

Strategi Mengaktifkan Ikatan antara C-H pada Ligan-Ligan Azin untuk Pelaksanaan Tindak Balas Pensiklologaman dengan Paladium

(A Strategy to Activate the Bond between C-H for Azine Ligands to Promote Cyclometallation Reaction with Palladium)

Mustaffa Ahmad, Ilyas Md Isa, Azhar Majid, James Dominic dan Adzuan Fahmi Ahmed

Fakulti Sains dan Teknologi, Universiti Pendidikan Sultan Idris,
35900 Tanjong Malim, Perak, Malaysia.

Abstrak

Ligan-ligan asetilpirol fencon azin (**8**), asetiltiofen fencon azin (**11**), asetilpirol kamfor azin (**10**), dan asetiltiofen kamfor azin (**12**) telah disediakan melalui tindak balas kondensasi bersama dengan fencon hidrazon (**5**) ataupun kamfor hidrazon (**6**). Data eksperimen menunjukkan bahawa ligan-ligan (**8**) dan (**10**) adalah ligan bersifat penderma bidentat \underline{N} , \underline{N} manakala, ligan-ligan (**11**) dan (**12**) adalah ligan bersifat penderma bidentat \underline{N} , \underline{S} . Semua kompleks yang didapati (**13**), (**14**), (**15**) dan (**16**) membentuk gelang bercincin enam bersama paladium(II).

Kata kunci: Asetilpirol, asetiltiofen, azin, fencon, kamfor, kompleks paladium(II), pensiklologaman.

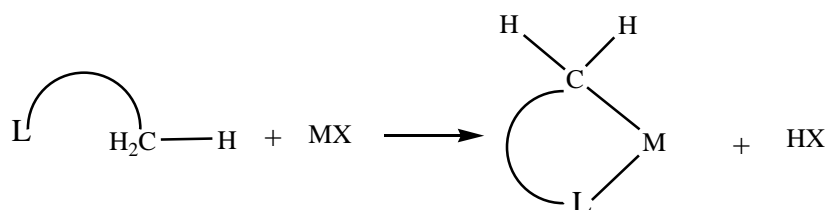
Abstract

Ligands of acetylpyrrole fenchone azine (**8**), acetythiophene fenchone azine (**11**), acetylpyrrole camphor azine (**10**) and acetythiophene camphor azine (**12**) have been synthesized by the condensation reaction of fenchone hydrazone (**5**) or camphor hydrazone (**6**). The experimental data showed that (**8**) and (**10**) are bidentate donors \underline{N} , \underline{N} ligands. Ligands (**11**) and (**12**) are bidentate \underline{N} , \underline{S} donors. All complexes (**13**), (**14**), (**15**) and (**16**) formed a six-membered chelate ring with palladium(II).

Keywords: Acetylpyrrole, acetythiophene, azine, fenchone, camphor, palladium (II) complex, cyclometallation.

