

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF Cu (II) COMPLEXS WITH 1,4,8-TRIS(2-HIDROXYMETHYL)-11-METHYL-1,4,8,11-TETRAAZACYCLOTETRADECANE

Sintesis dan Karakterisasi Kompleks Tembaga(II) dengan 1,4,8-Tris(2-Hidroxyethyl)- 11-Methyl -1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecane

Sentot Budi Rahardjo

Jurusan Kimia FMIPA Universitas Sebelas Maret, Kampus Ketingan, Surakarta

ABSTRACT

Cu (II) complexes with 1,4,8-tris(2-hydroxymethyl)-11-methyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane (L) have been synthesized with chemical formula of $[CuL](ClO_4)$ (experimental Cu = 32.7 %, H = 6.4%, theoretical Cu = 32.6 %, H = 6.4 %). Its magnetic moment of 1.90 BM indicated that the complex is paramagnetic and there are no Cu-Cu bonding. This complex is stable with the value of $\log k [CuL]^{2+} = 17.3(2)$. Visible spectra of $[CuL]^{2+}$ showed that single wide peak at λ_{max} of 628 nm ($\epsilon = 164 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) and indicated of $E_g - T_{2g}$ transition. The IR spectra and the conductivity data indicated that the ClO_4 was not coordinated to Cu.

Keywords: tembaga (II), senyawa kompleks, paramagnetik,

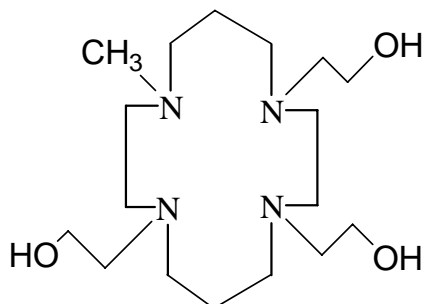
PENDAHULUAN

Tembaga(II) dengan ligan yang mengandung atom nitrogen dapat membentuk kompleks dengan struktur yang bermacam-macam. Contoh struktur koordinasi empat (planar segiempat) adalah kompleks tembaga (II) dengan p-toluensulfonamid-2-(2-fenil)piridin, struktur koordinasi enam (oktahedral) kompleks tembaga(II) dengan 2-(p-metoksifenil)-9-(5'-metilpiridin-2'-il)-1-10-fenantrolin [1,2], struktur koordinasi lima (piramid segiempat) adalah kompleks tembaga(II) dengan benzolamid dan amoniak [3]. Selain strukturnya yang menarik, tembaga juga berfungsi sebagai *metalloenzim* pada tubuh manusia, misalnya pada enzim askorbat oksidase, sistokrom C oksidase, polifenol oksidase, amino oksidase, yang dibutuhkan untuk sistem enzim oksidatif [4].

Akhir-akhir ini berbagai tetraazamakrosiklis (atom donor nitrogen) dan kompleksnya telah disintesis [5,6]. Pada penelitian ini dilaporkan sintesis dan karakterisasi kompleks tembaga(II) dengan 1,4,8-tris(2-hidroksiethyl)-11-methyl-1,4,8,11-tetra-azasiklotetradekana (L) dengan struktur seperti Gambar 1.

METODOLOGI

Mikroanalisis dilakukan oleh Australian Microanalytical Service. Momen magnet diukur dengan neraca Sherwood Magnetic Susceptibility. Spektra infra merah (IR) dicatat pada spectrometer Perkin Elmer 297. Spektra UV-VIS diperoleh dengan alat spektrofotometer Hewlett-Packard 8452. Konduktivitas diukur dengan konduktimeter Phillips PW 9504 pada konsentrasi larutan $1.10^{-3} \text{ mol cm}^{-3}$.



Gambar 1 1,4,8-tris(2-hidroksiethyl)-11-methyl-1,4,8,11-tetra-azasiklotetradekana (L)

Titration potentiometry was performed using a Metrohm E665 Dosimat autoburette equipped with a 5 cm³ buret. Potential was measured with an Orion Ross Sure Flow 81-72BN electrode connected to a pHmeter Orion SA 720. The autoburette and pHmeter were connected to an IBM computer equipped with a program developed by Arnold and Duckworth. The stability constant of the complex was determined using the MINIQUAD program.

Potentiometric titration was performed in a nitrogen atmosphere and the temperature was maintained at 25 °C. A sample solution (0,005 HClO₄; 0,100 M NEt₄ClO₄ and 0,001 M L) of 10 mL was titrated with NEt₄OH 0,1 M. The stability constant of the complex was determined by adding a metal ion solution Cu(ClO₄)₂ perchlorate with a ratio of 1 : 1 or 2 : 1 (metal : ligand), each performed three times.

Synthesis of the complex [CuL](ClO₄)₂.

