the solid state environment using DFT B3LYP 6-31G(d) method. The purpose of the studies are to construct the profile of relative conformational energy, dipole moment, chemical hardness and electronegativity. Observations from those profiles indicate that *trans-cis* conformer is the most stable conformation for all the observed molecules. The energy barrier of each of the molecules is caused by intra-molecular steric repulsion. The energy barrier is also influenced by the electronic properties of the substituent groups. 1-Benzoyl-3-(4-methoxyphenyl)thiourea has the highest energy barrier and 1-benzoyl-3-(4-nitrophenyl)thiourea compound has the lowest energy barrier. The reactivity of the molecules which is measured in terms of chemical hardness and electronegativity is also affected by electronic properties of the substituent groups. 1-Benzoyl-3-(4-nitrophenyl)thiourea compound is tend to be more reactive to an electrophilic reaction and 1-benzoyl-3-(4-methoxyphenyl)thiourea favours nucleophilic reaction. Re-optimization of the *trans-cis* conformer with DFT B3LYP 6-311G+(d) method produces geometrical parameters that are in good agreement with experimental results. HOMO-LUMO of 1-benzoyl-3-(4-nitrophenyl)thiourea shows an anti-bonding pi orbital  $\pi^*$ , character but for the other molecules the characteristic of bonding pi orbital  $\pi$ , for the HOMOs and anti-bonding  $\pi^*$ , for the LUMOs. Observation on relative conformational energy profile for a seven molecular cluster shows that *trans-cis* conformer also the most form stable for all the seven molecules. The observation also shows that the energy barriers cause by inter-molecular interaction. There is repulsion or overlap of the adjacent molecules. The capabilities

of the substituent groups to form inter-molecular hydrogen bond, will stabilize several conformers including *trans-trans* conformers.

## 1.0 PENGENALAN

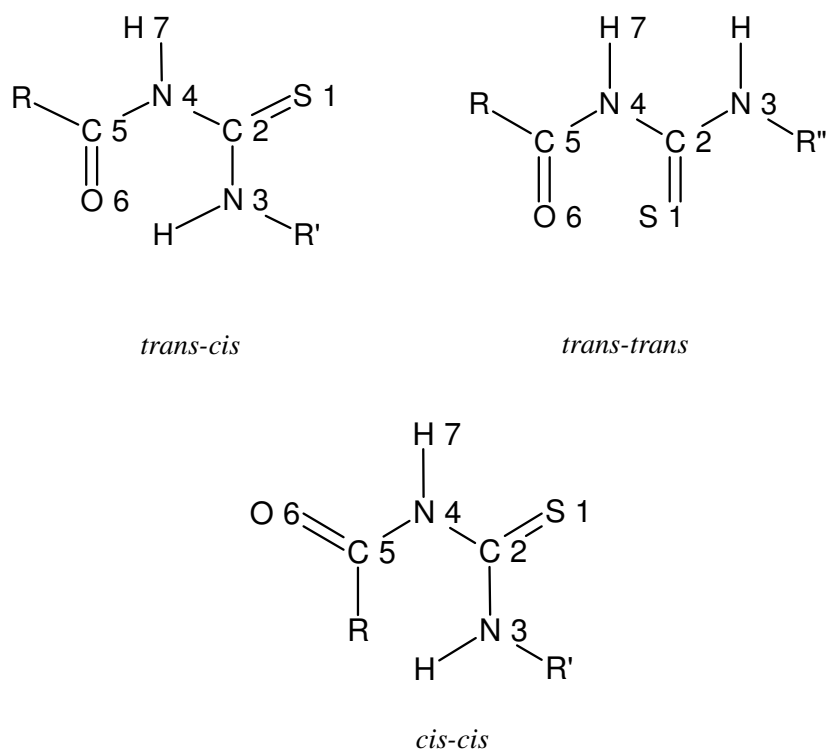
### 1.1 Sebatian Tiourea dan Terbitannya

Tiourea merupakan suatu sebatian organosulfur,  $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ . Struktur kimianya hampir sama dengan urea tetapi atom oksigennya telah digantikan dengan atom sulfur. Kehadiran kumpulan asil atau benzoil yang menggantikan atom hidrogen pada satu atom nitrogen membentuk sebatian asiltiourea,  $\text{CH}_3(\text{CO})\text{NH}(\text{CS})\text{NH}_2$  dan benzoiltiourea,  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CO})\text{NH}(\text{CS})\text{NH}_2$ . Jika atom hidrogen pada atom nitrogen kedua digantikan dengan gelang aromatik maka terbentuklah sebatian yang dikenali sebagai arilbenzoiltiourea  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CO})\text{NH}(\text{CS})\text{NHC}_6\text{H}_5$ . Kesemua sebatian itu ditunjukkan dalam Rajah 1.1.



**Rajah 1.1:** Gambarajah struktur urea, tiourea dan terbitan tiourea.

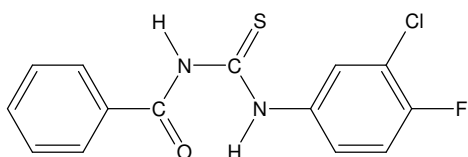
Konformasi molekul-molekul terbitan tiourea dalam kajian ini adalah berdasarkan kepada orientasi ikatan C5-O6 dan C2-S1 relatif kepada orientasi menegak ikatan N4-H7, telah dicadangkan oleh Aruna *et al.* [1] ditunjukkan dalam Rajah 1.2.



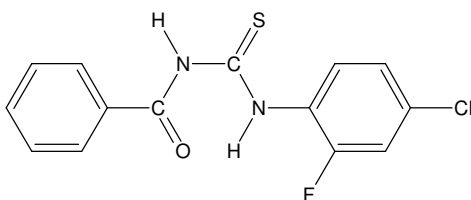
**Rajah 1.2:** Sistem penomboran dan tiga keadaan konformasi sebatian asiltiourea.

Sesetengah sebatian arilbenzoiltiourea bersifat antibakteria dan antifungus. Contohnya, sebatian 1-fluorobenzoil-3-fluorofeniltiourea sangat efektif untuk membendung perkembangan bakteria dan fungus. Kekuatan sifat antibakteria dan antifungus ini bergantung kepada lokasi atom fluorin pada sebatian tersebut. Lokasi atom fluorin pada posisi *orto* dan *para* pada bahagian fenil dan benzoil memberikan kesan antibakteria dan antifungus yang tinggi berbanding dengan posisi *meta*. Kekuatan ini juga semakin bertambah dengan kehadiran atom klorin pada bahagian benzoil dan fenil [2].

Selain itu, sebatian arilbenzoiltiourea juga boleh bertindak sebagai insektisid, contohnya, sebatian 1-benzoil-3-(4-fluoro-3-klorofenil)tiourea dan 1-benzoil-3-(2-fluoro-4-klorofenil)tiourea (Rajah 1.3). Kehadiran atom fluorin dan ditambah dengan atom klorin meningkatkan lagi keberkesanannya. Sekali lagi kedudukan atom fluorin dan klorin pada gelang fenil memainkan peranan penting untuk mengaktifkan sifat insektisid kepada sebatian ini [3]. Semasa sebatian arilbenzoiltiourea tersebut bertindak sebagai antibakteria, antifungus dan insektisid ia masih lagi mengekalkan konformasi asasnya iaitu *trans-cis* (Rajah 1.2).