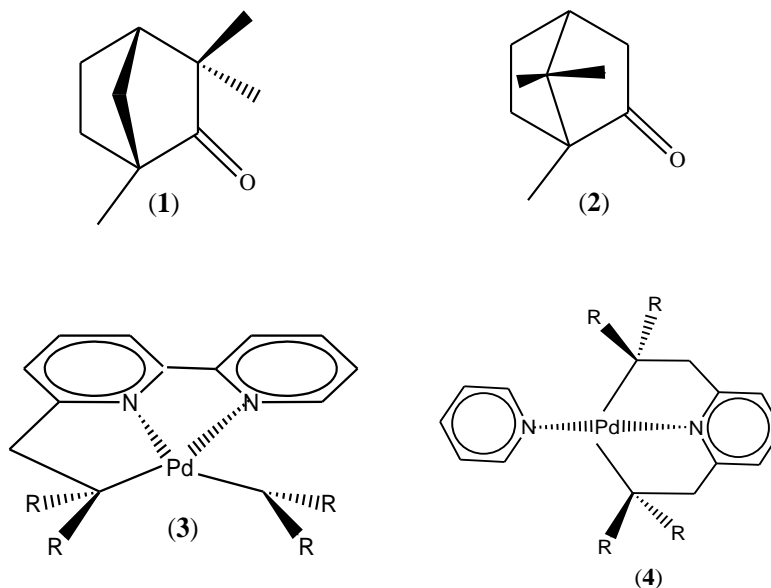
Pengenalan

Tindak balas pengsikloglogaman yang melibatkan paladium telah dilaporkan buat kali pertamanya oleh Cope dan Siekman (1965). Tindak balas ini merupakan satu proses di mana logam berupaya mengaktifkan ikatan di antara C—H pada ligan untuk membentuk gelang kelat antara karbon—logam (Skema 1). Tindak balas ini telah menarik minat para penyelidik kimia kerana tindak balas ini berupaya untuk menghasilkan sebatian-sebatian organik baru, (Callman & Hegedus, 1980) pemangkinan tindak balas, (Herny,1980), bidang perubatan, (Newkome & Kawato, 1981) fotokimia, (Malcolm, 1985) dan sebagainya.



Skema 1 Tindak balas pengsikloglogaman

Dalam penyelidikan ini rangka (*R*)-fencon (**1**) dan (*R*)-kamfor (**2**) telah digunakan kerana ligan-ligan yang dihasilkan adalah stabil dan di samping itu juga ianya menjurus kepada tindak balas kimia yang lebih stereospesifik (Opplzer, 1984). Contohnya, hasil tindak balas pengsikloglogaman untuk sebatian *cis*-(**3**) adalah aktif terhadap memusnahkan sel-sel kanser, manakala sebatian *trans*-(**4**) tidak aktif dalam tindak balas terhadap sel-sel kanser (Kawato & Newkome, 1981) (Rajah 1). Laporan yang terkini menunjukkan bahawa tindak balas pengsikloglogaman telah dikaji dengan meluasnya oleh para penyelidik kimia seperti Ling *et al.*, (2006), Zhao *et al.*, (2006), Mino *et al.*, (2006), Staliński *et al.*, (2006) dan Smoliakova *et al.*, (2008).



Rajah 1 Kompleks-kompleks pengsiklogamam paladium(II)

Seterusnya tujuan utama penyelidikan ini dilakukan adalah untuk mendapatkan bahan-bahan kimia yang baru dalam bidang ini melalui sintesis bahan organologam dengan menggunakan tindak balas pengsiklogaman. Kami juga ingin menerokai bidang ini ke arah menghasilkan bahan termaju yang berpotensi untuk diaplikasikan dalam bidang yang berkaitan dengan sintesis bahan kimia, pemangkinan, bahan-bahan cecair-hablar (*liquid-crystal*) dan dalam bidang perubatan.

Eksperimen

Semua spektrum NMR telah diambil di Pusat Pengajian Sains Kimia, Universiti Sains Malaysia, Pulau Pinang dengan menggunakan Bruker AM-400 spectrometer dengan menggunakan frekuensi operasi untuk ¹H (400 MHz) dan ¹³C (100 MHz). Tetrametilsilana telah digunakan sebagai rujukan dalaman untuk menentukan anjakan kimia bagi ¹H dan ¹³C.

Spektrum infra-merah untuk sebatian telah diambil di Jabatan Kimia, Universiti Pendidikan Sultan Idris, Tanjong Malim dan juga di Pusat Pengajian Sains Kimia, Universiti Sains Malaysia, Pulau Pinang dengan menggunakan Perkin-Elmer model 257 grating spectrometer (4000-600 cm⁻¹) dan Pye Unicam SP2000 (4000-200 cm⁻¹) dan cecair Nujol pada kepingan polietilena dan cakera kalium bromida dan pelarut diklorometana dalam sel kalsium fluorida bersama diklorometana digunakan sebagai rujukan. Analisis unsur-unsur C, H dan N telah diambil di Jabatan Kimia Universiti Pendidikan Sultan Idris, Tanjong Malim dengan menggunakan instrumen penganalisis unsur-unsur model LECO-932.