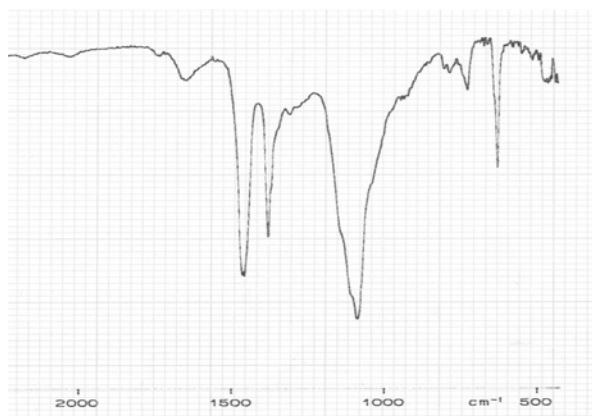
A solution of Cu(ClO₄)₂·6H₂O (190 mg; 0,6 mmol) in ethanol (5 cm³) was added dropwise

to solution L (220 mg; 0,6 mmol) which was refluxed in ethanol (5 cm³) and cooled. After the solution cooled, the precipitate was filtered, washed with a mixture of ethanol-ether (1 : 1), ether (3 x 5 cm³) and diethyl ether (3 x 5 cm³) and dried in a vacuum (130 mg, 37 %).

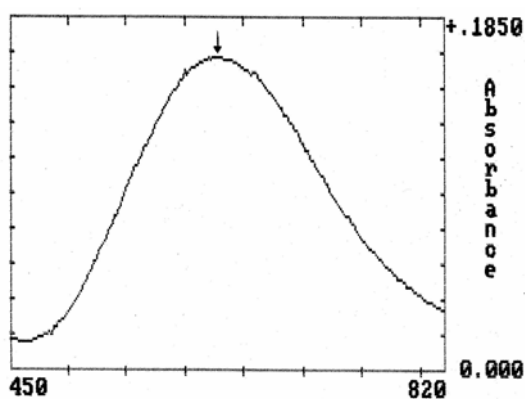
HASIL DAN PEMBAHASAN

Microanalysis for [CuL](ClO₄)₂: C = 32,7 %; H = 6,4 %; N = 8,3 %; theoretical C = 32,6 %; H = 6,4 %; N = 8,9 %. The infrared (IR) spectrum of the complex [CuL](ClO₄)₂ is shown in Figure 2, the spectrum does not show the presence of a splitting band absorption in the region ~1100 cm⁻¹ (ν_{Cl-O} antisymmetric stretch) and a band at ~625 cm⁻¹ (ν_{Cl-O} antisymmetric bend), indicating that the perchlorate ion is not coordinated.

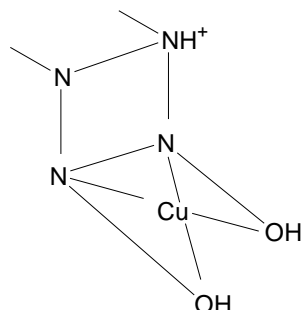
The conductivity measurement of the complex solution in water gave a value of 193 Ω⁻¹ cm² mol⁻¹. This value shows a charge ratio of cation : anion = 2 : 1 [7], meaning that perchlorate is not coordinated to the central ion.



Gambar 2 Spektra infra merah (IR) kompleks [CuL](ClO₄)₂



Gambar 3 Spektra UV-VIS kompleks [CuL](ClO₄)₂

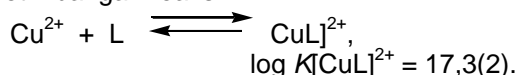


Gambar 4 Cu^{2+} berada di luar ring siklis terlebih dahulu

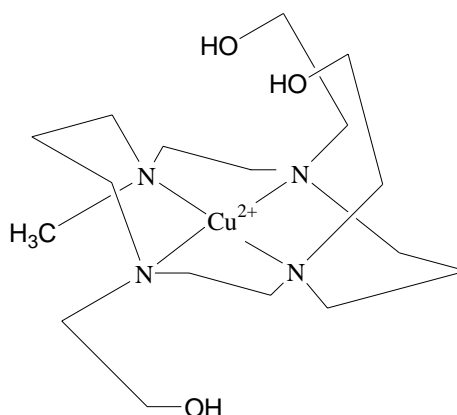
Dalam larutan kompleks $[\text{CuL}](\text{ClO}_4)_2$ menunjukkan pita lebar tunggal dengan $\lambda_{\text{maksimum}}$ 628 nm seperti ditunjukkan oleh Gambar 3, pita tunggal ini sesuai dengan satu transisi $d \rightarrow d$ untuk Cu^{2+} , $E_g \rightarrow T_{2g}$. Harga tersebut jauh lebih kecil daripada absorpsi $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dalam air (~ 800 nm) tetapi mendekati absorpsi $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, ~ 600 nm [8]. Ini menunjukkan bahwa kekuatan medan ligan L lebih besar dari pada air dan mendekati amoniak. Meskipun terdapat perbedaan kedudukan N dan efek sterik antara L (N-sekunder) dengan amoniak tetapi kekuatan medan ligannya mirip. Adanya siklis tetraaza (siklis 4 atom N) nampaknya membantu kestabilan kompleks L.