1-benzoil-3-(4-fluoro-3-klorofenil)tiourea



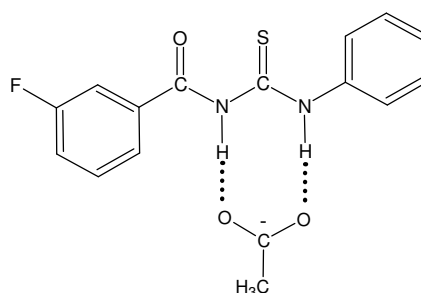
1-benzoil-3-(2-fluoro-4-klorofenil)tiourea

**Rajah 1.3:** Dua sebatian arilbenzoiltiourea yang mempamerkan sifat insektisid.

Pengesan kehadiran anion sintetik amat perlu kepada kajian biologi dan alam sekitar. Oleh itu beberapa sebatian arilbenzoiltiourea yang mampu mengesan kehadiran anion telah disintesis. Sebatian 1-(X-benzoil)-3-feniltiourea (X = H, *meta*-F, *para*-F dan *para*-CF<sub>3</sub>) mempunyai potensi untuk digunakan sebagai pengesan anion. Sebatian-sebatian ini mampu membentuk ikatan hidrogen dengan



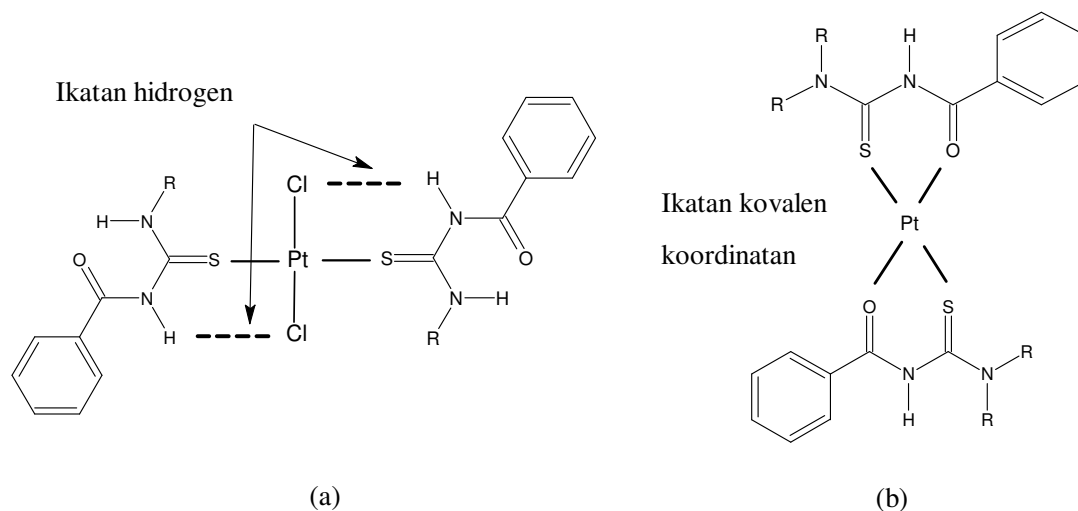
anion, melalui kedua-dua ikatan H-N pada bahagian tiourea. Oleh yang demikian sebatian itu mesti membentuk konformasi *trans-trans* (Rajah 1.2) untuk membolehkan ikatan hidrogen itu terbentuk. Rajah 1.4 menunjukkan ion asetat ( $\text{H}_3\text{COO}^-$ ) membentuk ikatan hidrogen dengan 1-(X-benzoil)-3-feniltiourea [4].



**Rajah 1.4:** Sebatian arilbenzoiltiourea yang berada pada konformasi *trans-trans* bertindak sebagai pengesan anion.

Sifat ligan sebatian 1-benzoil-3-alkiltiourea dan 1-benzoil-3,3-dialkiltiourea telah dibincangkan dengan terperinci oleh Koch [5]. Sebatian-sebatian ini akan membentuk sebatian kompleks dengan logam Pt, Pd, Rh, Ru, Ir dan Os dalam proses pengekstrakan logam-logam tersebut. Secara ringkasnya sebatian 1-benzoil-3-alkiltiourea akan bertindak sebagai ligan monodentat (Rajah 1.5a), yang akan membuat pengkoordinatan dengan logam melalui atom S atau dengan kata lain sebatian itu perlu berada dalam konformasi *trans-cis* (Rajah 1.2) untuk membentuk sebatian kompleks dengan logam. Sebatian 1-benzoil-3,3-dialkiltiourea pula akan melakukan konformasi *trans-trans* (Rajah 1.2) untuk bertindak sebagai ligan bidentat (Rajah 1.5b). Sebatian kompleks tersebut terbentuk melalui pengkoordinatan atom O dan S dengan logam. Sebatian seperti 1-asil-3-alkiltiourea dan 1-asil-3,3-

dialkiltiourea pula membentuk sebatian kompleks dengan logam seperti Cu(II), Hg(II), Au(III) dan Pd(II) juga untuk tujuan proses pengekstrakan [6].



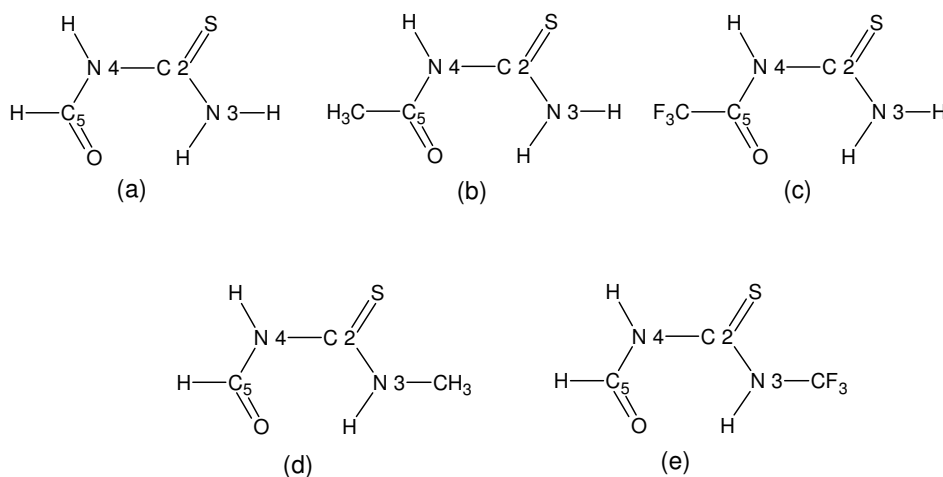
**Rajah 1.5:** (a) Sebatian 1-benzoil-3-alkiltiourea bertindak sebagai ligan monodentat. (b) Sebatian 1-benzoil-3,3-dialkiltiourea bertindak sebagai ligan bidentat. (- - - menandakan ikatan hidrogen).

## 1.2 Analisis Konformasi Sebatian Asiltiourea

Perbezaan aturan atau susunan molekul dalam suatu ruang akibat dari putaran satu ikatan sigma ( $\sigma$ ) menyebabkan berlakunya perubahan tenaga. Kajian terhadap perubahan tenaga semasa putaran itu disebut sebagai analisis konformasi.

Woldu dan Dillen [7] telah melakukan analisis konformasi ke atas beberapa sebatian asiltiourea iaitu formiltiourea, asiltiourea, trifluoroasiltiourea, 1-formil-3-metiltiourea dan 1-formil-3-trifluorometiltiourea (Rajah 1.6). Kajian dibuat ke atas sebatian-sebatian tersebut dengan melakukan putaran kepada dua ikatan C-N iaitu C2-N4 dan N4-C5 untuk membentuk tiga konformasi iaitu *trans-cis*, *trans-trans* dan *cis-cis* (Rajah 1.2). Hasil dari kajian yang menggunakan kaedah MP2 6-311G(d) didapati konformasi *trans-cis* adalah yang paling stabil seterusnya diikuti oleh

konformasi *cis-cis* dan konformasi *trans-trans*. Perbezaan tenaga antara konformasi bertenaga tertinggi dengan konformasi bertenaga terendah (konformasi paling stabil) memberikan nilai sawar tenaga.



**Rajah 1.6:** Gambarajah sebatian (a) formiltiourea, (b) asiltiourea, (c) trifluoroasiltiourea, (d) 1-formil-3-metiltiourea dan (e) 1-formil-3-trifluorometiltiourea.

