



SKRIPSI - SK141501

SINTESIS SENYAWA AKTIF KOMPLEKS MANGAN(II) DENGAN LIGAN 2(4- NITROFENIL)-4,5-DIFENIL-1*H*-IMIDAZOL

ARYNTA DHARMAYANTI
NRP 1411 100 065

Pembimbing
Dr. Fahimah Martak, M.Si

JURUSAN KIMIA
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Surabaya
2015



SCRIPT - SK141501

SYNTHESIS OF ACTIVE COMPLEX MANGANESE(II) WITH LIGAND 2(4- NITROPHENYL)-4,5-DIPHENYL-1H-IMIDAZOLE

ARYNTA DHARMAYANTI
NRP 1411 100 065

Supervisor
Dr. Fahimah Martak, M.Si

DEPARTMENT OF CHEMISTRY
Faculty of Mathematics and Natural Sciences
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Surabaya
2015

LEMBAR PENGESAHAN

SINTESIS SENYAWA AKTIF KOMPLEKS MANGAN(II) DENGAN LIGAN 2(4-NITROFENIL)-4,5-DIFENIL-1H- IMIDAZOL

TUGAS AKHIR

Oleh :

ARYNTA DHARMAYANTI

NRP. 1411 100 065

Surabaya, 29 Juni 2015

Menyetujui,
Dosen Pembimbing



Dr. Fahimah Martak, M.Si

NIP 19660703 199102 2 001

Mengetahui,
Ketua Jurusan Kimia



Hamzah Fausuri, Ph.D.

19691017 199412 1 001

SINTESIS SENYAWA AKTIF KOMPLEKS MANGAN(II) DENGAN LIGAN 2(4-NITROFENIL)-4,5-DIFENIL-1H- IMIDAZOL

Nama : Arynta Dharmayanti
NRP : 1411100065
Jurusan : Kimia FMIPA-ITS
Dosen Pembimbing : Dr. Fahimah Martak, M.Si

Abstrak

Kompleks mangan(II) dengan ligan 2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1H-imidazol (**1**) telah berhasil disintesis. Kompleks yang didapatkan berbentuk kristal jarum berwarna orange tua dengan panjang 794,6 μm dan lebar 52,7 μm . Rumus molekul senyawa kompleks yang terbentuk adalah kompleks $[\text{Mn}(\text{2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1H-imidazol})_3]$. Hal ini diperkuat dengan hasil karakterisasi CHN *analyzer* dan SSA yang menyebutkan bahwa kadar (%) unsur C, H, N dan Mn yang diperoleh secara berturut-turut adalah 70,13; 4,17; 11,69 dan 5,10 %. Dari karakterisasi FTIR menunjukkan adanya spektra khas vibrasi Mn-O pada bilangan gelombang 486,03 cm^{-1} dan vibrasi Mn-N pada bilangan gelombang 326,06 cm^{-1} . Rumus molekul ini juga diperkuat dengan hasil analisis TGA yang membuktikan bahwa tidak ada kristal air dalam kompleks yang terbentuk. Uji toksisitas senyawa kompleks dengan metode BSLT menghasilkan nilai LC_{50} sebesar 182,79 ppm.

Kata Kunci: senyawa kompleks, ion logam(Mn), kompleks $[\text{Mn}(\text{2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1H-imidazol})_3]$, toksisitas

SYNTHESIS OF ACTIVE COMPLEX MANGANESE (II) WITH LIGAND 2 (4-NITROPHENYL)-4,5-DIPHENYL-1H- IMIDAZOLE

Name : Arynta Dharmayanti
NRP : 1411100065
Department : Kimia FMIPA-ITS
Supervisor : Dr. Fahimah Martak, M.Si

Abstract

Complex manganese(II) with 2(4-nitrophenyl)-4,5-diphenyl-1H-imidazole (**1**) has been synthesized. The colour of complex is orange that physically looks like a needle with length around 794,6 μm and width around 52,7 μm . Molecule formula of its $[\text{Mn}(\text{2(4-nitrophenyl)-4,5-diphenyl-1H-imidazole})_3]$. This molecule formula has known from the assay result (%) of CHN analyzer and AAS (C = 70,13; H = 4,17; N = 11,69 and Mn = 5,10). FTIR showed characteristic absorption of Mn-O at wavelength 486,03 cm^{-1} and Mn-N at wavelength 326,06 cm^{-1} . TGA showed that there is no crystal water on this complex compound. Toxicity test of this complex compound by BSLT methods obtained the LC_{50} value is 182,79 ppm.

Key words: complex compound, metal ion of manganese(II),
complex $[\text{Mn}(\text{2(4-nitrophenyl)-4,5-diphenyl-1H-imidazole})_3]$, toxicity

KATA PENGANTAR

Alhamdulillahirabbil'alamin, puji syukur atas limpahan rahmat Allah SWT sehingga Tugas Akhir yang berjudul “**Sintesis Senyawa Aktif Kompleks Mangan(II) dengan Ligan 2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1H-imidazol**” dapat diselesaikan dengan baik. Naskah ini disusun sebagai syarat mata kuliah Skripsi, Program Studi S-1 Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya.

Tulisan ini tidak akan terwujud dengan baik tanpa bantuan dan dukungan dari semua pihak. Untuk itu penulis sangat berterima kasih kepada:

1. Dr. Fahimah Martak, M.Si selaku dosen pembimbing yang telah memberikan pengarahan, bimbingan, motivasi dan semangat selama proses penyusunan naskah Tugas Akhir ini.
2. Hamzah Fansuri, Ph.D, selaku Ketua Jurusan Kimia atas fasilitas yang telah diberikan hingga naskah Rancangan Tugas Akhir ini dapat terselesaikan.
3. Bapak/Ibu Donatur dan Pengurus Yayasan Karya Salemba Empat, terutama Perusahaan Gas Negara (PGN) yang telah memberikan beasiswa unggul.
4. Drs. M. Nadjib M., M.Si, selaku dosen wali atas pengarahan dalam pengambilan mata kuliah.
5. Dr. Tajudin, Kak Coh, Kak Aisyah, Kak Hajar, Wahida, Aril, Nad dan Bella serta teman-teman Universiti Teknologi MARA yang lainnya yang telah membantu dan menemani selama berada di UiTM, Shah Alam, Malaysia.
6. Mbah, Papa, Mama, Alvira dan Aswyn yang selalu memberikan semangat, dukungan dan doa.

7. Sahabat-sahabatku ♥G.E.E.K.♥ (Fina, Tutu, Fuji, Vinni dan Mufli) yang telah bersedia berjalan beriringan dalam suka maupun duka.
8. Rose dan Shinta *partner* seperjuangan Tugas Akhir.
9. Teman-teman Chem11ts, seluruh warga HIMKA, teman-teman Paguyuban Karya Salemba Empat (KSE) ITS atas semua perhatian dan bantuan selama penyusunan naskah ini.

Penulis menyadari bahwa masih terdapat kekurangan dan kesalahan dalam penulisan Tugas Akhir ini. Penulis mengharapkan saran dan kritik yang bersifat membangun demi kesempurnaan Tugas Akhir ini. Semoga naskah ini dapat memberikan manfaat dan inspirasi demi perkembangan ilmu pengetahuan dalam bidang kimia senyawa kompleks.

Surabaya, 29 Juni 2015

Penulis

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL.....	i
LEMBAR PENGESAHAN.....	iv
ABSTRAK.....	v
KATA PENGANTAR.....	vii
DAFTAR ISI.....	ix
DAFTAR GAMBAR.....	xii
DAFTAR TABEL.....	xiv
DAFTAR LAMPIRAN	xvi
BAB I. PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Permasalahan.....	3
1.3 Tujuan.....	4
1.4 Manfaat.....	4
BAB II. TINJAUAN PUSTAKA DAN DASAR TEORI.....	5
2.1 Senyawa Kompleks	5
2.2 Imidazol.....	5
2.3 Ligan 2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1 <i>H</i> -imidazol (1).....	7
2.4 Kompleks Mn(II).....	8
2.5 Kompleks Mangan(II) dengan Ligan Turunan Imidazol.....	10
2.6 Pemisahan dan Pemurnian Ligan	12
2.7 Metode Variasi Kontinu	13
2.8 Karakterisasi.....	15
2.8.1 Spektroskopi FTIR	15
2.8.2 Spektroskopi NMR.....	18
2.8.3 Spektrofotometri UV-Vis	21
2.8.4 Spektrometri Serapan Atom (SSA)	22
2.8.5 Analisis Mikronsur C, H dan N.....	24
2.8.6 Analisis Termogravimetri (TGA).....	25
2.9 Uji Toksisitas (Brine Shrimp Lethality Test (BSLT)).....	26
BAB III. METODOLOGI	29
3.1 Alat dan Bahan	29

3.1.1 Alat	29
3.1.2 Bahan	30
3.2 Prosedur Kerja	30
3.2.1 Sintesis Ligan 2(4-nitrofenil)-4,5-difenil- 1 <i>H</i> -imidazol	30
3.2.2 Persiapan Sintesis Kompleks Mangan (II)	31
3.2.2.1 Penentuan Perbandingan Logam dan Ligan dalam Senyawa Kompleks Mangan (II) dengan Ligan 1-butil-2(4-nitrofenil)-4,5- difenil-1 <i>H</i> -imidazol (1)	31
3.2.3 Sintesis Kompleks Logam Mangan (II) dengan Ligan 2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1 <i>H</i> -imidazol (1)	32
3.2.4 Karakterisasi	32
3.2.4.1 Analisis dengan Spektrofotometer 1 <i>H</i> -NMR	32
3.2.4.2 Analisis dengan Spektrofotometer FTIR	33
3.2.4.3 Analisis dengan Spektrometer Serapan Atom (SSA)	33
3.2.4.4 Analisis Mikrounsur C, H dan N	34
3.2.4.5 Analisis Termogravimetri (TGA)	34
3.2.5 Uji Toksisitas (Brine Shrimp Lethality Test (BSLT))	35

BAB IV. HASIL DAN PEMBAHASAN.....37

4.1 Sintesis Ligan 2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1 <i>H</i> -imidazol (1) ...	37
4.2 Sintesis Kompleks Mn(II) dengan Ligan 2(4-nitrofenil)-4,5- difenil-1 <i>H</i> -imidazol (1)	47
4.2.1 Preparasi Sintesis Senyawa Kompleks Mn(II) dengan Ligan 2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1 <i>H</i> -imidazol (1)	47
4.2.2 Sintesis Senyawa Kompleks Mn(II) dengan Ligan 1-butil-2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1 <i>H</i> -imidazol	49
4.3 Karakterisasi	51
4.3.1 Analisis Pembentukan Kompleks dengan Spektrofotometer UV-Vis	51
4.3.2 Analisis Mikro Unsur CHN	53
4.3.3 Analisis Kadar Ion Logam Mn(II) dengan Spektrometri Serapan Atom (SSA)	54

4.3.4 Analisis Gugus Fungsi dan Ikatan dengan Spektrofotometer FTIR	55
4.3.5 Analisis Termogravimetri (TGA)	58
4.4 Uji Toksisitas dengan Metode Brine Shrimp Lethality Test (BSLT)	60
BAB V. KESIMPULAN.....	63
5.1 Kesimpulan.....	63
5.2 Saran	63
DAFTAR PUSTAKA	65
LAMPIRAN.....	73
RIWAYAT PENULIS.....	95

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 Spektra FTIR	16
Tabel 2.2 Spektra Khas Inframerah ligan 1-butyl-2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1 <i>H</i> -imidazol (1) (Jain et al, 2010)	17
Tabel 2.3 Pergeseran Kimia ¹ H NMR	19
Tabel 2.4 Pergeseran Kimia ¹³ C NMR	20
Tabel 2.5 Pola Multiplisitas NMR	21
Tabel 2.6 1H NMR 2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1 <i>H</i> -imidazol (1) (Jain, et al., 2010)	21
Tabel 2.7 Persen Kematian Larva Artemia salina pada Ekstrak Metanol dari Daun Saga.....	27
Tabel 4.1 Pergeseran 1H NMR Ligan 2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1 <i>H</i> -imidazol (1).....	46
Tabel 4.2 Perbandingan Komposisi Atom C, H dan N secara Eksperimen dan Teoritis	53
Tabel 4.3 Perbandingan Kadar Ion Logam Mn(II) secara Eksperimen dan Teoritis	55
Tabel 4.4 Persen Kematian Uji BSLT Senyawa Kompleks [Mn(2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1 <i>H</i> -imidazol) ₃]	61
Tabel D.1. Kadar Unsur C, H, N dan Ion Logam Mn(II) secara Teoritis	79
Tabel F.1 Data Absorbansi Ion Logam dalam Larutan Standar ..	82
Tabel G.1. Tahap Penurunan Berat Senyawa Kompleks	84
Tabel I.1. Data Spektrum Inframerah Senyawa 2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1 <i>H</i> -imidazol (1).....	89
Tabel I.2. Data Spektrum Inframerah Senyawa Kompleks [Mn(2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1 <i>H</i> -imidazol) ₃]	91
Tabel J.1. Hasil BSLT Senyawa Kompleks [Mn(2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1 <i>H</i> -imidazol) ₃] terhadap Hewan Uji	92

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 Reaksi Pembentukan Senyawa Ligan 2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1 <i>H</i> -imidazol (1)	7
Gambar 2.2 Struktur Kristal Tunggal Mn(II) dengan	10
Gambar 2.3 Struktur Molekul Kompleks	11
Gambar 2.4 Disproporsionasi Hidrogen Peroksida: (a) Tanpa Penambahan Imidazol (b) Dengan Penambahan Imidazol (2)	12
Gambar 2.5 Grafik Hasil Variasi Kontinyu (Cahyani, 2014).....	14
Gambar 2.6 Spektrometri Serapan Atom (Day, et al., 1996).....	23
Gambar 2.7 Grafik TGA $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	25
Gambar 2.8 Grafik Hasil Uji Toksisitas dengan Metode BSLT Ekstrak Metanol dari Daun Saga (Juniarti, et al., 2009)	28
Gambar 4.1 Monitoring Reaksi (a: 4-nitrobenzaldehyd; b: hasil reaksi; c: benzil).....	39
Gambar 4.2 Ligan 2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1 <i>H</i> -imidazol (1)...	39
Gambar 4.3 Hasil KLT tiga eluen	40
Gambar 4.4. Hasil KLT 2D Ligan 2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1 <i>H</i> -imidazol (1)	40
Gambar 4.5 Spektra FTIR Ligan 2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1 <i>H</i> -imidazol (1)	41
Gambar 4.6 Usulan Mekanisme Reaksi Sintesis Ligan 2(4-nitrofenil)-4, 5-difenil-1 <i>H</i> -imidazol (1)	44
Gambar 4.7 Spektrum ^1H NMR Ligan 2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1 <i>H</i> -imidazol (1).....	45
Gambar 4.8 Posisi Atom H pada Ligan 2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1 <i>H</i> -imidazol (1).....	47
Gambar 4.9 Grafik Metode Variasi Kontinyu	48
Gambar 4.10 Gambar Kristal Kompleks Mn(II)-2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1 <i>H</i> -imidazol.....	50

Gambar 4.11 Tampilan Fisik Kompleks Mn(II)-2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1 <i>H</i> -imidazol.....	51
Gambar 4.12 Hasil Pengukuran Panjang Gelombang Maksimal MnCl ₂ .4H ₂ O dan Kompleks Mn(II)-2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1 <i>H</i> -imidazol.....	52
Gambar 4.13 Spektrum FTIR Senyawa Kompleks [Mn(2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1 <i>H</i> -imidazol) ₃].....	57
Gambar 4.14 Prediksi Struktur Senyawa Kompleks [Mn(2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1 <i>H</i> -imidazol) ₃].....	58
Gambar 4.15 Grafik Hasil Analisis TGA Senyawa Kompleks [Mn(2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1 <i>H</i> -imidazol) ₃].....	59
Gambar 4.16 Grafik Hasil Uji Toksisitas Senyawa Kompleks [Mn(2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1 <i>H</i> -imidazol) ₃].....	61
Gambar F.1 Kurva Kalibrasi Larutan Standar Mangan.....	82
Gambar G.1. Termogram (Berat Cuplikan)	84
Gambar G.2. Kurva DTA/TGA Senyawa Kompleks	85
Gambar G.3. Penurunan (Diferensial) Berat Senyawa Kompleks.....	85
Gambar H.1. Spektrum ¹ H NMR.....	86
Gambar H.2. Perbesaran ¹ H NMR.....	87
Gambar I.1. Spektrum Inframerah Senyawa 2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1 <i>H</i> -imidazol (1)	88
Gambar I.2. Spektrum FTIR Senyawa Kompleks [Mn(2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1 <i>H</i> -imidazol) ₃].....	90
Gambar J.1. Gambar Uji Toksisitas Senyawa Kompleks [Mn(2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1 <i>H</i> -imidazol) ₃].....	93

DAFTAR LAMPIRAN

LAMPIRAN A SKEMA KERJA SINTESIS LIGAN	65
LAMPIRAN B SKEMA KERJA SINTESIS SENYAWA KOMPLEKS [Mn((2(4-nitrofenil)-4,5-difenil- 1H-imidazol) ₃)]	67
LAMPIRAN C ANALISIS UNSUR C, H, DAN N	69
LAMPIRAN D PERHITUNGAN KADAR UNSUR PADA SENYAWA KOMPLEKS SECARA TEORITIS	70
LAMPIRAN E PERHITUNGAN ANALISIS SSA	72
LAMPIRAN F PERHITUNGAN KADAR ION LOGAM Mn(II) PADA SENYAWA KOMPLEKS	74
LAMPIRAN G KURVA DTA/TGA SENYAWA KOMPLEKS.....	76
LAMPIRAN H SPEKTRUM ¹ H NMR.....	78
LAMPIRAN I SPEKTRUM INFRAMERAH	80
LAMPIRAN J HASIL ANALISIS ANTIKANKER	82

BAB I

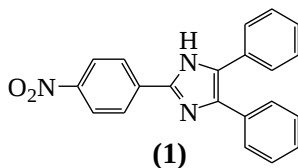
PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

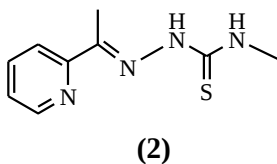
Imidazol merupakan salah satu ligan yang banyak digunakan. Imidazol adalah suatu senyawa dengan dua atom nitrogen yang membentuk cincin heterosiklik amina (McMurry, 2000). Salah satu senyawa turunan imidazol adalah benzimidazol yang dimanfaatkan sebagai obat pencernaan. Pada dasarnya imidazol banyak dimanfaatkan di bidang kesehatan dan farmasi karena mempunyai reaktivitas yang tinggi (Carey, 2000). Oleh karena itu, imidazol banyak disintesis dan diteliti untuk diketahui manfaatnya.

Senyawa turunan imidazol diantaranya dapat digunakan sebagai inhibitor telomerase yang berfungsi sebagai senyawa farmakologi, berperan sebagai antimikrobal dan antioksidan yaitu mampu membunuh bakteri patogen hingga senyawa karsinogenik (Chen., *et al*, 2013; Abdel-Wahab., *et al*, 2011; Özkay., *et al*, 2010). 2-tersubstitusi-4,5-difenil-*N*-alkil imidazol merupakan salah satu senyawa turunan imidazol yang digunakan sebagai antibakteri. Substituen yang digunakan pada senyawa tersebut adalah NO₂, Cl dan Br, selanjutnya senyawa hasil diuji antibakteri pada bakteri *E. Coli*, *B. Subtillis* dan *S. Aurius* untuk mengetahui zona hambat pada bakteri. Aktivitas paling tinggi pada uji antibakteri ditunjukkan oleh 2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1*H*-imidazol (**1**) dengan substituen NO₂ dengan zona hambat sebesar 12 mm. Hal tersebut karena senyawa (**1**) gugus penarik elektron yang kuat (NO₂) pada cincin fenil, kedua gugus tersebut dapat mempengaruhi aktivitas saat uji toksisitas dilakukan. Setelah dilakukan uji toksisitas pada senyawa (**1**), ternyata didapatkan hasil bahwa senyawa (**1**)

memiliki kemampuan sebagai antimikroba, antidepresan dan antiinflamasi. Modifikasi struktur atau penambahan gugus perlu dilakukan untuk lebih mengaktifkan senyawa **(1)** (Jain, *et al.*, 2010). Salah satu cara untuk mengetahuinya adalah dengan mengomplekskan senyawa **(1)** agar dapat diketahui peningkatan aktivitas antibakteri yang terbentuk. Peningkatan reaktivitas senyawa dapat dilakukan dengan mengganti gugus fungsi atau pengompleksan.



Pada senyawa kompleks, reaktivitas ligan dan atom pusat sangat mempengaruhi reaktivitas senyawa kompleks yang terbentuk (Jolly, 1991). Pengaruh logam pada kompleks telah dilaporkan oleh Li, dkk yang menyatakan bahwa aktivitas antitumor tergantung pada jenis atom pusat. Thiosemikarbazon heterosiklik tersubstitusi **(2)** dikomplekskan dengan ion logam Mn(II), Co(II) dan Zn(II) telah dilaporkan.



Senyawa **(2)** sebelum dikomplekskan mempunyai nilai IC_{50} sebesar 4,58 μM , setelah dikomplekskan dengan logam Mn(II), Co(II) dan Zn(II) terjadi penurunan dan peningkatan nilai IC_{50} . Pada kompleks Mn(II) terjadi penurunan IC_{50} , nilai

IC₅₀ yang didapatkan pada kompleks Mn(II) sebesar 0,56 μ M. Peningkatan nilai IC₅₀ terjadi pada kompleks Co(II) dan Zn(II), secara berturut-turut sebesar 5,4 μ M dan 7,24 μ M. Dari nilai IC₅₀ dapat dilihat bahwa peningkatan aktivitas biologis terjadi pada kompleks Mn(II). Semakin rendah nilai IC₅₀ semakin tinggi aktivitas biologisnya. Peningkatan aktivitas biologis paling tinggi ditunjukkan oleh kompleks Mn(II), hal tersebut menunjukkan bahwa kompleks Mn(II) lebih efektif dalam membunuh sel leukemia garis keturunan K562 (Li, *et al.*, 2010). Mn(II) terstabilkan oleh ligan basa Schiff sehingga ion logam Mn(II) lebih reaktif daripada unsur satu periodenya (Atkins, *et al.*, 2010; Lee, 1977). Dari penelitian sebelumnya kompleks mangan juga terbukti dapat meningkatkan aktivitas sehingga dapat digunakan sebagai antikanker maupun antitumor bahkan dapat melawan enam garis turunan sel leukemia pada manusia, sel leukemia tersebut diantaranya HL-60, MV-4-11, U937, Jurkat, KG-1, dan U2932 (Ghosh., *et al.*, 2013; Morzyk-Ociepa., *et al.*, 2014).