Dalam keadaan padat harga momen magnet yang diukur pada temperatur ruang menunjukkan harga 1,90 BM. Harga ini sedikit lebih besar dari harga secara teoritis (1,73 BM) yang berarti terdapat 1 elektron tak berpasangan, bersifat paramagnetik. Selain itu juga menunjukkan tidak adanya ikatan antar Cu-Cu. Momen magnet kompleks Cu tanpa adanya ikatan Cu-Cu umumnya terletak antara 1,75 – 2,20 BM [8].

Tetapan kestabilan kompleks untuk kesetimbangan reaksi



Harga ini tergolong besar, berarti kompleks $[\text{CuL}]^{2+}$ merupakan kompleks yang stabil. Pada titrasi potensiometri mula-mula larutan dalam suasana asam sehingga ligan terprotonasi, sedikit-sedikit demi sedikit H^+ dinetralkan oleh OH^- . Oleh karena itu ion Cu^{2+} tidak langsung masuk ke dalam ring siklis akan tetapi berada di luar ring terlebih dahulu seperti ditunjukkan oleh Gambar 4.



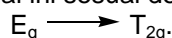
Gambar 5 Kemungkinan struktur $[\text{CuL}]^{2+}$

Peristiwa seperti ini juga dilaporkan oleh Hay R.W. et. al [9] untuk THEC {1,4,8,11-Tetrakis(2-hidroksiethyl)-1,4,8,11-tetraazasiklotetradekana}. Kompleks tembaga (II) yang memiliki donor N_2O_2 juga telah diisolasi dan dikarakterisasi dengan kristalografi menggunakan ligan 1,4,8,11-tetraazasiklotetradekana-N,N',N'',N'''-tetraaceticacid.

Setelah N siklis mengalami deprotonasi barulah ion Cu^{2+} masuk ke dalam ring siklis seperti ditunjukkan oleh Gambar 5.

KESIMPULAN

Kompleks tembaga(II) dengan 1,4,8-tris(2-hidroksiethyl)-11-methyl-1,4,8,11-tetraazasiklotetradekana (L) telah disintesis dengan formula $[\text{CuL}][\text{ClO}_4]_2$. Dalam keadaan padat harga momen magnetnya 1,90 BM, paramagnetik dan tidak ada ikatan Cu-Cu, $\log K[\text{CuL}]^{2+} = 17,3(2)$. $\lambda_{\text{maksimum}}$ untuk kompleks $[\text{CuL}]^{2+} = 628$ nm, pita tunggal ini sesuai dengan satu transisi :



Perklorat tidak terkoordinasi pada ion pusat (kation : anion = 2 : 1). Struktur kompleks $[\text{CuL}]^{2+}$ dalam keadaan padat maupun dalam keadaan larutan diperkirakan square planar.

Daftar pustaka

- Otter, C.A., Couchman, S.M, Jeffery, J.C., Mann, K.L.V, Psillakis, E and Ward, M.D, 1998. *Inor.Chimi. Acta.* 278. 2. 178-184.
- Collin, J.P, Gavina, P, Sauvage, J.P; De-Cian, A and Fischer, A, 1997. *Aust. J.Chem.* 50. 10. 951-957.
- Alzuet, G., Cassanova, J., Borrás, J., Garcia-Granda, S; Gutierrez-Rodriguez, A., and Supuran, C.T. 1998. *Inor. Chimi. Acta.* 273. 1-2. 334-338.

4. Hughes, M. N., 1988, *The Inorganic Chemistry of Biological Processes*, 2nd ed, John Wiley & Sons, Toronto.
5. Ghiggino K. P., Grannas, M.J, Kaay, M.S, Andrew W. A., Mariotti, W., McFadyen, D. and Tregloan, P.A., 2001, *Aust. J. Chem.*, 54, 101-104.
6. Xiao-Hua, L.H., Yang, G., Deng, H., Liu, J., Li, R.H., Zhang, Q.L., Xiong, Y and Ji, L.N., 2001, *Inorg. Chem.*, 40, 7091-7095.
7. Basolo, F. and Johnson, R.C, 1964, *Coordination Chemistry*, W.A. Benjamin, Inc., New York.
8. Cotton, F.A., and Wilkinson, A.G, 1988, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th ed., John Wiley & Sons, New York.
9. Hay, R.W., Pujari, M.P., Moodie, W.T, Craig, S., Richens, D.T., Perotti, A and Ungaretti, L., 1987, *J. Chem., Soc., Dalton Trans.*, 2605