



PROSIDING

SEMINAR NASIONAL KIMIA DAN PENDIDIKAN KIMIA III

"Teori dan Aplikasi Sains dalam Isu Globalisasi Lingkungan, Profesionalisasi Pembelajaran dan Kewirausahaan"

Program Studi Pendidikan Kimia Jurusan PMIPA FKIP UNS

Surakarta, 7 Mei 2011



MAKALAH PENDAMPING

KIMIA ANORGANIK
(Kode : D-13)

ISBN : 978-979-1533-85-0

KOMPLEKS KOBALT(II) PIRIDIN-2,6-DIKARBOKSILAT: SINTESIS DAN KARAKTERISASI

Mahbub Alwathoni¹, Ayu Wardani K.² Fahimah Martak^{3*},

^{1,2,3} Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya, Indonesia.

* Alamat email : fahimahm@chem.its.ac.id

Abstrak

Kompleks logam kobalt(II) dengan ligan dipic (dipic: piridin-2,6-dikarboksilat), yaitu polimer $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dipic})(\mu\text{-dipic})\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\mathbf{1})$ dan mono inti $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{dipic})(\text{dipic})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\mathbf{2})$ telah berhasil disintesis. Pembentukan kedua kompleks dipengaruhi oleh pH larutan. pH optimum pembentukan kompleks (**1**) berada pada pH 3, sedangkan pembentukan kompleks (**2**) berada pada pH 1. Pola difraksi kompleks (**1**) melalui pendekatan **DicVoll 6.0**, sistem kristal menunjukkan monoklinik dengan grup ruang (space group) $P2_1/m$, $a = 13,3572$; $b = 3,2344$; $c = 8,6196$; $\beta = 90,27^\circ$. Kompleks (**2**) dengan grup ruang $P2_1/m$, $a = 12,9510$; $b = 3,0639$; $c = 10,5282$; $\beta = 97,3460^\circ$. Kompleks kobalt-dipikolinat (**1**) dan (**2**) memiliki daerah serapan khas infrared yang menunjukkan vibrasi logam-ligan pada bilangan gelombang $330\text{-}347\text{ cm}^{-1}$, spektra UV-Vis menunjukkan 2 panjang gelombang maksimum (λ_{maks}) 464 nm dan 546 nm.

Kata kunci : Kompleks kobalt(II), dipikolinat, kompleks polimer

PENDAHULUAN

Studi kompleks logam piridin-2,6-dikarboksilat dewasa ini banyak mendapat perhatian. Studi ini menarik karena kompleks ini dapat diaplikasikan diberbagai bidang, diantaranya adalah elektrokimia^[1], bidang biologi sebagai agen antibakteri^[2], serta dibidang kimia medisinal sebagai obat untuk menurunkan *hiperlipidemia* pada penderita diabetes^[3] dan antikanker^[4].

Piridin-2,6-dikarboksilat (*dipic*) merupakan modifikasi 2-piridin karboksilat dengan penambahan satu gugus karboksilat pada cincin piridinnya. Penambahan satu gugus karboksilat (CO_2^-) pada pikolinat, diharapkan terbentuk senyawa kompleks yang memiliki ikatan rangkap terkonjugasi lebih banyak sehingga didapatkan senyawa dengan *framework* logam-organik yang

lebih reaktif, selain itu diharapkan pula memiliki interaksi yang lebih besar antara ion-ion logamnya karena terdapat ikatan kovalen, interaksi $\pi\text{-}\pi$ dan ikatan hidrogen^[5].

Asam piridin-2,6-dikarboksilat dapat sebagai ligan anionik berupa dipic⁻² dengan melepaskan dua atom hidrogennya. Pada umumnya dipikolinat termasuk jenis ligan tridentat dengan tiga atom donor pasangan elektron, yaitu N dari cincin piridin dan dua buah atom O dari gugus karboksilatnya.

