

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND ANTIOXIDANT ACTIVITY OF KOBALT (II)-HYDRAZONE COMPLEX

Yulyani Nur Azizah^{1*}, Irma Mulyani², Deana Wahyuningrum²,
Damar Nurwahyu Bima³

¹Universitas Islam Negeri Syarif Hidayatullah Jakarta, Jl. H.Djuanda No. 95, Tangerang Selatan

²Institut Teknologi Bandung, Jl. Ganesa No.10, Bandung

³Universitas Diponegoro, Jl. Prof. Soedarto, Semarang

Email: *yulyani@uinjkt.ac.id

Diterima: 23 April 2020. Disetujui: 13 Juli 2020. Dipublikasikan: 30 Juli 2020

DOI: 10.30870/educhemia.v5i2.7987

Abstract: The potency of the first-row transition metal complexes with Schiff's base ligand as an antioxidant has been widely studied by researchers. In this study, hydrazone-type Schiff base compounds, salicylaldehyde-2,4-dinitrophenylhydrazone (SDPH), resulted from the condensation of salicylaldehyde (1.5 mmol) and 2,4-dinitrophenylhydrazine (1.5 mmol) were synthesized and characterized with ¹H-NMR. The synthesized SDPH was used as ligands in the formation of Co(II) metal complexes. The Co(II)-SDPH complexes were synthesized with reflux reaction at 60°C for 6 hours in molar ratio 1:3. Triethylamine is used to synthesis Co(II)-SDPH, which serves to deprotonate SDPH ligands. ESI-MS analysis showed that the complex is a neutral dimeric complex. The complex has the chemical formula [Co₂(SDPH)₂[(Et)₃N]₂(acn)₂(OH)₂] ([M+Na]⁺ = 1061 g/ mol), shown on the ESI-MS spectrum. Coordinate bonds between Co (II) metal ions with ligands are observed in the presence of shifting of the C=N wave number, as well as the loss of the vibrating peaks of the O-H groups to the infrared spectra of complexes. The IR spectrum of complexes was suggested that SDPH behave as a bidentate ligand through the azomethine nitrogen atom and phenolic oxygen atom. The ligand and its Co(II) complex have been screened for antioxidant activity against DPPH (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazine). Based on the activity test results, the IC₅₀ value of Co(II)-SDPH complex was lower than ligand. These results show that Co(II)-SDPH are potentials as antioxidants.

Keywords: Schiff base; hydrazone; Salicylaldehyde-2,4-dinitrophenylhydrazone (SDPH); Cobalt complex; antioxidant

Abstrak: Potensi senyawa kompleks logam transisi deret pertama dengan ligan basa Schiff sebagai antioksidan banyak dipelajari oleh peneliti. Pada penelitian ini, senyawa basa Schiff jenis hidrazon, salisilaldehid-2,4-dinitrofenilhidrazon (SDPH), telah disintesis dari reaksi kondensasi antara salisilaldehid dengan 2,4-dinitrofenilhidrazin dengan perbandingan mol 1:1 dan dikarakterisasi menggunakan ¹H-NMR. Senyawa SDPH yang telah disintesis digunakan sebagai ligan dalam pembentukan senyawa kompleks Co(II)-SDPH yang direfluks pada suhu 60°C selama 6 jam. Dalam sintesis kompleks Co(II)-SDPH digunakan basa trietilamin, yang berfungsi untuk deprotonasi ligan SDPH. Analisis ESI-MS menunjukkan kompleks tersebut

merupakan kompleks dimerik yang bermuatan netral. Kompleks Co(II)-SDPH yang dihasilkan memiliki rumus kimia $\{Co_2(SDPH)_2[(Et)_3N]_2(acn)_2(OH)_2\}$ ($[M+Na]^+ = 1061$ g/mol), yang ditunjukkan pada spektrum ESI-MS. Ikatan koordinasi antara ion logam Co(II) dengan ligan SDPH diamati dengan adanya pergeseran bilangan gelombang gugus C=N, serta hilangnya puncak vibrasi gugus O-H pada spektrum inframerah. Berdasarkan data tersebut, ligan SDPH merupakan ligan bidentat yang mengandung atom donor nitrogen azometin dan atom donor oksigen fenolik. Potensi ligan dan kompleks sebagai antioksidan telah dipelajari dengan menggunakan reagen DPPH (2,2-difenil-1-pikrilhidrazil). Berdasarkan hasil uji aktivitas tersebut, nilai IC_{50} dari senyawa kompleks Co(II)-SDPH lebih rendah dibanding ligan SDPH. Hasil ini menunjukkan bahwa kompleks Co(II)-SDPH berpotensi sebagai antioksidan.