Sawar tenaga bagi konformasi *cis-cis* adalah di antara 22.7 kJ/mol (formiltiourea) hingga 39.9 kJ/mol (trifluoroasiltiourea). Manakala bagi konformasi *trans-trans* pula antara 43.9 kJ/mol (trifluoroasiltiourea) hingga 55.2 kJ/mol (1-formil-3-metiltiourea). Kedua-dua bentuk konformasi ini memutuskan ikatan hidrogen intra-molekul C5O6- -HN3 tetapi konformasi *trans-trans* memberikan kesan sterik yang lebih besar [7].

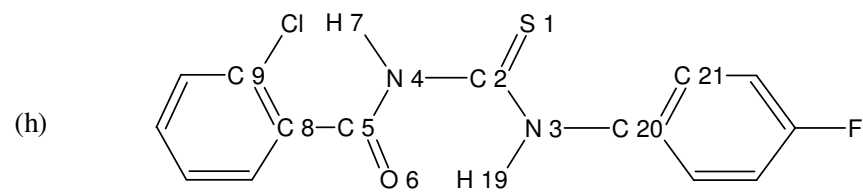
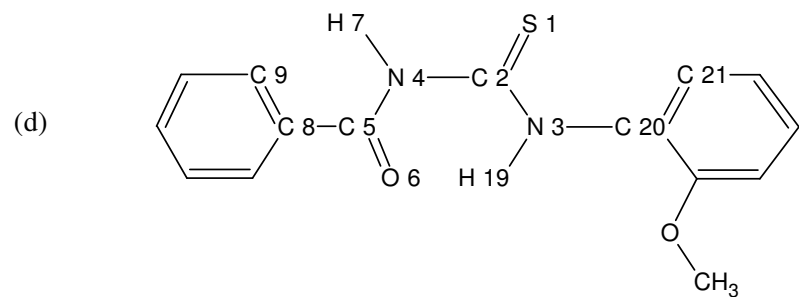
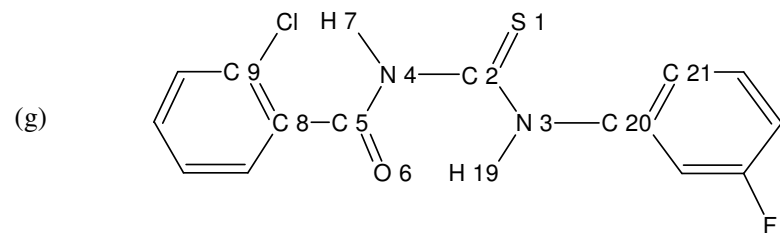
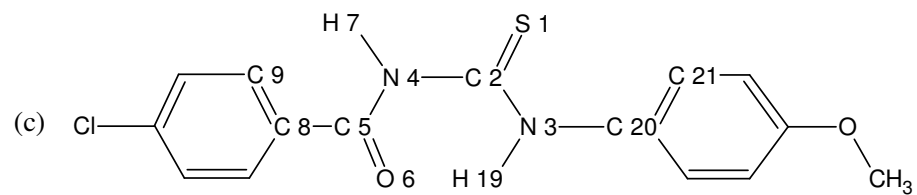
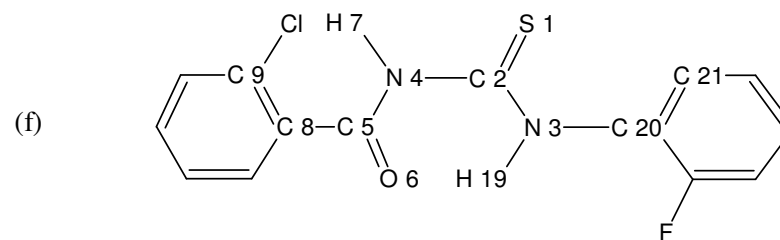
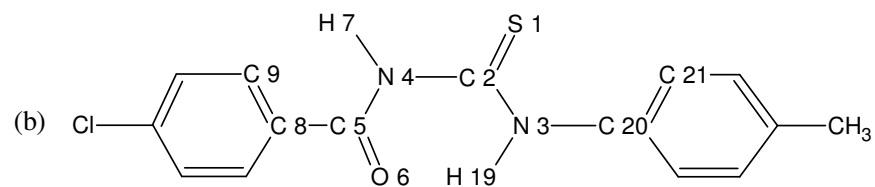
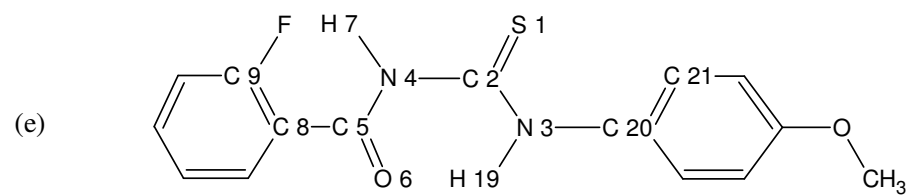
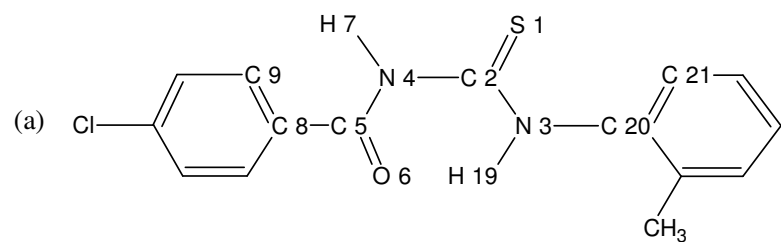
### 1.3 Analisis Konformasi Sebatian Arilbenzoiltiourea

Pada tahun 2003, Weiqun *et al.* telah mensintesis sebatian 1-(4-klorobenzoil)-3-(2-metilfenil)tiourea [8] (Rajah 1.7a). Hasil daripada kajian komputeran terhadap sebatian tersebut dengan kaedah DFT B3LYP 6-311G(d)

menunjukkan konformasi *trans-cis* (Rajah 1.2) adalah konformer paling stabil tetapi analisis konformasi secara terperinci tidak dilaporkan.

Satu lagi sebatian arilbenzoiltiourea iaitu 1-(4-klorobenzoil)-3-(4-metilfenil)tiourea (Rajah 1.7b), juga disintesis oleh Weiqun *et al.*[9]. Kali ini beliau melaporkan analisis konformasi molekul tunggal ke atas sebatian itu. Analisis konformasi dilakukan dengan mengubah sudut dihedral N3C2---N4C5 ( $\theta$ ) untuk setiap 30° daripada 0° hingga 180°. Kaedah yang digunakan adalah DFT B3LYP 3-21G. Hasil daripada analisis konformasi ini dapat dibentuk profil tenaga konformasi iaitu dengan memplotkan tenaga konformasi relatif melawan sudut dihedral ( $\theta$ ). Bagi sebatian ini minimum global berlaku pada  $\theta = 0^\circ$ , minimum tempatan pula pada  $\theta = 150^\circ$  dan terdapat dua maksimum tempatan iaitu pada  $\theta = 120^\circ$  dan  $\theta = 180^\circ$ . Konformasi paling stabil adalah *trans-cis*,  $\theta = 0^\circ$  dan konformer yang paling kurang stabil (tenaga tertinggi) adalah konformasi *trans-trans*,  $\theta = 180^\circ$ . Perbezaan tenaga antara dua konformer itu adalah 84.9 kJ/mol.

Ciri-ciri konformasi sebatian 1-(4-klorobenzoil)-3-(4-metoksifenil)tiourea [10] (Rajah 1.7c), adalah sama dengan dua sebatian sebelumnya. Ciri profil tenaga konformasi relatif juga hampir serupa kerana kaedah yang digunakan adalah sama dan sebatian ini juga mempunyai sawar tenaga 84.9 kJ/mol. Sebatian 1-(2-fluorobenzoil)-3-(2-metoksifenil)tiourea [11] (Rajah 1.7d), juga dilakukan analisis konformasi ke atasnya dengan menggunakan kaedah yang sama dan keputusannya adalah sama tetapi sawar tenaganya besar sedikit iaitu 85.8 kJ/mol.



