

HADIAH

KUE 400

KAJIAN

KOMPLEKS DIORGANOTIMAH BISIKLIK

OLEH

KOAY BAN KUAN

PUSAT PENGAJIAN SAINS KIMIA

UNIVERSITI SAINS MALAYSIA

MINDEN, PULAU PINANG

MAC 1990

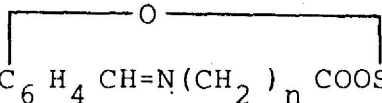
HAIOAH

460452

rb  
fQD3  
K4K75

## ABSTRAK

Suatu siri sebatian kompleks diorganotimah



bisiklik berjenis  $C_6H_4CH=N(CH_2)_nCOOSnR_2$ , ( R =  $CH_3$ ,  $n-C_4H_9$ ; n = 1, 2, 3 & 5 ) telah disintesis dan spektra NMR  $^1H$  dan inframerah telah direkodkan.

Cara penyediaan kompleks ini adalah dengan melalui tindakbalas kondensasi di antara  $R_2SnO$ , ( R =  $CH_3$ ,  $n-C_4H_9$  ) dengan suatu siri ligan N-Salisilidene-w-aminoasid,  $o-HOC_6H_4CH=N(CH_2)_nCOOH$  di mana n = 1, 2, 3 & 5. Suatu cara lain adalah dengan menreflukskan campuran  $R_2SnO$ , ( R =  $CH_3$ ,  $n-C_4H_9$  ) dengan salisilaldehid dan  $NH_2(CH_2)_nCOOH$  di mana n = 1, 2, 3 & 5.

Penganalisaan spektroskopi NMR  $^1H$  mencadangkan bahawa pertambahan saiz gelangan akan menyebabkan kelemahan interaksi transannular di antara atom timah dengan atom nitrogen,  $Sn \leftarrow N$ , yang dapat ditentukan dengan pengurangan dalam pemalar pengkumpulannya untuk  $^3J(Sn \leftarrow N=CH-)$ . Namun begitu, kesan sterik yang dikenakan ke atas atom timah oleh kumpulan n-butil juga merupakan salah satu faktor yang menyebabkan kelemahan di dalam interaksi  $Sn \leftarrow N$ .

## ABSTRACT

A series of new bicyclic structure of

diorganotin complexes of the type  $C_6H_4CH=N(CH_2)_nCOOSnR_2$ ,  
(R = CH<sub>3</sub>, n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> ; n = 1, 2, 3 & 5) were synthesized.  
Infrared and <sup>1</sup>H NMR spectra were recorded.

A convenient method for synthesizing the complexes is by condensation reaction of R<sub>2</sub>SnO (R = CH<sub>3</sub>, n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) with a series of N-salicylidene- $\alpha$ -aminoacid ligands o-HOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH=N(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>COOH where n = 1, 2, 3 & 5. The other method is by refluxing a mixture of R<sub>2</sub>SnO, (R = CH<sub>3</sub>, n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) with salicylaldehyde and NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>COOH where n = 1, 2, 3 & 5.

<sup>1</sup>H NMR spectroscopic analyses suggest that expansion of ring-size leads to a significant weakening of the transannular Sn $\leftarrow$ N bond as indicated by the reduction of the couplings constant for <sup>3</sup>J(Sn $\leftarrow$ N=CH-). Nevertheless, the steric hindrance exerted by the n-butyl groups on the tin atom might also be a factor for the Sn $\leftarrow$ N bond weakening.

## KANDUNGAN

mukasurat

SENARAI RAJAH / JADUAL	iii
PENGHARGAAN	iv
1. PENGENALAN.	
1.1 Perkembangan sebatian organotimah.	1
1.2 Kegunaan-kegunaan sebatian organotimah.	2
1.3 Jenis-jenis struktur dan bilangan koordinatan.	4
1.4 Kaedah-kaedah dalam penentuan bilangan koordinatan.	7
2. EKSPERIMENTAL.	
2.1 Bahan-bahan.	19
2.2 Penyediaan kompleks.	19
2.2.1 Kaedah langsung.	19
2.2.2 Kaedah melalui ligand.	20
2.2.2.1 Penyediaan ligand.	20
2.2.2.2 Penyediaan kompleks.	21
2.3 Spektra $^1\text{H}$ Resonans Magnetik Nukleus ( $^1\text{H}$ NMR).	21
2.4 Spektra inframerah.	23
2.5 Penganalisaan CHN.	23
2.6 Penganalisaan dengan TLC.	23
2.7 Takat suhu lebur.	23

3. KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN.	
3.1 Penyediaan Kompleks.	25
3.2 Analisis spektrum NMR <sup>1</sup> H dan Inframerah.	28
3.3 Kesimpulan.	34
RUJUKAN	39
LAMPIRAN A	42
LAMPIRAN B	43

SENARAI RAJAH / JADUAL

		mukasurat
GAMBARAJAH I	: Radas Perefluksan azeotropik.	22
JADUAL I	: Pelarut yang digunakan untuk penghabluran semula.	24
JADUAL II	: Sifat-sifat fizikal sebatian	
	$\text{kompleks } \overset{\text{O}}{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{COOSnR}_2$	35
JADUAL III	: Analisis CHN dan spektroskopi inframerah untuk sebatian	
	$\text{kompleks } \overset{\text{O}}{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{COOSnR}_2$	36
JADUAL IV	: Anjakan Kimia dan pemalar pengkupelan yang diperolehi dari NMR $^1\text{H}$ untuk sebatian I hingga VIII.	37
JADUAL V	: Analisis CHN, inframerah dan NMR $^1\text{H}$ untuk sebatian N-salisilidene-w-aminoasid	
	$2\text{-HOC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$	38

## PENGHARGAAN

Saya ingin mengucapkan ribuan terima kasih kepada Pusat Pengajian Sains Kimia kerana memberikan saya peluang untuk menjalankan projek ini.

Saya amat terhutang budi kepada penyelia projek saya, Prof. Madya KHOO LIAN EE atas segala bimbingan, nasihat, tunjuk ajar serta galakan beliau kepada saya.