Dari studi yang telah dilakukan, masih jarang dilaporkan kompleks Mn(II) dengan turunan imidazol yang digunakan dalam bidang farmakologi. Penelitian ini diharapkan mampu meningkatkan aktivitas biologis pada senyawa 2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1*H*-imidazol (**1**) dengan logam Mn(II) melalui uji BSLT karena kompleks Mn(II) mempunyai aktivitas biologis yang lebih besar daripada ligan bebasnya (Li, *et al.*, 2010).

1.2 Permasalahan

Pemilihan logam terbukti dapat meningkatkan aktivitas biologis pada senyawa kompleks. Ion logam Mn(II) terbukti mampu meningkatkan aktivitas biologis pada thiosemikarbazon

heterosiklik tersubstitusi (**2**) dengan nilai IC_{50} sebesar 0,56 μM . Senyawa turunan imidazol, 2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1*H*-imidazol (**1**) berpotensi sebagai antioksidan tetapi aktivitas biologisnya rendah. Salah satu cara untuk meningkatkan aktivitas biologis adalah dengan cara dikomplekskan. Berdasarkan hal tersebut, penelitian ini diarahkan untuk mendapatkan kompleks mangan(II) yang disintesis dari sumber ion logam $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ dengan ligan 2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1*H*-imidazol (**1**), mengetahui formula senyawa kompleks yang terbentuk dan melihat aktivitas biologis dari kompleks Mn(II) dengan 2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1*H*-imidazol (**1**) melalui uji *Brine Shrimp Lethality Test* (BSLT).

1.3 Tujuan

Penelitian ini bertujuan untuk mensintesis ligan 2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1*H*-imidazol (**1**), kemudian dikomplekskan dengan ion logam mangan(II) dari sumber ion logam $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, mengetahui formula senyawa kompleks yang terbentuk serta mengetahui aktivitas senyawa kompleks Mn(II) dengan ligan 2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1*H*-imidazol sebagai antikanker.

1.4 Manfaat

Manfaat yang diharapkan dari penelitian ini adalah dapat memberikan kontribusi bagi perkembangan ilmu pengetahuan khususnya pada bidang sintesis senyawa kompleks dan farmasi.

BAB II

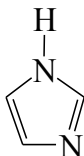
TINJAUAN PUSTAKA DAN DASAR TEORI

2.1 Senyawa Kompleks

Sifat inert senyawa kompleks logam transisi dan ligannya dapat dihubungkan dengan konfigurasi orbital *d* ion logam. Logam transisi mempunyai banyak bilangan oksidasi yang digunakan untuk berikatan dengan ligan bermuatan negatif atau polar. Jenis ikatan pada logam transisi tergantung pada orbital *d*, biasanya logam transisi cenderung berikatan membentuk senyawa kompleks atau senyawa koordinasi. Senyawa kompleks adalah logam transisi yang bertindak sebagai atom pusat dan dikelilingi ion negatif yang bertindak sebagai ligan, misalnya $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$ (Jolly, 1991). Logam transisi dapat dengan mudah membentuk senyawa kompleks karena ukuran yang relatif kecil dan mempunyai orbital kosong dengan energi yang rendah untuk menerima pasangan elektron bebas yang didonorkan oleh ligan (Lee, 1977).

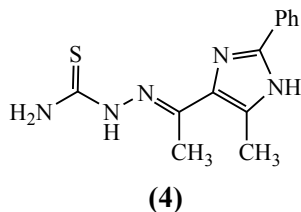
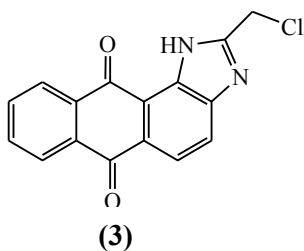
2.2 Imidazol

Imidazol (**2**) merupakan senyawa aromatik heterosiklik amina bercincin lima, dengan memiliki enam elektron π (McMurry, 2000). Imidazol dan turunannya dimanfaatkan sebagai bahan untuk membuat obat-obatan.



(2)

Kontribusi ion saat resonansi mempunyai peranan yang penting bagi imidazol karena dapat meningkatkan reaktivitas pada cincin imidazol. Atom karbon dan pasangan elektron bebas pada nitrogen ikatan rangkap dapat menyerang elektrofilik. Selain itu, atom karbon juga akan diserang oleh nukleofilik, dan ion radikal bebas mampu menyerang elektrofilik (Grimmett, 1970). Oleh karena reaktivitasnya yang tinggi, berbagai macam senyawa turunan imidazol disintesis untuk diteliti manfaatnya diberbagai bidang. Misalnya, benzimidazol yang digunakan sebagai salah satu bahan untuk membuat vitamin B12 dan turunan imidazol yang lain dikenal dengan nama generik simetidin dimanfaatkan sebagai obat pencernaan, khususnya lambung. Imidazol lebih bersifat basa jika dibandingkan dengan pirol. Imidazol terstabilkan oleh adanya delokalisasi elektron yang menyebabkan adanya muatan positif atau protonasi pada imidazol (Carey, 2000). 2-(klorometil)-1*H*-anthra[1,2-*d*]imidazol-6,11-dion (**3**) merupakan senyawa turunan imidazol yang berperan sebagai inhibitor telomerase dengan aktivitas IC₅₀ sebesar ~5 μ M dan berpotensi sebagai senyawa farmakologi (Chen., *et al*, 2013).



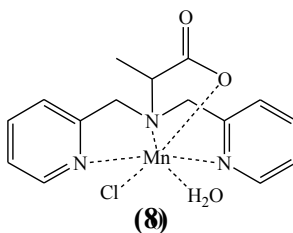
Abdel-Wahad, dkk pernah meneliti bahwa senyawa 2-(1-(5-metil-2-fenil-1*H*-imidazol-4-il)etilidena)hidrazinkarbotiamida (**4**) ternyata dapat berperan sebagai antimikrobal dan antioksidan. Senyawa (**4**) mampu membunuh bakteri patogen dengan ada atau tidaknya zona hambatan. Sementara itu Ozkay, dkk meneliti 2-

kloro-N-[4-(4,5-difenil-1*H*-imidazol-2-il)fenil]asetamida (**5**) dan ternyata senyawa (**5**) dapat membunuh senyawa karsinogenik. Hingga saat ini masih banyak penelitian yang dilakukan untuk mengetahui manfaat dari senyawa turunan imidazol dibidang kesehatan atau farmakologi.

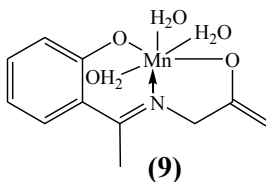
Gugus NO_2 pada ligan berfungsi sebagai gugus penarik elektron yang nantinya dapat mempengaruhi aktivitas ligan pada saat uji toksisitas. Imidazol *N*-tersubstitusi merupakan senyawa heterosiklik yang memiliki manfaat sebagai antiparasit, antijamur, antimikroba, dan antidepresan. Beberapa obat imidazol memiliki aktivitas permukaan dan yang dapat merusak membran jika digunakan dalam konsentrasi tinggi pada waktu yang sangat singkat. Beberapa mikroorganisme menunjukkan resistensi terhadap tindakan imidazol karena modifikasi membran luar. 2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1*H*-imidazol (**1**) menunjukkan adanya aktivitas antinosiseptif dan antiinflamasi yang dipengaruhi oleh gugus fungsi yang terikat pada senyawa tersebut (Jain, *et al.*, 2010).

2.4 Kompleks Mn(II)

Kompleks mangan banyak dimanfaatkan di bidang farmakologi, diantaranya digunakan sebagai antikanker, yaitu dengan ligan serum apotransferrin manusia, *N*-(2-hidroksiasetofenon)glisinat, dan indolakarbosiklik. Antikanker AdpaMn (**8**), (Adpa = bis(2-piridilmetil)amino-2-asam propionik) ternyata dapat ditransportasikan oleh serum apotransferin manusia (apoTf), hal ini dapat diketahui melalui titrasi fluoresens dan spektroskopi *circular dichroism* (CD). Dari hasil analisa dapat diketahui bahwa terjadi ikatan hidrofobik non-kovalen antara AdpaMn dan apoTf (Yao, *et al.*, 2013).

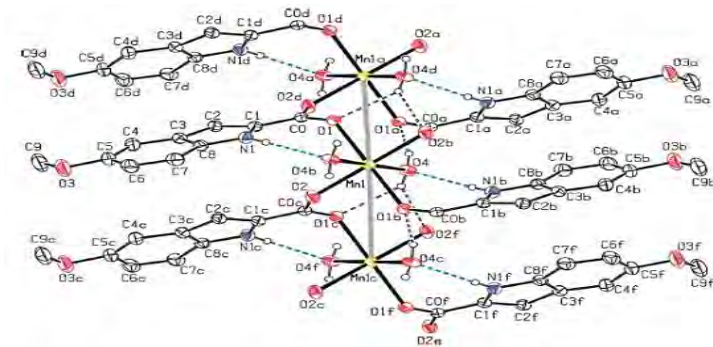


AdpaMn (**8**) dan apoTf dapat berikatan secara konstan pada pH buffer Hepes, reaksi yang belangsung pun reaksi reversibel bahwa sebagian besar kompleks dapat dihasilkan dari protein jenuh pada kondisi sedikit asam. ApoTf dapat berperan sebagai agen pembawa AdpaMn (**8**) saat terjadi ikatan hidrofobik non-kovalen, sehingga kompleks AdpaMn dapat langsung menuju sel kanker yang akan diserang. Hal ini menunjukkan bahwa logam Mn dapat berikatan dengan mudah dengan Adpa maupun apoTf sehingga memudahkan kompleks yang terbentuk yang dapat berperan sebagai antikanker (Yao, *et al.*, 2013).

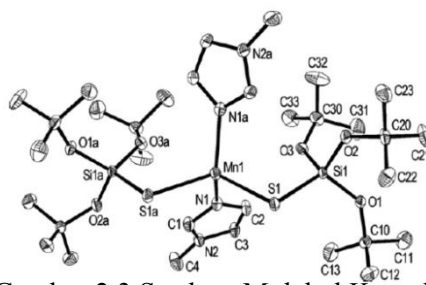


Multidrug Resistant (MDR) merupakan masalah yang belum terpecahkan untuk efisiensi kemoterapi kanker. Kompleks mangan N-(2-hidroksi asetofenon)glisinat (MnNG) (**9**) menunjukkan bahwa kompleks tersebut dapat digunakan sebagai obat pelawan kanker. Aktivitas biologis MnNG (**9**) telah dipelajari pada sel sensitif leukemia T limfoblastik pada manusia (CEM/ADR 5000 dan CCRF/CEM). MnNG (**9**) bersifat tidak beracun dan dapat membunuh sel kanker melalui induksi apoptosis pada CEM/ADR5000. MnNG (**9**) dapat digunakan sebagai antikanker dan antitumor, hal ini terbukti dari hasil percobaan pada tikus putih Swiss sehingga mangan dan kompleksnya sangat potensial digunakan sebagai obat-obatan untuk melawan kanker (Ghosh, *et al.*, 2013).

Kompleks Mn(II) dengan indolakarbosiklik (**10**) (Gambar 2.2) menunjukkan sitotoksisitas yang secara signifikan mampu melawan enam turunan garis sel leukimia pada manusia, diantaranya sel leukimia HL-60, MV-4-11, U937, Jurkat, KG-1, dan U2932. Kompleks kristal tunggal Mn(II) dengan indolakarbosiklik (**10**) mempunyai aktivitas antiproliferasi untuk melawan beberapa garis turunan sel leukimia (misalnya Jurkat yang merupakan turunan dari sel leukimia T akut) (Morzyk-Ociepa, *et al.*, 2014). Dari penelitian ini menunjukkan bahwa ion logam Mn(II) dapat meningkatkan reaktivitas saat digunakan sebagai atom pusat, sehingga untuk membuktikannya perlu dilakukan penelitian lebih lanjut.



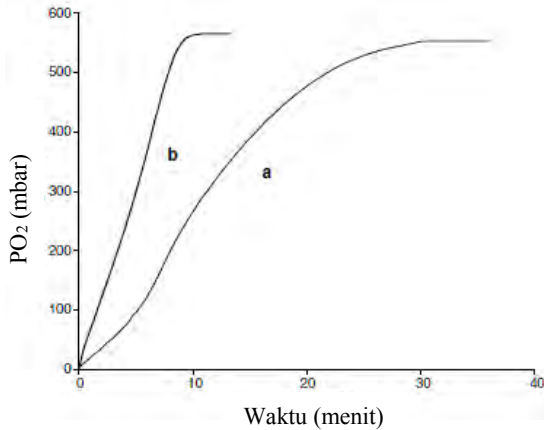
Reaksi dilakukan pada kondisi gas argon dan direfluks selama 3 jam. Setelah direfluks didiamkan hingga terbentuk kristal berwarna putih yang kemudian disaring dan dikeringkan di dalam desikator, selanjutnya dilakukan analisis lebih lanjut. Kedua jenis senyawa yang dihasilkan ini mempunyai jenis senyawa kompleks mangan(II) tiolat heteroleptik yang berbeda. Reaksi Mn(II) dengan 1-metilimidazol menghasilkan produk tanpa silanetiolat dari metanol tetapi dengan dua ligan nitrogen dan MnN_2S_2 sebagai inti. Sedangkan kompleks kedua menunjukkan adanya empat pendonor atom (inti MnN_2S_2) turunan dari empat ligan, yaitu dua silanetiolat, satu basa N-heterosiklik dan satu alkohol. Struktur ini (Gambar 2.3) menunjukkan adanya kesamaan dengan sisi aktif zink-dehidrogenase alkohol yang tidak pernah ditemukan sebelumnya. Penemuan ini digunakan sebagai dehidrogenase alkohol pada proses katalitik yang terjadi di hati. (Kropidłowska, *et al.*, 2007).



Gambar 2.3 Struktur Molekul Kompleks
 $Mn\{Ssi(O^tBu)_3\}_2(MeOH)_4$ (11)

Sintesis kompleks logam mangan dan turunan imidazol pernah dilakukan oleh Lemoine, dkk untuk melihat aktivitas katalitik dari kompleks tersebut. Kompleks heksakis(imidazol) mangan(II)bisindola-2-karboksilato bisneokuproin bisdimetil sulfoksida solvata $\{[Mn^{II}(Im)_6] \cdot 2(2-IC) \cdot 2(IC) \cdot 2(DMSO)\}$ dari

hasil penelitian diperoleh bahwa penambahan imidazol (**2**) dapat meningkatkan dekomposisi hidrogen peroksida (Gambar 2.4) (Lemoine, *et al.*, 2006)



Gambar 2.4 Disproporsionasi Hidrogen Peroksida: (a) Tanpa Penambahan Imidazol (b) Dengan Penambahan Imidazol (**2**)

Dari penelitian-penelitian sebelumnya dapat dilihat bahwa kompleks dengan logam mangan dan ligan senyawa turunan imidazol mempunyai kelebihan aktivitas katalitik dan biologis yang baik. Hal ini sangat berpengaruh pada bidang farmasi dan kesehatan, sehingga sangat diperlukan penelitian lebih lanjut tentang senyawa kompleks mangan dengan turunan imidazol lainnya untuk diketahui manfaat dan kegunaannya.

2.6 Pemisahan dan Pemurnian Ligan

Ligan yang dihasilkan umumnya masih bercampur dengan pelarut atau senyawa hasil samping yang tidak diinginkan. Pemurnian hasil sintesis ligan dapat dilakukan dengan cara filtrasi, ekstraksi dan kromatografi (Vogel, 1989). Filtrasi

merupakan metode yang di-gunakan untuk memisahkan hasil sintesis dari pengotornya menggunakan penyaring. Filtrasi umumnya dilakukan menggunakan kertas saring, penyaring Hirsch dan Buchner (Vogel, 1989). Ekstraksi merupakan teknik pengambilan komponen yang larut dalam suatu bahan atau campuran dengan menggunakan pelarut tertentu. Ekstraksi pelarut dapat digunakan untuk memisahkan komponen dan menghilangkan pengotor dari suatu campuran (Adam, *et al.*, 1963). Ekstraksi juga banyak digunakan untuk mengambil zat aktif dalam suatu sampel yang dianalisis lebih lanjut (Pressman, 2001). Kromatografi merupakan metode yang banyak digunakan dalam pemisahan campuran berdasarkan perbedaan kepolaran, monitoring reaksi, deteksi hasil reaksi, dan pemurnian zat organik. Kromatografi terdiri dari fase diam dan fase gerak. Fase gerak membawa komponen dari campuran melewati fase diam yang berinteraksi dengan komponen yang dipisahkan (Bresnick, 1968).

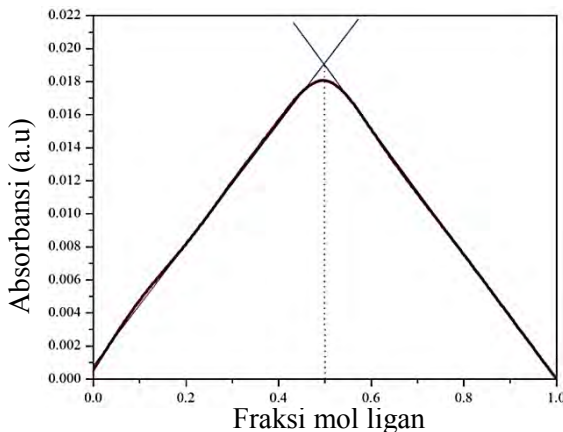
Kromatografi lapis tipis (KLT) banyak digunakan untuk mengamati reaksi yang berlangsung, mengidentifikasi senyawa dalam campuran, dan menentukan kemurnian senyawa (Reich, *et al.*, 2007). Teknik KLT dilakukan dengan jalan menotolkan sampel campuran senyawa organik pada salah satu sisi fase diam. Noda kemudian dikeringkan dan lempeng fase diam tersebut dicelupkan kedalam fase gerak. Lempeng fase diam diambil dari fase gerak apabila pelarut telah mencapai batas atas yang dikehendaki dan diidentifikasi R_f -nya. Nilai R_f adalah perbandingan jarak noda sampel terhadap jarak pelarut (Day, *et al.*, 1998).

2.7 Metode Variasi Kontinyu

Metode variasi kontinyu dan dikenal juga sebagai metode Job adalah sebuah metode untuk mengidentifikasi stoikiometri

pada perbandingan logam dan ligan pada sintesis senyawa kompleks. Prosedur yang digunakan dengan mencampur logam dan ligan dengan konsentrasi yang sama kemudian dilakukan perbandingan volume logam dan ligan tetapi dengan volume campuran yang tetap. Selanjutnya campuran dianalisa dengan spektrofotometer UV-Vis untuk diketahui absorbansi maksimal. Saat absorbansi maksimal sudah tercapai, maka disitulah merupakan stoikiometri perbandingan logam dan ligan (Harris, 1997).

Prinsip dari metode variasi kontinyu adalah rasio perbandingan volume logam dan ligan mulai dari 0 hingga 1 pada total konsentrasi yang sama (Kuscahyani, 2012). Grafik yang dihasilkan dapat dilihat pada Gambar 2.5. Dari Gambar 2.5 terlihat bahwa puncak tertinggi berada pada perbandingan fraksi mol logam dan ligan 0,5, sehingga perbandingan antara logam dan ligan adalah 1:1. Perbandingan 1:1 inilah yang digunakan dalam sintesis senyawa kompleks (Cahyani, 2014).



Gambar 2.5 Grafik Hasil Variasi Kontinyu (Cahyani, 2014)

2.8 Karakterisasi

2.8.1 Spektroskopi FTIR

Spektrofotometer inframerah (FTIR) didasarkan pada gerakan vibrasi suatu molekul atau senyawa, yang digunakan untuk mengetahui kekuatan, pergeseran dan gugus fungsi suatu senyawa. Spektroskopi inframerah juga dapat digunakan untuk memantau konsentrasi suatu senyawa saat reaksi (Atkins, *et al.*, 2010). Saat pertama ditemukan, spektrofotometer FTIR membutuhkan waktu yang cukup lama untuk menghasilkan panjang gelombang. Sedangkan untuk penemuan saat ini panjang gelombang suatu senyawa dapat ditentukan dengan lebih cepat. Meskipun dalam penggunaannya spektrofotometer FTIR masih menghasilkan noise karena adanya radiasi dan kecepatan tinggi dalam menggambarkan spektrum dengan waktu yang singkat. Setiap senyawa atau sampel akan menyerap frekuensi yang berbeda-beda. Grafik yang dihasilkan oleh spektrofotometer FTIR adalah menunjukkan hubungan frekuensi dengan panjang gelombang dengan satuan cm^{-1} . Semakin besar panjang gelombang, maka frekuensi yang diserap juga semakin tinggi (Solomons, *et al.*, 2009).

Prinsip kerja dari spektrofotometer inframerah (FTIR) adalah energi yang ditembakkan dari sumber sinar mengenai sampel, kemudian ada sinar yang diserap oleh sampel dan adapula yang diteruskan. Sinar yang diserap akan mengakibatkan ikatan-ikatan pada sampel bervibrasi. Vibrasi yang dihasilkan tergantung dari jenis ikatannya. Oleh karena itu, setiap ikatan pada senyawa organik mempunyai kekhasan pada spektrum inframerahnya.

Pada spektrofotometer FTIR mampu membaca gerakan vibrasi molekul, diantaranya *stretching* dan *bending*. Spektra yang dibaca oleh FTIR berbeda-beda pada setiap gugus fungsi dan

gerakan molekul. Spektra pada FTIR diantaranya dapat dilihat pada Tabel 2.1 (Pavia, *et al.*, 2001).