**Rajah 1.7:** Beberapa sebatian arilbenzoiltiourea yang terlibat dalam analisis konformasi..

Penggunaan set basis yang lebih besar iaitu 6-31G(d) untuk analisis konformasi ke atas sebatian 1-(2-fluorobenzoil)-3-(4-metoksifenil)tiourea [12] (Rajah 1.7e) pada tahap DFT telah dilakukan tetapi tidak dilaporkan dengan terperinci. Konformasi paling stabilnya juga adalah konformer  $\theta = 0^\circ$  (konformasi *trans-cis*) dan konformer tenaga tertinggi (kurang stabil) juga adalah konformer  $\theta = 180^\circ$  dengan sawar tenaganya sebanyak 90.2 kJ/mol.

Kajian konformasi bagi sebatian-sebatian arilbenzoiltiourea yang dinyatakan di atas hanya melibatkan konformasi *trans-cis* dan *trans-trans*, manakala konformasi *cis-cis* seperti pada sebatian-sebatian asiltiourea tidak langsung disentuh. Analisis konformasi dengan lebih terperinci ke atas sebatian 1-(2-klorobenzoil)-3-(2-fluorofenil)tiourea (Rajah 1.7f), 1-(2-klorobenzoil)-3-(3-fluorofenil)tiourea (Rajah 1.7g) dan 1-(2-klorobenzoil)-3-(4-fluorofenil)tiourea (Rajah 1.7h) telah dilakukan dengan menggunakan kaedah DFT B3LYP 6-31G. Perubahan sudut dihedral pada N3C2—N4C5 dan C2N4—C5O6 pada setiap  $20^\circ$  dari  $0^\circ$  hingga  $180^\circ$  boleh membentuk konformasi *trans-cis*, *trans-trans* dan *cis-cis*. Pada konformasi *trans-trans*, sawar tenaganya adalah 60.9 kJ/mol bagi 1-(2-klorobenzoil)-3-(2-fluorofenil)tiourea, 65.1 kJ/mol bagi 1-(2-klorobenzoil)-3-(3-fluorofenil)tiourea dan 65.1 kJ/mol bagi 1-(2-klorobenzoil)-3-(4-fluorofenil)tiourea. Manakala sawar tenaga untuk konformasi *cis-cis* adalah antara 73.5 kJ/mol hingga 94.5 kJ/mol bagi ketiga-tiga sebatian itu [13].

Ini menunjukkan konformasi *trans-trans* bagi sebatian-sebatian tersebut lebih stabil jika dibandingkan dengan konformasi *cis-cis*, ianya berbeza dengan konformasi paling stabil pada sebatian asiltiourea. Fenomena ini berlaku akibat kehadiran gelang aromatik yang mengakibatkan kesan sterik lebih kuat pada

konformasi *cis-cis*. Konformasi *trans-cis* adalah konformasi paling stabil untuk ketiga-tiga sebatian tersebut sama seperti sebatian-sebatian yang dibincangkan sebelumnya. Hasil daripada analisis konformasi ini, tenaga maksimum berada pada konformasi *trans-trans* ( $\theta = 180^\circ$ ) dan tenaga minimum pula berada konformasi *trans-cis* ( $\theta = 0^\circ$ ). Situasi yang sama juga berlaku kepada sebatian 1-(4-(4-fluorobenzamido)-fenil)-3-(4-fluorobenzoil)tiourea, [14] dan 1-benzoil-3-bifeniltiourea [15].

Secara keseluruhannya konformasi *trans-cis* adalah konformasi paling stabil. Ini disebabkan wujudnya ikatan hidrogen intra-molekul yang terbentuk antara atom oksigen (O6) pada kumpulan karbonil dengan atom hidrogen pada N3 (C5O6...H19N3). Hasilnya akan membentuk satu gelangan enam ahli (-O6- -H-N3-C2-N4-C5-) yang menstabilkan konformasi *trans-cis*. Kestabilan ini ditambah dengan wujudnya ikatan hidrogen intra-molekul lain iaitu C9F- -H7N4 pada 1-(2-fluorobenzoil)-3-(2-metoksifenil)tiourea dan 1-(2-fluorobenzoil)-3-(4-metoksifenil)tiourea, C9Cl- - -H7N4 pada 1-(2-klorobenzoil)-3-(2-fluorofenil)tiourea, 1-(2-klorobenzoil)-3-(3-fluorofenil)tiourea serta 1-(2-klorobenzoil)-3-(4-fluorofenil)tiourea dan C9F- -H7N4 pada 1-(2-klorobenzoil)-3-(4-fluorofenil)tiourea. Secara ringkasnya, kesemua sawar tenaga untuk sebatian-sebatian tersebut dinyatakan dalam Jadual 1.1

**Jadual 1.1:** Sawar tenaga dan panjang ikatan C-N untuk beberapa sebatian arilbenzoiltiourea.

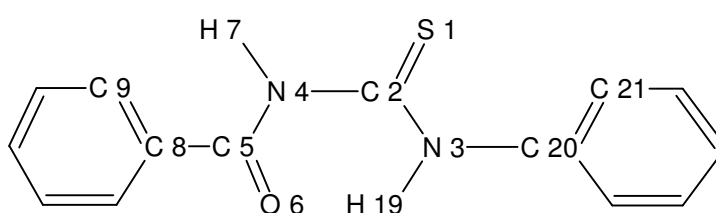
	Sebatian Kimia	Sawar Tenaga (kJ/mol)	Panjang ikatan (Å)		
			C2-N3	C2-N4	C5-N4
a	1-(4-klorobenzoil)-3-(2-metilfenil)tiourea [8]	-	1.329	1.361	1.342
b	1-(4-klorobenzoil)-3-(4-metilfenil)tiourea [9]	84.9	1.336	1.407	1.397
c	1-(4-klorobenzoil)-3-(4-metoksifenil)tiourea [10]	84.9	1.333	1.398	1.377
d	1-(2-fluorobenzoil)-3-(2-metoksifenil)tiourea [11]	85.8	1.339	1.404	1.368
e	1-(2-fluorobenzoil)-3-(4-metoksifenil)tiourea [12]	90.2	1.338	1.404	1.374
f	1-(2-klorobenzoil)-3-(2-fluorofenil)tiourea [14]	60.9	1.351	1.412	1.377
g	1-(2-klorobenzoil)-3-(3-fluorofenil)tiourea [14]	65.1	1.350	1.415	1.375
h	1-(2-klorobenzoil)-3-(4-fluorofenil)tiourea [14]	65.1	1.347	1.416	1.374

Terdapat persamaan sawar tenaga antara 1-(4-klorobenzoil)-3-(4-metilfenil)tiourea (84.9 kJ/mol) dan 1-(4-klorobenzoil)-3-(4-metoksifenil)tiourea (84.9 kJ/mol) tetapi berbeza dengan 1-(2-fluorobenzoil)-3-(2-metoksifenil)tiourea (85.8 kJ/mol) yang menunjukkan posisi kumpulan penukar ganti mempengaruhi sawar tenaga dan ini diperkuatkan lagi dengan perbezaan antara 1-(2-klorobenzoil)-3-(2-fluorofenil)tiourea (60.9 kJ/mol) dan 1-(2-fluorobenzoil)-3-(4-metoksifenil)tiourea (90.2 kJ/mol). Namun begitu kesan sifat elektronik kumpulan penukar ganti terhadap sawar tenaga tidak dibincangkan dalam kajian-kajian tersebut.