Saya juga ingin mengambil kesempatan ini untuk merakamkan penghargaan saya kepada:

En. Jalil

En. Zahari

En. Chow Cheng Por

En. Sabtu

dan rakan-rakan saya terutamanya saudara Lim Joo Seng atas bantuan dan kerjasama mereka sepanjang projek penyelidikan saya ini.

## TERIMA KASIH

## 1. PENGENALAN.

### 1.1 Perkembangan sebatian organotimah.

Sejak tahun 1950 suatu program penyelidikan ke atas sebatian organotimah telah mula dijalankan dengan kerjasama Majlis Penyelidikan Timah Antarabangsa dan Institut Penyelidikan Timah di London.

Pada permulaannya, program ini mempunyai dua tujuan iaitu pembangunan dalam asas kimia organotimah dan mencari kegunaan-kegunaan baru bagi sebatian organotimah.

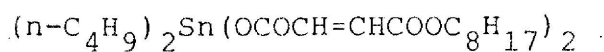
Sebatian organotimah yang pertama telah disediakan oleh Frankland pada tahun 1849, perkembangan kimia organotimah agak lembap untuk 100 tahun yang berikutnya. Kelembapan ini adalah disebabkan oleh kekurangan kaedah-kaedah yang efisien dalam sintesis organotimah. Pada awal abad ke 20, organomagnesium halida diperolehi dan digunakan sebagai agen pengalkilan dan pengarilan. Organomagnesium halida atau dikenali sebagai Reagen Grignard telah membangunkan kimia organologam terutamanya kimia organotimah.

Pada tahun 1950, pengeluaran tahunan dunia industri bagi organotimah adalah kurang dari 50 tan. Sepuluh tahun kemudian telah meningkat ke 2000 tan dan pada tahun 1965 sebanyak 5000 tan dan seterusnya 35,000 40,000 tan pada tahun 1985.

Kaedah pengeluaran untuk bahan permulaan iaitu tetraalkiltimah dan tetraariltimah adalah dengan menggunakan kaedah Grignard. Kaedah ini masih digunakan dalam pengeluaran tetrafeniltimah.

### 1.2 Kegunaan-kegunaan sebatian organotimah.

Timah sebagai logam dalam bentuknya sendiri atau dalam bentuk aloi atau dalam sebatian kimianya mempunyai bilangan kegunaan yang menakjubkan memandangkan sifatnya yang sangat berkesan dengan hanya menggunakan kuantiti yang sedikit. Oleh itu, ianya terlibat secara meluas sebagai penstabil bagi polivinil klorida ( PVC ) sehingga masa ini. Pembangunan dalam bidang ini telah menunjukkan perubahan yang beransur-ansur dari yang terawal dibutiltimah dilaurat ( penstabil haba dan cahaya ), dibutiltimah dan akhirnya terbitan dibutiltimah dari separuh ester maleik (1) dan seterusnya kepada sebatian thiotimah dan terbitan dibutiltimah dari ester mercaptasetik [1].



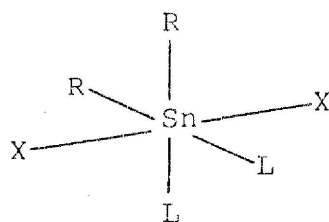
(1)

Disamping itu, organotimah juga digunakan sebagai "biocide" dalam bidang industri dan pertanian

memandangkan sifat-sifat biocidal yang terdapat pada sebatian triorganotimah jenis  $R_3 SnX$ . Trietiltimah dan tributiltimah digunakan dalam bidang pengawetan kayu untuk menghalang serangan fungi. Tributiltimah oksida pula digunakan untuk pengawetan tekstil dari serangan kumbang permaidani ( *Anthrenus Vorax* ).

Sebatian organotimah juga boleh digunakan sebagai mangkin dalam tindakbalas pempolimeran poliuretana. Dalam pembentukan foam poliuretana, mangkin 2-etilheksanoate dan oleat digunakan. Untuk pengesteran pula, butiltimah hidroksida oksida,  $(n-C_4H_9 SnOOH)_x$  digunakan.

Akhir-akhir ini, terbitan organotimah (IV) dapat memberikan aktiviti-aktiviti antitumour, khasnya sebatian  $Ph_2 Sn(OH)Cl$ , dan (2) yang berjenis  $R_2 SnX_2.L_2$  ( di mana R = alkil, aril; X = halida, tiosianat;  $L_2$  ialah atom nitrogen dari ligan bidentat seperti 1,10- fenantrolina, 2,2'- bipyridil dan 2- aminometil-piridina ) [2,3,4].

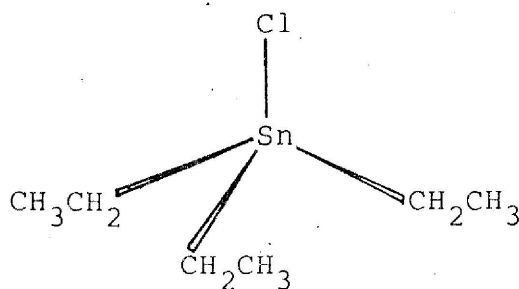


(2)

### 1.3 Jenis-jenis struktur dan bilangan koordinatan.

Oleh kerana timah dan terbitan organotimah mempunyai banyak kegunaan, maka banyak penyelidikan telah dibuat. Didapati kegunaan dalam bidang tertentu mempunyai kaitan yang rapat dengan struktur atom timah. Kajian menunjukkan bahawa timah(IV) boleh wujud dalam banyak koordinasi iaitu dari 4 hingga 8 [4].

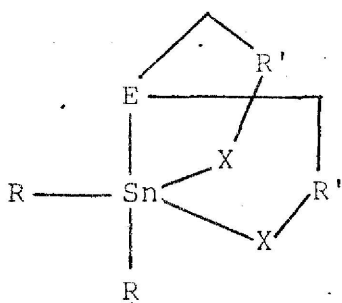
Kestabilan yang tinggi wujud dalam bentuk tetrahedral 4 koordinat seperti dalam kebanyakan sebatian organotimah jenis  $R_nSnX_{4-n}$ . Sebagai contoh trietil-timah klorida (3) ditunjukkan dibawah [5] wujud secara tetrahedron.