Kata Kunci: basa Schiff; hidrazon; Salisilaldehid-2,4-dinitrofenilhidrazon (SDPH); kompleks kobalt; antioksidan

PENDAHULUAN

Kelebihan radikal bebas yang menyerang biomolekul dalam tubuh dari waktu ke waktu dapat menyebabkan suatu keadaan yang dinamakan stres oksidatif. Keadaan tersebut dapat menyebabkan terjadinya kerusakan pada membran sel, lipid, dan DNA sehingga dapat memicu timbulnya berbagai penyakit degeneratif seperti kanker, diabetes, katarak, penuaan, parkinson dan alzheimer (Valko et al., 2007). Hal ini dapat terjadi karena kurangnya antioksidan dalam tubuh, sehingga tidak dapat mengimbangi terbentuknya produk radikal bebas setiap saat. Maka dari itu antioksidan sangat diperlukan untuk mencegah, menghentikan dan memperbaiki kerusakan sel akibat serangan radikal bebas (Sharma, 2014).

Senyawa alkaloid dan turunannya merupakan salah satu golongan senyawa antioksidan yang mengandung basa bernitrogen dengan struktur heterosiklik

(Arora, et al, 2012). Basa bernitrogen yang sangat berpotensi dan banyak digunakan sebagai antioksidan adalah senyawa basa Schiff. Ligan basa Schiff kelompok hidrazon telah menarik banyak perhatian terkait potensinya sebagai antioksidan (Al-amiry, et al, 2012; El-Gammal, et al, 2015; Harinath, et al, 2013). Penelitian mengenai senyawa kompleks logam transisi dengan ligan basa Schiff sebagai antioksidan saat ini sedang berkembang (Gull, et al, 2017; Jambi, 2017; Piri, et al, 2017; Shabbir, et al, 2017). Peluang untuk menghasilkan senyawa kompleks tersebut sangat besar, karena jenis ligan basa Schiff sangat beragam.

Salah satu senyawa turunan basa Schiff dengan gugus aktif azometin (-N=CH-) yaitu salisilaldehid-2,4-dinitrofenilhidrazon (SDPH). Senyawa yang berasal dari kondensasi aldehid dengan 2,4-dinitrofenilhidrazin ini telah digunakan sebagai ligan dalam

pembentukan senyawa kompleks antibakteri dan antijamur (El-seidy & Attia, 2013), namun belum dilaporkan aktivitasnya sebagai suatu antioksidan.

Pada tubuh manusia, kobalt (II) merupakan kofaktor logam dari koenzim B₁₂ dan vitamin B₁₂ (kobalamin) yang sangat penting untuk kesehatan, menjaga sistem metabolisme, membantu mencerna makanan, juga melindungi tubuh dari bakteri dan virus (Birch, et al, 2009). Beberapa penelitian menunjukkan bahwa umumnya koordinasi kompleks logam transisi deret pertama dengan ligan basa schiff hidrazon dapat meningkatkan aktivitas biologis ligan sebagai antioksidan (Halli & Sumathi, 2017; Harinath et al., 2013; Philip et al., 2018; Sathyadevi et al., 2012). Sehingga pada penelitian ini dilakukan studi potensi terhadap senyawa kompleks Co(II) dengan ligan SDPH sebagai suatu antioksidan.

METODE

Dalam penelitian ini telah dilakukan sintesis dan karakterisasi ligan salisilaldehid-2,4-dinitrofenilhidrazon (SDPH). Ligan yang diperoleh digunakan untuk sintesis senyawa kompleks Co(II)-SDPH. Kompleks yang terbentuk dikarakterisasi dengan beberapa instrument untuk menentukan rumus kima, mempelajari sifat magnetik dan

sifat elektronik masing-masing senyawa. Ligan SDPH dan kompleks Co(II)-SDPH kemudian diuji aktivitasnya sebagai antioksidan secara *in vitro*.