Kesemua kumpulan penyelidik yang melakukan kajian ke atas sebatian arilbenzoiltiourea yang dibincangkan setakat ini telah melakukan pengoptimaan semula ke atas konformer paling stabil iaitu konformer *tran-cis*,  $\theta = 0^\circ$  dengan kaedah DFT B3LYP tetapi set basisnya berbeza iaitu 6-31G+(d), 6-311G(d), 6-311G(d,p). Walau bagaimanapun, didapati parameter geometrinya (panjang ikatan, sudut ikatan dan sudut dihedral) bersetuju dengan data daripada eksperimen untuk ketiga-tiga set basis tersebut.

Berdasarkan kepada kajian-kajian yang dinyatakan di atas didapati tiga ikatan C-N iaitu C2-N3, C2-N4 dan N4-C5 (Rajah 1.8) pada bahagian tiourea menjadi fokus utama kerana ia akan membentuk sistem berkonjugat  $\pi$ . Ciri-ciri sistem konjugat ini dapat diperhatikan melalui panjang ketiga-tiga ikatan C-N tersebut (Jadual 1.1). Oleh itu, kajian ini akan membandingkan panjang semua ikatan C-N tersebut bagi semua sebatian-sebatian arilbenzoiltiourea untuk melihat perkaitan antara sawar tenaga, posisi dan sifat elektronik kumpulan penukar ganti dengan panjang ikatan C-N.

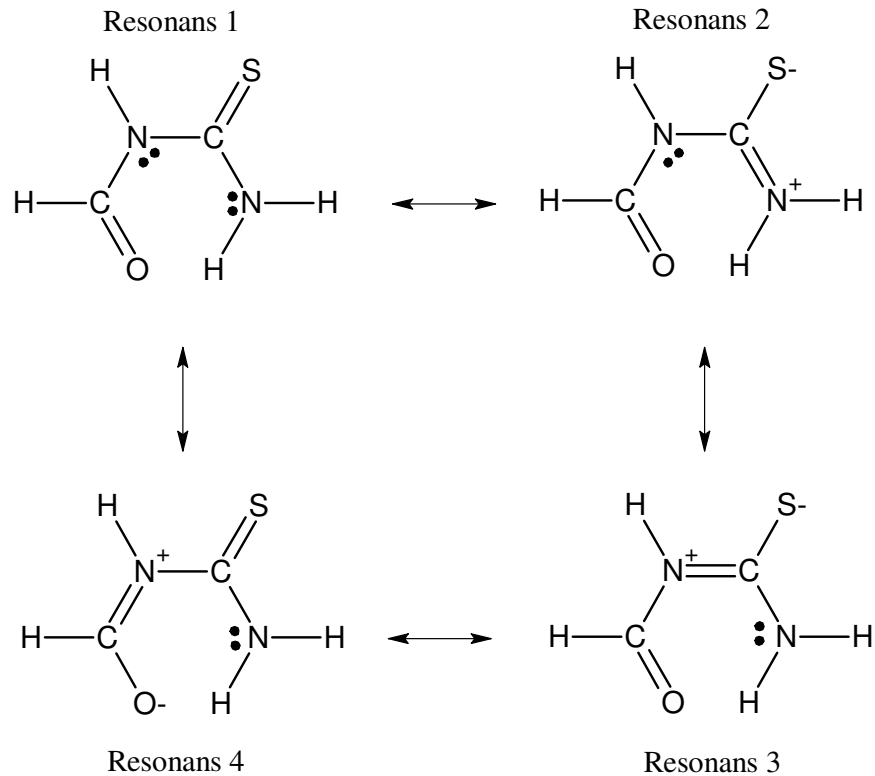


**Rajah 1.8:** Skema penomboran atom-atom yang terdapat dalam sebatian arilbenzoiltiourea yang akan digunakan pada keseluruhan kajian ini.

Ketiga-tiga ikatan C-N boleh disifatkan sebagai ikatan separa dubel kerana panjang ikatannya (Jadual 1.1) adalah lebih kecil daripada ikatan tunggal C-N (1.467 Å) tetapi lebih panjang dari ikatan dubel C=N (1.279 Å). Sistem berkonjugat berlaku kerana kedua-dua atom nitrogen pada sebatian-sebatian tersebut mengalami penghibridan  $sp^2$ . Juga didapati ikatan C2-N3 adalah yang terpendek. Jarak ikatan yang pendek menunjukkan ketumpatan elektron yang tinggi pada ikatan kimia dan menambahkan kekuatannya [1]. Oleh yang demikian, ketumpatan elektron pada C2-N3 adalah yang tertinggi berbanding dengan ikatan-ikatan C-N yang lain.

Fenomena itu dapat diperjelaskan dengan lebih lanjut oleh hasil kajian ke atas formiltiourea dan asetiltiourea [7]. Pasangan elektron tersendiri yang ada pada N3 lebih mudah terlibat dalam pembentukan sistem konjugat jika dibandingkan dengan pasangan elektron tersendiri pada N4. Oleh itu, C2 lebih mudah membentuk sistem konjugat dengan atom N3 berbanding dengan N4. Selain itu, sistem konjugat N4 lebih meluas iaitu antara N4-C2 dan N4-C5 berbanding dengan N3 yang hanya membentuk konjugat dengan C2 sahaja bagi menghasilkan struktur resonan (Skema 1.1).

Kesan posisi kumpulan-kumpulan penukarganti ke atas ketiga-tiga ikatan C-N dapat dilihat pada sebatian 1-(2-klorobenzoil)-3-(2-fluorofenil)tiourea, 1-(2-klorobenzoil)-3-(3-fluorofenil)tiourea dan 1-(2-klorobenzoil)-3-(4-fluorofenil)tiourea. Panjang ikatan C2-N3 dan N4-C5 akan memendek menurut aturan posisi *orto*, *meta*, *para* untuk atom fluorin pada gelang fenil, manakala ikatan C2-N4 akan memanjang pada turutan yang sama (Jadual 1.1).



**Skema 1.1:** Gambaran resonans sebatian formiltiourea [7].

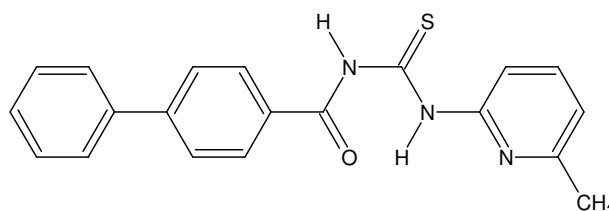
Sifat elektronik kumpulan penukar ganti boleh dilihat pada sebatian 1-(4-klorobenzoil)-3-(4-metilfenil)tiourea dan 1-(4-klorobenzoil)-3-(4-metoksifenil)tiourea. Kehadiran kumpulan metoksil pada 1-(4-klorobenzoil)-3-(4-metoksifenil)tiourea akan memendekkan ketiga-tiga ikatan C-N itu berbanding dengan C-N pada sebatian 1-(4-klorobenzoil)-3-(4-metilfenil)tiourea yang terdapat kumpulan metil padanya (Jadual 1.1).

Perkaitan antara panjang ikatan C-N dengan sawar tenaga hanya dapat dilihat pada ikatan C2-N4 dan N4-C5, walaupun ianya tidak ketara. Pemanjangan ikatan C2-N4 dan pemendekkan N4-C5 meningkatkan sawar tenaga. Perbandingan ini dibuat antara 1-(4-klorobenzoil)-3-(4-metoksifenil)tiourea dengan 1-(2-fluorobenzoil)-3-(2-metoksifenil)tiourea serta 1-(2-klorobenzoil)-3-(2-

fluorofenil)tiourea dengan 1-(2-klorobenzoil)-3-(3-fluorofenil)tiourea. Namun begitu, ia tidak begitu tepat kerana posisi dan jenis kumpulan penukar ganti tidak konsisten. Oleh itu kajian lebih terperinci perlu dilakukan (Jadual 1.1).