Keragaman koordinasi kompleks logam dipikolinat (gambar 1) memiliki delapan topologi. keragaman tersebut dihasilkan dari adanya tiga atom donor pada ligan tersebut yang terkoordinasi pada atom pusat^[6].

Kompleks logam dipikolinat dengan logam kobalt sebagai atom pusat sebelumnya telah

disintesis menggunakan $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ^[3], dengan hasil berupa kompleks polimer $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dipic})(\mu\text{-dipic})\text{-Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pada kisaran pH 2-5, dan mononuklir $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{dipic})(\text{dipic})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ pada pH ~ 1^[3]. Belum ada laporan tentang pH optimum pada pembentukan kedua kompleks.

Pada penelitian ini, dilakukan sintesis kompleks(II) dipikolinat dengan perlakuan optimasi pH dan modifikasi metode sintesis yang telah dilaporkan^[3]. Kompleks yang dihasilkan kemudian dikarakterisasi melalui Spektrofotometer UV-Vis, FT-IR dan difraksi sinar X (XRD).

PROSEDUR PERCOBAAN

Bahan-bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah; $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2(\text{dipic})$, aqua demineralisasi, NaOH dan H_3COOH . Semua bahan berasal dari *Sigma-aldrich* yang terjaga kemurniannya. $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dikalsinasi pada suhu 140°C untuk menghilangkan air kristal.

Instrumen yang diperlukan diantaranya adalah seperangkat refluks, pH meter digital dan beberapa peralatan lain yang mendukung. Karakterisasi kompleks menggunakan spektrofotometer Shimadzu UV-1700, Spektrofotometer Inframerah Buck Scientific Model 500 dan X-ray diffraction Philips X'pert.

Optimasi pH

Senyawa kompleks $\text{Co}^{\text{II}}(\text{dipic})(\mu\text{-dipic})\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1) disintesis dengan mereaksikan CoCl_2 dengan $\text{H}_2(\text{dipic})$ dengan perbandingan 1:1. Sebelum dilakukan optimasi pH, terlebih dahulu ditentukan panjang gelombang maksimum larutan CoCl_2 dan $\text{H}_2(\text{dipic})$. Larutan diukur absorbansinya dengan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang tampak (500 - 600 nm). Kemudian dipilih panjang gelombang yang memiliki nilai absorbansi terbesar, sehingga didapatkan panjang gelombang maksimum (λ_{max}).

Senyawa kompleks $\text{Co}^{\text{II}}(\text{dipic})(\mu\text{-dipic})\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_5]$ terbentuk pada pH 2-5^[3], oleh karena itu pH optimum ditentukan dengan membuat beberapa larutan pada variasi pH 1, 2, 3, 4, 5 dan 6. Sebanyak 10 mL larutan $\text{Co}^{2+} 10^{-3}$ M dimasukkan ke dalam gelas piala kemudian ditambahkan 10 mL larutan $\text{dipic}^{2-} 10^{-3}$ M, kemudian ke dalam larutan tersebut ditambahkan NaOH 2M hingga mendapatkan pH yang dikehendaki dan diaduk agar larutan homogen. Setiap larutan pada pH yang dikehendaki diukur absorbansinya pada panjang gelombang maksimum senyawa kompleks.

Senyawa kompleks $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{dipic})\text{dipic}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ disintesis dengan mereaksikan $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dengan $\text{H}_2(\text{dipic})$ dengan perbandingan 1:2. Sebelum dilakukan optimasi pH, terlebih dahulu ditentukan panjang gelombang maksimum larutan $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dan $\text{H}_2(\text{dipic})$. Larutan diukur absorbansinya dengan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang tampak (500-600 nm). Kemudian dipilih panjang gelombang yang memiliki nilai absorbansi terbesar, sehingga didapatkan panjang gelombang maksimum (λ_{max}).