Tabel 2.1 Spektra FTIR

Tipe Vibrasi			Frekuensi (cm ⁻¹)	Intensitas
C-H	Alkana	(stretch)	3000-2850	s
	-CH ₃	(bend)	1450 dan 1375	m
	-CH ₂ -	(bend)	1465	m
	Alkena	(stretch)	3100-3000	m
	Aromatik	(stretch)	3150-3050	s
	Aldehida		2900-2800	s
			2800-2700	s
C=C	Alkena		1680-1600	m-w
	Aromatik		1600 dan 1475	m-w
C≡C	Alkuna		2250-2100	m-w
C=O	Aldehida		1740-1720	s
	Keton		1725-1705	s
	Asam karboksilat		1725-1700	s
	Ester		1750-1730	s
	Amida		1680-1630	s
	Anhidrida		1810-1760	s
C-O	Alkohol, eter, ester, asam karbosiklik, anhidrida		1300-1000	s
O-H	Alkohol, fenol			
	Bebas		3650-3600	m
	Asam		3400-3200	m
	Asam karbosiklik		3400-2400	m

N-H	Primer, amina sekunder, dan amida	(stretch)	3500-3100	m-s
		(bend)	1640-1550	m-s
C-N	Amina		1350-1000	m-s
C=N	Imina dan oksima		1690-1640	w-s
C≡N	Nitril		2260-2240	m
X=C=Y	Alkena, isosianat, isotiosianat		2270-1940	m-s
N=O	Nitro (R-NO ₂)		1550 dan 1350	s
C-X	Floro		1400-1000	s
	Klorida		785-540	s
	Bromida, iodida		< 667	s

Tabel 2.2 menunjukkan spektra inframerah yang khas dari senyawa 2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1H-imidazol (**1**) yang berhasil disintesis dan dilaporkan oleh Jain, dkk.

Tabel 2.2 Spektra Khas Inframerah ligan 2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1H-imidazol (**1**) (Jain et al, 2010)

No.	Bilangan Gelombang (cm ⁻¹)	Gugus
1.	3068,0	C-H sp ²
2.	1674	C=C
3.	1348,29	R-NO ₂
4.	758,05	Daerah fingerprint ada noise akibat resonansi benzen, benzen tersubstitusi dan imidazol

2.8.2 Spektroskopi NMR

Spektroskopi resonansi magnetik ini (NMR) adalah salah satu alat untuk mengetahui struktur molekul melalui penyerapan gelombang radio oleh inti-inti pada molekul organik saat berada di medan magnet yang kuat (Fessenden, *et al.*, 1986). Spektrum NMR dapat menginformasikan secara detail informasi tentang struktur molekul dan dinamika molekul (Macomber, 1998). Inti atom mengandung inti ^1H (proton) dan inti ^{13}C (karbon-13). Ketika suatu senyawa terdiri atas inti ^{13}C ditempatkan pada medan magnet yang kuat dan disinari oleh energi elektromagnetik pada frekuensi yang cocok secara simultan, inti tersebut akan mengabsorb energi melalui proses resonansi magnetik dan energi yang terabsorbsi akan terkuantisasi (Solomons, *et al.*, 2009). ^1H NMR memberikan informasi jumlah setiap jenis hidrogen yang terdapat dalam suatu molekul beserta sifat lingkungannya. ^{13}C NMR memberikan informasi mengenai jumlah karbon yang terdapat dalam molekul dengan semua pergeseran kimianya sehingga dapat diketahui sifat lingkungannya (Hart, *et al.*, 2003).

Pada grafik NMR, daerah di bawah puncak menunjukkan jumlah proton yang ada di setiap puncak yang terukur melalui pengukuran secara elektronik atau disebut integrasi dari setiap daerah di bawah puncak. Area puncak terintegrasi menunjukkan ukuran spektrum sebagai garis anak tangga dengan tinggi setiap puncak senilai dengan proton (McMurry, 2000).

Spektrum ^1H juga menunjukkan pergeseran kimia (δ) yang menunjukkan lingkungan berbagai hidrogen dan jumlahnya (Carey, 2000). Pergeseran kimia dinyatakan dalam *part per million (ppm)* menggunakan pelarut tetrametilsilan (TMS). Pergeseran dari ^1H dapat ditunjukkan oleh Tabel 2.3.

Tabel 2.3 Pergeseran Kimia ^1H NMR

Jenis Proton	Pergeseran kimia (ppm)	Jenis Proton	Pergeseran kimia (ppm)
$\text{H}-\underset{\textstyle }{\overset{\textstyle }{\text{C}}}-\text{R}$	0,9–1,8	$\text{H}-\underset{\textstyle }{\overset{\textstyle }{\text{C}}}-\text{NR}$	2,2–2,9
$\text{H}-\underset{\textstyle }{\overset{\textstyle }{\text{C}}}-\text{C}=\text{C}$	1,6–2,6	$\text{H}-\underset{\textstyle }{\overset{\textstyle }{\text{C}}}-\text{Cl}$	3,1–4,1
$\text{H}-\underset{\textstyle }{\overset{\textstyle }{\text{C}}}-\overset{\textstyle \text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$	2,1–2,5	$\text{H}-\underset{\textstyle }{\overset{\textstyle }{\text{C}}}-\text{Br}$	2,7–4,1
$\text{H}-\underset{\textstyle }{\overset{\textstyle }{\text{C}}}-\text{C}\equiv\text{N}$	2,1–3	$\text{H}-\underset{\textstyle }{\overset{\textstyle }{\text{C}}}-\text{O}$	3,3–3,7
$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-$	2,5	$\text{H}-\text{NR}$	1–3
$\text{H}-\underset{\textstyle }{\overset{\textstyle }{\text{C}}}-\text{Ar}$	2,3–2,8	$\text{H}-\text{OR}$	0,5–5
$\text{H}-\underset{\textstyle }{\overset{\textstyle }{\text{C}}}=\underset{\textstyle }{\overset{\textstyle }{\text{C}}}-$	4,5–6,5	$\text{H}-\text{OAr}$	6–8
$\text{H}-\text{Ar}$	6,5–8,5	$\text{H}-\overset{\textstyle \text{O}}{\parallel}{\text{OC}}-$	10–13
$\text{H}-\overset{\textstyle \text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$	9–10		

Hubungan antara pergeseran kimia (δ) dengan struktur C dapat dilihat pada Tabel 2.4. Setiap atom karbon pada senyawa

organik memberikan puncak dengan pergeseran kimia yang berbeda-beda (Pavia, *et al.*, 2001).

Tabel 2.4 Pergeseran Kimia ^{13}C NMR

Tipe Ikatan	Pergeseran kimia (ppm)	Tipe Ikatan	Pergeseran kimia (ppm)
$\text{R}-\text{CH}_3$	8-30	$\text{C}\equiv\text{C}$	65-90
R_2-CH_2	15-55	$\text{C}=\text{C}$	100-150
R_3-CH	20-60	$\text{C}\equiv\text{N}$	110-140
$\text{C}-\text{I}$	0-40		110-175
$\text{C}-\text{Br}$	25-65	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{OR}, \\ \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \end{array}$	155-185
$\text{C}-\text{N}$	30-65	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$	155-185
$\text{C}-\text{Cl}$	35-80	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{R}, \\ \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} \end{array}$	185-220
$\text{C}-\text{O}$	40-80		

Multiplisitas atau pembelahan pada NMR menginformasikan jumlah proton yang terukur pada suatu senyawa. Pembelahan ini terjadi karena adanya efek magnetik dari 2 hingga 3 proton yang non-ekivalen menghasilkan sinyal (Solomons, *et al.*, 2009). Pola multiplisitas sesuai dengan aturan segitiga pascal dan biasanya pola *multiplet* bersifat simetris. Pola multiplisitas dapat dilihat pada Tabel 2.5. (McMurry, 2000)

Tabel 2.5 Pola Multiplisitas NMR

Jumlah Proton yang berdekatan	Jenis multiplet teridentifikasi	Rasio intensitas
0	Singlet	1
1	Doublet	1:1
2	Triplet	1:2:1
3	Quantet	1:3:3:1
4	Quintet	1:4:6:4:1
6	Septet	1:6:15:20:15:6:1

Hasil dari ^1H NMR berdasarkan sintesis 2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1H-imidazol (**1**) yang dilakukan Jain,dkk ditunjukkan pada Tabel 2.6.

Tabel 2.6 ^1H NMR 2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1H-imidazol (**1**) (Jain, *et al.*, 2010)

No.	Pergeseran Kimia (δ) (ppm)	Multiplisitas	Integritas
1.	7,22-7,74	multiplet	12H (Ar-H)
2.	8,12	doblet	2H (Ar-H)
3.	12,9	singlet	1H (N-H)

2.8.3 Spektrofotometri UV-Vis

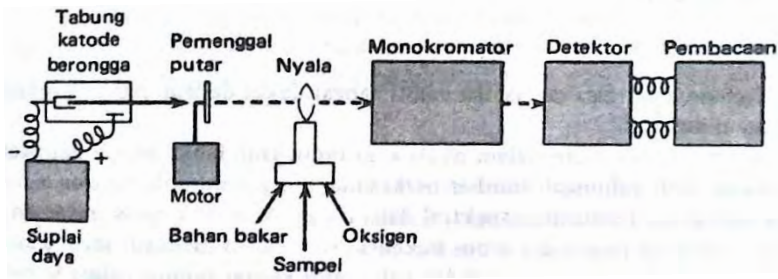
Spektrofotometer UV-Vis adalah pengamatan penyerapan radiasi elektromagnetik dengan menggunakan spektrum UV dan daerah tampak atau biasanya disebut dengan sepktroskopi elektronik karena menggunakan energi yang tinggi untuk melakukan eksitasi electron (Atkins, *et al.*, 2010).

Ketika radiasi elektromagnetik UV-Vis mengenai senyawa dengan beberapa jenis ikatan yang berbeda, maka senyawa tersebut akan menyerap radiasi sesuai dengan jenis ikatan dan

senyawanya. Dengan kata lain, radiasi yang diserap tergantung pada panjang gelombang radiasi yang diberikan dan struktur senyawa itu sendiri. Absorpsi radiasi UV-Vis terjadi karena adanya transfer energi dari sinar radiasi untuk elektron, sehingga menyebabkan elektron tereksitasi ke orbital yang lebih tinggi. Prinsip kerja dari spektrofotometer UV-Vis adalah sinar radiasi diserap oleh sampel, sampel biasanya berupa larutan bening dan berwarna. Spektrum atau panjang gelombang yang diserap, dibandingkan dengan larutan standar yang terlebih dahulu diukur oleh spektrofotometer UV-Vis dan sudah diatur panjang gelombang maksimalnya. Larutan standar biasanya bening tidak berwarna atau tergantung dengan sampel yang akan diukur absorbansinya (Pavia, *et al.*, 2001).

2.8.4 Spektrometer Serapan Atom (SSA)

Prinsip dasar dari spektrometer serapan atom adalah adanya interaksi radiasi elektromagnetik dengan sampel. Spektrometer serapan atom biasanya digunakan untuk analisis sampel dengan konsentrasi rendah. Prinsip dari SSA ini adalah absorbansi dari sampel pada sampel. Radiasi elektromagnetik yang mengenai sampel akan mengakibatkan terjadinya eksitasi elektron dari tingkat dasar ke tingkat energi yang lebih tinggi. Panjang gelombang yang diabsorpsi oleh atom untuk tereksitasi sama dengan panjang gelombang yang dihasilkan oleh sumber radiasi. Absorpsi ini berdasarkan pada hukum Lambert-Beer, sehingga diperoleh grafik absorbansi berbanding lurus dengan konsentrasi sampel yang diukur (Khopkar, 1990). Bagian-bagian dari spektrometer serapan atom (SSA) dapat dilihat pada Gambar 2.6.



Gambar 2.6 Spektrometri Serapan Atom (Day, *et al.*, 1996)

Bagian-bagian dari spektrofometri serapan atom antara lain:

Sumber Sinar

Sumber sinar yang digunakan adalah lampu hollow katoda. Sumber sinar digunakan untuk menghasilkan suatu energi agar atom-atom dapat beremisi. Di dalam sumber sinat terdapat tabung katoda berongga yang terbuat dari aloy logam yang akan dianalisa.

Pembakaran

Analisis dilakukan dalam kondisi gas inert (argon atau neon), campuran bahan bakar dan gas inert (sebagai oksidan) dibakar kemudian sampel yang terbawa gas akan melewati nyala api. Sampel akan terurai menjadi spray, proses ini disebut nebulisasi yaitu proses perubahan ion dalam larutan menjadi atom bebas.

Monokromator

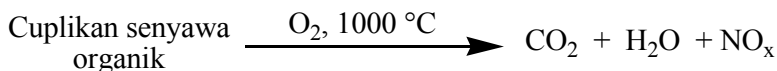
Berfungsi untuk memecah sinar yang dihasilkan oleh lampu hollow katoda menjadi sinar monokromatis sehingga lebih mudah terdeteksi oleh detektor.

Detektor

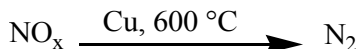
Detektor berfungsi untuk menangkap sinar yang sudah melewati monokromator. Sinar ini akan diubah menjadi energi listrik agar dapat terbaca pada komputer sehingga dapat didapatkan data (Christian, 1964).

2.8.5 Analisis Mikrounsur C, H dan N

Pada analisa mikrounsur CHN, senyawa organik dioksidasi pada suhu tinggi menghasilkan karbondioksida (CO_2), air dan nitrogen oksida (NO_x) (Ewing, 1997). Reaksi yang terjadi adalah:



selanjutnya, nitrogen oksida (NO_x) akan dikonversikan menjadi gas nitrogen (N_2) oleh logam tembaga.

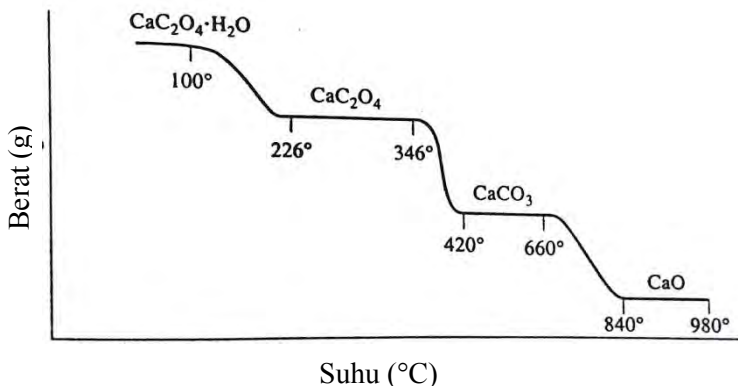


CO_2 , H_2O , dan N_2 selanjutnya dipisahkan secara kuantitatif dan diukur kadarnya (Ewing, 1997). Pemisahan masing-masing senyawa dilakukan di dalam gas kromatografi kolom. Prinsip analisa mikrounsur CHN berdasarkan gas kromatografi kolom adalah sampel organik yang diletakkan di dalam *autosampler* dialiri gas helium dan kemudian dibakar pada suhu tinggi dalam suasana gas oksigen. Kemudian gas yang dihasilkan dari pembakaran dikontrol dalam tekanan, suhu dan volumenya di dalam *chamber* dan dipisahkan. Gas CO_2 , H_2O , dan N_2 dipisahkan di dalam kolom dan kemudian diukur oleh sel konduktivitas termal (detektor) (Nadkarni, *et al.*, 1991).

2.8.6 Analisis Termogravimetri (TGA)

Termogravimetri merupakan uji analisis untuk menentukan pengurangan berat pada suatu senyawa. Setelah pengujian akan diperoleh suatu grafik, dimana sumbu Y merupakan berat sampel uji dan sumbu X adalah suhu yang linier dengan waktu. Suhu akan terus naik pada saat pengujian, sehingga dapat diketahui pengurangan berat senyawa dimana akan terjadi degradasi pada senyawa uji (Khopkar, 1998). Dari analisa TGA data yang diperoleh adalah stabilitas termal dan dekomposisi dari senyawa uji (Gauru, 2012).

Analisa DTA menggunakan data material referen inert sebagai pembanding. Suhu antara sampel dan referen inert akan sama jika tidak terjadi perubahan, akan tetapi jika terjadi peristiwa termal (pelelehan, dekomposisi, atau perubahan struktur kital pada sampel) suhu dari sampel berada di atas jika bersifat endotermik dan berada di bawah jika bersifat eksotermik (Gauru, 2012).



Gambar 2.7 Grafik TGA $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Dari Gambar 2.7 dapat dilihat fase dekomposisi $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Pada suhu 100°C - 226°C merupakan suhu hilangnya kristal air (H_2O). Senyawa CaCO_3 terbentuk pada suhu 226°C - 420°C , pada suhu tinggi atau di atas 800°C residu atau senyawa sisa yang terbentuk adalah CaO yang merupakan logam oksida (Dodd, *et al.*, 1987).

2.9 Uji Toksisitas (*Brine Shrimp Lethality Test (BSLT)*)

Uji toksisitas untuk mengetahui bioaktivitas senyawa hasil sintesis maupun hasil ekstraksi adalah dengan menggunakan *Brine Shrimp Lethality Test* (BSLT). Uji toksisitas dengan metode BSLT mempunyai beberapa kelebihan, diantaranya mudah dilakukan, murah dan senyawa uji yang dibutuhkan sedikit (2-20 mg) (Colegate and Molyneux, 2007).

Pada uji BSLT menggunakan hewan uji *Artemia salina*, telur *Artemia salina* ditetaskan di dalam air laut selama 48 jam. Telur yang sudah menetas disebut larva atau dalam jumlah besar disebut dengan nauplii. Larutan senyawa uji yang sudah dibuat kemudian diujikan ke nuplii selama 24 jam. Nauplii yang digunakan berjumlah 10 dengan pengulangan triplo, kemudian dihitung jumlah nuplii yang mati (David Hoffmann, 2003). Uji BSLT pertama kali digunakan pada tahun 1982 sebagai uji pendahuluan pada fraksinasi senyawa alam yang akan digunakan sebagai senyawa antikanker atau antitumor (Meyer, *et al.*, 1982).

Larva *Artemia salina* yang mati kemudian dihitung % kematiannya yang selanjutnya digunakan sebagai sumbu y pada grafik untuk perhitungan LC_{50} , rumus dari % kematian adalah sebagai berikut:

$$\% \text{ kematian} = \frac{\Sigma \text{ larva yang mati}}{\Sigma \text{ larva yang digunakan}} \times 100 \% \dots\dots\dots (1)$$

Persamaan umum dari grafik BSLT adalah $y = a + bx$, dengan y adalah nilai probit dan x adalah log konsentrasi. LC_{50} ditentukan dengan analisis probit pada taraf kepercayaan 95 %. LC_{50} adalah konsentrasi yang menyebabkan kematian dari 50 % hewan uji (Harmita & Radji, 2006).

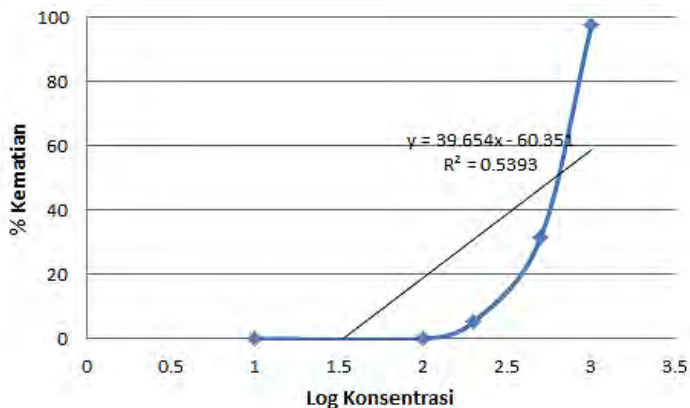
Uji toksisitas dengan menggunakan metode BSLT digunakan oleh Juniarti dan kawan kawan untuk menentukan bioaktivitas dari 1,1-difenil-2-pikrihidrazil yang diperoleh dari hasil ekstraksi daun saga (*Abrus precatorius* L.). Daun saga yang sudah diekstraksi dengan metanol selanjutnya dibuat konsentrasi 10, 100, 200, 500 dan 1000 ppm sebagai larutan uji. Sebanyak 100 μ L air laut yang mengandung larva udang sebanyak 10-12 ekor dipipet, kemudian dimasukkan ke dalam wadah uji dan ditambahkan 10 μ L larutan uji. Untuk masing-masing konsentrasi dilakukan pengulangan sebanyak tiga kali. Larutan kontrol dibuat tanpa penambahan sampel. Larutan dibiarkan selama 24 jam kemudian dihitung jumlah larva udang yang mati dan yang hidup. Hasil dari uji BSLT untuk ekstrak metanol dari daun saga dapat dilihat pada Tabel 2.7.

Tabel 2.7 Persen Kematian Larva *Artemia salina* pada Ekstrak Metanol dari Daun Saga

Konsentrasi (ppm)	Angka Hidup	Angka Mati	Akumulasi Mati / Total	% Kematian
10	32	0	0 / 118	0
100	33	0	0 / 86	0
200	29	3	3 / 56	5,36
500	23	8	11 / 35	31,43
1000	1	30	41 / 43	97,65

Untuk mendapatkan persamaan regresi linear dibuat grafik dengan % kematian sebagai sumbu y dan log konsentrasi

sebagai sumbu x. Grafik hasil uji toksisitas ekstrak metanol dari daun saga dapat dilihat pada Gambar 2.8.



Gambar 2.8 Grafik Hasil Uji Toksisitas dengan Metode BSLT Ekstrak Metanol dari Daun Saga (Juniarti, et al., 2009)

Nilai LC_{50} ekstrak metanol dari daun saga adalah sebesar 606,736 ppm. Nilai tersebut diperoleh dengan memasukkan angka 50 sebagai y pada persamaan $y = 39,654x - 60,35$. Hal ini menunjukkan bahwa ekstrak metanol dari daun saga merupakan senyawa aktif atau toksik karena mempunyai nilai $LC_{50} < 1000$ ppm (Juniarti, et al., 2009). Senyawa murni dikatakan toksik apabila nilai $LC_{50} < 200$ ppm (Meyer, et al., 1982).

BAB III

METODOLOGI

Pada proses pembuatan kompleks mangan(II) terdiri dari tiga tahap, yaitu sintesis ligan 2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1*H*-imidazol (**1**), penentuan perbandingan logam mangan(II) dengan ligan 2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1*H*-imidazol (**1**) melalui metode variasi kontinyu, dan sintesis kompleks logam mangan(II) dengan ligan 2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1*H*-imidazol (**1**). Ligan dianalisis dengan menggunakan kromatografi lapis tipis (KLT), spektrofotometer FTIR, ¹H NMR. Kompleks [Mn(II)-(2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1*H*-imidazol)₃] dikarakterisasi dengan menggunakan spektrofotometer serapan atom (AAS), spektrofotometer FTIR, analisis unsur C, H, N dan S, analisis termogravimetri (TGA), dan uji toksisitas dengan metode *Brine Shrimp Lethality Test* (BSLT).