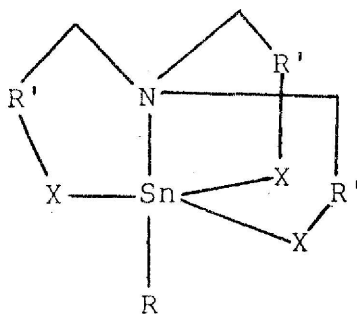
(3)

Namun begitu, sebatian 5 koordinat pula wujud dalam sebatian diorganotimah yang bersiklik dan mesti mempunyai atom penderma elektron seperti atom oksigen dari kumpulan C=O atau atom N yang cenderung membentuk ikatan dengan atom Sn untuk memberi

struktur berjenis trigonal bipiramid [5-10]. Sebatian organotimah yang membentuk struktur ini kebanyakannya tergolong dalam jenis  $R_2Sn(XR'CH_2)_2E$  (4), (R = alkil, aril, halogen;  $XR' = OCH_2, SCH_2, OCO, NMeCO$ ; E = NR, PR, O, S), serta juga dalam jenis  $RSn(XR'CH_2)_3N$  (5) untuk R = alkil, aril;  $XR' = OCH_2, SCH_2, OCO, NMeCO$ .

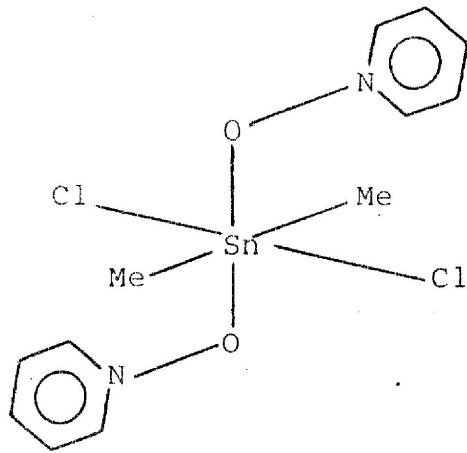


(4)



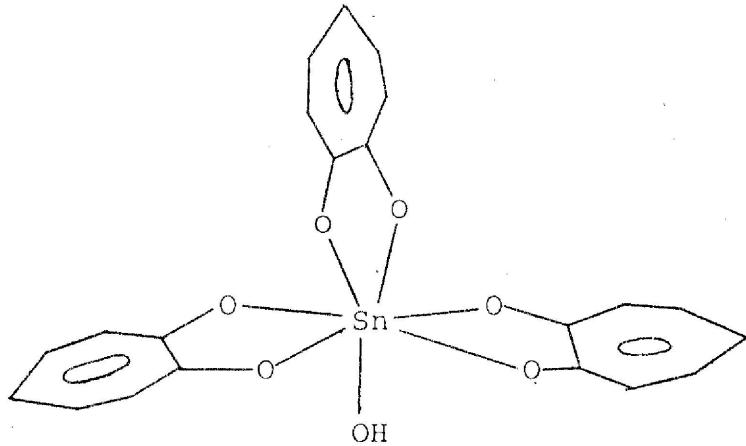
(5)

Sebatian enam koordinat pula wujud dalam bentuk oktahedral seperti pada sebatian trans-dikloro-dimetilbis(piridin -N- oksida)timah(IV) (6) dan pada  $[Sn(S_2CNMe_2)_2Me_2]$  [12].



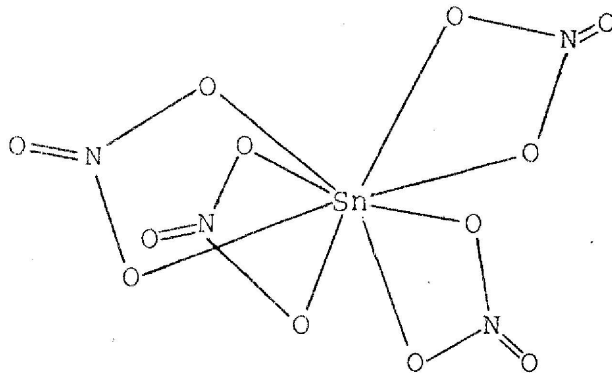
(6)

Sebatian tris(tropolonato)monohidroksida (IV) wujud dalam bentuk tujuh koordinat (7) iaitu pentagonal bipiramid.



(7)

Sebatian timah(IV)nitrat,  $\text{Sn}(\text{NO}_3)_4$  pula memberikan struktur lapan koordinat dalam bentuk dodekahedral dengan atom oksigen hampir bersimetri  $D_{2d}$  (8).



(8)

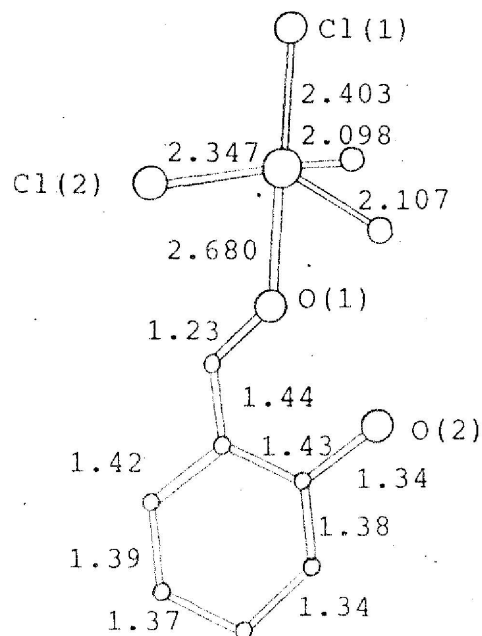
#### 1.4 Kaedah-kaedah dalam penentuan bilangan koordinatan.

Dalam penentuan bilangan koordinatan bagi atom timah, Sn, banyak kaedah telah digunakan. Ini termasuklah Spektroskopi Mössbauer[10], (dengan menggunakan suatu isotop aktif Mössbauer). Nisbah "quadrupole splitting" (QS) dan anjakan isomer (IS) digunakan untuk penentuan nombor koordinatan dalam timah. Sebagai contoh, jika nisbah QS melebihi 2:1 dan anjakan isomer dirujuk kepada oksida timah maka nombor koordinatannya adalah melebihi empat.