Manakala spektrum jisim sebatian-sebatian telah diambil di Jabatan Kimia, Universiti Pendidikan Sultan Idris dan di Pusat Pengajian Sains Kimia, Universiti Sains Malaysia dengan menggunakan GCMS jenama Thermo Finigan model GC 2000.

Penyediaan Ligan-Ligan

Penyediaan fencon hidrazon (5)

(1*R*)-(-)-fencon (1.5 g) (26.0 mL, 24.00 g, 158.0 mmol), hidrazin monohidrat (40.0 mL, 41.28 g, 824.0 mmol), asid asetik glasial (10.0 mL) dan etanol (80.0 mL) direfluks selama 48 jam di mana selepas ini pelarut etanol disuling keluar. Hasil yang didapati dicuci dengan cara pengekstrakan larutan NaOH/NaCl dan dituliskan dengan menggunakan pelarut eter dan hablur warna putih didapati. Hasil: 17.56 g, 73%. (Didapati: C, 70.27; H, 10.48; N, 16.58. C₁₀H₇NO memerlukan C, 72.24; H, 10.90; N, 16.58).

Penyediaan kamfor hidrazon (6)

(1*R*)-(-)-kamfor (1.5) (10.00 g, 65.0 mmol), hidrazin monohidrat (15.00 mL, 260.0 mmol), asid asetik glasial (10.0 mL) dan etanol (80.0 mL) direfluks selama 24 jam. Pelarut etanol disuling keluar. Hasil yang didapati dicuci dengan cara pengekstrakan larutan NaOH/NaCl dan dituliskan dengan menggunakan pelarut eter dan cecair warna putih didapati dan membentuk hablur pada 0°C. Hasil: 7.23 g, 72 %.

Penyediaan ligan asetilpirol fencon azin (8)

Fencon hidrazon (1.009 g, 6.07 mmol) dan 2-asetilpirol (**7**) (0.6634 g, 6.07 mmol) telah dicampurkan bersama dan dibiarkan pada suhu bilik selama 48 jam. Seterusnya etanol dalam campuran disuling keluar. Hasil: 0.88 g, 55.0% warna putih.

Penyediaan ligan asetilpirol kamfor azin (10)

Kamfor hidrazon (1.009 g, 6.07 mmol) dan 2-asetilpirol (0.6634 g, 6.07 mmol) telah dicampurkan bersama dan dibiarkan pada suhu bilik selama 3 hari. Seterusnya etanol dalam campuran disuling keluar. Hasil: 1.0 g, 9% warna kuning.

Penyediaan ligan asetiltiofen fencon azin (11)

Fencon hidrazon (2.00 g, 12.4 mmol) dan 2-asetiltiofen (**9**) (1.0 mL, 15.6 mmol) telah dicampurkan bersama dan dibiarkan pada suhu bilik selama 48 jam. Seterusnya etanol dalam campuran disuling keluar. Hasil: 0.82 g, 45% warna kuning.

Penyediaan ligan asetiltiofen kamfor azin (12)

Kamfor hidrazon (2.00 g, 12.4 mmol) dan 2-asetiltiofen (**9**) (1.0 mL, 15.6 mmol) telah dicampurkan bersama dan dibiarkan pada suhu bilik selama 3 hari. Seterusnya etanol dalam campuran disuling keluar. Hasil: 0.7 g, 28% warna kuning.

Penyediaan Kompleks Logam

Penyediaan asetilpirol fencon azin paladium(II) (13)

$\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ (0.20 g, 0.5 mmol) dicampurkan dengan ligan (**8**) (0.29 g, 0.5 mmol) dan dilarutkan ke dalam kloroform. Larutan ini seterusnya dibiarkan bertindak balas selama 24 jam. Pelarut diklorometana disuling keluar dan dihablurkan dengan menggunakan metanol. Hasil: 0.5 g, 75%, berwarna kuning.