Senyawa kompleks $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{dipic})\text{dipic}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ terbentuk pada pH ~ 1^[3], oleh karena itu pH optimum ditentukan dengan membuat beberapa larutan pada variasi pH 0,5 ; 1,0 ; 1,5 ; 2,0 ; dan 2,5. Sebanyak 10 mL larutan $\text{Co}^{2+} 10^{-3}$ M dimasukkan dalam gelas piala kemudian ditambahkan 10 mL larutan $\text{dipic}^{2-} 10^{-3}$ M, kemudian kedalam larutan tersebut ditambahkan NaOH 2M atau H_3COOH 2M hingga mendapatkan pH yang dikehendaki dan diaduk agar larutan homogen. Setiap larutan pada pH yang dikehendaki diukur absorbansinya pada panjang gelombang maksimum senyawa kompleks.

Sintesis $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dipic})(\mu\text{-dipic})\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1);

Sebanyak 0.167 gram H₂dipic dilarutkan dalam aquademineralisasi hingga volume 25 mL, dipanaskan pada suhu 80-90 °C, dilanjutkan dengan merefluks bersama 0.238 gram CoCl₂ selama 2 jam, pH larutan = 3, dengan menambahkan beberapa tetes NaOH. Suhu larutan tetap dijaga pada kisaran 80-90 °C. larutan kemudian didinginkan pada temperatur ruang selama kurang lebih 5 hari sampai terbentuk padatan kristal coklat keunguan (gambar 2). Selanjutnya kristal dicuci dengan aquabides.

Sintesis [Co^{II}(H₂dipic)(dipic)].3H₂O (2) ;

sebanyak sebanyak 0.334 gram H₂dipic dilarutkan dalam 50 mL aquademineralisasi panas (suhu 80-90 °C), selanjutnya dicampur bersama CoCl₂.6H₂O selama 2 jam, pH larutan = 1 dengan menambahkan beberapa tetes H₃COOH, direfluks dan suhu tetap dijaga pada kisaran 80-90 °C. Larutan kemudian didinginkan pada temperatur ruang selama kurang lebih 5 hari sampai terbentuk padatan kristal merah keunguan (gambar 2). Selanjutnya kristal dicuci dengan aquabides.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Penentuan pH optimum pembentukan kompleks [Co(dipic)(μ-dipic)Co(H₂O)₅].2H₂O (1) dilakukan untuk mendapatkan senyawa kompleks dengan kondisi optimum. Pengaturan pH dilakukan dengan menambahkan NaOH atau H₃COOH. Penambahan NaOH pada sintesis kompleks (1), diharapkan asam piridin-2,6-dikarboksilat terprotonasi menjadi ion dipic²⁻, yang selanjutnya mensubstitusi Cl⁻ yang terkoordinasi pada atom pusat. Penambahan asam H₃COOH pada sintesis kompleks (2), diharapkan akan mengurangi protonasi H₂(dipic). Larutan kompleks (1) panjang gelombang maksimum (λ_{mak}) adalah 464 nm (21551 cm⁻¹), kompleks (2) 512 nm (19531 cm⁻¹)

Pengamatan besarnya absorbansi pada λ maksimum dilakukan terhadap larutan kompleks [Co^{II}(dipic)(μ-dipic)Co^{II}(H₂O)₅].2H₂O yang terbentuk.

Hasil analisis UV-Vis pengaruh pH terhadap pembentukan kompleks (1) dapat dilihat pada gambar 3. Pada spektra UV-Vis memperlihatkan bahwa senyawa kompleks [Co^{II}(dipic)(μ-dipic)Co^{II}(H₂O)₅].2H₂O dapat terbentuk pada pH 1, namun belum optimum yang ditandai dengan terjadinya kenaikan nilai absorbansi dengan peningkatan pH. Nilai absorbansi tertinggi berada pada pH 3, diperkirakan pada pH 3 ligan berupa H₂dipic mengalami protonasi dan atom donor O pada gugus karboksilat terikat pada atom pusat Co²⁺.