3.1 Alat dan Bahan

3.1.1 Alat

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain seperangkat alat gelas, *hot plate and stirer*, *magnetic stirer*, neraca analitik, oven dan kertas saring. Instrumen yang digunakan untuk analisis dan karakterisasi antara lain Spektrofotometer UV/Vis Genesys 10S di laboratorium fundamental jurusan Kimia ITS, spektroskopi Infra Merah SHIMADZU FTIR 8400S di laboratorium instrumen jurusan Kimia ITS untuk menentukan gugus fungsi, spektrofotometri Serapan Atom (AAS) ZEEnit 700 untuk menentukan kandungan ion logam di Jurusan Kimia ITS, NMR Jeol 500 di *Institute Tropical of Disease* (ITD) Universitas Airlangga, foto mikroskop *Olympus cx2* di laboratorium ekologi jurusan Biologi ITS, analisis termal TGA STAR SW 10.00 di

laboratorium Energi ITS, *flash 2000 elemental organic compounds* CHN di Universiti Teknologi MARA, Malaysia untuk menentukan komposisi unsur dan uji toksisitas menggunakan metode *Brine Shrimp Lethality Test* (BSLT).

3.1.2 Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian adalah benzil (Aldrich, 98%), 1-butiliodida (Aldrich, 99%), amonium asetat (Merck), asam asetat glasial (Merck), gas nitrogen, 4-nitrobenzaldehyd (Merck), $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merck), kromatografi lapis tipis (Merck), aquades, *n*-heksana, etil asetat (EtOAc), K_2CO_3 (Merck), etanol (Merck), HCl (Merck), HNO_3 (Merck).

3.2 Prosedur Kerja

3.2.1 Sintesis Ligan 2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1*H*-imidazol (1)

Ligan 2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1*H*-imidazol (1) disintesis dengan metode yang sudah dilaporkan oleh Jain, dkk (2010). Benzil (10 mmol) dan amonium asetat (0,1 mol) dimasukkan ke dalam labu refluks yang berisi asam glasial (25 mL) kemudian diaduk pada suhu 80-100 °C selama 1 jam dengan dialiri gas nitrogen. 4-nitrobenzaldehyd (10 mmol) dalam asam asetat glasial (5 mL) ditambahkan ke dalamnya tetes demi tetes selama 15 menit dan diaduk selama 4 jam. Reaksi tersebut dimonitoring dengan KLT menggunakan eluen *n*-heksana:etil asetat = 3:1, setelah reaksi sudah sempurna maka reaksi dihentikan dan campuran reaksi didiamkan pada suhu ruang. Campuran reaksi dituang ke dalam penangas es (200 gr) dan didapatkan endapan kuning. Endapan kuning disaring dengan pompa vakum dan dicuci dengan aquades dingin. Setelah kering, ligan yang terbentuk direkristalisasi dengan menggunakan etil asetat. Ligan yang terbentuk berwarna kuning tua mengkilap. Kemurnian ligan dipantau dengan KLT tiga eluen dan KLT 2D

dengan eluen *n*-heksana:etil asetat = 3:1, setelah didapatkan noda tunggal pada diuji titik leleh dan dikarakterisasi dengan FTIR, ¹H NMR.

3.2.2 Persiapan Sintesis Kompleks Mangan(II)

3.2.2.1 Penentuan Perbandingan Logam dan Ligan dalam Senyawa Kompleks Mangan(II) dengan Ligan 1-butyl-2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1*H*-imidazol (1)

Penentuan perbandingan antara logam dan ligan dilakukan dengan metode variasi kontinyu, yaitu dengan memvariasikan antara jumlah ligan dan logam yang akan disintesis. Dalam metode variasi kontinyu, konsentrasi, jumlah volume ligan dan logam tetap. Larutan MnCl₂·4H₂O 0,0001 M dan 2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1*H*-imidazol (**1**) 0,01M divariasikan dengan perbandingan sebagai berikut: (10:0), (9:1), (8:2), (7:3), (6:4), (5:5), (4:6), (3:7), (2:8), (1:9), dan (0:10). Setiap perbandingan dimasukkan ke dalam erlenmeyer untuk distirer selama 10 menit pada suhu 50 °C, kemudian dimasukkan ke dalam botol ampul dan ditunggu hingga dingin. Larutan diukur absorbansinya dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang maksimum kompleks. Perbandingan antara logam dan ligan diperoleh dari grafik dengan membuat absorbansi sebagai fungsi dari fraksi mol ligan 2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1*H*-imidazol (**1**), kemudian dibuat kurva garis singgung antara fraksi mol ligan terhadap absorbansi.

3.2.3 Sintesis Kompleks Logam Mangan(II) dengan Ligan 2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1H-imidazol (1)

Sintesis senyawa kompleks Mn(II) dengan ligan 2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1H-imidazol (**1**) dilakukan dengan metode yang sudah dilaporkan oleh Bouchoucha, dkk (2014). Sintesis kompleks Mn(II) dengan ligan 2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1H-imidazol (**1**) menggunakan seperangkat alat refluks. $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sebanyak 0,0507 gram (0,025 mmol) ditimbang kemudian dimasukkan ke dalam labu bundar dan ditambahkan 15 mL etanol sambil distirer pada suhu ruang hingga larut. Ligan 2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1H-imidazol (**1**) ditimbang sebanyak 0,1986 gram (0,05 mmol) kemudian dimasukkan ke dalam beker gelas dan dilarutkan dengan 15 mL etanol dan diaduk hingga larut. Perbandingan yang digunakan pada sintesis kompleks adalah 1:2 untuk perbandingan logam:ligan sesuai dengan hasil metode variasi kontinyu. Ligan dimasukkan tetes per tetes ke dalam labu bundar yang berisi logam sambil distirer pada suhu ruang. Campuran reaksi direfluks pada suhu 60-80 °C selama 24 jam, kemudian larutan dimasukkan ke dalam desikator dan didiamkan selama beberapa hari hingga terbentuk kristal. Kristal disaring dan dikeringkan, kemudian ditimbang dan dilakukan analisa lebih lanjut.

3.2.4 Karakterisasi

3.2.4.1 Analisis dengan Spektrofotometer ^1H NMR

Analisis ^1H NMR dilakukan dengan spektrofotometer dengan frekuensi 500 MHz di *Institute Topical Disease* (ITD) Universitas Airlangga. Sampel ditimbang seberat 5 mg kemudian dilarutkan dengan DMSO dan dimasukkan ke dalam *sample tube*. Tabung sampel (*sample tube*) dimasukkan ke dalam alat, untuk ^1H

NMR pengukuran dilakukan pada pergeseran kimia 0-14 ppm. Spektra diperbesar untuk mengetahui detail pergeseran kimianya.

3.2.4.2 Analisis dengan Spektrofotometer FTIR

Analisis ini dilakukan dengan menggunakan spektrofotometer FTIR Shimadzu seri 8400, analisis dengan menggunakan FTIR ini berfungsi untuk menentukan gugus fungsi pada senyawa kompleks. Bahan yang dibutuhkan adalah KBr sebagai campuran pelet dan senyawa kompleks Mn(II). Sampel diambil 1 mg kemudian dicampur dengan KBr sebanyak 9 mg, kemudian dimasukkan ke dalam *press holder* dan ditekan hingga dihasilkan pelet setipis mungkin. Pelet yang dihasilkan dimasukkan ke dalam *compartment* dan diamati dengan spektrum inframerah.

3.2.4.3 Analisis dengan Spektrometer Serapan Atom (SSA)

Pada analisis spektrofotometer serapan atom (SSA) digunakan dua jenis larutan, yaitu larutan standar dan larutan sampel. Analisis ini dilakukan untuk mengetahui kadar mangan pada senyawa kompleks yang terbentuk. Larutan standar yang digunakan pada analisis ini dibuat dengan melarutkan 0,0359 gram $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ditambah dengan 2 mL HCl pekat kemudian diaduk hingga larut sempurna dan dimasukkan ke dalam labu ukur 100 mL kemudian ditambah dengan aquades hingga tanda batas untuk membuat larutan standar 100 ppm. Uji SSA menggunakan 5 titik larutan standar, yaitu pada konsentrasi 2 ppm, 4 ppm, 6 ppm, 8 ppm dan 10 ppm. Larutan standar 100 ppm diambil sebanyak 25 mL, kemudian dimasukkan ke dalam labu ukur 50 mL dan ditambah HCl pekat sebanyak 1 mL selanjutnya diaduk dan ditambah aquades hingga tanda batas untuk memperoleh

larutan standar dengan konsentrasi 50 ppm. Selanjutnya larutan standar 50 ppm diambil masing-masing 2 mL, 4 mL, 6 mL, 8 mL, dan 10 mL dimasukkan ke dalam labu ukur 50 mL kemudian ditambah 1 mL HCl pekat dan ditambah aquades hingga tanda batas untuk membuat larutan standar konsentrasi 2 ppm, 4 ppm, 6 ppm, 8 ppm dan 10 ppm.

Larutan sampel senyawa kompleks dibuat sebesar 100 ppm. 0,005 gram kompleks Mn(II) dilarutkan dalam 2 mL HNO_3 pekat, lalu dimasukkan ke dalam labu ukur 50 mL dan ditambah aquades hingga tanda batas. Selanjutnya dibuat larutan sampel dengan konsentrasi 80 ppm, 20 mL larutan sampel konsentrasi 100 ppm dimasukkan ke dalam labu ukur 25 mL dan ditambah 1 mL HNO_3 kemudian ditambah aquades hingga tanda batas. Setelah kedua larutan siap, maka uji SSA dilakukan.

3.2.4.4 Analisis Mikrounsur C, H dan N

Alat yang digunakan untuk analisis mikrounsur C, H, dan N sebelumnya distandarisasi terlebih dahulu dengan menggunakan *L-Cistein Standar* ($\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$, C = 29,99 %, H = 5,03 %, N = 11,66 %, S = 26,69 % dan O = 26,63 %. Sebanyak 10 mg sampel diletakkan dalam aluminium foil, kemudian dimasukkan ke dalam pelat berlubang. Pembakaran dilakukan dengan menggunakan gas oksigen. Analisis mikrounsur dijalankan, kemudian komposisi C, H, dan N yang terkandung pada sampel akan terbaca pada layar komputer.

3.2.4.5 Analisis Termogravimetri (TGA)

Untuk menganalisis termogravimetri (TGA) dilakukan di Laboratorium Energi Institut Teknologi Sepuluh Nopember, sampel disiapkan sebanyak 6 mg yang kemudian diletakkan pada cawan aluminium. Analisis TGA dilakukan pada rentang suhu 30-

600 °C dengan kenaikan suhu sebesar 10 °C. Selanjutnya akan diperoleh grafik dengan sumbu Y sebagai berat dan temperature material referensi pada sumbu X.

3.2.5 Uji Toksisitas (*Brine Shrimp Lethality Test (BSLT)*)

Uji toksisitas dilakukan untuk menentukan nilai LC_{50} (*Lethal Concentration* 50 %, konsentrasi yang menyebabkan kematian 50 % pada hewan uji) dari kompleks hasil sintesis. Larutan uji yang dibuat dengan konsentrasi 62,5 µg/mL, 125 µg/mL, 250 µg/mL, 500 µg/mL, 1000 µg/mL dan 2000 µg/mL diambil masing-masing sebanyak 0,15 µL dan dimasukkan ke dalam tabung berkapasitas 3 µL yang berbeda. Air laut sebanyak 0,15 µL yang sudah berisi dengan 10 ekor anak udang selanjutnya ditambahkan ke dalam masing-masing tabung. Tabung didiamkan selama 24 jam dan dihitung jumlah anak udang yang mati secara visual. Pengujian dilakukan tiga kali untuk masing-masing konsentrasi.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

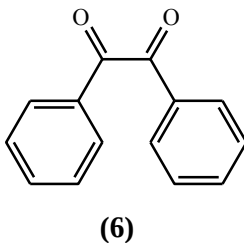
BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

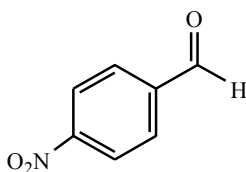
Penelitian ini dilakukan dalam tiga tahapan. Tahap pertama, sintesis ligan 2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1*H*-imidazol (**1**). Tahap kedua adalah sintesis senyawa kompleks, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ digunakan sebagai sumber logam dengan ligan 2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1*H*-imidazol (**1**). Tahap ketiga adalah karakterisasi senyawa kompleks dengan menggunakan spektrofotometer UV-VIS, spektroskopi serapan atom (SSA), spektrofotometer FTIR, analisis termogravimetri (TGA), analisis unsur CHN, dan uji BSLT (*Brine Shrimp Lethality Test*) pada anak udang sebagai uji toksisitas senyawa kompleks.

4.1 Sintesis Ligan 2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1*H*-imidazol (**1**)

Ligan 2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1*H*-imidazol (**1**) disintesis dengan prekursor benzil, 4-nitrobenzaldehyd dan amonium asetat. Amonium asetat digunakan sebagai agen penyedia atom nitrogen pada imidazol. Benzil berupa bubuk kuning sedangkan amonium asetat berbentuk padatan jernih, berbau menyengat dan korosif. Benzil (**6**) dan amonium asetat dimasukkan ke dalam labu refluks yang telah berisi asam asetat glasial.

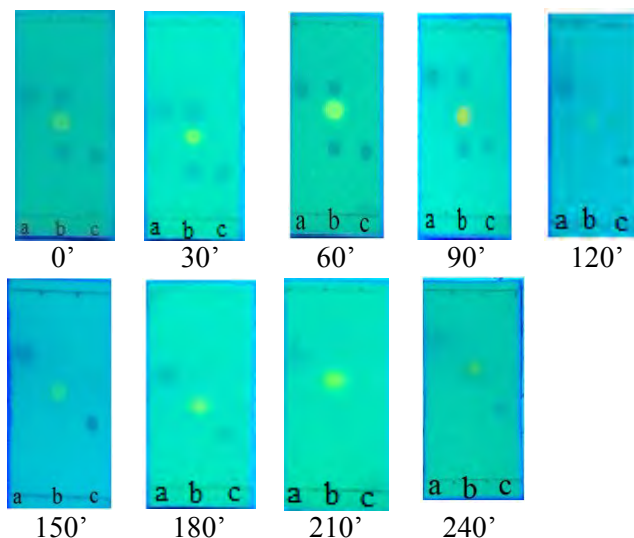


Asam asetat glasial digunakan sebagai pelarut karena dapat melarutkan semua prekursor agar dapat bereaksi. Selama sintesis berlangsung campuran dialiri gas nitrogen agar senyawa tersebut tidak bereaksi dengan O_2 . Sintesis dilakukan pada suhu 80-100 °C agar molekul-molekul pada senyawa dapat bertumbukan secara maksimal karena suhu tersebut merupakan suhu optimum reaksi (Jain, *et al.*, 2010). 4-nitrobenzaldehyd yang sudah dilarutkan dengan asam asetat glasial dimasukkan ke dalam reaksi setelah reaksi berlangsung selama 1 jam. Penambahan 4-nitrobenzaldehyd (**7**) dilakukan dengan tetes per tetes agar reaksi dapat merata.



(7)

Reaksi dilanjutkan selama 4 jam dan dimonitoring dengan KLT menggunakan eluen *n*-heksana:etil asetat = 3:1. Hasil monitoring reaksi dapat dilihat pada Gambar 4.1. Reaksi dihentikan ketika sudah didapatkan noda tunggal pada KLT. Campuran reaksi dimasukkan ke dalam penangas es dan ditunggu hingga semua es mencair. Penuangan ke dalam penangas es berfungsi untuk melarutkan asam asetat glasial sehingga dapat terbentuk endapan berwarna kuning. Endapan kuning yang diperoleh adalah ligan 2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1H-imidazol (**1**).



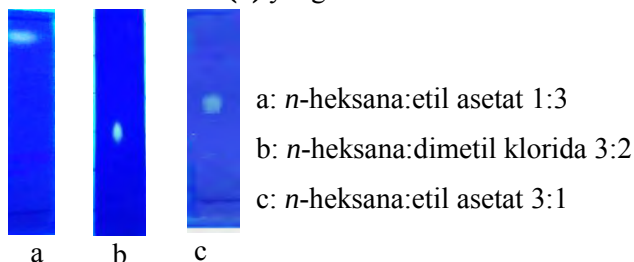
Gambar 4.1 Monitoring Reaksi (a: 4-nitrobenzalhid; b: hasil reaksi; c: benzil)

Endapan disaring dan dicuci dengan aquades dingin untuk melarutkan sisa asam asetat glasial yang tersisa, kemudian dikeringkan. Endapan kuning yang sudah kering direkristalisasi menggunakan etil asetat. Ligan yang sudah diperoleh berwarna kuning tua seperti yang terlihat pada Gambar 4.2.



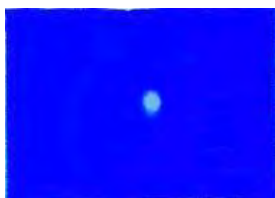
Gambar 4.2 Ligan 2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1H-imidazol (**1**)

Kemurnian ligan dipantau dengan KLT tiga eluen. Hasil KLT tiga eluen dapat dilihat pada Gambar 4.3. Pada hasil KLT tiga eluen menunjukkan bahwa noda yang dihasilkan sudah tunggal. Hal tersebut menunjukkan bahwa ligan 2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1*H*-imidazol (**1**) yang disintesis sudah murni.



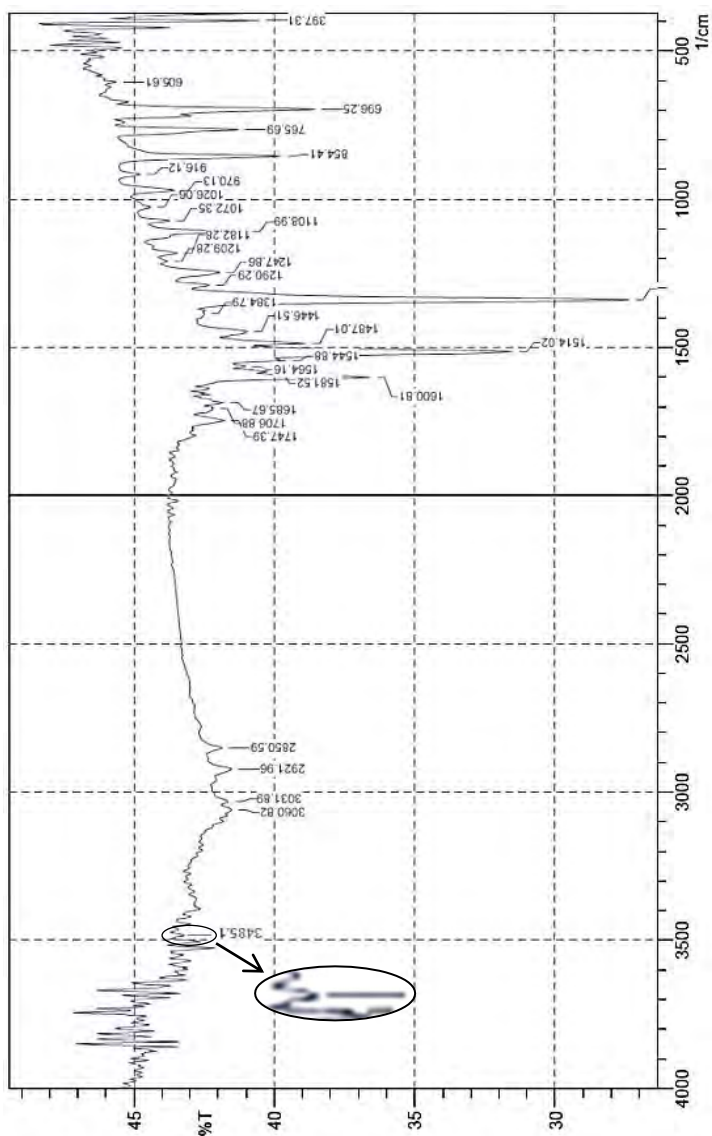
Gambar 4.3 Hasil KLT tiga eluen

KLT 2D dilakukan untuk lebih memastikan bahwa ligan 2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1*H*-imidazol (**1**) yang telah disintesis sudah murni. KLT 2D dapat dilihat pada Gambar 4.4. Noda tunggal pada KLT 2D menunjukkan bahwa senyawa sudah murni. Hasil uji titik leleh senyawa yang diperoleh adalah sebesar 149 °C. Rendemen ligan 2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1*H*-imidazol (**1**) yang diperoleh sebesar 77,22 % (Lampiran A). Ligan selanjutnya dikarakterisasi dengan FTIR.



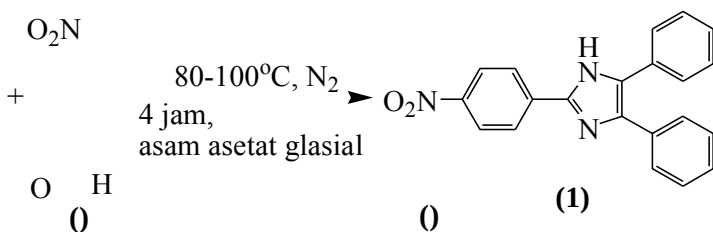
Gambar 4.4. Hasil KLT 2D Ligan 2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1*H*-imidazol (**1**)

Hasil karakterisasi FTIR menunjukkan spektra khas dari ligan 2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1*H*-imidazol (**1**), spektra FTIR dapat dilihat pada Gambar 4.5.