Suatu lagi kemungkinan dalam penentuan nombor koordinatan adalah dengan menggunakan "partial quadrupole splittings" (PQS)[13,14]. Konsep PQS adalah berdasarkan anggapan bahawa setiap ligan menyumbang PQS yang tetap kepada penentuan QS oleh molekul secara

eksperimental. Nilai PQS ligand individu tidak bergantung kepada ligand yang lain di dalam kompleks. Di samping itu, nilai ligand PQS juga bebas dari nombor koordinatan di dalam kompleks. Bancroft et al.[15] telah menunjukkan bahawa nilai PQS yang malar hanya dapat diperolehi dengan sistem untuk nombor koordinatan yang sama sahaja. Jadi nilai PQS bagi ligand tetrahedral dan oktahedral adalah sangat berbeza dengan ini nombor koordinatan dapat ditentukan.

Di samping kaedah spektroskopi Mössbauer, penganalisaan struktur dengan Sinar-X juga boleh digunakan[12,16]. D.Cunningham et al.,[16] telah menggunakan kaedah ini untuk memastikan bahawa atom timah dalam diklorodimetiltimah(IV) salisilaldehida (1:1) adalah pentakoordinat dengan bentuk geometri trigonal bipiramid yang senget (9). Kaedah penentuan struktur adalah



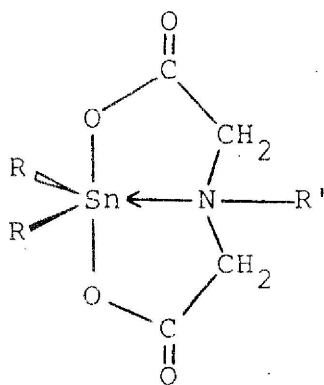
(9)

berdasarkan kaedah Patterson dan Fourier. Didapati panjang ikatan Sn-Cl(1) adalah lebih panjang ( $0.056\text{\AA}$ ,  $8\sigma$ ) dari ikatan Sn-Cl(2) ekuatorial, sebagaimana yang dijangkakan untuk struktur trigonal bipiramid. Atom oksigen aldehida dari ligand monodentat salisilaldehida membentuk ikatan aksial kedua, Sn-O(1)  $2.680\text{\AA}$ . Kedua-dua ikatan Sn-Me terserong dari ikatan biasa geometri trigonal bipiramid, maka sudut C-Sn-C menjadi  $131^\circ$ . Nilai ini merupakan suatu contoh yang luarbiasa bagi sudut ikatan  $\text{CH}_3\text{-Sn-CH}_3$ . Regangan Sn-C & Sn-Cl masing-masing pada  $570\text{ cm}^{-1}$  dan  $226\text{ cm}^{-1}$  [25] di mana  $V_{\text{asym}}\text{ Sn-C}$   $578\text{ cm}^{-1}$  dan  $V_{\text{sym}}\text{ Sn-C}$  pada  $512\text{ cm}^{-1}$ .

Spektroskopi inframerah juga dapat menentukan struktur koordinasi sesuatu molekul. Kewujudan ikatan akan memperlihatkan suatu puncak penyerapan pada suatu kawasan jarak gelombang yang tertentu. Sebagai contoh, kewujudan regangan Sn-O dapat dilihat pada kawasan  $490\text{ cm}^{-1}$  -  $410\text{ cm}^{-1}$ , Sn-C (regangan) tak simetri pada  $575\text{ cm}^{-1}$ , Sn-C simetri (regangan) pada  $507\text{ cm}^{-1}$  dan sebagainya [22].

Spektroskopi NMR  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  dan  $^{119}\text{Sn}$  juga boleh digunakan dalam penentuan struktur kompleks organotin. Bilangan puncak, kedudukan anjakan kimia, pengkamilan dan jenis pengkupelan digunakan untuk meramalkan struktur-struktur yang wujud.

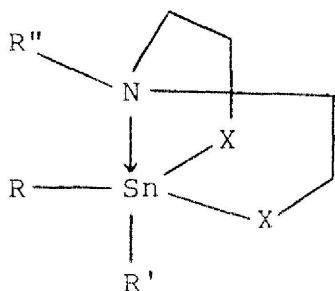
Namun begitu, spektroskopi NMR  $^1\text{H}$  dapat menunjukkan dengan jelas pengkupelan di antara proton N-CH<sub>3</sub> dan atom timah (10) [3] dan juga di antara proton metilena dari bis(karboksimetil)metilamina R' = CH<sub>3</sub> dan setengahnya dari bis(karboksimetil)amina R' = H dan atom timah di mana dapat menunjukkan kewujudan ikatan kimia di antara atom timah dan nitrogen. Pengkupelan sedemikian juga dapat diperhatikan untuk sebatian analognya.



(10)

Di samping itu, spektra NMR  $^1\text{H}$  juga dapat menunjukkan pengkupelan proton diastereotopik CH<sub>2</sub>COO dengan proton N-H untuk memberikan suatu bentuk ABX dalam sebatian (10) untuk R' = H.

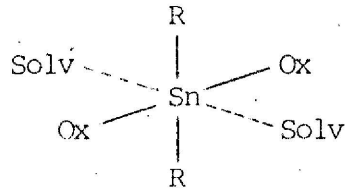
Dalam penyelidikan dengan menggunakan NMR  $^1\text{H}$  dan NMR  $^{13}\text{C}$ , [7,17] telah menunjukkan wujudnya interaksi transannular di antara atom N dengan atom tengah Sn. Interaksi ini telah menjadikan struktur N-alkil-5,5-di-t-butildiptychoksazstannolidina ke bentuk yang hampir piramidal (11).



(11)

Spektrum NMR  $^1\text{H}$  pada  $-20^\circ\text{C}$  menunjukkan 2 puncak yang sama ketumpatan bagi Sn-Me (11) untuk  $\text{R}, \text{R}' = \text{Me}$ , tetapi hanya satu puncak bagi N-Me untuk  $\text{R}'' = \text{Me}$  [7]. Pada  $+41^\circ\text{C}$ , 2 puncak Sn-Me bergabung. Di samping itu, pada  $+30^\circ\text{C}$ , spektrum memberikan triplet untuk proton Sn- $\text{CH}_2$  sementara isyarat proton  $\text{CH}_2$  dan proton Sn- $\text{CH}_2$  menjadi lebar tetapi menajam keluar kepada quintet dan triplet pada  $+90^\circ\text{C}$  [18].