Gambar 4 menunjukkan pH optimum pembentukan kompleks mononuklir [Co(H₂dipic)(dipic)].3H₂O terbentuk mulai pada pH 0,5 dan pH optimum berada pada pH 1,5. Pada gambar 4 terlihat pada pH 1,5 didapatkan nilai absorbansi yang tinggi. Diperkirakan pada pH tersebut sebagian dari asam piridin-2,6-dikarboksilat tidak terprotonasi, atom O pada gugus karbonil terikat pada logam Co²⁺ menggantikan O pada gugus karboksilat.

Sintesis kompleks polimer (1) dihasilkan 0,275 gram (47,9%), warna kristal yang teramati adalah ungu kecoklatan (gambar 2). Kompleks mononuklir (2) dihasilkan 0.225 gram (50,44%) dengan warna kristal merah tua keunguan, hasil ini lebih tinggi dari sintesis peneliti sebelumnya [3] yang menghasilkan 47.5%.

Analisis senyawa kompleks polimer [Co^{II}(dipic)-(μ-dipic)Co^{II}(H₂O)₅].2H₂O(1) dan [Co^{II}(H₂dipic)(dipic)].3H₂O(2) menggunakan spektrofotometer FTIR, dilakukan untuk mengetahui gugus fungsi dan koordinasi logam-ligan kompleks(II) piridin-2,6-dikarboksilat. Spektra kompleks (1) dan (2) dibandingkan dengan CoCl₂.6H₂O.

Spektrum inframerah piridin-2,6-dikarboksilat (gambar 7) memperlihatkan adanya puncak serapan yang melebar stretching O-H pada gugus karboksilat (2550-3070) cm^{-1} . Stretching yang tajam untuk gugus C=O karboksilat terlihat pada bilangan gelombang 1697 cm^{-1} . Pita serapan khas cincin piridin kompleks (1), (2) dan H_2O (dipic) tampak pada 1265 – 1573 cm^{-1} . Serapan yang melebar dari vibrasi ulur O-H dari ligan H_2O kompleks (1), terlihat dibilangan gelombang 3448 cm^{-1} , lebih melebar dibandingkan dengan kompleks (2) menunjukkan banyaknya air ligan yang terkoordinasi pada atom pusat. Serapan khas untuk kobalt berada difrekuensi 330-400 cm^{-1} . Serapan pada 853 cm^{-1} merupakan vibrasi dari $-\text{COO}^-$ yang disebabkan karboksil yang terkoordinasi, sedangkan pada daerah 825 cm^{-1} merupakan karboksil yang tidak terkoordinasi pada kompleks. Sedangkan pada 1200 – 800 cm^{-1} merupakan vibrasi C–C untuk alkana. Secara umum spektra kompleks (1) dan (2) mengalami pergeseran bilangan gelombang yang lebih tinggi, menunjukkan keterkaitan atom donor dipikolinat yang terkoordinasi pada atom logam. Serapan vibrasi ikatan antara ligan dengan logam Co terlihat pada daerah 330-347 cm^{-1} . Hal ini sesuai dengan literatur yang menyebutkan bahwa vibrasi ikatan logam dengan gugus N dari ligan akan muncul pada daerah 300-400 cm^{-1} . Sedangkan vibrasi Co-O muncul pada bilangan gelombang 470 cm^{-1} . Hal ini sesuai dengan literatur bahwa vibrasi logam dengan gugus O dari ligan akan muncul pada bilangan gelombang 420 – 600 cm^{-1} [7].

Pola difraksi kompleks polimer (1) melalui XRD-Powder (gambar 5), terdapat beberapa puncak yang cukup signifikan. Sembilan puncak selanjutnya dianalisa melalui **Dicvol 6.0**, dengan hasil, sistem kristal berbentuk monoklinik^[8] dengan grup ruang (space group) $P2/m$, $a =$

13,3572 ; $b = 3,2344$; $c = 8,6196$. Kompleks (2) dengan grup ruang $P2/m$, $a = 12.9510$; $b = 3.0639$; $c = 10.5282$; $\beta=97.3460^\circ$. Terdapat kesesuaian dengan laporan penelitian sebelumnya^[3]. Gambar 7, memperlihatkan pola difraksi kompleks mononuklir (2). Melalui pendekatan analisa **WinPLOTR-Treor**, kedua kompleks juga menunjukkan sistem kristal yang sama yaitu monoklinik.