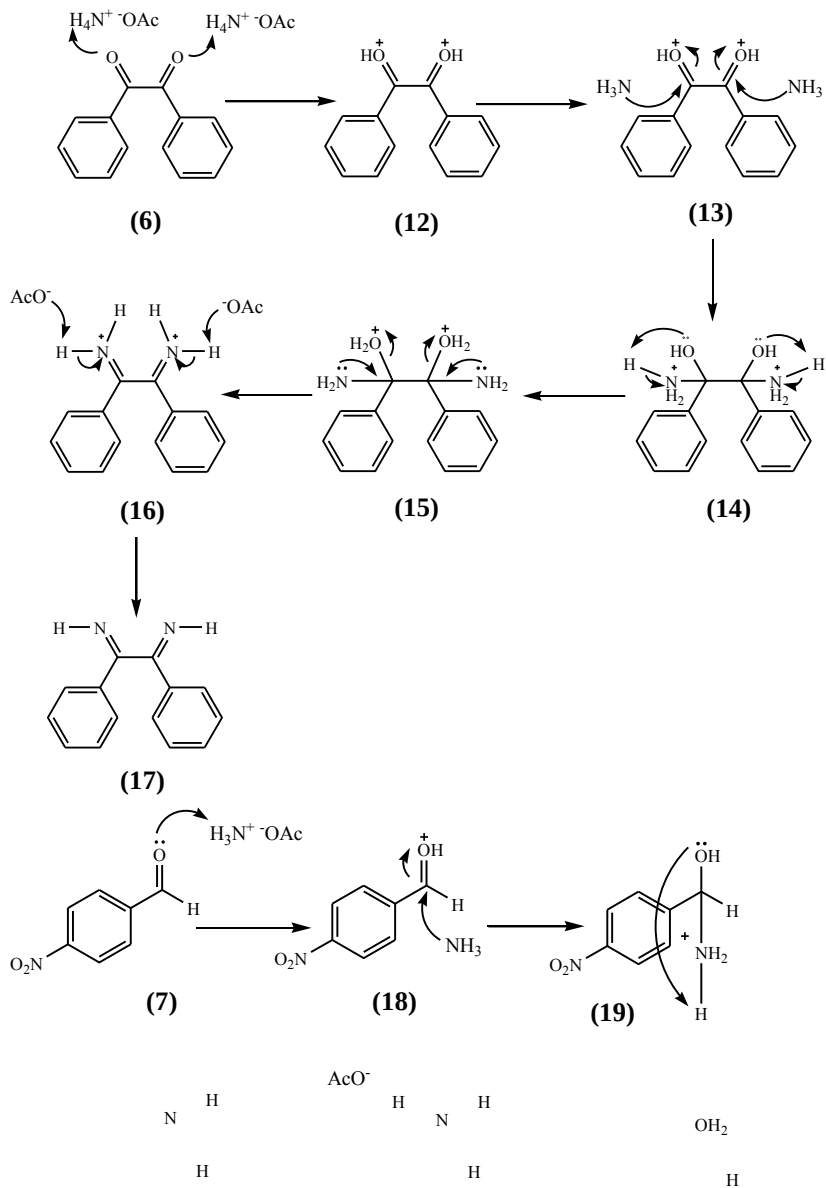
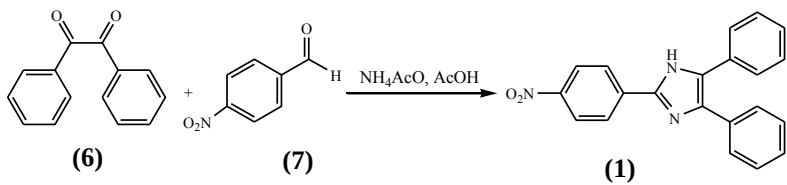


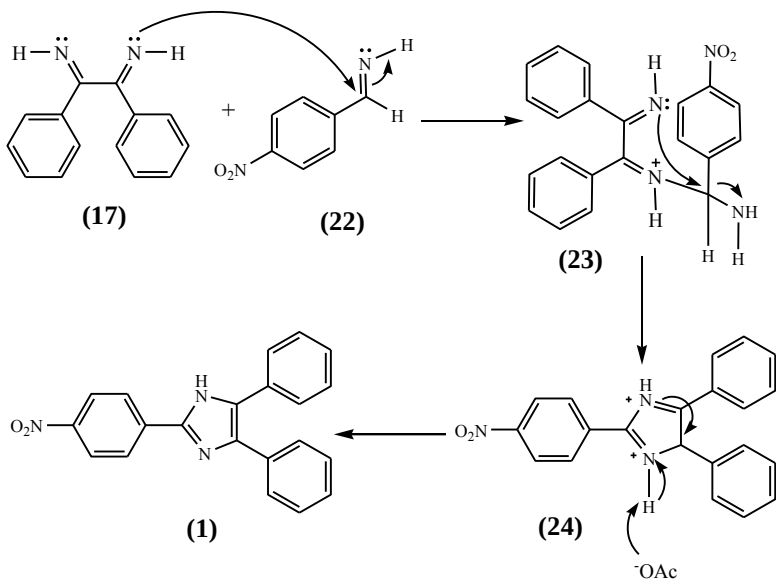
Gambar 4.5 Spektra FTIR Ligan 2 (4-nitrofenil)-4,5-difenil-1H-imidazol (1)

Puncak pada daerah $3485,5\text{ cm}^{-1}$ pada spektrum FTIR merupakan vibrasi ulur dari ikatan N-H. Spektrum FTIR lain yang menunjukkan keberadaan atom nitrogen pada ligan juga terdapat pada bilangan gelombang $1685,67\text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan ikatan C=N, ikatan C=N merupakan ikatan yang terdapat pada cincin imidazol. Puncak pada daerah $1108,99\text{ cm}^{-1}$ juga menunjukkan adanya atom nitrogen pada ligan, spektrum tersebut menunjukkan adanya ikatan C-N. Puncak pada daerah $1338,5\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya substituen NO_2 pada gugus fenil. Puncak pada spektrum $3060,82$ dan $3031,89$ menunjukkan adanya ikatan C-H sp^2 yang merupakan ikatan dari cincin aromatik. Adanya ikatan cincin aromatik juga didukung oleh spektrum FTIR pada puncak $1600,81\text{ cm}^{-1}$ dan $1487,01\text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan adanya ikatan C=C. Puncak pada daerah bilangan gelombang $765,69\text{ cm}^{-1}$ membuktikan adanya benzena tersubstitusi pada posisi *para* (Jain, *et al.*, 2010). Puncak-puncak pada spektra FTIR semakin memperkuat usulan struktur ligan 2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1*H*-imidazol (**1**).

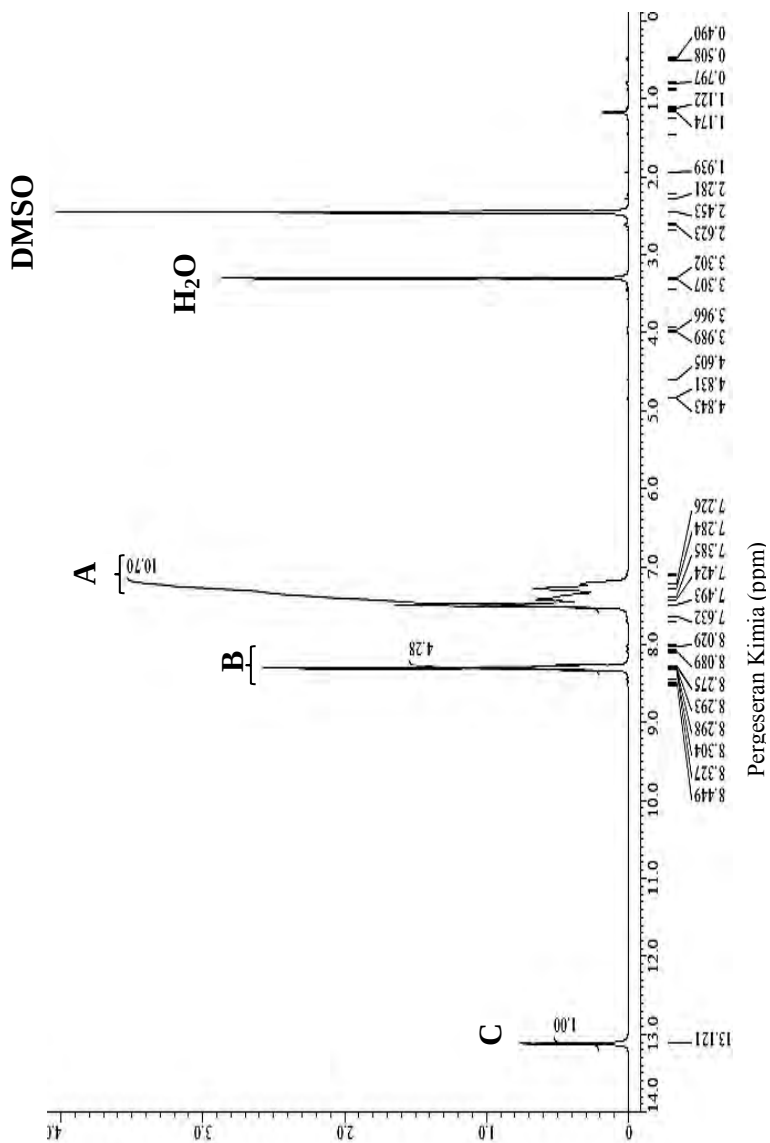


Usulan mekanisme reaksi sintesis ligan 2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1*H*-imidazol (**1**) dapat dilihat pada Gambar 4.6.





Ligan 2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1*H*-imidazol (**1**) selanjutnya dikarakterisasi dengan menggunakan ¹H NMR untuk mengetahui lingkungan proton. Hasil karakterisasi ¹H NMR dapat dilihat pada Gambar 4.7.



Gambar 4.7 Spektra ¹H NMR Ligan 2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1H-imidazol (**1**)

Karakterisasi ^1H NMR berfungsi untuk mengetahui lingkungan proton pada ligan 2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1*H*-imidazol (**1**), sehingga dapat diketahui jenis dan jumlah proton pada ligan. Pergeseran kimia δ_{H} ligan 2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1*H*-imidazol (**1**) ditunjukkan pada Tabel 4.1.

Tabel 4.1 Pergeseran ^1H NMR Ligan 2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1*H*-imidazol (**1**)

Proton	δ_{H} (ppm)	δ_{H} (ppm) (Jain, <i>et al.</i> , 2010)
A	7,26-7,49 (10H, m)	7,22-7,24 (12H, m)
B	8,27-8,33 (4H, m)	8,12 (2H, d)
C	13,12 (1H, s)	12,9 (1H, s)

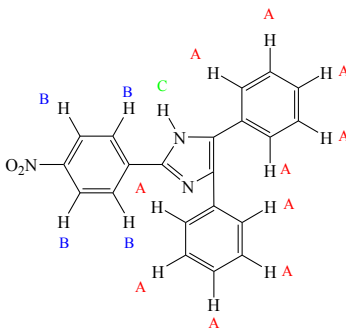
Karakterisasi ^1H NMR dilakukan dengan menggunakan pelarut DMSO. Hasil karakterisasi ^1H NMR menunjukkan adanya 15 proton pada ligan 2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1*H*-imidazol (**1**). Hal ini sesuai dengan teori bahwa ligan 2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1*H*-imidazol (**1**) mempunyai 15 proton (Jain, *et al.*, 2010).

Proton A dengan integritas 10H dan multiplisitas multiplet adalah merupakan proton dari dua gugus fenil yang terikat langsung pada cincin imidazol, hal tersebut bisa dilihat dari pergeseran kimianya sebesar 7,26-7,49 ppm.

Proton B pada daerah pergeseran kimia 8,27-8,33 ppm dengan integritas 4H merupakan proton dari gugus fenil tersubstitusi NO_2 . Proton B lebih *downfield* daripada proton A karena pada proton B terikat gugus NO_2 yang merupakan gugus penarik elektron.

Proton C pada daerah pergeseran kimia sebesar 13,12 ppm dengan multiplisitas singlet merupakan proton dari gugus NH. Proton C lebih *downfield* daripada proton A dan proton C karena proton C terikat langsung pada atom nitrogen yang

mempunyai keelektronegativitas tinggi. Untuk lebih jelasnya dapat dilihat pada Gambar 4.8.



Gambar 4.8 Posisi Atom H pada Ligan 2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1*H*-imidazol (**1**)

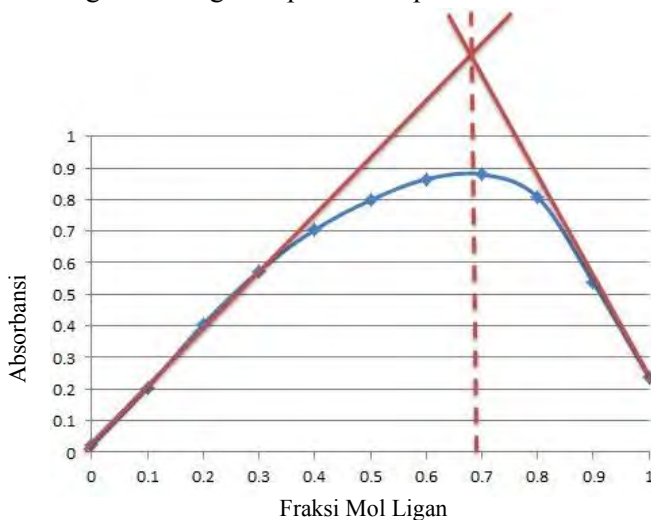
4.2 Sintesis Kompleks Mn(II) dengan Ligan 2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1*H*-imidazol (**1**)

4.2.1 Preparasi Sintesis Senyawa Kompleks Mn(II) dengan Ligan 2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1*H*-imidazol (**1**)

Sintesis kompleks Mn(II) dimulai dengan mencari panjang gelombang maksimal (λ_{maks}) perbandingan mol logam $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dengan ligan 2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1*H*-imidazol (**1**). Penentuan panjang gelombang pada perbandingan mol berfungsi agar dapat menghasilkan senyawa kompleks yang baik saat disintesis. Logam dan ligan dilarutkan dengan menggunakan etanol, kemudian dilakukan pengukuran panjang gelombang maksimal logam:ligan dengan perbandingan mol sebesar 1:1, 1:2 dan 1:3 pada daerah panjang gelombang 200-800 nm. Dari data pengukuran diperoleh panjang gelombang maksimal (λ_{maks}) pada perbandingan logam:ligan sebesar 1:2, panjang gelombang maksimal yang diperoleh adalah 386 nm. Panjang gelombang

maksimal selanjutnya digunakan untuk mencari absorbansi pada metode variasi kontinyu.

Metode variasi kontinyu dilakukan untuk mengetahui perbandingan logam dengan ligan dalam sintesis senyawa kompleks (Harris, 1997). Logam $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dan ligan 2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1*H*-imidazol (**1**) dilarutkan dengan menggunakan etanol dengan konsentrasi masing 0,01 M, kemudian diencerkan menjadi konsentrasi 1×10^{-4} M agar absorbansi yang dihasilkan tidak lebih dari 1. Variasi perbandingan volume logam:ligan yang akan diukur absorbansinya adalah 10:0, 9:1, 8:2, 7:3, 6:4, 5:5, 4:6, 3:7, 2:8, 1:9 dan 0:10 dengan konsentrasi logam dan ligan tetap. Absorbansi diukur pada panjang gelombang maksimal (λ_{maks}) 386 nm. Grafik hasil dari pengukuran absorbansi dari perbandingan volume logam dan ligan dapat dilihat pada Gambar 4.9.



Gambar 4.9 Grafik Metode Variasi Kontinyu

Dari hasil metode variasi kontinyu pada Gambar 4.8 terlihat bahwa perpotongan garis pada sumbu x terjadi pada titik fraksi mol ligan 0,7. Hal tersebut menunjukkan bahwa perbandingan fraksi mol antara ion logam Mn^{2+} dengan ligan 2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1*H*-imidazol (**1**) sebesar 1:2. Perbandingan ini akan digunakan dalam sintesis kompleks $[Mn(II)-(2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1H-imidazol)_2]$ sehingga diharapkan dapat terbentuk kompleks yang stabil.

4.2.2 Sintesis Senyawa Kompleks Mn(II) dengan Ligan 1-butyl-2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1*H*-imidazol

Sintesis kompleks Mn(II) dengan ligan 2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1*H*-imidazol (**1**) menggunakan perbandingan logam:ligan sebesar 1:2, sebagaimana hasil dari metode variasi kontinyu. Sintesis kompleks Mn(II) dilakukan dengan menggunakan metode refluks, $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ sebagai sumber ion logam Mn(II) ditimbang seberat 0,0494 g (0,25 mmol) dan dimasukkan ke dalam labu bundar, kemudian ditambah dengan etanol 15 mL dan diaduk hingga larut. Warna larutan $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ adalah pink muda. Ligan 2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1*H*-imidazol (**1**) ditimbang seberat 0,1985 g (0,5 mmol) dan dimasukkan ke dalam beker gelas, kemudian ditambah etanol 15 mL dan diaduk hingga larut. Warna larutan ligan adalah orange kekuningan. Etanol dipilih sebagai pelarut pada sintesis senyawa kompleks Mn(II) karena etanol mampu melarutkan logam $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ dan ligan 2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1*H*-imidazol (**1**) sehingga dapat menciptakan suasana homogen pada saat sintesis berlangsung, selain itu etanol juga mudah menguap sehingga mudah didapatkan kristal kompleks Mn(II)-2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1*H*-imidazol.

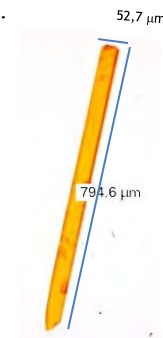
Sintesis kompleks Mn(II) dilakukan dengan menggunakan seperangkat alat refluks pada suhu 70-80 °C dan distirer selama 24 jam. Penggunaan suhu 70-80 °C dan stirer bertujuan untuk mempercepat dan mengoptimalkan reaksi. Larutan tersebut dimasukkan ke dalam beker gelas dan ditutup dengan *aluminium foil* yang sudah diberi lubang. Pemberian lubang pada *aluminium foil* berfungsi agar uap etanol dapat menguap sehingga dapat diperoleh kristal kompleks Mn(II). Larutan tersebut dimasukkan ke dalam desikator dan didiamkan selama 7 hari untuk penumbuhan kristal. Kristal kompleks Mn(II) yang sudah terbentuk berwarna orange mengkilap, selanjutnya disaring untuk memisahkan kristal kompleks Mn(II) dengan filtratnya. Kristal kompleks Mn(II) yang sudah disaring dan dikeringkan dapat dilihat pada Gambar 4.10.



Gambar 4.10 Gambar Kristal Kompleks Mn(II)-2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1*H*-imidazol

Kristal yang sudah terbentuk kemudian dikarakterisasi lebih lanjut menggunakan spektrofotometer UV-VIS, spektroskopi serapan atom (SSA), spektrofotometer FTIR, analisis termogravimetri (TGA), analisis unsur CHN dan uji BSLT (*Brine Shrimp Lethality Test*) pada anak udang sebagai uji toksisitas senyawa kompleks. Namun, sebelumnya dilakukan foto kristal dengan perbesaran 40x untuk mengetahui detail fisik

kristal kompleks Mn(II) yang terbentuk. Detail fisik kristal kompleks Mn(II)-2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1*H*-imidazol dapat dilihat pada Gambar 4.11.



Gambar 4.11 Tampilan Fisik Kompleks Mn(II)-2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1*H*-imidazol

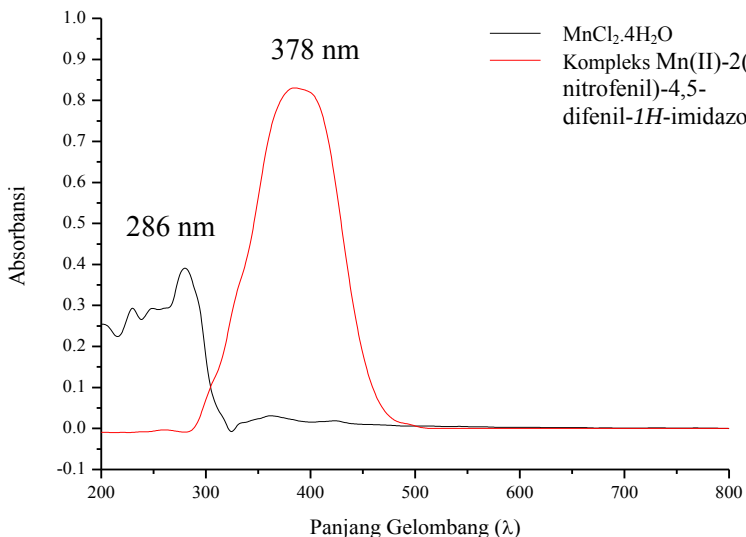
Pada Gambar 4.11 terlihat bahwa kristal kompleks Mn(II)-2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1*H*-imidazol berbentuk jarum dengan warna orange bening dengan panjang 794,6 μm dan lebar 51,7 μm . Rendemen yang diperoleh pada sintesis kompleks Mn(II)-2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1*H*-imidazol adalah sebesar 74,5 % (Lampiran B).

4.3 Karakterisasi

4.3.1 Analisis Pembentukan Kompleks dengan Spektrofotometer UV-Vis

Karakterisasi dengan spektrofotometer UV-Vis berfungsi untuk mengetahui pergeseran panjang gelombang maksimal (λ_{maks}) pada logam dibandingkan dengan senyawa kompleks yang terbentuk. Senyawa kompleks dinyatakan terbentuk apabila panjang gelombang maksimal senyawa kompleks berbeda dari ion logamnya. Pengukuran panjang gelombang maksimal dilakukan dengan cara melarutkan $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dan kompleks

Mn(II) ke dalam aseton dengan konsentrasi yang sama. Larutan $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ berwarna pink muda sedangkan larutan kompleks Mn(II)-2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1*H*-imidazol berwarna orange, kemudian dilakukan pengukuran panjang gelombang maksimal di daerah panjang gelombang 200-800 nm. Grafik hasil pengukuran panjang gelombang maksimal dapat dilihat pada Gambar 4.12.



Gambar 4.12 Hasil Pengukuran Panjang Gelombang Maksimal $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dan Kompleks Mn(II)-2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1*H*-imidazol

Berdasarkan hasil analisis dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis diperoleh bahwa panjang gelombang maksimal untuk $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ adalah sebesar 286 nm, sedangkan panjang gelombang maksimal untuk kompleks Mn(II)-2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1*H*-imidazol adalah sebesar 378 nm. Hal tersebut membuktikan bahwa kompleks Mn(II) sudah terbentuk karena sudah terjadi pergeseran panjang gelombang dari ligan ke logam. Panjang gelombang maksimal kompleks terbaca pada 378

nm karena warna yang terserap pada UV-Vis adalah warna violet yang merupakan komplementer dari warna kuning oranye (Pavia, *et al.*, 2001).

4.3.2 Analisis Mikro Unsur CHN

Analisis dengan menggunakan CHN *analyzer* bertujuan untuk mengetahui komposisi relatif dari atom karbon, hidrogen dan nitrogen dari kristal senyawa kompleks Mn(II)-2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1*H*-imidazol. Prosentase komposisi relatif yang telah diperoleh selanjutnya dibandingkan prosentase perhitungan secara teoritis untuk mengetahui rumus molekul yang paling sesuai dari senyawa kompleks yang terbentuk. Berdasarkan hasil analisis CHN *analyzer* dari sampel uji diperoleh bahwa prosentase komposisi relatif dari atom karbon (C), hidrogen (H), dan nitrogen (N) secara berturut-turut adalah sebesar 70,30 %; 4,32 %; dan 11,56 %, kemudian dibandingkan dengan prosentase perhitungan secara teoritis untuk usulan rumus molekul dari senyawa kompleks. Perbandingan komposisi atom C, H, dan N secara eksperimen dan teoritis dapat dilihat pada Tabel 4.2.