#### 1.4 Konformasi Terbitan Tiourea Yang Lain

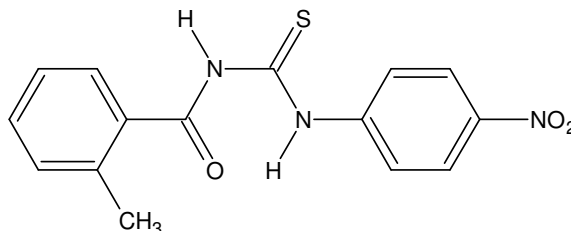
Kajian konformasi molekul tunggal terhadap sebatian 1-(4-fenilbenzoil)-3-(3-metilpiridin-2-il)tiourea [16] (Rajah 1.9) telah dilakukan dengan mengubah sudut dihedral N3C2—N4C5 sahaja. Perubahan sudut dihedral dilakukan untuk setiap  $10^\circ$  daripada  $0^\circ$  hingga  $360^\circ$ . Hasil dari kajian tersebut mendapati tiga titik minimum iaitu minimum global ( $\theta = 0^\circ$ ) dan dua minimum tempatan ( $\theta = 140^\circ$  dan  $\theta = 220^\circ$ ) dan tiga titik maksimum tempatan iaitu pada  $\theta = 110^\circ$ ,  $\theta = 180^\circ$  dan  $\theta = 260^\circ$ . Konformer yang mempunyai tenaga tertinggi adalah konformer pada sudut  $\theta = 180^\circ$ , yang mempunyai sawar tenaga  $86.6$  kJ/mol. Sekali lagi konformasi *trans-cis*,  $\theta = 0^\circ$ , adalah konformer paling stabil sama ada dalam keadaan molekul tunggal atau dalam keadaan kekisi hablur.



**Rajah 1.9:** Gambarajah sebatian 1-(4-fenilbenzoil)-3-(3-metilpiridin-2-il)tiourea.

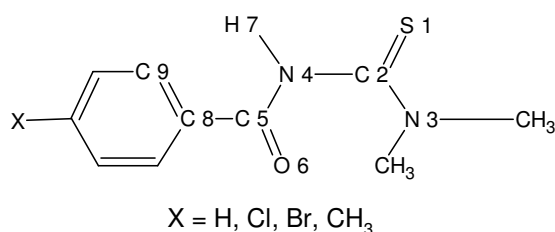
Melalui kajian pembelauan sinar-X terhadap hablur pepejalnya didapati dua konformasi *trans-cis* tetapi berbeza sudut dihedralnya iaitu  $\theta = -0.1^\circ$  dan  $8.1^\circ$  dan perbezaan tenaga antara keduanya adalah  $0.84$  kJ/mol. Daripada perbezaan tenaga ini dijangkakan pertukaran antara kedua-dua konformer tersebut dapat

berlaku. Fenomena yang sama berlaku ke atas sebatian 1-(2-metilbenzoi)-3-(4-nitrofenil)tiourea [17] (Rajah 1.10).



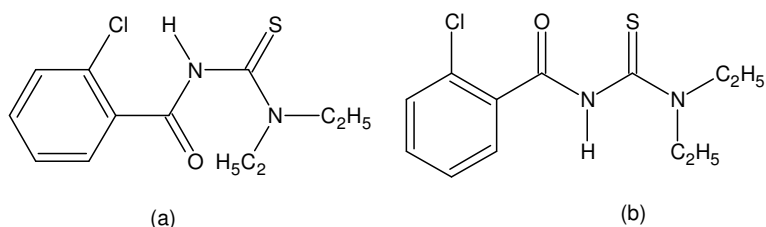
**Rajah 1.10:** Gambarajah sebatian 1-(2-metilbenzoi)-3-(4-nitrofenil)tiourea.

Sosa-Albertus dan Piris [18] telah melakukan kajian konformasi ke atas sebatian 1-(4-X-benzoi)-3,3-dimetiltiourea ( $X = \text{H}, \text{CH}_3, \text{Cl}$  dan  $\text{Br}$ ). Mereka melakukan analisis konformasi dengan mengubah dua sudut dihedral iaitu  $\text{N3C2—N4C5}$  dan  $\text{C2N4—C5O6}$  (Rajah 1.11) daripada  $0^\circ$  hingga  $360^\circ$ . Operasi ini membentuk tiga konformasi iaitu *trans-cis*, *trans-trans* dan *cis-cis*. Hasil daripada analisis itu mendapati konformasi *trans-cis* adalah konformasi paling stabil ( $\theta = 0^\circ$ ). Konformasi *trans-trans* ( $\theta = 180^\circ$ ) adalah konformer yang mempunyai tenaga tertinggi dan memberikan sawar tenaga sebanyak 37.8 kJ/mol. Berdasarkan kajian pembelauan sinar-X konformasi keadaan pepejal dalam bentuk hablur adalah sama dengan konformasi molekul tunggal iaitu konformasi *trans-cis*.

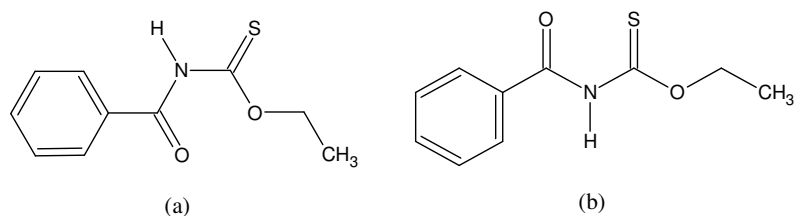


**Rajah 1.11:** Gambarajah dan skema penomboran untuk sebatian 1-(4-X-benzoi)-3,3-dimetiltiourea.

Namun begitu terdapat juga sebatian yang mempunyai konformasi berbeza di antara kedua-dua keadaan tersebut. Berdasarkan hasil kajian komputeran, sebatian 1-(2-klorobenzoil)-3,3-dietiltiourea [19] dan O-etilbenzoiltiokarbamat mempunyai konformasi *trans-cis* (Rajah 1.12a dan Rajah 1.13a) pada keadaan molekul tunggal tetapi hasil daripada kajian pembelauan sinar-X ke atas kekisi hablurnya mendapati molekul itu berada dalam konformasi *trans-trans* [20] (Rajah 1.12b dan Rajah 1.13b).



**Rajah 1.12:** Gambarajah dua konformasi untuk sebatian 1-(2-klorobenzoil)-3,3-dietiltiourea. (a) *trans-cis*, (b) *trans-trans*.



**Rajah 1.13:** Gambarajah dua konformasi untuk sebatian O-etilbenzoiltiokarbamat. (a) *trans-cis*, (b) *trans-trans*.

Pada amnya sebatian asiltiourea dan benzoiltiourea yang membentuk ikatan hidrogen intra-molekul antara atom oksigen pada karbonil dan atom hidrogen pada kumpulan tiourea akan memilih untuk membentuk konformasi *trans-cis*. Berbeza pula bagi sebatian tiourea yang tidak membentuk ikatan hidrogen seperti ini. Molekul ini lebih bebas untuk memilih konformasi terutamanya dalam keadaan

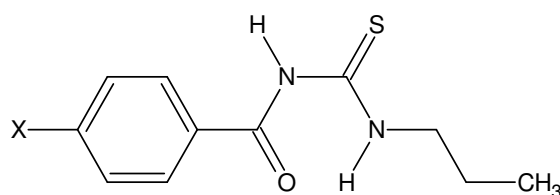
molekul tunggal sehinggakan berlaku perbezaan konformasi dengan molekul dalam bentuk hablur.

## 1.5 Analisis Orbital Molekul Persempadanan

Orbital Molekul Persempadanan (Frontier Molecular Orbital, FMO) terdiri daripada dua jenis iaitu Orbital Molekul Penuh Tertinggi (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) dan Orbital Molekul Kosong Terendah (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO). Analisis FMO boleh dilakukan berdasarkan tenaga pada HOMO dan LUMO, perbezaan lokasi HOMO dan LUMO pada molekul yang sama dan ciri-ciri HOMO dan LUMO.