Penyediaan asetilpirol kamfor azin paladium(II) (14)

$\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ (0.20 g, 0.5 mmol) dicampurkan dengan ligan (**10**) (0.15 g, 0.5 mmol) dan dilarutkan ke dalam kloroform. Larutan ini seterusnya dibiarkan bertindak balas selama 24 jam. Pelarut diklorometana disuling keluar dan dihablurkan dengan menggunakan metanol. Hasil: 0.6g, 80%, berwarna merah.

Penyediaan asetiltiofen fencon azin paladium(II) (15)

$\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ (0.20 g, 0.5 mmol) dicampurkan dengan ligan (**11**) (0.15 g, 0.5 mmol) dan dilarutkan ke dalam kloroform. Larutan ini seterusnya dibiarkan bertindak balas selama 24 jam. Pelarut diklorometana disuling keluar dan dihablurkan dengan menggunakan metanol. Hasil: 0.40 g, 78%, berwarna kuning.

Penyediaan asetiltiofen kamfor azin paladium(II)(16)

$\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ (0.20 g, 0.5 mmol) dicampurkan dengan ligan (**12**) (0.15 g, 0.5 mmol) dan dilarutkan ke dalam kloroform. Larutan ini seterusnya dibiarkan bertindak balas selama 24 jam. Pelarut diklorometana disuling keluar dan dihablurkan dengan menggunakan metanol. Hasil: 0.5g, 76%, berwarna merah.

Keputusan dan Perbincangan

Data Spektrum Infra-merah Sebatian-Sebatian

Pada Jadual 1, diberikan isyarat-isyarat penting untuk frekuensi getaran untuk C=O dan C=N untuk spektum infra-merah sebatian-sebatian pada penyelidikan ini.

Jadual 1 Data spektrum infra-merah sebatian-sebatian.

Sebatian	C=O cm^{-1}	C=N cm^{-1}
(1)	1750	-
(2)	1750	-
(5)	-	1645
(6)	-	1645
(8)	-	1645
(10)	-	1645
(11)	-	1645
(12)	-	1645
(13)	-	1645
(14)	-	1645
(15)	-	1645
(16)	-	1645

Data Spektrum ^1H NMR Sebatian-Sebatian

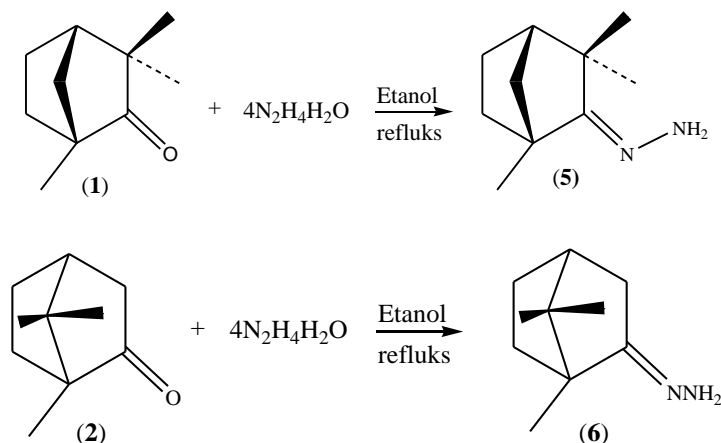
Pada Jadual 2, diberikan isyarat-isyarat anjakan resonan-resonan penting untuk ^1H yang terdapat pada spektrum ^1H NMR sebatian-sebatian yang dikaji.

Jadual 2 Data spektrum ^1H NMR sebatian-sebatian.