Suatu penyelidikan yang mendalam telah dijalankan oleh Katsuhito Kawakami dan Toshio Tanaka [9] Mereka melaporkan bahawa diorganotin halida oksinat yang tak tepu wujud dalam bentuk enam koordinat diorganotin dioksinat(12) di dalam pelarut penderma[28]. Namun begitu, setengah kompleks diorganotin dengan bes schiff tridentat ONO seperti yang dilaporkan oleh Barbieri et al, tidak menunjukkan interaksi kerana



\* Ox = 8-hidroksikuinolina

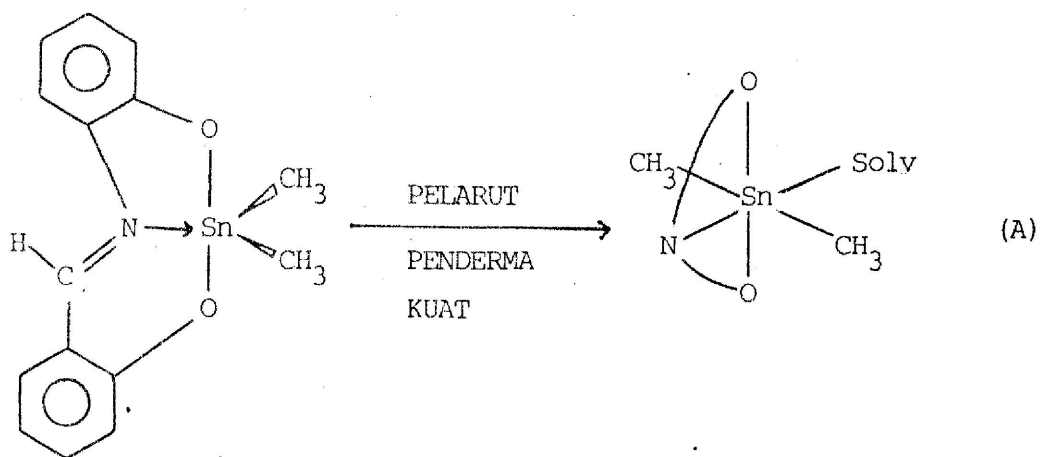
(12)

kompleks itu mempunyai cas positif yang dapat berinteraksi dengan penderma yang kuat dari pelarut.

Namun begitu, bagi dimetiltimah kompleks bes schiff tridentat ONO dari penukargantian 2-amino-fenol dan salisilaldehida ( persamaan A ) telah menunjukkan perubahan dalam konfigurasi dan ikatan di dalam penderma kuat seperti dimetilsulfoksida (DMSO) dan heksametilphosphoriamida (HMPA).

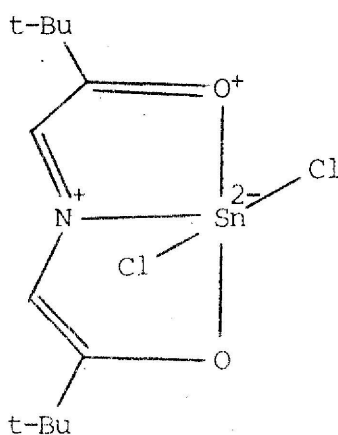
Di samping itu, suatu pengkupelan spin-spin  $^3J(\text{Sn} \leftarrow \text{N}=\text{CH}-)$  yang terang telah diperhatikan di antara atom timah dengan proton "azomethine" melalui 3 ikatan termasuk suatu koordinasi  $\text{N} \rightarrow \text{Sn}$  (13). Kompleks ini didapati tidak terurai walaupun di dalam pelarut penderma kuat.

Nilai pemalar pengkupelan  $^3J(\text{Sn} \leftarrow \text{N}=\text{CH}-)$  untuk (13) adalah menghampiri 50 Hz telah diperolehi di dalam  $\text{CDCl}_3$  atau  $\text{CHBr}_3$  dan seterusnya mengesahkan



(13)

kewujudan suatu ikatan koordinasi  $N \rightarrow Sn$  yang kuat. Nilai ini adalah lebih besar jika dibandingkan dengan  ${}^3J(Sn-N-CH_2-)$  iaitu 40 Hz dan  ${}^3J(Sn \leftarrow N-CH_2-)$  iaitu 36 Hz. Nilai  ${}^3J(Sn \leftarrow N=CH-)$  yang lebih besar membuktikan koordinasi di dalam sistem  $N \rightarrow Sn$  dapat berbanding kekuatannya dengan ikatan kovalen  $N-Sn$ . Ikatan ini juga disahkan oleh sinar-X [5] untuk (14).



(14)

Dalam sistem nukleus pengkupel,  $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{N}=\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{H} \\ \diagdown \end{array} \\ \diagdown \\ \text{Sn} \end{array}$ ,

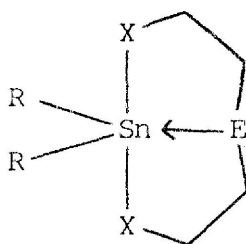
nukleus timah dan proton azomethine mestilah berkedudukan trans antara satu sama lain berdasarkan ikatan dubel C=N. Diketahui, nukleus dalam kedudukan ini menunjukkan nilai pemalar pengkupel yang lebih besar berbanding dengan nilai di mana nukleusnya berada pada kedudukan cis. Tambahan, pengkupel spin-spin melalui sistem elektron  $\sigma$  dan  $\pi$  seperti kes di atas dibuktikan secara eksperimental lebih besar dari sistem  $\sigma$  sahaja.

Justeru, adalah munasabah mengatakan bahawa kompleks tersebut mempunyai konfigurasi trigonal bipiramidal dengan 2 kumpulan metil dan satu atom nitrogen pada satah ekuatorial dengan menggunakan pelarut  $\text{CDCl}_3$ .