Konsep kekerasan kimia ( $\eta$ ), kelembutan kimia ( $S$ ) dan keelektronegatifan ( $\chi$ ) telah diperkenalkan untuk meramalkan kereaktifan bagi sesuatu sebatian kimia secara global. Kajian ke atas sebatian 1-(4-X-benzoil)-3-propiltiourea (X: NO<sub>2</sub>, Cl, Br, I, H, t-butil, C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>O dan CH<sub>3</sub>O) (Rajah 1.14) menunjukkan kelembutan kimia ( $S$ ) sebatian-sebatian tersebut dipengaruhi oleh sifat elektronik kumpulan penukar ganti di mana kedudukan kumpulan penukar ganti itu adalah pada posisi *para* di gelang benzoil (Jadual 1.2). Sebatian yang mempunyai kumpulan penarik elektron (X = NO<sub>2</sub>, Cl, Br, I) kereaktifannya berkurangan, manakala sebatian yang mempunyai kumpulan penderma elektron (X = t-butil, C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>O, CH<sub>3</sub>O), kereaktifannya meningkat berbanding dengan molekul induk iaitu 1-benzoil-3-propiltiourea (X = H). Fenomena ini terjadi akibat daripada taburan elektron yang teranjak ke arah kumpulan penarik elektron dan mengurangkan ketumpatan elektron pada bahagian tiourea. Sebaliknya elektron akan tertumpu pada

bahagian tiourea bagi sebatian yang mempunyai kumpulan penukar ganti penderma elektron [21].



X = H, Cl, Br, I, NO<sub>2</sub>, t-butyl, CH<sub>3</sub>O, C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>O

**Rajah 1.14:** Gambarajah sebatian 1-(4-X-benzoyl)-3-propiltiourea.

**Jadual 1.2:** Analisis kelembutan (S) kimia ke atas sebatian 1-(4-X-benzoyl)-3-propiltiourea [21].

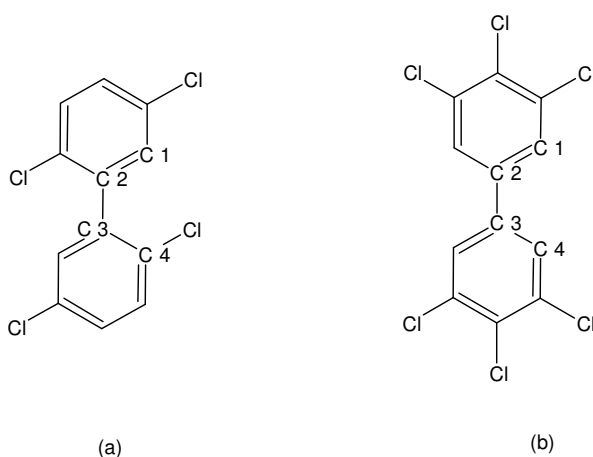
Sebatian	X	Kelembutan kimia (eV)
1-(4-nitobenzoyl-3-propiltiourea	NO <sub>2</sub>	143.68
1-(4-klorobenzoyl-3-propiltiourea	Cl	163.82
1-(4-bromobenzoyl-3-propiltiourea	Br	165.44
1-(4-iodobenzoyl-3-propiltiourea	I	168,16
1-benzoyl-3-propiltiourea	H	170.34
1-(4-t-butylbenzoyl-3-propiltiourea	t-butyl	172.52
1-(4-heptoksibenzoyl-3-propiltiourea	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> O	176.34
1-(4-metoksibenzoyl-3-propiltiourea	CH <sub>3</sub> O	180.14

Kekerasan kimia sangat sensitif kepada perubahan sudut dihedral. Jika perubahan sudut dihedral berlaku maka ia akan mengganggu kestabilan molekul dan akan mengubah kekerasan kimianya [22]. Pada kebiasaannya suatu molekul yang berada pada konformasi bertenaga minimum mempunyai kekerasan kimia



maksimum dan bagi molekul pada konformasi bertenaga maksimum kekerasan kimianya adalah minimum [23].

Kajian yang dibuat oleh Parthasarathi *et al.* ke atas sebatian 2,2',5,5'-tetraklorobifenil (TKBF) [24] dan 3,3',4,4',5,5'-heksaklorobifenil (HKBF) [25] yang ditunjukkan dalam Rajah 1.15a dan 1.15b dapat menerangkan perkaitan di antara konformasi, sawar tenaga dan kekerasan kimia. Kereaktifan kedua-dua sebatian-sebatian itu diukur berdasarkan kebebasan putaran pada ikatan C2-C3 yang menyambungkan dua gelang fenil untuk membentuk beberapa konformasi yang sesuai untuk menjalani tindak balas kimia. Beliau mendapati HKBF lebih aktif daripada TKBF.

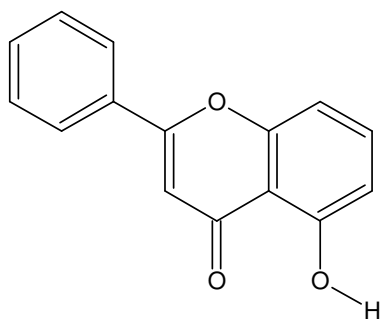


**Rajah 1.15:** Gambarajah skema penomboran untuk sebatian (a) 2,2',5,5'-tetraklorobifenil (TKBF) dan (b) 3,3',4,4',5,5'-heksaklorobifenil (HKBF).

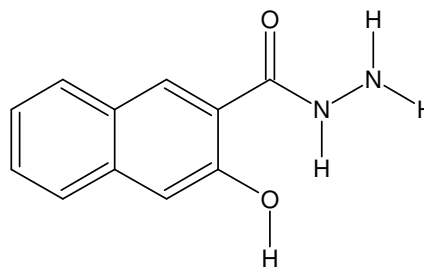
Analisis konformasi ke atas kedua-dua molekul itu dilakukan dengan mengubah sudut dihedral C1C2—C3C4 ( $\theta$ ) untuk mendapatkan tenaga konformasi relatif dan tenaga pada HOMO dan LUMO bagi memperolehi nilai kekerasan kimia.

Ringkasnya sebatian TKBF mempunyai konformasi global minimum ( $\theta = 90^\circ$ ) berbetulan dengan kekerasan kimia maksimum (280.0 kJ/mol) dan konformasi maksimum setempat ( $\theta = 180^\circ$ ) pula berbetulan dengan kekerasan kimia minimum (222.0 kJ/mol). Oleh yang demikian sawar tenaganya adalah 122.96 kJ/mol. Perkara yang sama juga berlaku kepada sebatian HKBF, tetapi pada konformasi yang berbeza iaitu minimum globalnya pada  $\theta = 30^\circ$  dan maksimum setempatnya pula pada  $\theta = 90^\circ$  dan sawar tenaganya hanya 1.79 kJ/mol. Daripada keputusan ini, kedua-dua molekul itu reaktif tetapi HKBF lebih reaktif daripada TKBF kerana HKBF mempunyai sawar tenaga yang lebih kecil.

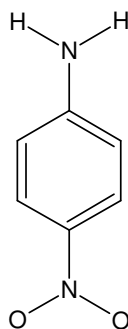
Pengujaan satu elektron daripada HOMO ke LUMO dalam satu molekul dapat memberikan petanda bahawa berlakunya perpindahan cas intra-molekul. Ini dapat dilihat melalui perbezaan ketumpatan elektron pada HOMO dan LUMO. Pada sebatian 5-hidroksiflavona (Rajah 1.16a) terdapat perpindahan cas berlaku daripada kumpulan hidroksil kepada kumpulan karbonil. Ini dapat dipastikan kerana ketumpatan elektron kumpulan hidroksil lebih tinggi daripada ketumpatan elektron kumpulan karbonil pada HOMO. Manakala ketumpatan elektron dua kumpulan berfungsi tersebut pada LUMO pula adalah sebaliknya [26].