Sebatian	Anjakan Kimia ppm		
(5) NH, 4.50 (<i>l</i>)	CH ₃ (fencon), 1.80 – 1.57 (m)		
(6) NH, 4.50 (<i>l</i>)	CH ₃ (kamfor), 1.13 – 0.85 (m)		
(8) NH, 9.30 (<i>l</i>)	CH pada gelang asetilpirol 6.30 (d), 6.50 (d) dan 6.90(<i>l</i>)	CH ₃ pada rangka asetilpirol, 2.20 (s)	CH ₃ pada rangka fencon 1.80 – 1.50 (m) CH ₃ pada rangka kamfor 1.13 – 0.85 (m)
(10) NH, bertindih dengan isyarat CH pada gelang asetilpirol	CH pada gelang asetilpirol 7.0 (t) dan 7.30 (m)	CH ₃ pada rangka asetilpirol, 2.20 (s)	CH ₃ pada rangka asetilpirol, 2.20 (s) CH ₃ pada rangka kamfor 1.13 – 0.85 (m)
(11)	CH pada gelang asetitiofen antara 6.90 – 7.90 (m)	CH ₃ pada rangka asetitiofen, 3.50 (s)	CH ₃ pada rangka fencon 1.80 – 1.57(m) CH ₃ pada rangka kamfor 1.13 – 0.80 (m)
(12)	CH pada gelang asetitiofen antara 6.90 – 7.90 (m)	CH ₃ pada rangka asetitiofen, 3.80 (s)	CH ₃ pada rangka kamfor 1.13 – 0.80 (m) CH ₃ pada rangka fencon 2.00 – 1.00 (m)
(13)	CH pada gelang asetilpirol 6.30 (d), 6.50 (d) dan 6.90(<i>l</i>)	CH ₃ pada rangka asetilpirol, 2.20 (s)	CH ₃ pada rangka asetilpirol, 2.20 (s) CH ₃ pada rangka kamfor 2.00 – 0.80 (m)
(14)	CH pada gelang asetilpirol 7.0 (t) dan 7.30 (m)	CH ₃ pada rangka asetilpirol, 2.20 (s)	CH ₃ pada rangka asetilpirol, 2.20 (s) CH ₃ pada rangka kamfor 2.00 – 0.80 (m)
(15)	CH pada gelang asetiltiofen antara 6.90 – 7.90 (m)	CH ₃ pada rangka asetiltiofen, 3.50 (s)	CH ₃ pada rangka asetiltiofen, 3.50 (s) CH ₃ pada rangka fencon 2.00 – 1.50 (m)
(16)	CH pada gelang asetiltiofen antara 6.90 – 7.90 (m)	CH ₃ pada rangka asetiltiofen, 3.80 (s)	CH ₃ pada rangka asetiltiofen, 3.80 (s) CH ₃ pada rangka kamfor 2.00 – 0.80 (m)

Nota: s: singlet; d: doublet; t: triplet; m: multiplet; *l*: lebar

Penyediaan fencon hidrozin atau pun kamfor hidrozin dilakukan dengan menggunakan tindak balas kondensasi seperti yang ditunjukkan pada Skema 2.



Skema 2 Penyediaan sebatian fencon hidrozin (5) dan kamfor hidrozin (6)