KESIMPULAN DAN SARAN

Senyawa kompleks kobalt(II) piridin-2,6-dikarboksilat, polimer (1) dan mononuklir (2) telah berhasil disintesis pada pH optimum 3 dan 1. Karakterisasi melalui Difraksi sinar X (XRD) dengan pendekatan **DicVol 6.0** disimpulkan kedua kompleks memiliki grup ruang $P2/m$, sistem kristal monoklinik. Kompleks kobalt(II) piridin-2,6-dikarboksilat, terdapat ikatan hidrogen, interaksi $\pi-\pi$ dan heterosiklik aromatis^[4], yang memungkinkan kompleks ini berinteraksi dengan situs-situs DNA, Selain itu kestabilan kompleks karena efek khelat ligan dipikolinat^[9] membuka celah untuk dilakukan penelitian lebih lanjut yang diarahkan sebagai agen antikanker.

UCAPAN TERIMA KASIH

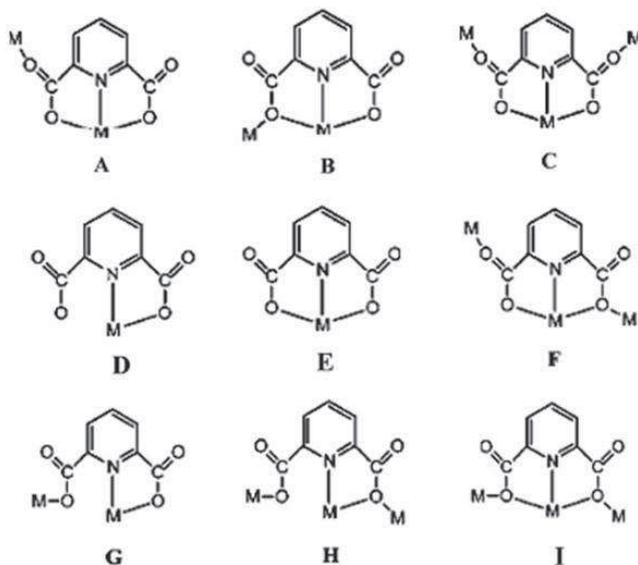
Laboratorium Anorganik Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS) yang telah memberikan fasilitas penggunaan FTIR dan XRD *Philips X'Pert*. Pusat Studi PPLH ITS yang telah memberikan fasilitas penggunaan Spektrofometer Shimadzu UV-1700. Panitia Seminar Nasional kimia UNS yang telah memberikan kesempatan peneliti memaparkan hasil penelitian.

DAFTAR RUJUKAN

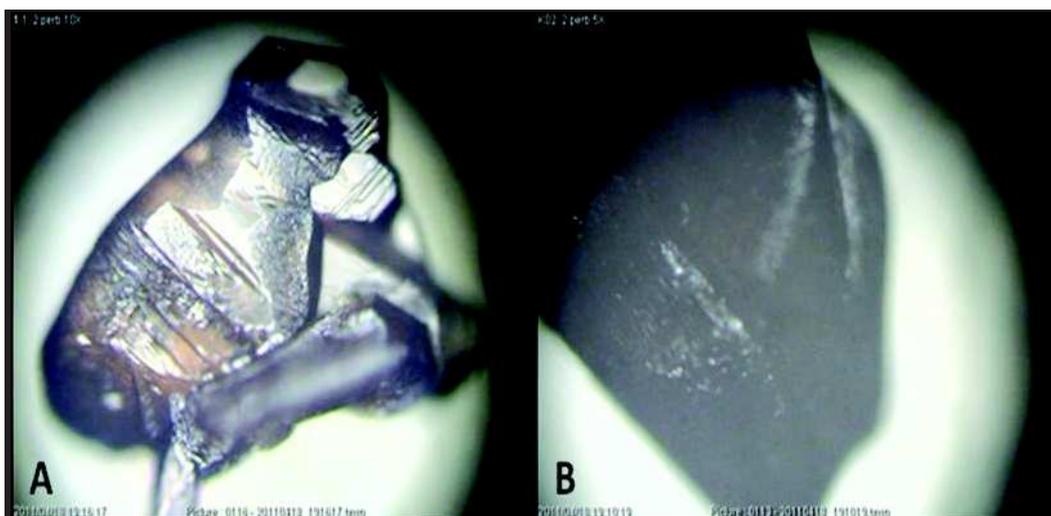
- [1] *Article in Journal*: Ibrahim Ucar, Ahmed Bulut and Orhan, 2007, *Journal Physics and Chemistry of Solids*, 68, 2271.