Material

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini meliputi salisilaldehid (Merck), 2,4-dinitrofenilhidrazin (Merck), CoCl₂.6H₂O (Merck), asetonitril (Merck), etanol p.a (99% Merck), metanol p.a (99% Merck), aseton p.a (99% Merck), HCl (37% Merck), asam nitrat (Merck), trietilamin (Sigma-Aldrich), natrium iodida (Merck), kalium nitrat (Merck), 2,2-difenil-1-pikrilhidrazil (Sigma-Aldrich), dimetilsulfoksida (Sigma-Aldrich), kalium bromida (Merck) dan *L-ascorbic acid* (Sigma-Aldrich).

Instrument

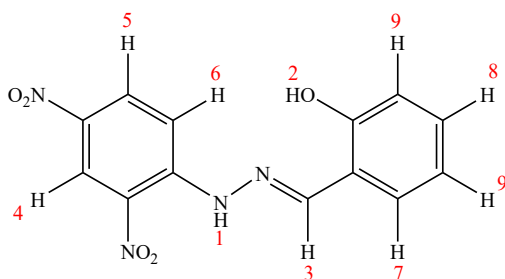
Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini meliputi peralatan gelas, spatula, hot plate, *magnetic stirrer*, *vortex*, kertas saring *Whatman* 42, desikator, neraca analitik, botol vial 5-10 mL, pipet mikro skala 1-10 µL, 20-200 µL dan 100-1000 µL. Beberapa instrumen yang digunakan untuk karakterisasi ligan dan kompleks hasil sintesis yaitu spektrofotometer ¹H-NMR, spektrofotometer *FTIR Prestige 21*, spektrofotometer *UV-Visible* Shimadzu,

Fischer Johns Melting Point Apparatus, konduktometer *HANNA Instrument HI 8819W Professional ATC*, *Magnetic Susceptibility Balance (MSB)*, *Vernier SpektroVis Plus*, dengan perangkat lunak *Logger Lite* versi 1.9.2 digunakan untuk analisis data uji antioksidan.

Prosedur

Sintesis Ligan SDPH

Senyawa SDPH disintesis dari campuran salisilaldehida dan 2,4-dinitrofenilhidrazin (DNPH) dalam pelarut metanol, yang merujuk pada literatur sebelumnya (Ortiz et al., 2016) dengan struktur pada gambar 1. Salisilaldehid (0,2 mL; 1,51 mmol) ditambahkan perlahan ke dalam larutan 2,4-dinitrofenilhidrazin (0,297 g; 1,51 mmol) dan 1 mL asam klorida 32% dalam 50 mL metanol panas. Setelah 2 jam pengadukan pada 50-55 °C, endapan jingga yang diperoleh disaring dan direkristalisasi dalam aseton.



Gambar 1. Struktur Senyawa SDPH

Sintesis Kompleks Co(II)-SDPH

Sintesis senyawa kompleks Co(II)-SDPH disintesis dari campuran garam $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($M_r=238 \text{ g/mol}$) dan ligan SDPH (El-seidy & Attia, 2013) dengan perbandingan mol 1:3 dan menggunakan pelarut campuran. Pelarut yang digunakan dalam penelitian ini adalah asetonitril:etanol (1:1, v/v). Larutan tersebut direfluks pada 55-60 °C selama kurang lebih 5 jam, kemudian ditambah beberapa tetes trietilamin. Endapan kompleks yang terbentuk setelah 4-5 hari disaring dan dicuci dengan etanol kemudian dikeringkan dalam desikator.

Pengukuran Spektrum $^1\text{H-NMR}$ Senyawa SDPH

Sebanyak 2 mg sampel SDPH dilarutkan dalam pelarut $d_6\text{-DMSO}$ dan diukur sinyal pergeseran kimianya pada 500 MHz.

Pengukuran Spektrum FTIR

Sampel padatan ligan SDPH dan kompleks Co(II)-SDPH diukur transmitannya pada rentang bilangan gelombang 400-4000 cm^{-1} . Preparasi sampel untuk pengukuran spektrum FTIR sebagai berikut: sampel dan padatan KBr dengan perbandingan 1:10 digerus hingga homogen, yang kemudian dibentuk pelet transparan dan disimpan dalam holder sampel IR. Pelet tersebut kemudian diukur transmitannya.