Tabel 4.2 Perbandingan Komposisi Atom C, H dan N secara Eksperimen dan Teoritis

Rumus Molekul	Kadar (%)		
	C	H	N
Sampel uji	70,30	4,32	11,56
[Mn(L) ₂ (OH) ₂]	65,37	4,15	10,89
[Mn(L) ₂ Cl ₂]	62,92	3,74	10,49
[Mn(L) ₃]	70,13	4,17	11,69
[Mn(L) ₂ (H ₂ O) ₂]·(OH) ₂	62,45	4,46	10,41

*L = ligan 2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1*H*-imidazol (1)

Berdasarkan data Tabel 4.2 yang menunjukkan perbandingan antara komposisi atom C, H dan N secara teoritis dan eksperimen diperoleh bahwa rumus molekul yang paling mendekati adalah $[\text{Mn}(\text{2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1H-imidazol})_3]$, yaitu dengan komposisi perbandingan atom karbon (C), hidrogen (H) dan nitrogen (N) secara berturut-turut adalah sebesar 70,13 %; 4,17 %; 11,69 % yang tidak jauh berbeda dari perbandingan komposisi hasil eksperimen. Perhitungan dan data CHN *analyzer* dapat dilihat pada Lampiran C dan D.

Rumus molekul $[\text{Mn}(\text{2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1H-imidazol})_3]$ menunjukkan bahwa perbandingan logam:ligan hasil sintesis adalah 1:3, hal ini tidak sesuai dengan perbandingan saat sintesis senyawa kompleks yang menggunakan perbandingan logam:ligan sebesar 1:2. Perbedaan perbandingan logam:ligan senyawa kompleks yang dihasilkan dengan logam:ligan pada saat sintesis disebabkan karena ion logam Mn(II) mempunyai diameter sebesar 180 pm (Ali and Aboul-Enein, 2006) dan mampu mencapai hibridisasi d^2sp^3 sehingga mampu mengikat 3 ligan (Chang, 2003).

4.3.3 Analisis Kadar Ion Logam Mn(II) dengan Spektrometri Serapan Atom (SSA)

Analisis dengan spektrometri serapan atom (SSA) bertujuan untuk mengetahui kadar ion logam Mn(II) pada senyawa kompleks. Analisis SSA hanya dapat dilakukan pada sampel yang berbentuk larutan. Kristal senyawa kompleks terlebih dahulu didestruksi dengan HNO_3 karena tidak dapat larut di dalam aquades, selanjutnya sampel ditambahkan aquades.

Kadar ion logam Mn(II) yang diperoleh dari hasil analisis dengan spektrometri serapan atom (SSA) disesuaikan dengan rumus molekul yang didapatkan dari hasil analisis CHN *analyzer*.

Hasil dari analisis SSA menunjukkan bahwa konsentrasi ion logam Mn(II) yang terdapat pada sampel sebesar 0,198 ppm dengan absorbansi 0,0125. Perbandingan prosentase kadar ion logam Mn(II) secara eksperimen dan teoritis dapat dilihat pada Tabel 4.3.

Tabel 4.3 Perbandingan Kadar Ion Logam Mn(II) secara Eksperimen dan Teoritis

Rumus Molekul	Mr	% Mn
Sampel uji		5,08
$[\text{Mn}(\text{L})_2(\text{OH})_2]$	771	7,13
$[\text{Mn}(\text{L})_2\text{Cl}_2]$	801	6,87
$[\text{Mn}(\text{L})_3]$	1078	5,10
$[\text{Mn}(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{OH})_2$	807	6,82

*L = ligan 2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1*H*-imidazol (**1**)

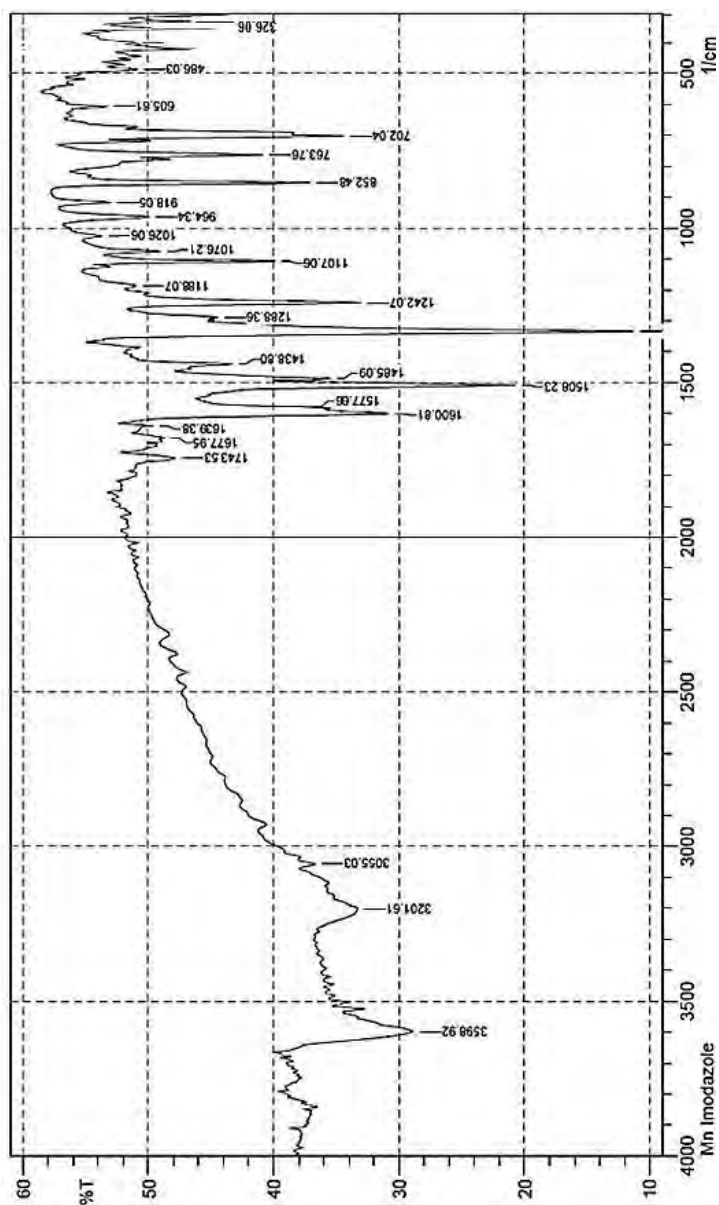
Berdasarkan data perbandingan kadar ion logam Mn(II) secara eksperimen dan teoritis pada Tabel 4.3 menunjukkan bahwa rumus molekul yang paling mendekati dan sesuai adalah $[\text{Mn}(\text{2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1H-imidazol})_3]$, yaitu dengan kadar ion logam Mn(II) sebesar 5,10 % (perhitungan kadar logam eksperimen dan teoritis dapat dilihat pada Lampiran D dan F). Namun untuk menentukan struktur ikatan senyawa kompleks dapat ditentukan dari hasil karakterisasi FTIR.

4.3.4 Analisis Gugus Fungsi dan Ikatan dengan Spektrofotometer FTIR

Karakterisasi menggunakan spektrofotometer inframerah (FTIR) berfungsi untuk mengetahui gugus fungsi dan jenis ikatan yang terdapat pada senyawa kompleks $[\text{Mn}(\text{2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1H-imidazol})_3]$ sehingga dapat diprediksi struktur ikatan dari senyawa kompleks tersebut. Karakterisasi dengan FTIR

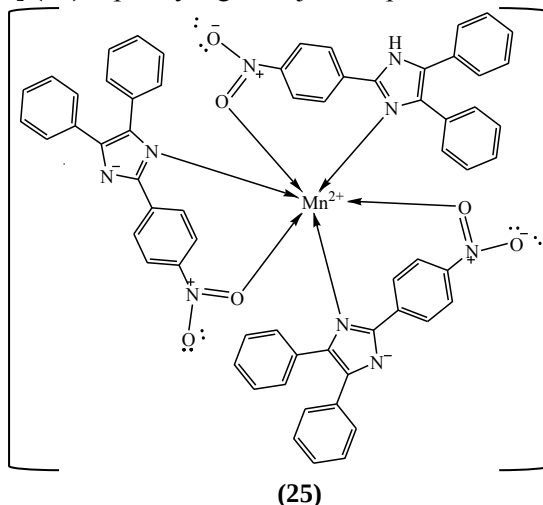
dilakukan pada bilangan gelombang 4000-300 cm^{-1} . Pada rentang bilangan tersebut akan muncul spektra-spektra khas dari senyawa kompleks, khususnya pada daerah *finger print* yang menjadi ciri khas dari suatu kompleks sehingga dapat diprediksi apakah senyawa kompleks sudah terbentuk atau tidak. Daerah *finger print* merupakan daerah ikatan antara logam dengan ligan yang pada umumnya mempunyai sinyal lemah. Spektra FTIR dari senyawa kompleks $[\text{Mn}(\text{2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1H-imidazol})_3]$ dapat dilihat pada Gambar 4.13 (selengkapnya pada Lampiran I).

Pada spektra inframerah, puncak pada daerah 3598,92 cm^{-1} merupakan puncak dari ikatan N-H. Puncak pada daerah 3055,03 cm^{-1} menunjukkan ikatan C-H sp^2 , adanya gugus aromatik juga diperkuat dengan adanya puncak pada daerah 1600,81 cm^{-1} dan 1485,09 cm^{-1} yang merupakan vibrasi ulur dari ikatan C=C. Keberadaan atom nitrogen ditunjukkan oleh puncak pada daerah 1677,95 cm^{-1} yang merupakan ikatan dari C=N pada cincin imidazol. Puncak pada daerah 1107,06 cm^{-1} merupakan puncak dari ikatan C-N. Puncak pada daerah 1334,65 cm^{-1} merupakan puncak dari substituen NO_2 pada gugus fenil. Puncak pada daerah 763,76 cm^{-1} menunjukkan bahwa ada benzena tersubstitusi pada posisi *para* (Jain, *et al.*, 2010). Puncak khas pada senyawa kompleks $[\text{Mn}(\text{2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1H-imidazol})_3]$ terdapat pada daerah 486,03 cm^{-1} yang menunjukkan adanya ikatan Mn-O. Ikatan antara logam dan ligan juga ditunjukkan oleh puncak pada daerah 326,06 cm^{-1} yang merupakan puncak dari ikatan Mn-N (Martak, *et al.*, 2014).



Gambar 4.13 Spektrum FTIR Senyawa Kompleks [Mn(2(4-nitrophenyl)-4,5-diphenyl-1H-imidazole)₃]

Dari puncak-puncak spektra FTIR di atas dapat dibuat usulan struktur senyawa kompleks $[\text{Mn}(\text{2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1H-imidazol})_3]$ (**25**) seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.14.



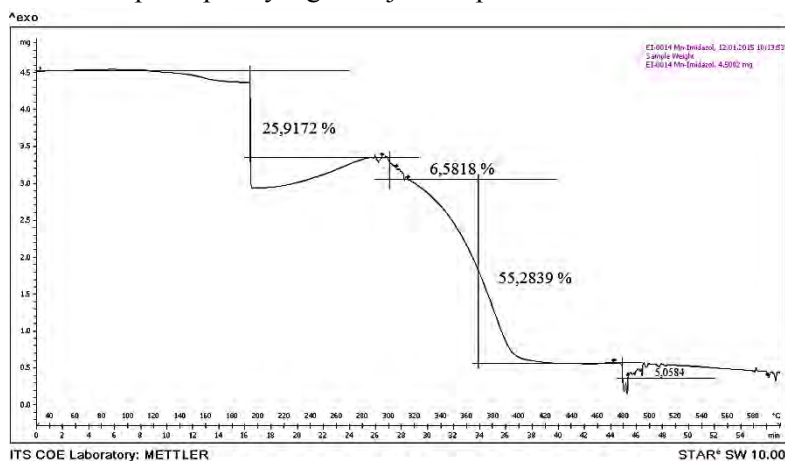
Gambar 4.14 Prediksi Struktur Senyawa Kompleks $[\text{Mn}(\text{2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1H-imidazol})_3]$

Hilangnya dua atom H yang terikat pada atom N gugus imidazol disebabkan karena proses sintesis atau saat refluks (Onggo, *et al.*, 2006). Hilangnya dua atom H menyebabkan kompleks $[\text{Mn}(\text{2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1H-imidazol})_3]$ (**25**) tidak bermuatan atau netral. Namun, untuk lebih memastikan struktur dari senyawa kompleks $[\text{Mn}(\text{2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1H-imidazol})_3]$ (**25**) perlu dilakukan karakterisasi dengan menggunakan XRD kristal tunggal.

4.3.5 Analisis Termogravimetri (TGA)

Analisis termogravimetri dilakukan untuk mengetahui ada atau tidaknya air kristal pada senyawa kompleks dan spesi dari sampel yang terdekomposisi. Prinsip dari termogravimetri

adalah pengurangan massa atau dekomposisi sampel dengan kenaikan suhu. Spesi sampel yang terdekomposisi atau tersisa dapat diketahui dengan membandingkan massa sampel pada suhu tertentu dengan massa awal sampel. Senyawa kompleks $[\text{Mn}(\text{2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1H-imidazol})_3]$ dengan massa awal 4,5002 mg dianalisis TGA pada rentang suhu 30-500 °C dengan kenaikan suhu 10 °C/menit. Dari analisis TGA diperoleh grafik penurunan massa sampel seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.15.



Gambar 4.15 Grafik Hasil Analisis TGA Senyawa Kompleks $[\text{Mn}(\text{2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1H-imidazol})_3]$

Gambar 4.15 menunjukkan bahwa sampel senyawa kompleks $[\text{Mn}(\text{2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1H-imidazol})_3]$ tidak mengandung air kristal karena tidak terjadi pengurangan massa pada suhu 120-150 °C. Gambar 4.15 menunjukkan bahwa sampel mengalami pengurangan massa atau terdekomposisi sebanyak empat kali. Pengurangan pertama terjadi pada suhu 190,23-299,23 °C sebesar 25,9172 % dengan pengurangan massa sebesar 1,1663 mg. Pengurangan kedua sebesar 6,5818 % dengan pengurangan massa sebesar 0,296 mg terjadi pada suhu 299,23-

333,43 °C. Pengurangan massa paling besar terjadi pada suhu 333,43-480,34 °C yaitu sebesar 55,2839 % dengan massa sebesar 2,488 mg. Pengurangan massa ini merupakan ligan yang terdekomposisi dalam jumlah besar. Pengurangan massa yang terakhir terjadi pada suhu 480,34-590 °C sebesar 5,0584 % atau 0,228 mg. Residu yang tersisa 7,187 %, spesi yang tersisa diprediksi adalah MnO_2 , logam oksida yang mampu terdekomposisi pada suhu tinggi.

4.4 Uji Toksisitas dengan Metode *Brine Shrimp Lethality Test* (BSLT)

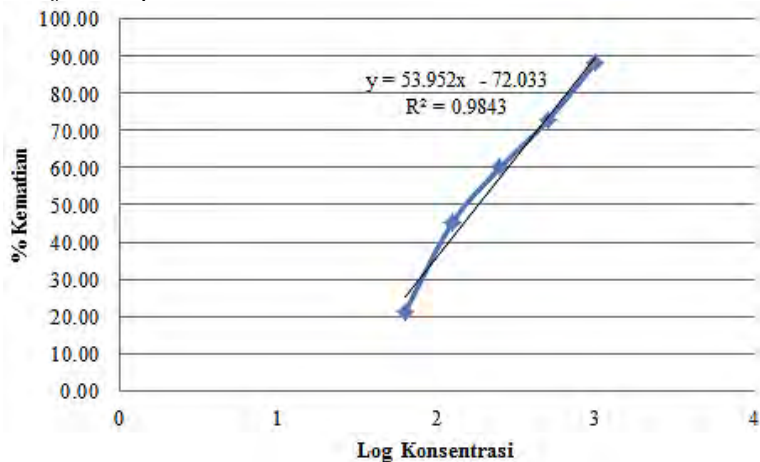
Uji toksisitas dilakukan untuk mengetahui nilai LC_{50} dari kompleks $[\text{Mn}(\text{2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1H-imidazol})_3]$. Nilai LC_{50} berhubungan dengan aktivitas biologis dan toksisitas senyawa. Uji toksisitas merupakan uji pendahuluan pada senyawa yang akan digunakan sebagai antikanker (Meyer, *et al.*, 1982). Uji toksisitas pada penelitian ini menggunakan metode *Brine Shrimp Lethality Test* (BSLT) yaitu uji toksisitas menggunakan larva anak udang *Artemia salina* sebagai hewan uji.

Sampel uji yaitu kompleks $[\text{Mn}(\text{2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1H-imidazol})_3]$ dilarutkan terlebih dahulu dengan etanol karena kompleks tersebut larut sempurna dengan etanol, kemudian ditambah dengan aquades hingga konsentrasi 1000 ppm. Penambahan aquades bertujuan agar larva udang tidak keracunan oleh pelarut etanol. Dari 1000 ppm kemudian larutan diencerkan dengan aquades menjadi konsentrasi 500; 250; 125 dan 62,5 ppm. Larutan uji dimasukkan ke dalam plat uji yang sudah berisi 10 larva udang *Artemia salina* dan didiamkan selama 24 jam. Pengujian ini dilakukan pengulangan sebanyak tiga kali untuk masing-masing konsentrasi. Hasil % kematian dari uji BSLT ditunjukkan oleh Tabel 4.4.

Tabel 4. 4 Persen Kematian Uji BSLT Seyawa Kompleks
[Mn(2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1*H*-imidazol)₃]

Konsentrasi (ppm)	Hidup Awal			Jumlah Mati	Jumlah Hidup	% Kematian
	I	II	III			
62,5	10	10	10	16	14	21.05
125	10	10	10	22	8	45.24
250	10	10	10	19	11	60.00
500	10	10	10	15	15	72.73
1000	10	10	10	18	12	88.24

Dari hasil uji toksisitas dengan metode BSLT, ditunjukkan bahwa persen kematian berbanding lurus dengan konsentrasi senyawa uji (Harmita, *et al.*, 2006). Untuk mendapatkan nilai LC₅₀ maka dibuat grafik hubungan antara konsentrasi senyawa uji sebagai sumbu x dan % kematian sebagai sumbu y sehingga diperoleh grafik hasil uji toksisitas yang ditunjukkan pada Gambar 4.16.



Gambar 4.16 Grafik Hasil Uji Toksisitas Senyawa Kompleks
[Mn(2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1*H*-imidazol)₃]

Berdasarkan grafik hasil uji toksisitas pada Gambar 4.16 diperoleh nilai LC_{50} untuk senyawa $[Mn(2(4\text{-nitrofenil})\text{-}4,5\text{-difenil-}1H\text{-imidazol})_2]$ adalah sebesar 182,79 ppm (perhitungan dapat dilihat pada Lampiran J). Hal ini menunjukkan bahwa pada konsentrasi 182,79 ppm senyawa $[Mn(2(4\text{-nitrofenil})\text{-}4,5\text{-difenil-}1H\text{-imidazol})_3]$ mampu membunuh 50 % larva udang *Artemia salina*.

Dari nilai LC_{50} menunjukkan bahwa senyawa kompleks $[Mn(2(4\text{-nitrofenil})\text{-}4,5\text{-difenil-}1H\text{-imidazol})_3]$ tergolong senyawa toksik karena mempunyai nilai $LC_{50} < 200$ ppm (Meyer, *et al.*, 1982).

BAB V

KESIMPULAN

5.1 Kesimpulan

Ligan 2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1*H*-imidazol (**1**) telah berhasil disintesis dengan rendemen sebesar 77,22 %. Hal ini diperkuat dengan hasil karakterisasi FTIR dan ¹H NMR yang membuktikan bahwa telah terbentuk senyawa 2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1*H*-imidazol (**1**). Kompleks mangan(II) dengan ligan 2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1*H*-imidazol (**1**) telah berhasil disintesis dan menghasilkan kristal kompleks berwarna orange tua dengan rendemen sebesar 74,5 %. Berdasarkan hasil karakterisasi SSA, CHN *analyzer*, dan FTIR diperoleh prediksi rumus molekul senyawa kompleks yang terbentuk adalah kompleks [Mn(2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1*H*-imidazol)₃]. Dari hasil analisis TGA diketahui bahwa senyawa kompleks yang terbentuk tidak mengandung air kristal. Hasil uji aktivitas biologis kompleks [Mn(2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1*H*-imidazol)₃] didapatkan nilai LC₅₀ sebesar 182,79 ppm. Berdasarkan nilai LC₅₀ senyawa kompleks [Mn(2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1*H*-imidazol)₃] bersifat toksik.

5.2 Saran

Perlu dilakukan karakterisasi senyawa kompleks dengan menggunakan XRD kristal tunggal untuk mengetahui senyawa kompleks yang lebih akurat dan presisi. Uji aktivitas biologis senyawa kompleks perlu dikaji lebih lanjut dengan sel kanker.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

DAFTAR PUSTAKA

- Abdel-Wahab B. F., Awad G. E. A. and Badria F. A. (2011) Synthesis, antimicrobial, antioxidant, anti-hemolytic and cytotoxic evaluation of new imidazole-based heterocycles. *Eur. J. Med. Chem.* **46**, 1505–1511.
- Adam, R., Johnson, J., & Wilcox, C. (1963). *Laboratory Experiments in Organic Chemistry*. New York: The Macmillan Company.
- Ali I. and Aboul-Enein H. Y. (2006) *Instrumental Methods in Metal Ion Speciation*., CRC Press.
- Atkins, P., Overton, T., Rourke, J., Weller, M., Armstrong, F., & Hagerman, M. (2010). *Shriver and Atkins' Inorganic Chemistry Fifth Edition*. New York: W. H. Freeman and Company.
- Bouchoucha A., Terbouche A., Bourouina A. and Djebbar S. (2014) New complexes of manganese (II), nickel (II) and copper (II) with derived benzoxazole ligands: Synthesis, characterization, DFT, antimicrobial activity, acute and subacute toxicity. *Inorganica Chim. Acta* **418**, 187–197.
- Bresnick, S. D. (1968). *Intisari Kimia Organik*. Jakarta: Hipokrates.
- Cahyani, N. (2014). *Sintesis Kompleks Co(II) dengan Ligan 2,4,5-trifenil-1H-imidazol sebagai Antikanker Baru*. Surabaya: ITS press.