- [2] **Article in Journal:** Alper Tolga Colağ, Ferdağ Colağ and Orhan, 2009, *Journal Biochemistry*,
- [3] **Article in Journal:** Yang Luqin, Debbie C. Crans, Susie M. Miller, Agnete la Cour, Oren P. Anderson, Peter M. Kaszynski, Michael E. Godzala, La Tanya D. Austin and Gail R. Willsky, *Journal Inorganic Chemistry*, 2002, 4859-4871.
- [4] **Article in Journal:** Sabine H. Van Rijt, Anna F.A Peacock, Russel D. L. Johnstone, Simon Parsons, (2008), *Journal Biochemistry*, Department of Chemistry, University of Warwick, UK. Vol. 48. 1753-1762
- [5] **Disertasi:** Martak Fahimah, 2008, *Study Cooperativity of Polymetallic Complexes Related Magnetic Properties*, Department of Chemistry Institut Teknologi Bandung.
- [6] **Article in Journal:** You-Gui Huang, Da-Qiang Yuan, Ya-Qiong Gong, Fei-Long Jiang, Mao-Chun Hong, 2007, *Journal of Molecular Structure*, 872, 99-104.
- [7] **Chapter in Book:** Ulrich Muller in *Inorganic Structural Chemistry*, 1993, John Wiley & Sons Ltd, England, 233-234.
- [8] **Chapter in Book:** Nakamoto K., 1978, in *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compound*, Third Edition., John Wiley and Sons Inc, New York.
- [9] **Article in Journal:** Ryan E. Mewis, Stephen J. Archibald, 2010, *Biomedical applications of macrocyclic ligand complexes*, Department of Chemistry, University of Hull, United Kingdom, Vol. 254. 1686-1712.

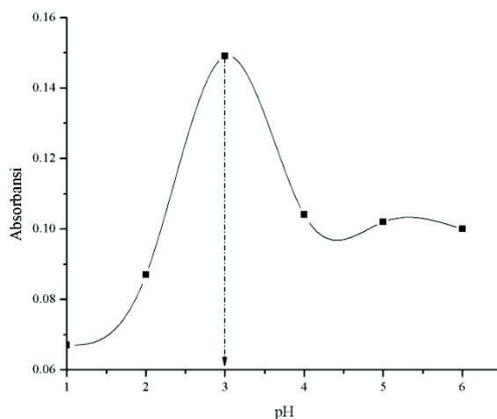
LAMPIRAN



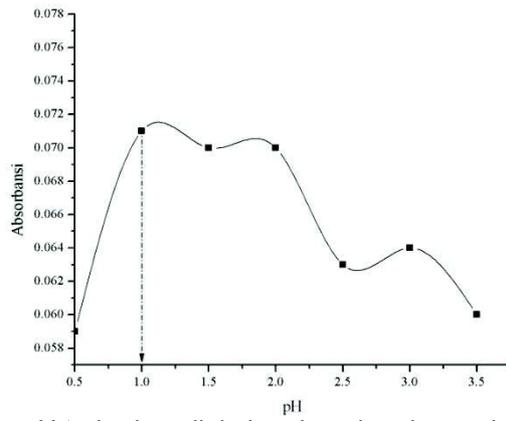
Gambar 1 Delapan model koordinasi pada kompleks logam-dipikolinat [5]