Pengukuran Spektrum Elektronik UV-Vis

Padatan ligan SDPH dan Co(II)-SDPH masing-masing dilarutkan dengan aseton dengan konsentrasi $\sim 2 \times 10^{-4}$ M. Pada setiap pengukuran, sampel dimasukkan ke dalam kuvet yang berukuran 1,25 x 1,25 x 4,5 cm dengan tebal 1 cm, lalu dimasukkan ke dalam spektrofotometer dan diukur serapannya pada panjang gelombang 200-800 nm dengan blanko aseton p.a.

Pengukuran Momen Magnet

Penentuan sifat magnet senyawa kompleks Co(II)-SDPH dilakukan pengukuran momen magnet dengan menggunakan alat *Magnetic Susceptibility Balance* (MSB), yang bekerja dengan prinsip Gouy. Berikut tahap-tahap pengukuran yang dilakukan yaitu tabung kosong yang telah bersih dan kering ditimbang dengan teliti menggunakan neraca analitis dan massanya dinyatakan sebagai W_0 . Kemudian dilakukan pengukuran kerentanan magnetik tabung kosong, nilai yang ditunjukkan dinyatakan dengan R_0 . Selanjutnya sejumlah sampel yang telah dihaluskan dimasukkan ke dalam tabung hingga terisi merata, tinggi sampel 2,5 cm dan dicatat sebagai l . Kemudian tabung yang telah berisi sampel diukur kerentanan magnetiknya dan nilainya dinyatakan sebagai R_1 . Setelah pengukuran, tabung berisi sampel tersebut

ditimbang dengan teliti menggunakan neraca analitis dan dicatat sebagai W_1 .

Penentuan Massa Molekul Relatif

Sebanyak 2 mg kompleks Co(II)-SDPH masing-masing dilarutkan dengan aseton dan asetonitril hingga tepat larut. Kedua larutan sampel tersebut ditambah dengan garam Natrium (Na^+) sebanyak 1 Mm untuk menghasilkan spektrum ESI+. Sampel kemudian diinjeksikan ke dalam alat LCT Premier XE kemudian diukur pada rentang m/z mulai dari 0 sampai 1200.

Uji Aktivitas Antioksidan

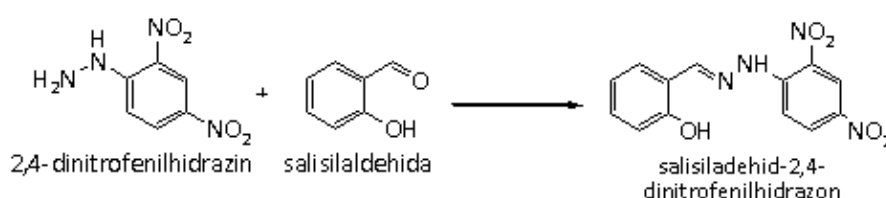
Aktivitas antioksidan senyawa ligan SDPH dan kompleks Co(II)-SDPH ditentukan menggunakan metode DPPH (2,2-difenil-1-pikrilhidrazil). Sebanyak 4 mg DPPH dilarutkan dalam 5 mL etanol p.a sehingga diperoleh larutan induk DPPH dengan konsentrasi 2 mM, sedangkan ligan dan kompleks dilarutkan dalam DMSO dengan konsentrasi 2 mM sebanyak 5 mL. L-asam askorbat (sebagai antioksidan standar) juga diuji aktivitasnya sebagai pembanding.

HASIL DAN PEMBAHASAN*Sintesis Ligan SDPH dan Kompleks Co(II)-SDPH*

Senyawa salisilaldehid-2,4-dinitrofenilhidrazon (SDPH) disintesis dari reaksi kondensasi antara

salisilaldehid dengan 2,4-dinitrofenilhidrazin dengan perbandingan mol 1:1 (Monfared, et al, 2007). Reaksi antara kedua prekursor berlangsung melalui reaksi adisi nukleofilik, dengan atom N pada 2,4-dinitrofenilhidrazin berperan sebagai nukleofil yang akan bereaksi dengan atom C pada gugus karbonil salisilaldehid yang bersifat sebagai elektrofil. Senyawa 2,4-DNPH

merupakan nukleofil lemah dengan adanya 2 buah gugus nitro sebagai penarik elektron. Sehingga dalam reaksi kondensasi tersebut digunakan HCl sebagai katalis untuk proses protonasi gugus karbonil salisilaldehid. Senyawa SDPH lebih larut dalam pelarut aprotik dengan rendemen sebesar 83-89%. Reaksi antara 2,4-DNPH dan salisilaldehid ditunjukkan pada Gambar 2.