- Carey, F. A. (2000). *Organic Chemistry Fourth Edition*. New York: McGraw-Hill.
- Chang R. (2003) *Kimia Dasar Jilid 2*. 3rd ed., Erlangga, Jakarta.
- Chen C.-L., Chang D.-M., Chen T.-C., Lee C.-C., Hsieh H.-H., Huang F.-C., Huang K.-F., Guh J.-H., Lin J.-J. and Huang H.-S. (2013) Structure-based design, synthesis and evaluation of novel anthra[1,2-d]imidazole-6,11-dione derivatives as telomerase inhibitors and potential for cancer polypharmacology. *Eur. J. Med. Chem.* **60**, 29–41.
- Christian, G. D. (1964). *Analytical Chemistry* (Vol. IV). New York: John Wiley & Sons.
- Colegate S. M. and Molyneux R. J. (2007) *Bioactive Natural Products: Detection, Isolation, and Structural Determination, Second Edition.*, CRC Press.
- David Hoffmann F. A. H. G. (2003) *Medical Herbalism: The Science and Practice of Herbal Medicine.*, Inner Traditions/Bear.
- Day, R. A., & Underwood, A. L. (1996). *Analisis Kimia Kuantitatif* (Vol. V). Jakarta: Erlangga.
- Day, R., & Underwood, A. (1998). *Analisis Kimia Kuantitatif Edisi Keenam*. Jakarta: Erlangga.
- Dodd, J. W., & Tonge, K. H. (1987). *Thermal Methods "Analytical Chemistry by Open Learning"*. London: John Wiley & Sons.
- Ewing G. W. (1997) *Analytical Instrumentation Handbook, Second Edition.*, Taylor & Francis.

- Fessenden, R. J., & Fessenden, J. S. (1986). *Kimia Organik Edisi Ketiga*. Jakarta: Erlangga.
- Gauru, I. (2012). *Sistesis dan Uji Toksisitas Kompleks bis(μ -2-piridin-2,6-dikarboksilat)[hidrokso dimetiltimah(IV)]*. Surabaya: Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
- Ghosh R. D., Banerjee K., Das S., Ganguly A., Chakraborty P., Sarkar A., Chatterjee M. and Choudhuri S. K. (2013) A novel manganese complex, Mn(II) N-(2-hydroxy acetophenone) glycinate overcomes multidrug-resistance in cancer. *Eur. J. Pharm. Sci.* **49**, 737–747.
- Grimmett M. R. (1970) Advances in Imidazole Chemistry. In *Advances in Heterocyclic Chemistry* (ed. A.R. Katritzky and A.J. Boulton). Academic Press. pp. 103–183.
- Harmita, & Radji, M. (2006). *Buku Ajar Analisis Hayati*. Jakarta: Buku Kedokteran EGC.
- Harris, D. C. (1997). *Quantitative Chemical Analysis* (Vol. III). New York: W. H. Freeman and Company.
- Hart, H., Craine, L. E., & Hart, D. J. (2003). *Kimia Organik*. Jakarta: Erlangga.
- Jain A. K., Ravichandran V., Sisodiya M. and Agrawal R. (2010) Synthesis and antibacterial evaluation of 2-substituted–4,5-diphenyl–N-alkyl imidazole derivatives. *Asian Pac. J. Trop. Med.* **3**, 471–474.
- Jolly, W. L. (1991). *Modern Inorganic Chemistry* (Vol. II). Berkeley: McGraw-Hill, Inc.

- Juniarti, Osmeli D. And Yuhermita (2009) Kandungan Senyawa Kimia, Uji Toksisitas (Brine Shrimp Lethality Test) dan Antioksidan (1,1-diphenyl-2-pikrilhydrazyl) dari Ekstrak Daun Saga (*Abrus Precatorius* L.). *Makara Sains* **13**, 50–54.
- Khopkar, S. M. (1990). *Konsep Dasar Kimia Analitik*. Jakarta: UI Press.
- Khopkar S. M. (1998) *Basic Concepts Of Analytical Chemistry*., New Age International Publishers.
- Kropidłowska A., Chojnacki J. and Becker B. (2007) Manganese(II) tri-tert-butoxysilanethiolate complexes with imidazole-based coligands: A neutral complex with four independent ligands and MNOS₂ core (M = Mn) related to the liver alcohol dehydrogenase catalytic center (M = Zn). *J. Inorg. Biochem.* **101**, 578–584.
- Kuscahyani, A. W. (2012). *Kompleks Tembaga piridin-2,6-dikarboksilat: Sintesis, Karakterisasi dan Uji Aktivitas Antikanker terhadap Sel Kanker Kolon*. Surabaya: Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
- Lee, J. D. (1977). *Concise Inorganic Chemistry* (Vol. IV). New York: Chapman & Hall.
- Lemoine P., Viossat V., Dayan E., Dung N.-H. and Viossat B. (2006) Synthesis, crystal structure, spectral properties and catalytic activity of hexakis(imidazole)manganese(II) bisindole-2-carboxylato bisneocuproine bisdimethyl sulfoxide solvates $\{[\text{MnII}(\text{Im})_6] \cdot 2(2\text{-IC}) \cdot 2(\text{NC}) \cdot 2(\text{DMSO})\}$. *Inorganica Chim. Acta* **359**, 4274–4280.

- Li M. X., Chen C. L., Zhang D., Niu J. Y. and Ji B. S. (2010) Mn(II), Co(II) and Zn(II) complexes with heterocyclic substituted thiosemicarbazones: Synthesis, characterization, X-ray crystal structures and antitumor comparison. *Eur. J. Med. Chem.* **45**, 3169–3177.
- Macomber, R. M. (1998). *A Complete Introduction to Modern NMR Spectroscopy*. Toronto: John Wiley & Sons, Inc.
- Martak F., Onggo D., Ismunandar and Nugroho A. (2014) Synthesis And Characterization Of $[\text{Fe}(\text{picolinate})_3][\text{MnNi}(\text{oxalate})_3] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ Polymeric Complex. *Indo J Chem* **14**, 311 – 314.
- McMurry, J. (2000). *Organic Chemistry Fifth Edition*. USA: Brooks/Cole.
- Meyer B. N., Ferrighi M. R., Putnam J. E., Jacobsen L. B., Nichols D. E. and McLaughlin J. L. (1982) Brine Shrimp: A Convenient General Bioassay for Active Plant Constituents. *Planta Med.* **45**, 31–34.
- Morzyk-Ociepa B., Kokot M., Różycka-Sokołowska E., Giełzak-Koćwin K., Filip-Psurska B., Wietrzyk J. and Michalska D. (2014) Crystal structure, infrared and EPR spectra and anticancer activity in vitro of the novel manganese(II) complexes of indolecarboxylic acids. *Polyhedron* **67**, 464–470.
- Nadkarni R. A., Testing A. S. for and Materials (1991) *Modern Instrumental Methods of Elemental Analysis of Petroleum Products and Lubricants.*, ASTM.

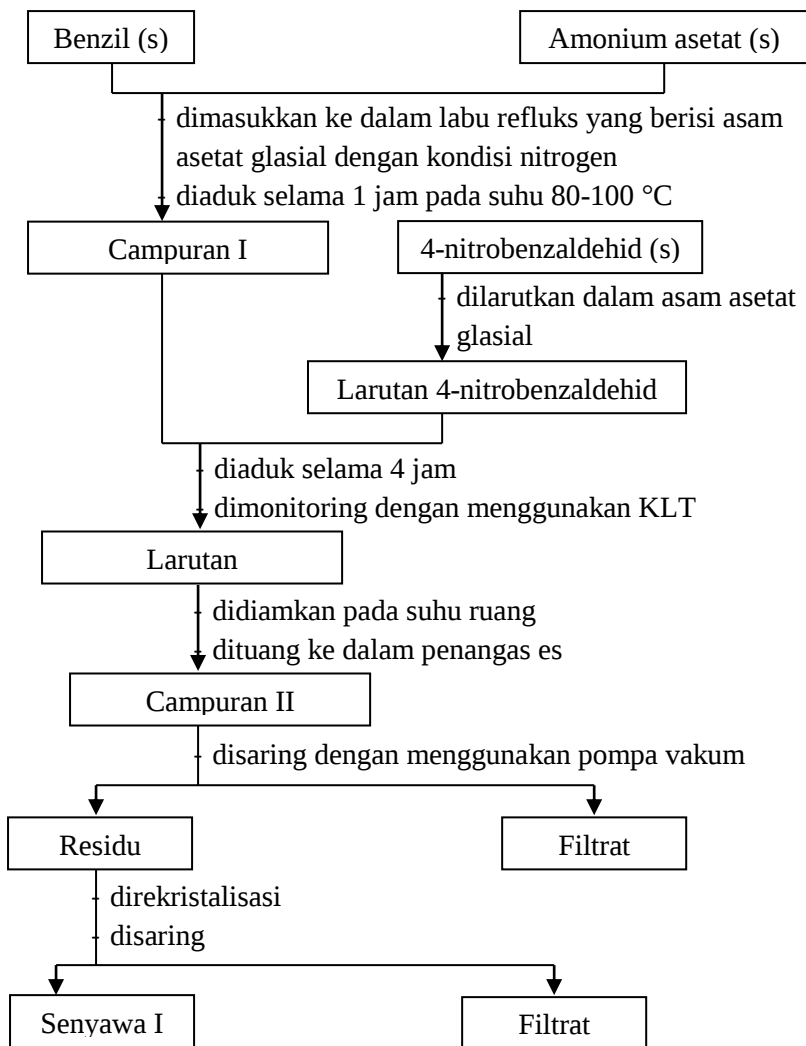
- Onggo D., Martak F., Ismunandar, Yamin B. M. and Ng S. W. (2006) Hemitris\-(picolinic acid- κ \sp 2\it N,\it O)iron(II)/tris\-(picolinato- κ \sp 2\it N,\it O)iron(II) hemi(tetra\fluoro\borate). *Acta Crystallogr. Sect. E* **62**, m1112–m1113.
- Özkay Y., Işıkdag İ., İncesu Z. and Akalın G. (2010) Synthesis of 2-substituted-N-[4-(1-methyl-4,5-diphenyl-1H-imidazole-2-yl)phenyl]acetamide derivatives and evaluation of their anticancer activity. *Eur. J. Med. Chem.* **45**, 3320–3328.
- Pavia, D. L., Lampman, G. M., Kriz, G. S., & Vyvyan, J. R. (2001). *Introduction To Spectroscopy Fourth Edition*. Washington: Brooks/Cole Cengage Learning.
- Pressman, R. S. (2001). *System Engineering*. New York: McGraw-Hill.
- Reich, E., & Schibli, A. (2007). *High Performance thin-layer Chromatography for The Analysis of Medicinal Plants*. New York: Thieme.
- Sime, R. J. (1998). *Physical Chemistry "Methods, Techniques, and Experiments"*. Sacramento: Sauders College Publishing.
- Solomons, T. W., & Fryhle, C. B. (2009). *Organic Chemistry 10th Edition*. USA: John Wiley & Sons, Inc.
- Vogel, A. I. (1989). *Text Book of Practical Organik Chemistry Fifth Edition*. London: Longman Group.
- Yao L., Chen Q.-Y., Xu X.-L., Li Z. and Wang X.-M. (2013) Interaction of manganese(II) complex with apotransferrin

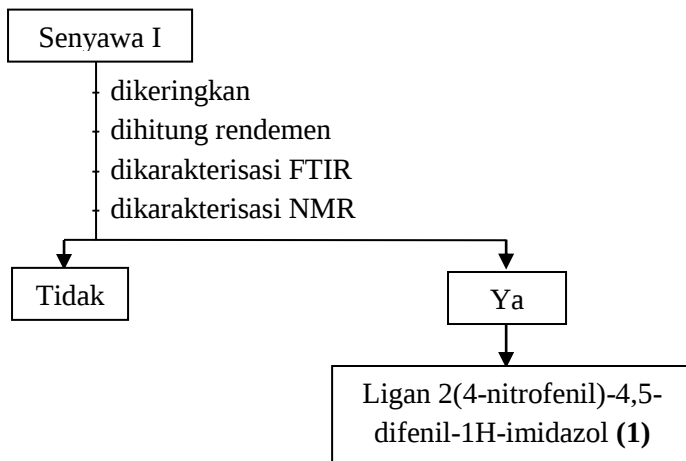
and the apotransferrin enhanced anticancer activities.
Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc. **105**, 207–
212.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

LAMPIRAN A

SKEMA KERJA SINTESIS LIGAN





Perhitungan Rendemen Ligan 2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1H-imidazol (1)

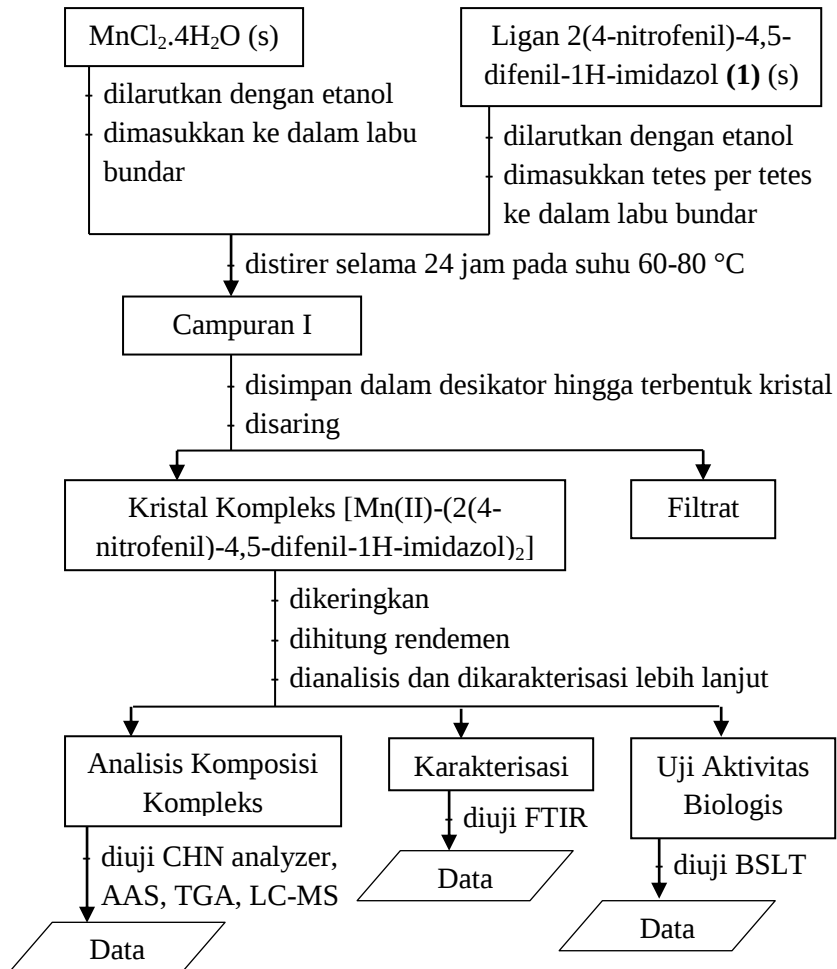
$$\begin{aligned}
 \text{Massa teoritis} &= \text{mol ligan} \times \text{Mr. ligan} \\
 &= 0,01 \text{ mol} \times 341 \text{ g/mol} \\
 &= 3,41 \text{ g}
 \end{aligned}$$

$$\text{Massa hasil percobaan} = 2,6334 \text{ g}$$

$$\begin{aligned}
 \% \text{ rendemen} &= \frac{\text{Massa hasil percobaan}}{\text{Massa teoritis}} \times 100\% \\
 &= \frac{2,6334 \text{ g}}{3,41 \text{ g}} \times 100\% \\
 &= 77,22 \%
 \end{aligned}$$

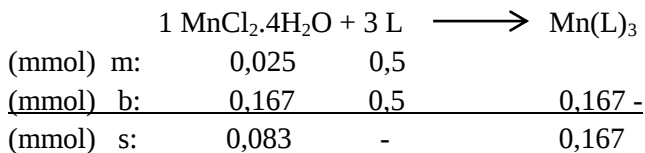
LAMPIRAN B

SKEMA KERJA SINTESIS SENYAWA KOMPLEKS
[Mn(II)-(2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1H-imidazol)₂]



Perhitungan Rendemen Senyawa Kompleks [Mn(2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1H-imidazol)₃]

Persamaan reaksi:



$$\begin{aligned}
 \text{Massa teoritis} &= \text{mol kompleks} \times \text{Mr. kompleks} \\
 &= 0,000167 \text{ mol} \times 1078 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \\
 &= 0,1800 \text{ g}
 \end{aligned}$$

$$\text{Massa hasil percobaan} = 0,1341 \text{ g}$$

$$\begin{aligned}
 \% \text{ rendemen} &= \frac{\text{Massa hasil percobaan}}{\text{Massa teoritis}} \times 100\% \\
 &= \frac{0,1341 \text{ g}}{0,1800 \text{ g}} \times 100\% \\
 &= 74,5 \%
 \end{aligned}$$

LAMPIRAN C

ANALISIS UNSUR C, H, DAN N

Summary Results

	Sample name	Filename	Inj Date	Inj Time	Type	Weight (mg)	Protein Factor	Humidity %	AS	Vial	Nitrogen	Carbon	Hydrogen	Sulphur
71	Cumethyli imidazole	Mac 132	18/03/2015	11:47	UNK	2.793	6.25	0			14.58302021	23.25789452	3.112509489	0
72	Mn imidazole	Mac 133	18/03/2015	11:59	UNK	2.098	6.25	0			11.56762955	70.30573276	4.325326252	0
73	Co imidazole	Mac 134	18/03/2015	12:11	UNK	2.443	6.25	0			12.75625478	70.30355743	4.53501749	0
74	Cu imidazole	Mac 135	18/03/2015	12:23	UNK	2.69	6.25	0			10.55925465	64.89197542	4.496166134	0

LAMPIRAN D

PERHITUNGAN KADAR UNSUR PADA SENYAWA KOMPLEKS SECARA TEORITIS

Rumus molekul senyawa kompleks yang diperoleh adalah $[\text{Mn}(\text{2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1H-imidazol})_3]$. Untuk mengetahui prosentase kadar unsur dan logam secara teoritis dilakukan perhitungan sebagai berikut:

Mr. Senyawa kompleks $[\text{Mn}(\text{2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1H-imidazol})_3] = 1078 \text{ g/mol}$

Ar C = 12 g/mol; Ar H = 1 g/mol; Ar N = 14 g/mol;

Ar Mn = 55g/mol

$$\% \text{ unsur} = \frac{\text{jumlah unsur} \cdot \text{Ar unsur}}{\text{Mr senyawa kompleks}} \times 100 \%$$

- $\% \text{ C} = \frac{63 \cdot 12 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{1078 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \times 100 \%$
 $\% \text{ C} = 70,13 \%$
- $\% \text{ H} = \frac{45 \cdot 1 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{1078 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \times 100 \%$
 $\% \text{ H} = 4,17 \%$
- $\% \text{ N} = \frac{9 \cdot 14 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{1078 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \times 100 \%$
 $\% \text{ N} = 11,69 \%$
- $\% \text{ Mn} = \frac{1 \cdot 55 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{1078 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \times 100 \%$
 $\% \text{ Mn} = 5,10 \%$

Dengan cara yang sama diperoleh data perhitungan kadar unsur C, H, dan N serta kadar ion logam Mn(II) secara teoritis untuk

masing-masing prediksi rumus molekul, seperti yang ditunjukkan pada Tabel D.1.

Tabel D.1. Kadar Unsur C, H, N dan Ion Logam Mn(II) secara Teoritis

Rumus Molekul	Kadar (%)			
	C	H	N	Mn
$[\text{Mn}(\text{L})_2(\text{OH})_2]$	65,37	4,15	10,89	7,13
$[\text{Mn}(\text{L})_2\text{Cl}_2]$	62,92	3,74	10,49	6,87
$[\text{Mn}(\text{L})_3]$	70,13	4,17	11,69	5,10
$[\text{Mn}(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{OH})_2$	62,45	4,46	10,41	6,82

LAMPIRAN E

PERHITUNGAN ANALISIS SSA

a. Pembuatan Larutan Standar Mn(II)

- Konsentrasi 100 ppm

Berat molekul $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = 197,9 \text{ g/mol}$

Ar Mn = 55 g/mol

Massa $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ untuk konsentrasi 100 ppm =

$$= \frac{100 \text{ mg/L} \times 197,9 \text{ g/mol} \times 0,1 \text{ L}}{55 \text{ g/mol}}$$

$$= 35,98 \text{ mg}$$

$$= 0,0358 \text{ g dalam } 100 \text{ mL pelarut}$$

Pengenceran dilakukan untuk membuat larutan standar dengan konsentrasi 50; 10; 8; 6; 4; 2 ppm

- Konsentrasi 50 ppm

$$V_1 \cdot N_1 = V_2 \cdot N_2$$

$$V_1 \cdot 100 = 50 \cdot 50$$

$$V_1 = 25 \text{ mL}$$

- Konsentrasi 10 ppm

$$V_1 \cdot N_1 = V_2 \cdot N_2$$

$$V_1 \cdot 50 = 50 \cdot 10$$

$$V_1 = 10 \text{ mL}$$

- Konsentrasi 8 ppm

$$V_1 \cdot N_1 = V_2 \cdot N_2$$

$$V_1 \cdot 50 = 50 \cdot 8$$

$$V_1 = 8 \text{ mL}$$

- Konsentrasi 6 ppm

$$V_1 \cdot N_1 = V_2 \cdot N_2$$

$$V_1 \cdot 50 = 50 \cdot 6$$

- $V_1 = 6 \text{ mL}$
- Konsentrasi 4 ppm
 $V_1 \cdot N_1 = V_2 \cdot N_2$
 $V_1 \cdot 50 = 50.4$
 $V_1 = 4 \text{ mL}$
 - Konsentrasi 2 ppm
 $V_1 \cdot N_1 = V_2 \cdot N_2$
 $V_1 \cdot 50 = 50.2$
 $V_1 = 2 \text{ mL}$

b. Pembuatan Larutan Cuplikan Kristal Senyawa Kompleks [Mn(2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1H-imidazol)₃]

Pembuatan larutan kristal senyawa kompleks [Mn(2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1H-imidazol)₃] dengan konsentrasi 100 mg/L:

$$100 \text{ mg/L} = \frac{\text{massa senyawa kompleks}}{0,1 \text{ L}}$$

$$\text{massa senyawa kompleks} = 10 \text{ mg atau } 0,01 \text{ g}$$

LAMPIRAN F

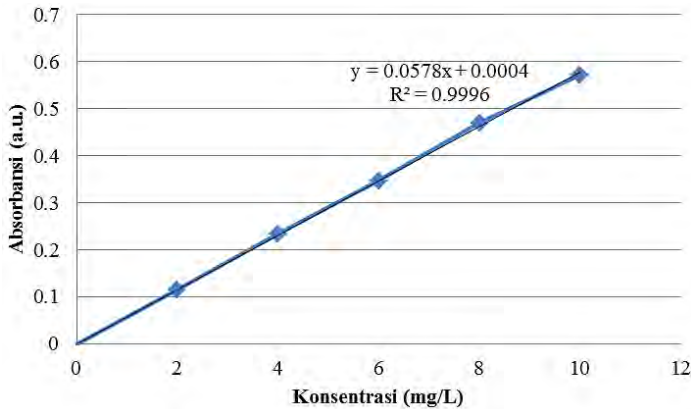
PERHITUNGAN KADAR ION LOGAM Mn(II) PADA
SENYAWA KOMPLEKS

- a. Kadar ion logam Mn(II)
Data absorbansi ion logam (II) dalam larutan standar dapat dilihat pada Tabel

Tabel F.1 Data Absorbansi Ion Logam dalam Larutan Standar

Konsentrasi (mg/L)	Absorbansi
0	-0,0012
2	0,1147
4	0,234
6	0,3468
8	0,4697
10	0,5725

Dari data absorbansi pada Tabel F.1 dibuat kurva antara absorbansi dan konsentrasi yang digunakan sebagai kurva kalibrasi larutan standar mangan seperti yang ditunjukkan pada Gambar F.1.