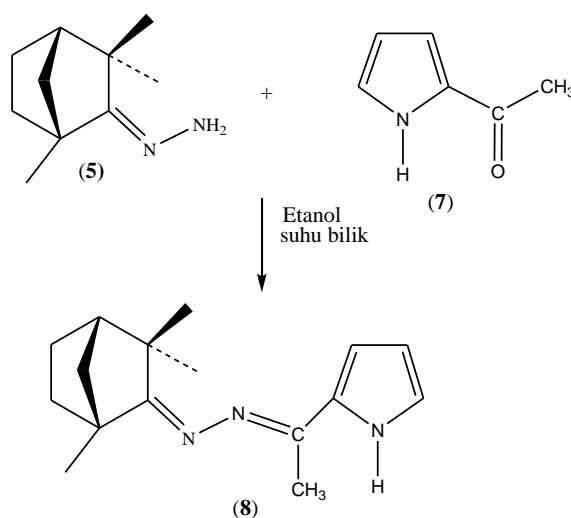
Sebatian fencon hidrozin (5) dan kamfor hidrozin (6) telah dikenalpastikan strukturnya melalui spektrum infra-merah dan juga spektrum ¹H NMR sebatian-sebatian ini (Jadual 1) dan (Jadual 2). Pada sebatian (5) dan (6) menunjukkan isyarat regangan frekuensi C=N pada 1645 cm⁻¹ dan kehilangan isyarat regangan frekuensi C=O pada 1750 cm⁻¹ dan mencadangkan bahawa ikatan C=O pada fencon atau kamfor telah digantikan dengan atom N (Jadual 1). Di samping itu juga semua anjakan isyarat resonan untuk ¹H pada spektrum ¹H NMR sebatian-sebatian ini (Jadual 2), adalah sepadan dengan struktur (5) dan (6) (Waterhouse, 1989 dan Kolehmainen *et al.*, 1990).

Struktur untuk ligan-ligan (8), (10), (11) dan (12) telah ditentukan dengan membandingkan spektrum-spektrum infra-merah dan spektrum-spektrum ¹H NMR bagi sebatian asetilpirol (7) atau pun sebatian asetiltiofen (9) (Rajah 2).



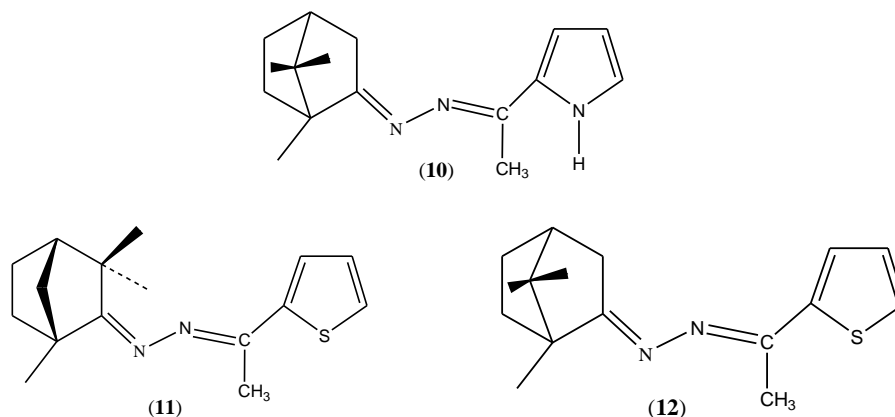
Rajah 2 Sebatian-sebatian bahan permulaan (7) dan (8)

Semua penyediaan ligan (**8**), (**10**), (**11**) dan (**12**) disediakan melalui tindak balas kondensasi seperti yang ditunjukkan pada Skema 3. Struktur asetilpirol fencon (**8**) dicadangkan berdasarkan spektrum infra-merahnya yang menunjukkan isyarat regangan frekuensi C=N pada 1645 cm^{-1} dan kehilangan isyarat regangan frekuensi C=O pada 1750 cm^{-1} dan selanjutnya mencadangkan bahawa ikatan C=O pada sebatian ini telah digantikan dengan atom N (Jadual 1).