Gambar 2 Reaksi pembentukan ligan SDPH

Senyawa SDPH hasil sintesis digunakan sebagai ligan untuk pembentukan kompleks kobalt(II)-SDPH, Co(II)-SDPH. Kompleks Co(II)-SDPH tersebut disintesis dari reaksi larutan CoCl_2 dan larutan SDPH dengan perbandingan mol 1:3 dalam pelarut campuran etanol/asetonitril (1:1). Campuran tersebut direfluks pada suhu 55-60 °C selama 5 jam. Dalam sintesis kompleks Co(II)-SDPH tersebut digunakan pelarut campuran etanol/asetonitril untuk meningkatkan kelarutan senyawa SDPH. Selain itu, ke dalam campuran tersebut juga ditambahkan trietilamin (pK_a 10,75) untuk membantu proses deprotonasi

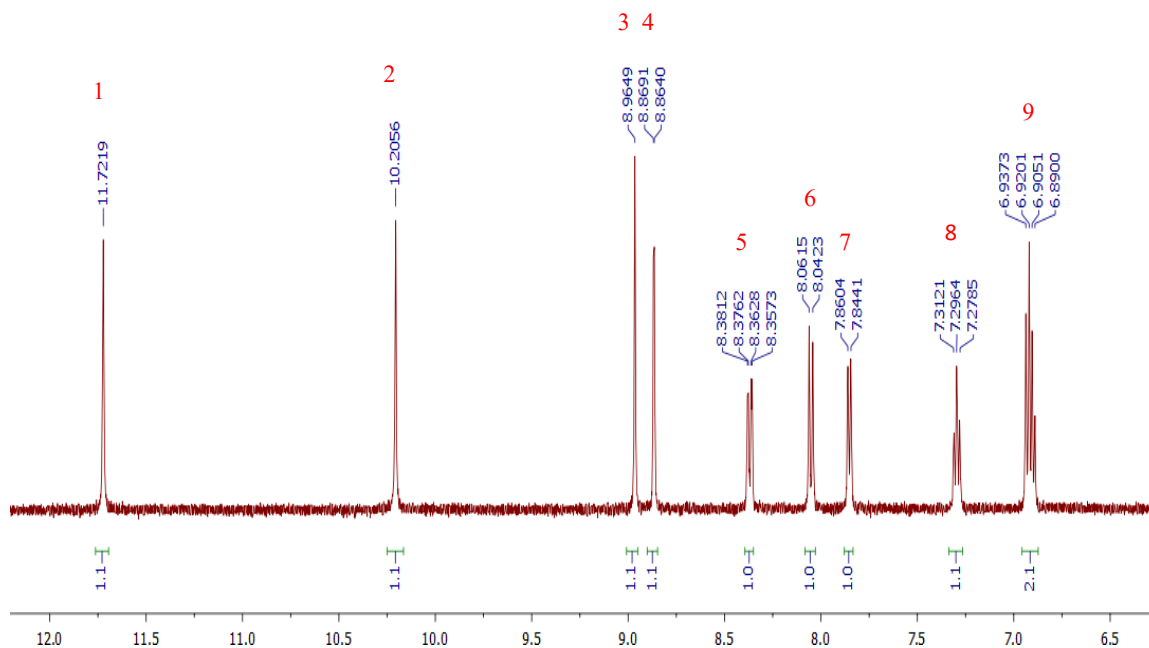
senyawa SDPH. Penambahan trietilamin dilakukan setelah semua pereaksi dicampurkan. Hal ini bertujuan untuk menghindari kemungkinan trietilamin terkoordinasi pada ion Co^{2+} . Endapan hasil reaksi terbentuk setelah larutan reaksi disimpan di lemari pendingin selama 4-5 hari. Endapan yang diperoleh berwarna hitam dan kristalin, dengan titik leleh >300 °C.