Di samping menggunakan NMR  $^1\text{H}$ , NMR  $^{119}\text{Sn}$  juga boleh digunakan untuk penentuan koordinasi  $\text{Sn} \leftarrow \text{N}$  [18]. Sebagai contoh, terdapat perbezaan di dalam anjakan bagi struktur yang berlainan tetapi dengan penukargantian yang serupa, iaitu  $\text{Me}_2\text{SnX}_2$ , nombor koordinasi empat dan  $\text{Me}_2\text{SnX}_2\text{D}$  ( D = piridina atau piridina-N-oksida ) nombor koordinasi lima.

Spektroskopi NMR juga dapat menunjukkan bahawa sebatian organotimah jenis stannabicyclooctane,  $\text{R}_2\text{Sn}(\text{XCH}_2\text{CH}_2)_2\text{E}$ , ( X = O, S; E = O, S, NR, PR; R = halogen, alkil, aril ) menunjukkan konfigurasi asas yang berlainan

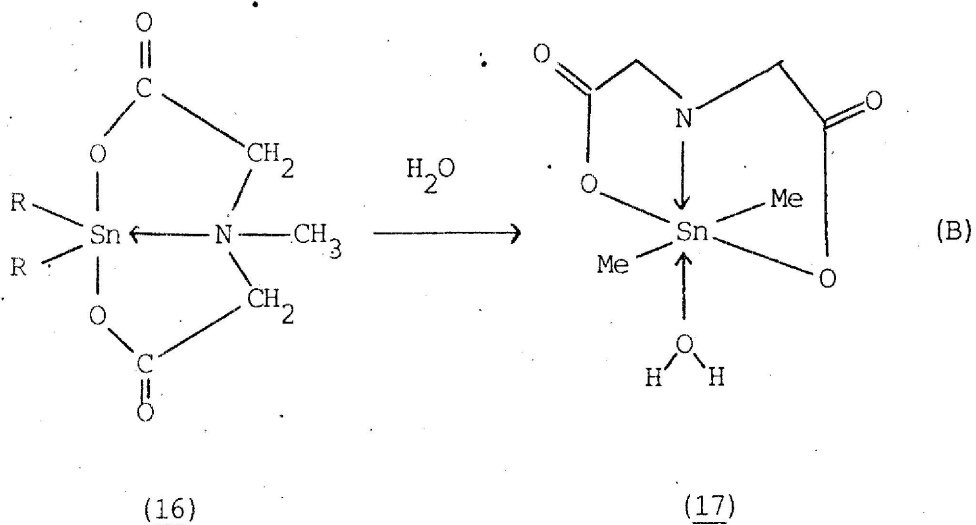
dalam fasa larutan (15) dan fasa pepejal (4) dengan memperkenalkan ligand yang sesuai.



(15)

Kekuatan interaksi penderma - penerima Sn-E menentukan kedudukan atom timah disepanjang batas trigonal bipiramid  $\rightleftharpoons$  tetrahedron bergantung ke atas keelektronegatifan hetero atom X dan kumpulan organik R dan juga tabii atom penderma E. Interaksi penderma-penerima juga menentukan dinamik intramolekul yang diperhatikan dalam sebatian ini.

Di samping pengaruh keelektronegatifan atom E ke atas struktur organotimah, A.Tzschach et al.[3,19] melaporkan bahawa kehadiran air yang bertindak sebagai ligand akan mengubahkan struktur terbitan diorgano-timah(IV), bis(karboksimetil)metilena dari lima koordinat(16) ke enam koordinat trans oktahedral(17). Keputusan ini diperolehi dengan menggunakan spektroskopi  $^{119}\text{Sn}$ .



Dari sini dapat dilihat bahawa walaupun terdapat banyak penyelidikan telah dibuat ke atas kesan interaksi transannular, namun hanya sedikit sahaja yang dilakukan untuk interaksi  $\text{Sn} \leftarrow \text{N}$  bagi sebatian organotinam bisiklik yang tak tepu.

Dari literatur -literatur yang diperolehi, interaksi  $\text{Sn} \leftarrow \text{N}$  ini hanya tergolong dalam gelangan 8 atom sahaja [3,6,11,19,20], iaitu berjenis  $\text{R}_2\text{Sn}(\text{XR}'\text{CH}_2)_2\text{E}$  (4) dan  $\text{RSn}(\text{XR}'\text{CH}_2)_3\text{N}$  (5) dan satu literatur untuk sembilan atom (13) [9].

Apa yang mereka selidiki adalah kesan keelektronegatifan atom X yang mempengaruhi struktur kompleks di samping kesan kehadiran air yang bertindak sebagai ligand keenam, kekuatan interaksi  $\text{Sn} \leftarrow \text{N}=\text{CH}^-$  dibanding dengan  $\text{Sn}-\text{N}-\text{CH}_2^-$  dan  $\text{Sn} \leftarrow \text{N}-\text{CH}_2^-$ , pengaruh suhu, pengaruh fasa, kesan kesesakan kumpulan pengikatan untuk  $\text{Si}-\text{N}$  dan sebagainya. Justeru dapat diperhatikan bahawa ada bukti yang kukuh mengatakan kewujudan interaksi transannular antara  $\text{Sn} \leftarrow \text{N}$  untuk kompleks diorganotinam

bisiklik yang tak tepu masing—masing beranggota 8 seperti (14) dan 9 seperti (13). Jadi adalah merupakan tanda tanya kepada kita akan kewujudan interaksi  $\text{Sn} \leftarrow \text{N}$  bila bilangan anggota gelangan ditambahkan.

Namun begitu ada bukti yang mengatakan bahawa interaksi  $\text{Si}-\text{N}$  berkurangan dengan pertambahan jumlah kumpulan pengikatannya [21]. Justeru, adalah diramalkan bahawa keadaan yang serupa juga akan diperhatikan pada interaksi  $\text{Sn} \leftarrow \text{N}$  meskipun tiada literatur yang pernah melaporkannya.