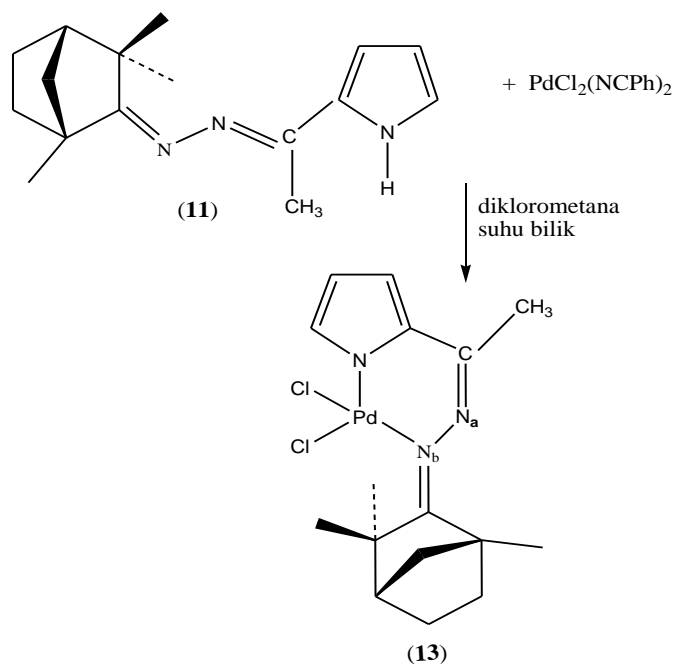
Skema 3 Penyediaan ligan asetilpirol fencon azin (**8**)

Struktur ligan asetilpirol fencon azin (**8**) disokong dengan spektrum ^1H NMR yang menunjukkan anjakan resonan ^1H untuk NH pada 9.30 (l) ppm, anjakan pada 6.30 (d), 6.50 (d) dan 6.90(l) ppm adalah isyarat-isyarat resonan untuk proton-proton pada gelang asetilpirol. Manakala, anjakan pada 2.20 (s) ppm adalah isyarat proton-proton CH_3 yang sedia ada pada rangka asetilpirol. Anjakan isyarat resonan pada sekitar 1.80 – 1.50 (m) ppm adalah merupakan isyarat-isyarat resonan ^1H untuk kumpulan metil (CH_3) yang terdapat pada rangka fencon. Dengan merujuk pada Jadual 1 dan Jadual 2, kami mencadangkan struktur ligan-ligan (**10**), (**11**) dan (**12**) seperti yang dinyatakan pada Rajah 3.



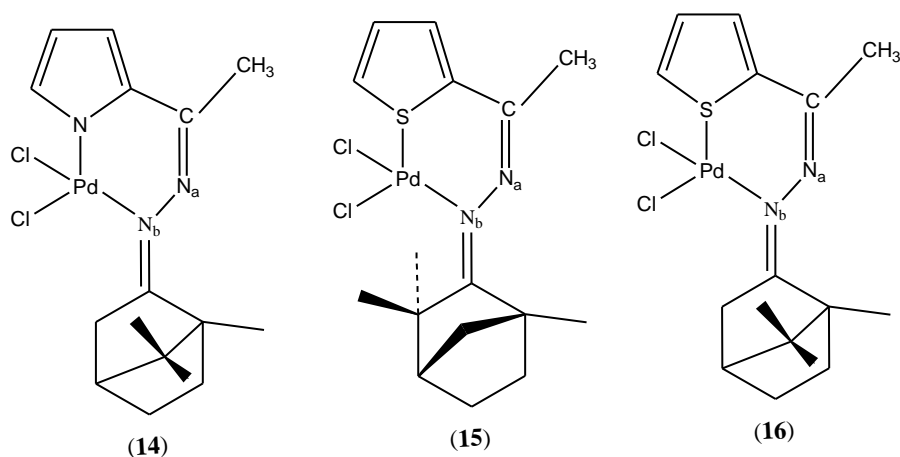
Rajah 3 Cadangan struktur ligan-ligan (10), (11) dan (12)