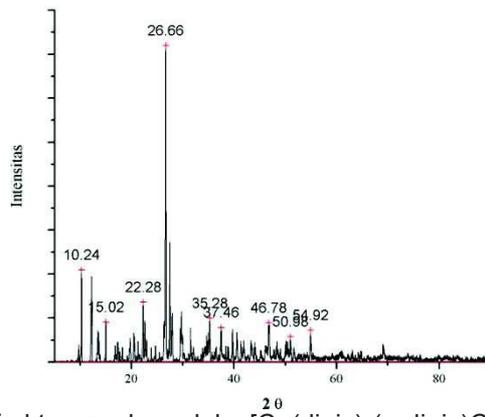
Gambar 2 Kompleks kobalt(II) dipikolinat polimer (A) dan kompleks mono inti (B)



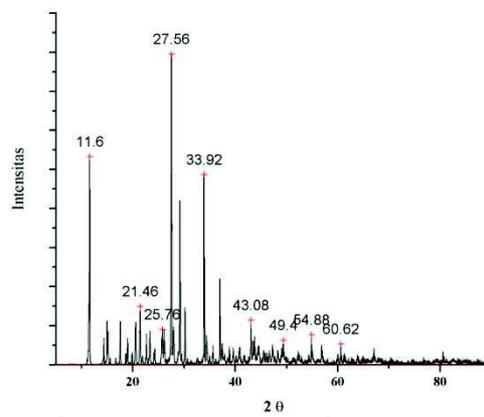
Gambar 3 Perlakuan pH terhadap nilai absorbansi pada pembentukan kompleks (1)



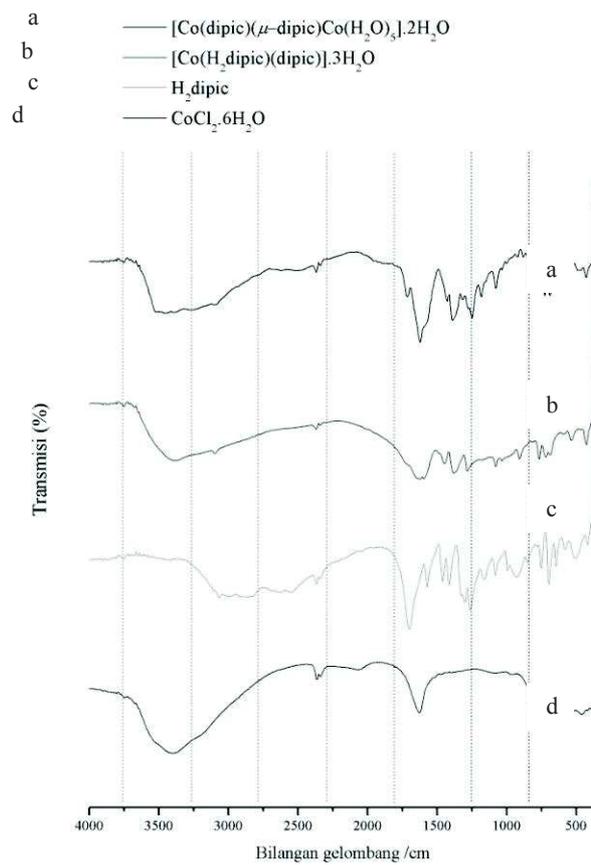
Gambar 4 Perlakuan pH terhadap nilai absorbansi pada pembentukan kompleks (2)



Gambar 5 Difraktogram kompleks $[\text{Co}(\text{dipic})-(\mu\text{-dipic})\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_5]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1)



Gambar 6 Difraktogram kompleks $[\text{Co}(\text{H}_2\text{dipic})(\text{dipic})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2)



Gambar 7 Spektrum inframerah kompleks (1) dan (2), asam piridin-2,6-dikarboksilat dan kobalt(II) klorida.