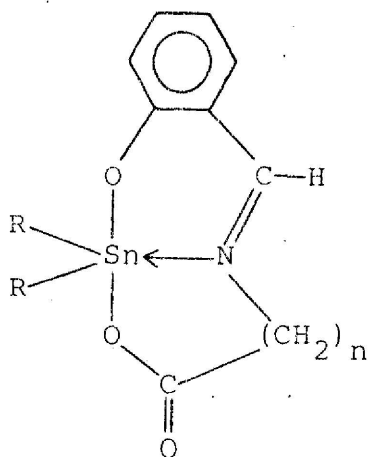
Justeru, disertasi ini akan membincangkan kesan-kesan yang akan berlaku pada interaksi  $\text{Sn} \leftarrow \text{N}$  bagi sebatian diorganotimah bisiklik dengan menambahkan bilangan anggota gelangannya ke 9,10,11 dan 13 tanpa membesarkan kumpulan pengikatannya.

Spektroskopi NMR  $^1\text{H}$  dipilih untuk penyelidikan ini kerana ia dapat menunjukkan pengkupelan  $^3\text{J}(\text{Sn} \leftarrow \text{N}=\text{CH}-)$  dengan secara langsung.

Suatu kompleks diorganotimah telah dipilih iaitu kompleks di antara dibutiltimah oksida dan dimetiltimah oksida dengan siri ligan N-salisilidene-w-aminoasid [4] (18).

Siri yang disediakan adalah ( R = n-butyl, metil ; n = 1, 2, 3 dan 5 ). Sebenarnya sebatian diorganotimah bisiklik itu dipilih untuk penyelidikan ini adalah kerana ia telah dilaporkan mempunyai kesan

antitumour dan aktif secara in vitro atau in vivo terhadap Leukemia P388.



(18)

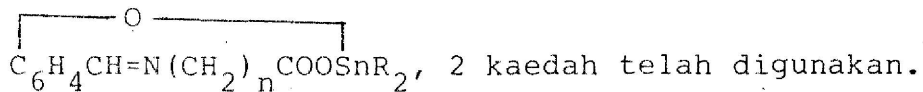
## 2. EKSPERIMENTAL.

### 2.1 Bahan-bahan.

Dibutyltin oksida (BDH Chemicals Ltd), dimethyltin oksida (INC Pharmaceuticals, Inc), glisina (Hopkin & Williams Ltd), beta-analina (E. Merck, Darmstadt), asid 4-amino-n-butirik, asid 6-amino-n-heksanoik dan salisilaldehida (BDH Chemicals Ltd). Kesemua bahan ini digunakan terus tanpa sebarang penulenan kecuali salisilaldehida.

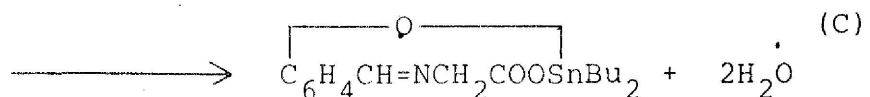
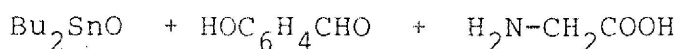
### 2.2 Penyediaan kompleks.

Di dalam penyediaan sebatian kompleks



#### 2.2.1 Kaedah langsung.

Dibutyltin oksida (4.98 g, 0.02 mol), salisilaldehida (2.47 g, 0.02 mol) dan glisina (3.00 g, 0.04 mol) [berlebihan] dicampurkan dalam larutan etanol mutlak 99.7% (50 ml hingga 70 ml) dalam suatu kelalang tapak bulat. Campuran direflukskan selama 6 jam sehingga 8 jam di bawah kukus minyak parafin.



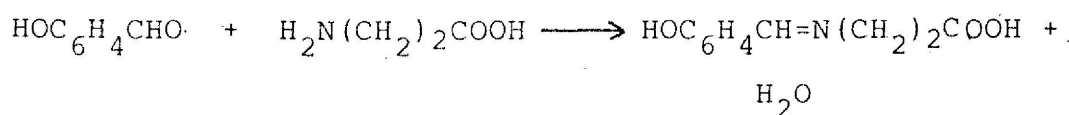
Hasil refluks dituras, hasil turasan yang diperolehi dikeringkan untuk mendapatkan hablur. Penghabluran semula dilakukan dengan benzena, toluena, pet eter atau gabungan toluena/pet eter ( rujuk kepada JADUAL I ),terpulang kepada keterlarutan hablur itu.

### 2.2.2 Kaedah melalui ligand.

Kaedah ini melibatkan 2 langkah iaitu langkah penyediaan ligand dan langkah penyediaan kompleks.

#### 2.2.2.1 Penyediaan ligand.

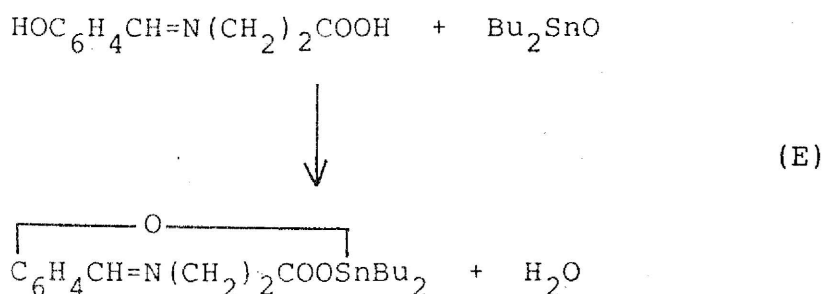
Salisilaldehida ( 12.21 g, 0.1 mol ) dan beta-analina ( 8.91 g, 0.1 mol ) dicampurkan dalam larutan etanol mutlak 99.7% ( 80 ml hingga 100 ml ), direflukskan dibawah kukus minyak parafin selama 4 hingga 6 jam. Hasil yang diperolehi, dituras dan dikeringkan. Penghabluran semula dilakukan dengan etanol mutlak, 95% etanol atau metanol bergantung kepada kesesuaiannya.