Karakterisasi Ligan SDPH dan Kompleks Co(II)-SDPH

Senyawa SDPH diidentifikasi dengan menggunakan spektroskopi $^1\text{H-NMR}$ dalam pelarut $d_6\text{-DMSO}$. Berdasarkan hasil spektrum yang terukur pada Gambar

3, diketahui senyawa SDPH hasil sintesis memiliki sinyal singlet disekitar geseran kimia 11,72 ppm. Sinyal tersebut dihasilkan oleh atom H(1) yang terikat pada atom nitrogen gugus amina. Adanya

dua atom nitrogen yang bersifat elektronegatif disekitar atom H(1) menyebabkan atom tersebut paling *deshielding* sehingga geseran kimianya paling jauh.



Gambar 3. Spektrum ¹H-NMR Ligan SDPH

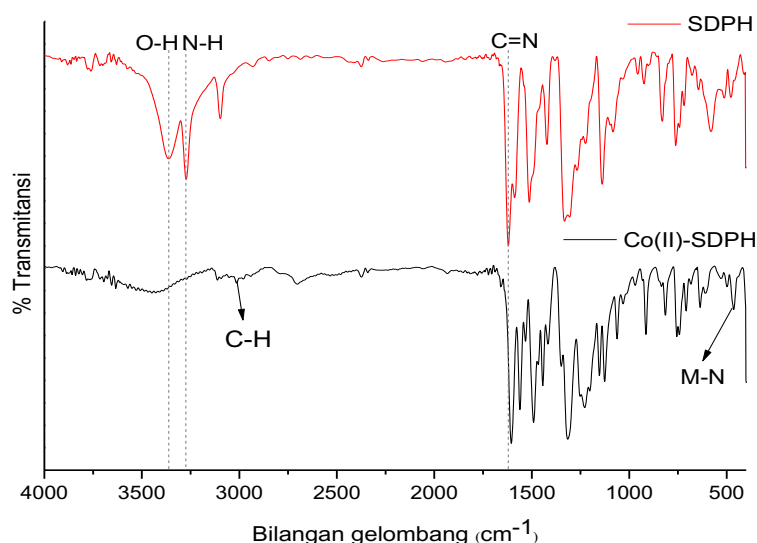
Efek *deshielding* atom elektronegatif juga terjadi pada atom H(2) yang terikat pada atom oksigen gugus fenol sehingga mengalami pergeseran kimia pada 10,22 ppm. Geseran kimia 8,96 ppm, berasal dari atom H(3) yang terikat pada C-sp³. Atom-atom hidrogen tersebut memberikan sinyal dengan multiplisitas singlet disebabkan oleh tidak adanya kupling antara atom hidrogen dengan atom lainnya yang juga aktif NMR (Caligiani, et al, 2007). Sementara atom hidrogen yang berasal dari cincin

aromatik menunjukkan puncak doublet, doublet doublet dan triplet pada geseran kimia 8,87 ppm (H(4), *d*, *J*=2,4 Hz), 8,37 ppm (H(5), *d*, *J*= 9,7 Hz), 8,04 ppm (H(6), *d*, *J*= 9,6 Hz), 7,85 (H(7), *d*, *J*= 7,7 Hz), 7,30 ppm (H(8), *t*, *J*= 7,2 Hz) dan 6,92 ppm (H(9), *dd*, *J*= 1,1, 8,3 Hz). Hasil analisa tersebut sesuai dengan penelitian sebelumnya (Ortiz et al., 2016) dimana atom-atom hidrogen pada cincin aromatik memberikan sinyal dengan multiplisitas yang berbeda-beda. Hal ini disebabkan adanya kupling antara atom hidrogen

dengan atom hidrogen tetangganya yang juga aktif NMR.

Ikatan koordinasi antara ion Co^{2+} dengan senyawa SDPH dianalisis dengan spektroskopi inframerah. Spektrum inframerah kompleks Co(II)-SDPH dibandingkan dengan spektrum

inframerah senyawa SDPH, terutama membandingkan bilangan gelombang gugus fungsi imina ($-\text{C}=\text{N}-$), amina ($-\text{NH}-$), dan hidroksida ($-\text{OH}$) (Gambar 4). Gugus-gugus fungsi tersebut mengandung atom donor yang berpotensi berkoordinasi dengan ion Co^{2+} .