Tindak balas antara logam paladium(II) bersama-sama ligan-ligan (8), (10), (11) dan (12) adalah dilakukan seperti yang ditunjukkan pada (Skema 4). Struktur asetilpirol fencon azin paladium(II) (13) (Skema 4), telah ditentukan dengan merujuk kepada spektrum infra-merah (Jadual 1) dan spektrum ^1H NMR sebatian ini (Jadual 2) iaitu selaras dengan struktur yang dicadangkan oleh penyelidik lain (Shaw & Vessay, 1995). Di samping itu juga analisis unsur sebatian (13) hampir dengan nilai kiraan struktur yang dicadangkan. Konduktiviti molar (13) adalah $112 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1} \text{cm}^2$ dan ini mencadangkan bahawa sebatian ini adalah bersifat sebatian yang bukan ionik Geary (1971), dan ini juga menyokong struktur seperti yang dicadangkan. Berdasarkan pemerhatian ini kami mencadangkan paladium terikat pada nitrogen N_b yang hampir dengan rangka fencon (Shaw & Vessay, 1995).



Skema 4 Tindak balas ligan asetilpirol fencon azin (11) dengan paladium (II)

Dengan menggunakan keputusan pada Jadual 1 dan Jadual 2 dan juga nilai analisis unsur dan konduktiviti molar untuk sebatian-sebatian (13), (14), (15) dan (16) kami mencadangkan struktur kompleks-kompleks adalah seperti yang diberikan pada Rajah 4.



Rajah 4 Struktur-struktur kompleks paladium(II) yang dihasilkan

Daripada kaji ini didapati ligan-ligan (8) dan (10) adalah ligan bersifat penderma bidentat \underline{N} , \underline{N} manakala, ligan-ligan (11) dan (12) adalah ligan bersifat penderma bidentat \underline{N} , \underline{S} . Semua kompleks (13), (14), (15) dan (16) membentuk gelang bercincin enam yang bersifat sebatian-sebatian bukan ionik.

Penghargaan

Penulis ingin merakamkan ribuan terima kasih kepada Universiti Pendidikan Sultan Idris di atas pemberian geran penyelidikan untuk menjayakan penyelidikan ini (Nombor geran 04-16-31-03).

Rujukan

- Collman, J. P., & Hegedus, L. S. (1980). *Principles of Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA.
- Cope, C., & Siekman, R. W. J. (1965). Orthometallation Involving Aryl C-H. Bond Fission between Azo Benzene and Platinum, *Amer. Chem. Soc.*, **87**, 3272. Geary, W. J. (1971). Characterization of Coordination Compounds, *Coord. Chem. Rev.*, 81.
- Henry, P. M. (1980). *Palladium Catalysed Oxidations of Hydrocarbons*, 178.
- Kolehmainen, Laihia, K., Koravala, J., R. Kauppinen, R., Kanen, M.P., Mannila, B. & Mannila, E. (1990). *Magn. Reson. Chem.*, **28**, 812.
- Ling, Z. D., Jun, F. G., Chen, X., Yu Z., Yang, J. W., & Mao, P. S. (2006). *Inorg. Chem. Comm.*, **9**, 410.
- Malcolm, L. H. (1985). *Pure and Appl. Chem.*, **57**, 1877.
- Mino, T., Suzuki, A., Yamashita, M., Narita, S., Shirae, Y., Sakamoto, M., & Fujita, T. (2006). Enantioselective addition of Diethylzinc to Aldehydes in the Presence of Chiral Hydrazone and Imine ligands, *J. Organomet. Chem.*, **20**, 4297.
- Newkome, G. R., & Kawato, T. (1981). *J. Amer. Chem. Soc.*, **103**, 3423.
- Opplzer, W. (1984). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **23**, 876.
- Shaw, B. L., & Vessey, J. D. (1995). *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, 1697.
- Smoliakova, I. P., Mawo, R. Y., Johnson, D. M., & Wood, J. L. (2008). *J. Organomet. Chem.*, **693**, 33.
- Staliński, K., Urbańczyk, Z., Cmoch, P., Rupnicki, L., & Grachev, A. (2006). *J. Organomet. Chem.*, **691**, 2394.
- Waterhouse, A. L. (1989). *Magn. Reson. Chem.*, **27**, 37. Zhao, J., Herdtweck, E., & Kühn, F. (2006). *J. Organomet. Chem.*, **691**, 2199.