Gambar F.1 Kurva Kalibrasi Larutan Standar Mangan

Konsentrasi yang terbaca pada alat adalah 0,1798 mg/L dengan absorbansi 0,0125. Ar Mn = 55 g/mol.

Kadar (%) ion logam Mn(II) dalam senyawa kompleks:

$$y = 0,0578x + 0,0004$$

$$0,0125 = 0,0576x + 0,0022$$

$$x = 0,1788$$

$$mg \text{ sampel} = \frac{0,1798 \text{ mg/L} \cdot 1078 \text{ g/mol} \cdot 0,005L}{55 \text{ g/mol}}$$

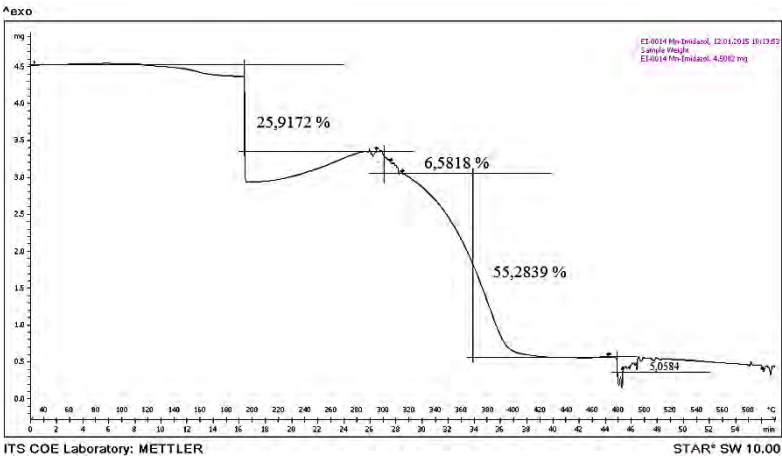
$$mg \text{ sampel} = 0,0176 \text{ g}$$

$$\% Mn = \frac{0,1788 \text{ mg/L} \cdot 0,005L}{0,0176 \text{ mg}} \times 100\%$$

$$\% Mn = 5,08 \%$$

LAMPIRAN G

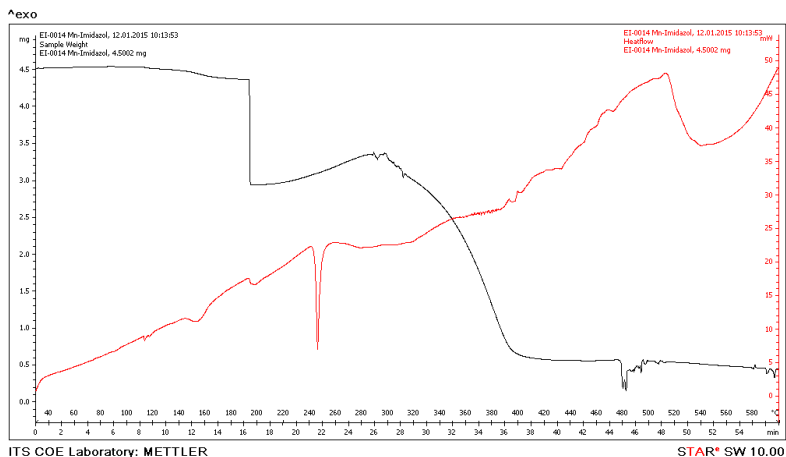
KURVA DTATGA SENYAWA KOMPLEKS



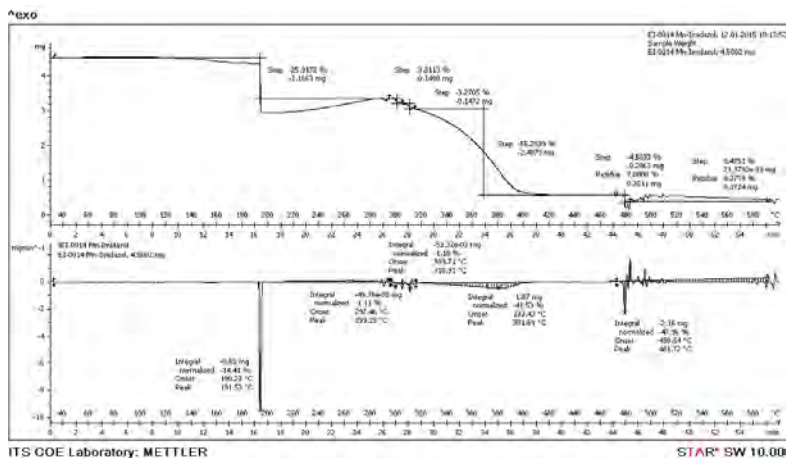
Gambar G.1. Termogram (Berat Cuplikan)

Tabel G.1. Tahap Penurunan Berat Senyawa Kompleks

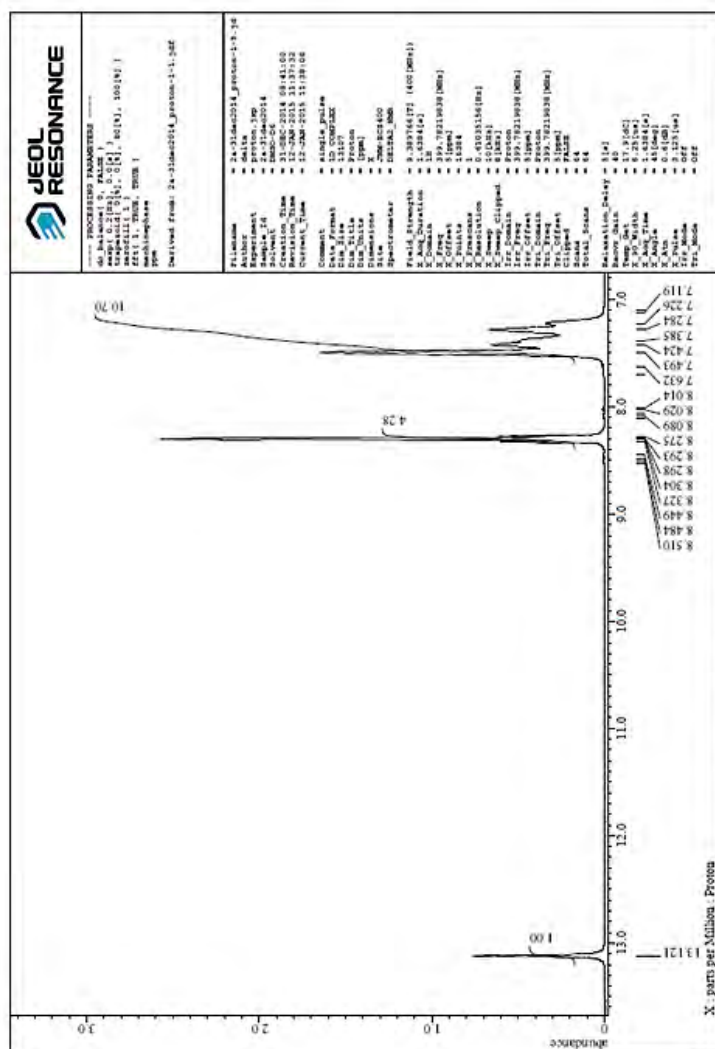
No.	Suhu (°C)	Massa Dekomposisi (mg)	Kadar (%)
1	0-190,23	4,5002	100
2	190,23-299,23	1,1663	25,9172
3	299,23-333,43	0,296	6,5818
4	333,43-480,34	2,488	55,2839
5	480,34-590	0,228	5,0584



Gambar G.2. Kurva DTA/TGA Senyawa Kompleks



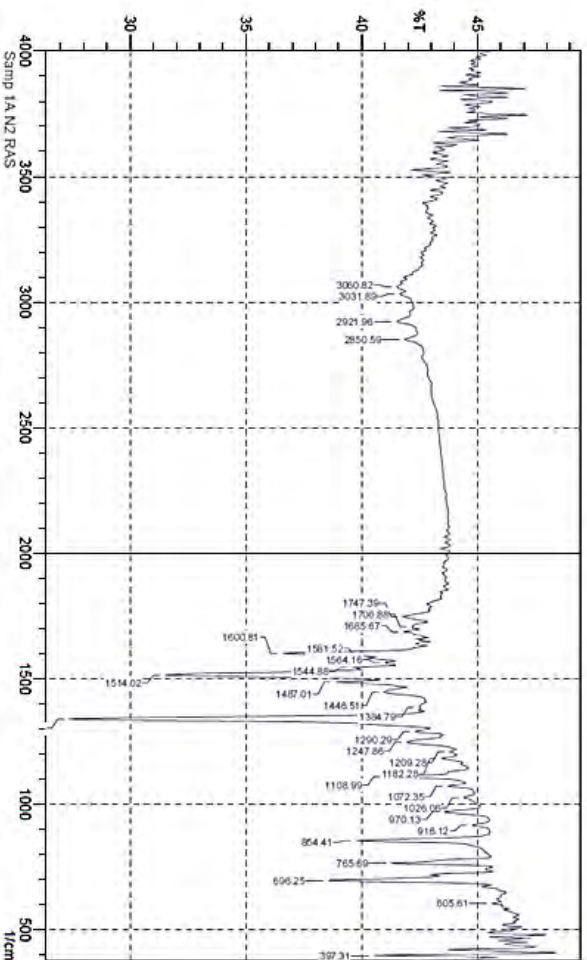
Gambar G.3. Penurunan (Diferensial) Berat Senyawa Kompleks



Gambar H.2. Perbesaran ^1H NMR

LAMPIRAN I

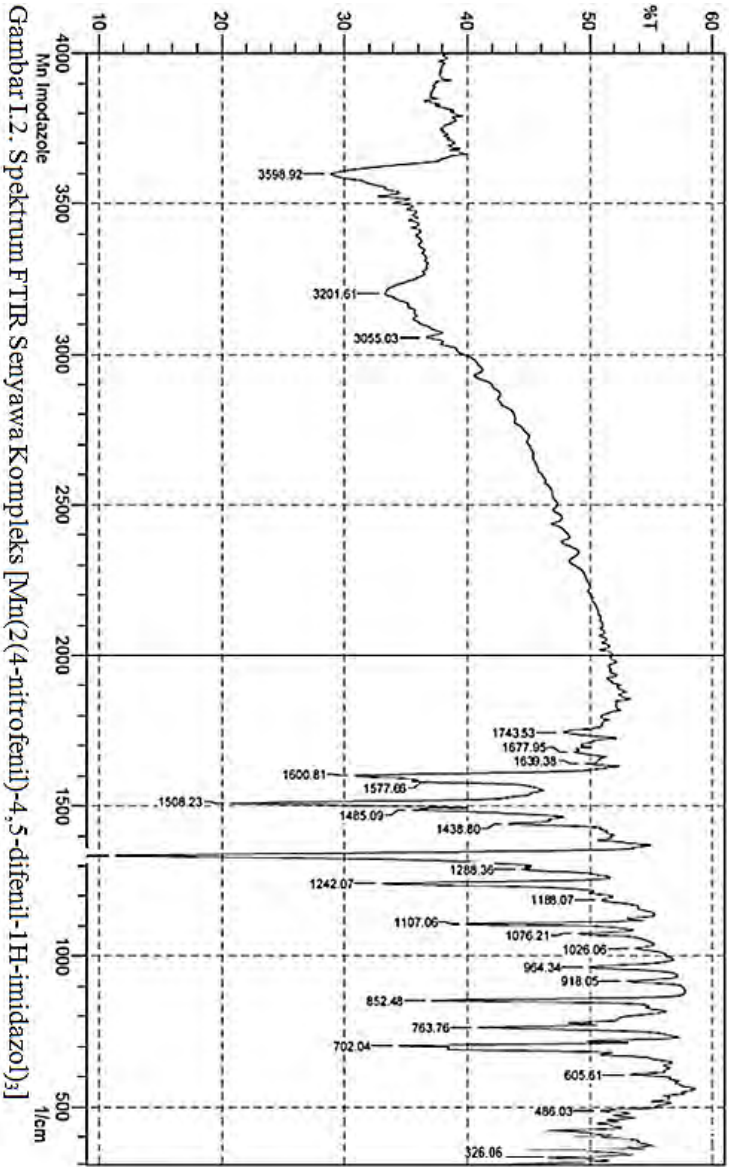
Spektrum Inframerah



Gambar I.1. Spektrum Inframerah Senyawa 2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1H-imidazol (1)

Tabel I.1. Data Spektrum Inframerah Senyawa 2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1H-imidazol (1)

1	397.31	40.544	5.972	406.95	391.52	5.602	0.497
2	605.61	45.63	0.432	613.32	597.89	5.225	0.031
3	696.25	38.556	5.799	711.68	676.9	12.381	0.845
4	765.69	41.29	4.312	790.76	752.19	13.885	0.73
5	854.41	39.765	5.784	889.12	792.69	34.095	1.165
6	916.12	44.786	0.75	935.41	889.12	15.924	0.11
7	970.13	43.571	1.706	991.34	935.41	19.524	0.303
8	1026.06	44.424	0.357	1043.42	1016.42	9.458	0.043
9	1072.35	43.728	0.867	1083.92	1043.42	14.257	0.085
10	1108.99	41.028	2.97	1122.49	1085.85	13.384	0.36
11	1182.28	43.458	0.763	1195.78	1164.92	11.035	0.103
12	1209.28	43.811	0.273	1218.93	1195.78	8.261	0.03
13	1247.86	41.96	1.81	1274.86	1218.93	20.499	0.439
14	1290.29	42.316	0.881	1301.86	1276.79	9.246	0.111
15	1338.51	27.381	15.435	1369.37	1303.79	28.201	4.05
16	1384.79	42.501	0.022	1386.72	1380.94	2.149	0.001
17	1446.51	40.966	0.283	1450.37	1413.72	13.791	0.028
18	1487.01	38.893	2.079	1492.8	1467.73	9.865	0.243
19	1514.02	31.523	8.822	1535.23	1494.73	17.968	2.001
20	1544.88	39.597	1.123	1552.59	1537.16	6.121	0.085
21	1564.16	41.041	0.423	1569.95	1554.52	5.938	0.039
22	1581.52	40.23	0.555	1585.38	1571.88	5.267	0.044
23	1600.81	36.587	4.706	1631.67	1587.31	17.588	0.719
24	1685.67	41.818	0.774	1695.31	1664.45	11.531	0.122
25	1706.88	42.183	0.109	1726.17	1704.96	7.906	0.032
26	1747.39	41.775	1.103	1768.6	1728.1	15.123	0.227
27	2850.59	41.864	0.642	2873.74	2804.31	25.905	0.14
28	2921.96	41.524	0.716	2948.96	2894.95	20.38	0.171
29	3031.89	41.642	0.329	3041.53	3010.67	11.669	0.051
30	3060.82	41.52	0.284	3072.39	3041.53	11.731	0.048



Tabel I.2. Data Spektrum Inframerah Senyawa Kompleks [Mn(2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1H-imidazol)₃]

	Peak	Intensity	Corr. Intensity	Base (H)	Base (L)	Area	Corr. Area
1	496.03	50.852	3.514	497.6	478.31	5.415	0.35
2	605.61	53.257	3.1	613.32	597.89	4.045	0.202
3	702.04	34.429	15.975	709.76	682.75	10.6	2.57
4	763.76	40.879	11.046	771.47	732.9	11.307	1.051
5	852.48	37.102	18.711	879.48	837.05	12.535	1.9
6	918.05	53.012	4.33	933.48	883.34	12.491	0.426
7	964.34	49.941	7.021	987.49	933.48	14.24	1.05
8	1026.06	53.699	1.99	1041.49	1006.77	9.016	0.204
9	1076.21	48.038	4.936	1087.78	1041.49	12.804	0.564
10	1107.06	39.923	14.132	1118.64	1087.78	9.757	1.475
11	1188.07	51.014	1.567	1199.64	1164.92	9.802	0.208
12	1242.07	33.057	17.903	1257.5	1218.93	14.1	2.746
13	1288.36	44.462	2.728	1299.93	1261.36	12.262	0.287
14	1334.65	11.315	38.44	1365.51	1303.79	29.529	10.545
15	1438.8	43.342	4.792	1446.51	1427.23	6.343	0.367
16	1485.09	35.491	6.666	1492.8	1465.8	10.362	0.774
17	1508.23	20.731	19.004	1535.23	1496.66	18.216	3.159
18	1577.66	35.457	1.498	1581.52	1554.52	9.724	0
19	1600.81	30.834	9.447	1627.81	1589.23	15.429	1.203
20	1639.38	48.62	2.274	1654.81	1631.67	6.825	0.182
21	1677.95	48.717	0.854	1681.81	1662.52	5.836	0.067
22	1743.53	47.863	3.812	1766.67	1724.24	12.885	0.679
23	3055.03	36.711	1.321	3074.32	3043.46	13.184	0.222
24	3201.61	33.304	2.373	3267.19	3166.9	46.323	1.674
25	3598.92	28.884	7.041	3664.5	3556.49	52.024	4.733

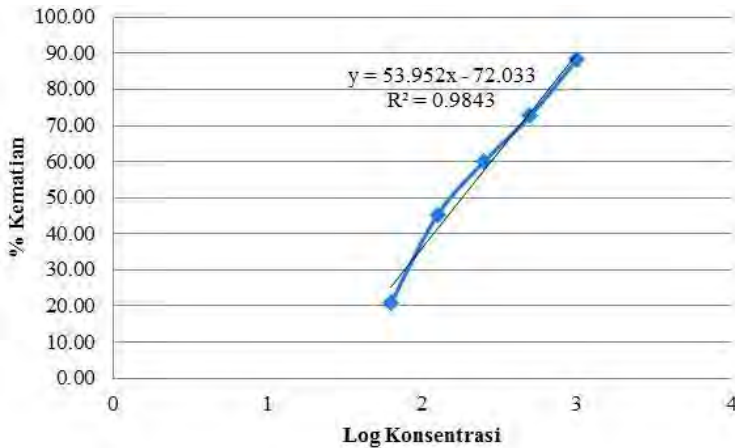
LAMPIRAN J

HASIL ANALISIS ANTIKANKER

Tabel J.1. Hasil BSLT Senyawa Kompleks $[Mn(2(4\text{-nitrofenil})\text{-}4,5\text{-difenil}\text{-}1H\text{-imidazol})_3]$ terhadap Hewan Uji

Konsentrasi (Ppm)	Log. Konsentrasi	Mati	Hidup	Akumulasi Hidup	Akumulasi Mati	Jumlah Larva	% Kematian
62.5	1.8	16	14	60	16	76	21.05
125	2.1	22	8	46	38	84	45.24
250	2.4	19	11	38	57	95	60.00
500	2.7	15	15	27	72	99	72.73
1000	3	18	12	12	90	102	88.24

Dari data pada Tabel J.1 dibuat grafik uji toksisitas seperti yang ditunjukkan pada Gambar J.1.



Gambar J.1. Gambar Uji Toksisitas Senyawa Kompleks $[\text{Mn}(\text{2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1H-imidazol})_3]$

- Nilai LC_{50} senyawa kompleks $[\text{Mn}(\text{2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1H-imidazol})_3]$

Dari Gambar J.1 didapatkan persamaan grafik:

$$y = 53,952x - 72,033$$

untuk mengetahui konsentrasi ketika % kematian bernilai 50 (LC_{50}) dimasukkan nilai 50 sebagai nilai y, maka:

$$y = 53,952x - 72,033$$

$$50 = 53,952x - 72,033$$

$$x = 2,261965$$

$$\text{anti log } x = 182,79 \text{ ppm}$$

Jadi nilai LC_{50} dari senyawa kompleks $[\text{Mn}(\text{2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1H-imidazol})_3]$ adalah sebesar 182,79 ppm.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BIODATA PENULIS



Penulis dengan nama lengkap Arynta Dharmayanti, lahir di Sidoarjo, 23 September 1993, merupakan anak pertama dari 3 bersaudara. Penulis telah menempuh pendidikan formal di TK Dharma Wanita, SD Negeri Tanjung Sari I, SLTP Negeri 1 Taman dan SMA Negeri 1 Krian. Penulis diterima di Jurusan Kimia FMIPA-ITS Surabaya melalui jalur SNMPTN tulis dan terdaftar dengan NRP 141 110 065. Selama masa kuliah S1, penulis pernah aktif di organisasi kemahasiswaan Himpunan Mahasiswa Kimia (HIMKA) ITS periode 2012/2013 sebagai staff Hubungan Luar. Penulis juga aktif di Paguyuban Beasiswa Karya Salemba Empat ITS mulai tahun kedua hingga tahun terakhir, tahun kedua sebagai staff Pengembangan Sumber Daya Mahasiswa (PSDM), tahun ketiga sebagai staff *Student Resource Development* (SRD) dan tahun keempat sebagai Sekretaris Umum. Pada tahun 2013 penulis mengikuti *Young Entrepreneurship Spirit* (YES) *Competition* yang diselenggarakan oleh Bank OCBC NISP dan keluar sebagai Finalis. Pada tahun 2014, penulis juga mendapatkan dana PKM Bidang Teknologi dari DIKTI dan mengikuti PIMNAS XXVII sebagai Penyaji Tingkat Nasional. Pada tahun 2015 penulis berhasil mendapatkan gelar Juara Harapan III pada lomba Seleksi Teknologi Tepat Guna Kota Surabaya. Penulis juga pernah mengikuti Kerja Praktek di PT. IPAL SIER pada tahun 2014.

Pada masa akhir studi, penulis melakukan penelitian mengenai sintesis senyawa kompleks Mn(II) dengan ligan 2(4-nitrofenil)-4,5-difenil-1*H*-imidazol (**1**). Penelitian yang dilakukan penulis dibawah bimbingan Dr. Fahimah Martak, M.Si. Penulis dapat dihubungi di:



aryntad@gmail.com



Arynta Dharmayanti



@aryntataa



aryntataa



+6282131028925