Gambar 4. Spektrum Inframerah Kompleks Co(II)-SDPH dan Ligan SDPH

Berdasarkan spektrum inframerah di atas, gugus fungsi O-H, N-H dan C=N pada kompleks Co(II)-SDPH mengalami perubahan bilangan gelombang yang cukup signifikan dibandingkan gugus fungsi lainnya. Perbandingan bilangan gelombang gugus-gugus fungsi pada kompleks Co(II)-SDPH dan senyawa SDPH ditunjukkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Pergeseran Bilangan Gelombang

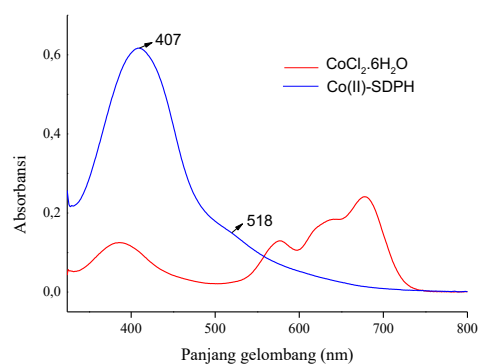
Senyawa	Bilangan gelombang, cm^{-1}			
	O-H	N-H	C=N	M-N
SDPH	3365	3273	1621	-
Co(II)-SDPH	-	3113	1604	465

Hilangnya puncak vibrasi gugus $-\text{OH}$ pada spektrum kompleks Co(II)-SDPH disebabkan gugus $-\text{OH}$ pada ligan SDPH mengalami deprotonasi oleh basa trietilamin dan kemudian berkoordinasi dengan ion Co^{2+} . Selain itu, serapan yang lebar diamati pada daerah $3400\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$. Hal ini diduga berasal dari ikatan koordinasi antara ion Co^{2+} dengan H_2O . Pergeseran bilangan gelombang vibrasi juga terjadi pada gugus N-H dan C=N, yang masing-masing pergeserannya sebesar 160 dan 17 cm^{-1} . Pergeseran

tersebut dapat dijelaskan adanya ikatan koordinasi ion Co^{2+} dengan atom N gugus azometin senyawa SDPH, yang secara tidak langsung melemahkan energi ikatan N-H imina dan C=N azometin senyawa SDPH. Pada spektrum inframerah kompleks Co(II)-SDPH juga muncul puncak vibrasi baru pada bilangan gelombang 465 cm^{-1} , yang merupakan ikatan antara ion Co^{2+} dan atom donor N ligan SDPH. Vibrasi ikatan atom-atom berat seperti senyawa anorganik umumnya muncul pada daerah inframerah jauh ($<500\text{ cm}^{-1}$). Berdasarkan data pergeseran gugus fungsi tersebut, ikatan koordinasi antara ion Co^{2+} dengan SDPH terbentuk melalui atom donor O gugus fenol dan atom N gugus azometin senyawa SDPH (El-seidy & Attia, 2013).

Selain dengan berkoordinasi dengan ligan SDPH, ion pusat Co^{2+} juga diduga dapat mengikat basa trietilamin. Hal tersebut teramati dalam spektrum inframerah dengan munculnya puncak baru dari gugus C-H alkil yang berasal dari trietilamin pada daerah bilangan gelombang $2600\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$. Ikatan C-H pada trietilamin bebas berada pada 2973 dan 2773 cm^{-1} . Adanya pergeseran ikatan C-H pada daerah $2900\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$ mengindikasikan turut terkoordinasinya trietilamin pada ion pusat Co^{2+} via atom N (Maghami, et al, 2015).

Spektrum elektronik (UV-Vis) kompleks Co(II)-SDPH dibandingkan dengan garam CoCl_2 yang ditunjukkan pada Gambar 5. Spektrum UV-Vis menunjukkan penurunan puncak serapan maksimum pada kompleks Co(II)-SDPH yang disertai dengan munculnya pita serapan baru di daerah sinar tampak. Pergeseran hipsokromik pada Gambar 5 diakibatkan karena adanya perbedaan lingkungan koordinasi antara kompleks Co(II)-SDPH dan garam CoCl_2 . Pada senyawa CoCl_2 , ion Co^{2+} berikatan dengan ligan Cl^- yang merupakan ligan π -donor. Sementara pada senyawa kompleks Co(II)-SDPH, ion Co(II) berikatan dengan ligan SDPH yang memiliki karakter π -akseptor dan bersifat khelat. Koordinasi ion logam dengan ligan kuat akan menyebabkan pembelahan orbital- d (Δ_{okt}) meningkat sehingga memerlukan energi transisi yang lebih besar, akibatnya puncak serapan akan muncul pada daerah panjang gelombang yang lebih kecil.