(a) 5-hidroksiflavona



(b) asid 2-hidroksinaftalenik hidrazida



(c) 4-nitroanilina

**Rajah 1.16:** Sebatian 5-hidroksiflavona, asid 2-hidroksinaftalenik hidrazida dan 4-nitronanalina.

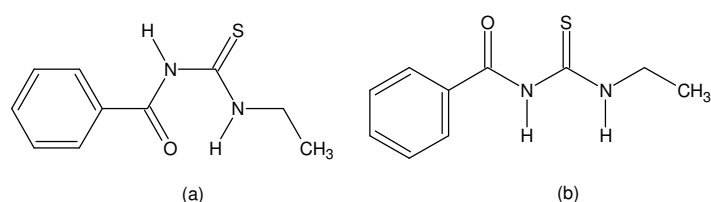
Perpindahan cas juga dapat diperhatikan pada asid 2-hidroksinaftalenik hidrazida (Rajah 1.16b). Dalam HOMO ketumpatan elektron bagi molekul ini tertumpu pada gelang naftalena dan kumpulan hidroksil manakala pada LUMO pula ketumpatannya tertumpu pada kumpulan hidrazida. Ini menunjukkan perpindahan cas berlaku apabila molekul ini berada pada tahap teruja [27] sama seperti apa yang terjadi pada 5-hidroksiflavona. Satu lagi molekul yang menunjukkan berlakunya perpindahan cas intra-molekul yang dilihat melalui perbezaan lokasi ketumpatan elektron antara HOMO dan LUMO, ialah 4-nitroanilina (Rajah 1.16c). Di sini untuk HOMO cas tertumpu pada kumpulan amina tetapi untuk LUMO cas tertumpu pada gelang aromatik dan kumpulan nitro [28]. Secara keseluruhannya untuk ketiga-tiga

molekul tersebut, HOMO mempunyai ciri ikatan pi ( $\pi$ ) manakala LUMO bercirikan anti-ikatan pi ( $\pi^*$ ).

## 1.6 Terbitan Tiourea dalam Fasa Pepejal

Hasil kajian-kajian konformasi ke atas sebatian arilbenzoiltiourea dan alkilbenzoiltiourea yang telah dibincangkan setakat ini mendapati konformasi molekul tunggal paling stabil (secara komputeran) dan konformasi paling stabil molekul keadaan pepejal (secara pembelauan sinar-X) adalah sama iaitu *trans-cis*. Kajian konformasi dialkilbenzoiltiourea pula mendapati konformasi *trans-cis* adalah konformasi paling stabil untuk molekul tunggal, tetapi memiliki konformasi *trans-cis* atau *trans-trans* pada fasa pepejal berdasarkan kajian pembelauan sinar-X.

Sebatian 1-benzoil-3-etiltiourea yang disintesis dan dilaporkan oleh Yamin *et al.* [29] yang mana strukturnya mampu membentuk ikatan hidrogen intra-molekul sama seperti arilbenzoiltiourea dan alkilbenzoiltiourea mempunyai konformasi *trans-cis* (Rajah 1.17a) untuk molekul tunggal dan keadaan pepejal. Tetapi hasil dari kajian pembelauan sinar-X menunjukkan sebatian itu berada dalam konformasi *trans-trans* (Rajah 1.17b) dalam keadaan pepejal. Oleh itu, ada kemungkinan berlakunya perbezaan konformasi di antara molekul tunggal dan kelompok molekul keadaan pepejal pada sebatian-sebatian lain.



**Rajah 1.17:** Gambarajah dua konformasi sebatian 1-benzoil-3-etiltiourea. (a) *trans-cis* dan (b) *trans-trans*.

## 1.7 Kumpulan Penukarganti

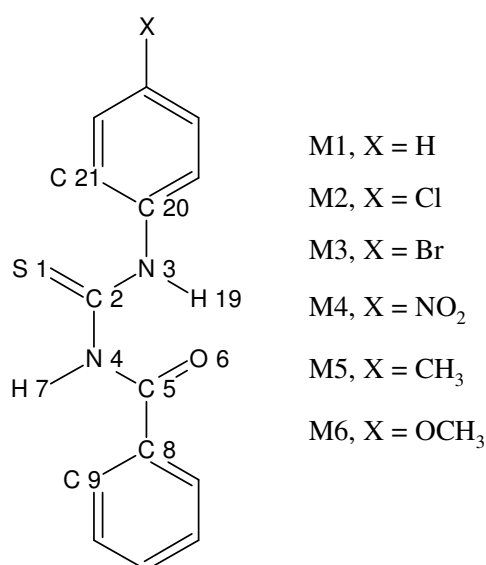
Kumpulan penukarganti adalah komponen kecil pada suatu molekul yang wujud setelah berlakunya proses penukar gantian dengan hidrogen, komponen tersebut boleh mempengaruhi sifat molekul tetapi tidak mengubah ciri-ciri utamanya. Kumpulan penukarganti ini dikelaskan kepada dua kumpulan iaitu kumpulan penarik elektron dan kumpulan penderma elektron. Kehadiran kumpulan penukarganti akan menstabilkan sebatian dalam dua keadaan. Kumpulan penderma elektron akan menstabilkan sebatian yang kekurangan elektron (kation), manakala kumpulan penarik elektron akan menstabilkan sebatian yang berlebihan elektron (anion). Ini terjadi dengan cara memperluaskan penyebaran taburan elektron bagi ion-ion tersebut. Kebolehan kumpulan penukarganti ini menderma atau menarik elektron adalah melalui kesan induktif dan kesan resonans. Kesan induktif adalah pergerakan elektron melalui ikatan sigma ( $\sigma$ ) manakala kesan resonans terhasil akibat pergerakan elektron melalui ikatan pi ( $\pi$ )[30].

Halogen (Cl dan Br) pada molekul M2 dan M3 bersifat penarik elektron melalui kesan induktif, manakala kumpulan nitro ( $\text{NO}_2$ ) pada molekul M4 pula bersifat penarik elektron melalui kesan resonans. Metil ( $\text{CH}_3$ ) dan metoksi ( $\text{OCH}_3$ ) adalah kumpulan penderma elektron. Kesan induktif berlaku pada metil (molekul M5) manakala kesan resonans pula terdapat pada metoksi (molekul M6). Kesan kehadiran kumpulan penukarganti pada molekul-molekul ini mungkin dapat mengubah taburan elektronnya. Perubahan ini mungkin dapat dilihat pada perbezaan profil tenaga konformasi, momen dwi-kutub, kereaktifan, keelektronegatifan dan ciri-ciri HOMO - LUMO apabila dibandingkan dengan molekul induk (M1).

## 1.8 Skop Kajian

Enam sebatian 1-benzoil-3-(4-X-fenil)tiourea (Rajah 1.18) yang telah disintesis oleh beberapa kumpulan penyelidik terdahulu [31-36] akan dijadikan bahan kajian. Sebatian - sebatian tersebut adalah:

- i. 1-benzoil-3-feniltiourea,  $C_{14}H_{12}N_2OS$  (M1)
- ii. 1-benzoil-3-(4-klorofenil)tiourea,  $C_{14}H_{11}ClN_2OS$  (M2)
- iii. 1-benzoil-3-(4-bromofenil)tiourea,  $C_{14}H_{11}BrN_2OS$  (M3)
- iv. 1-benzoil-3-(4-nitrofenil)tiourea,  $C_{14}H_{11}N_3O_3S$  (M4)
- v. 1-benzoil-3-(4-metilfenil)tiourea,  $C_{15}H_{14}N_2OS$  (M5)
- vi. 1-benzoil-3-(4-metoksifenil)tiourea,  $C_{15}H_{14}N_2O_2S$  (M6)



**Rajah 1.18:** Struktur sebatian 1-benzoil-3-(4-X-fenil)tiourea (X; H, Cl, Br, NO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub> dan OCH<sub>3</sub>) yang dijadikan bahan kajian ini.