(D)

#### 2.2.2.2 Penyediaan kompleks.

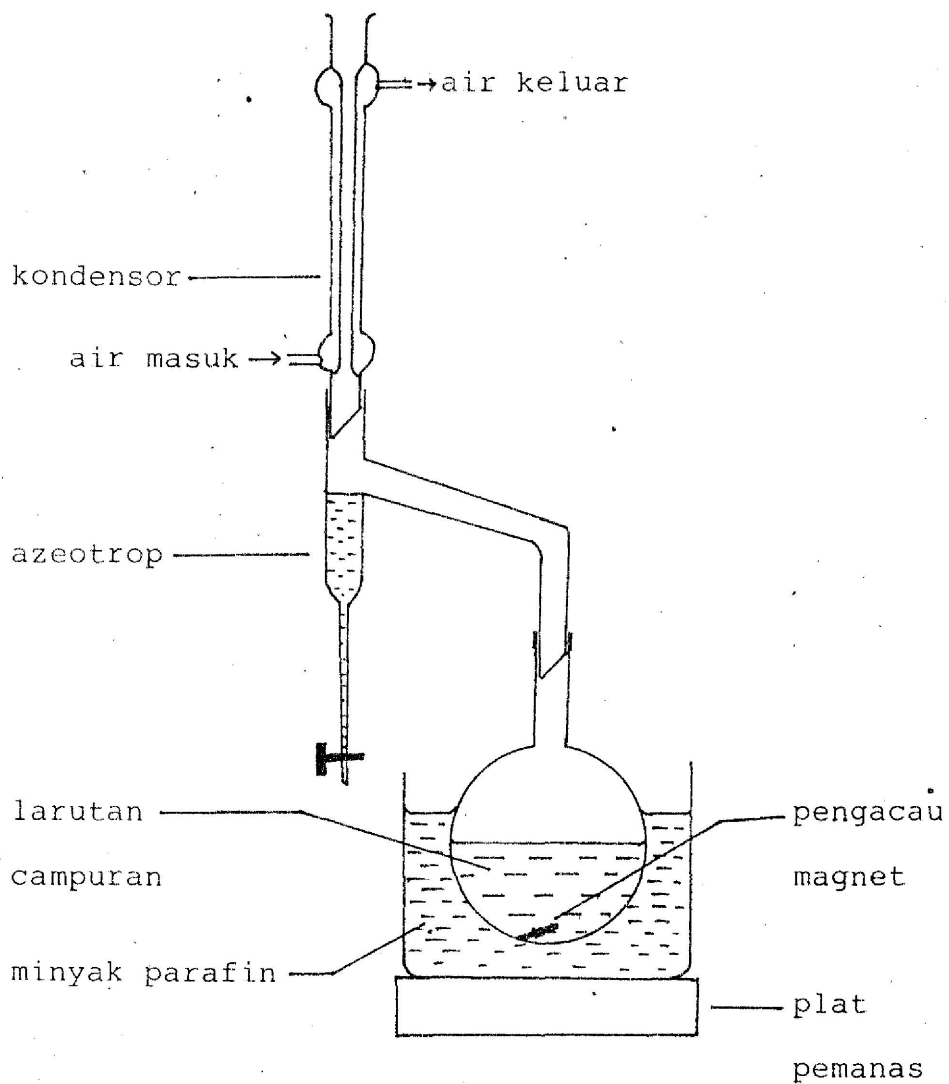
N-salisilidene- $\beta$ -analina iaitu ligand ( 1.93g, 0.01 mol ) dan dibutyltin oksida ( 2.49 g, 0.01 mol ) dicampurkan dalam larutan toluena ( 80 hingga 100 ml ) dan direflukskan dengan menggunakan kaedah azeotropik ( rujuk gambarajah I ) selama 6 hingga 8 jam dibawah kukus minyak parafin.



Hasil refluks dituras dan dikeringkan. Penghabluran semula dilakukan dengan larutan toluena atau pet eter atau gabungan kedua-duanya.

#### 2.3 Spektra $^1\text{H}$ Resonans Magnetik Nukleus ( $^1\text{H}$ NMR).

Spektra  $^1\text{H}$  NMR telah direkodkan dengan alat Perkin-Elmer NMR spectrometer model R12B yang beroperasi pada 60 MHz. Spektra ( LAMPIRAN B ) dan datanya ( JADUAL IV dan V ) telah diperolehi. Kesemua data



GAMBARAJAH I

( Radas perefluksan azeotropik )

diperolehi dari larutan sampel yang telah ditambah dengan tetrametilsilana sebagai standard dalaman. Pemalar pengkupelan diperbesarkan untuk memperjelaskan lagi isyaratnya.

#### 2.4 Spektra inframerah.

Spektra inframerah diukur dengan plat NaCl atau kadang-kadang dalam Nujol bergantung kepada sifat-sifat fisik sampel itu. Alat Beckman Acculab TM1 dengan spektrofotometer (  $4000 \text{ cm}^{-1}$  hingga  $600 \text{ cm}^{-1}$  ) digunakan.

#### 2.5 Penganalisaan CHN.

Peratusan berat karbon, hidrogen dan nitrogen ( CHN ) di dalam kompleks diorganotimah ini direkod dengan Elemental Analyzer model 240-XA dari Control Equipment Corporation. Ia beroperasi pada ketepatan  $\pm 0.01\%$ .

#### 2.6 Penganalisaan dengan TLC.

Plat kromatografi lapisan nipis ( TLC ) dibeli dari Schleicher & Schuell (TLC-Ready-Plates). Larutan (pelarut) yang digunakan terpulang kepada keterlarutan dan kesesuaian sampel-sampel yang digunakan ke atas polariti larutan yang digunakan.

#### 2.7 Takat suhu lebur.

Takat suhu lebur disukat dengan alat model Gallenkamp (melting point Apparatus) bersama-sama dengan satu termometer (  $-10^{\circ} \text{ C}$  hingga  $360^{\circ} \text{ C} \pm 2^{\circ} \text{ C}$  ) yang dibeli dari ZEAL, England.

JADUAL I

PELARUT YANG DIGUNAKAN UNTUK PENGHABLURAN SEMULA.

SEBATIAN	PELARUT
$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NCH}_2\text{COOSnBu}_2$	BENZENA
$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{COOSnBu}_2$	CAMPURAN TOLUENA DAN PET ETER.
$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NCH}_2\text{COOSnMe}_2$	95% ETANOL
$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{COOSnMe}_2$	METANOL
$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOSnMe}_2$	CAMPURAN TOLUENA DAN PET ETER.
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CH}=\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	ETANOL MUTLAK ATAU METANOL.
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CH}=\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	95% ETANOL
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CH}=\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	95% ETANOL