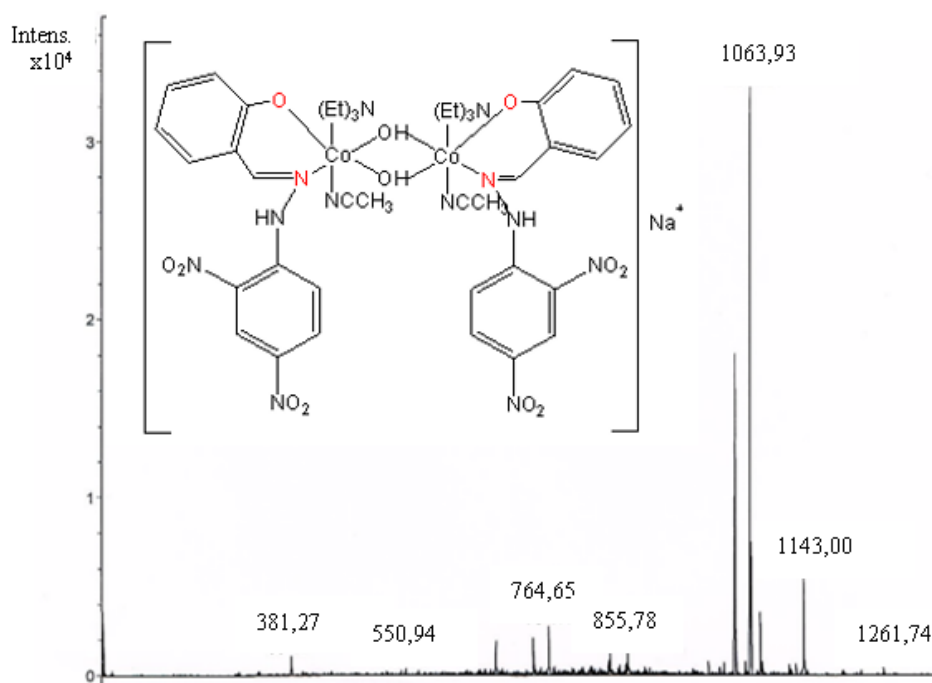


Gambar 5. Pergeseran spektrum UV-Vis CoCl_2 dengan kompleks Co(II)-SDPH

Kompleks Co(II)-SDPH memiliki pita serapan pada 407 nm dan 518 nm. Puncak serapan 407 nm (24.570 cm^{-1}) diduga berasal dari transisi intraligan sistem cincin aromatik terkonjugasi. Puncak transisi intraligan pada kompleks Co(II)-SDPH terjadi pada daerah panjang gelombang lebih tinggi dibanding ligan SDPH (386 nm). Kompleks Co(II)-SDPH memiliki pita serapan baru pada 518 nm (19.305 cm^{-1}) yang bersesuaian dengan

transisi ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ dalam geometri oktahedral (El-seidy & Attia, 2013).

Selanjutnya, kompleks Co(II)-SDPH dianalisis dengan spektrometri ESI-MS, yang spektrumnya ditunjukkan pada Gambar 6. Pada preparasi larutan Co(II)-SDPH dalam pelarut asetonitril, ditambahkan larutan natrium iodida yang berperan sebagai pembawa muatan untuk kompleks Co(II)-SDPH yang netral.



Gambar 6. Spektrum ESI-MS dan prediksi struktur kompleks Co(II)-SDPH dalam pelarut asetonitril

Pada spektrum ESI-MS kompleks Co(II)-SDPH diamati satu puncak dengan intensitas paling dominan, yaitu puncak 1064 m/z. Puncak 1064 m/z diperkirakan bersesuaian dengan rumus molekul kompleks Co(II)-SDPH dimer yaitu, $\{\text{Co}(\text{SDPH})[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}](\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{OH})\}_2$

Na^+ dengan $m/z = 1061$. Hasil perkiraan struktur tersebut mendukung pernyataan sebelumnya pada karakterisasi spektrum inframerah, bahwa basa trietilamin terkoordinasi pada ion Co^{2+} . Adanya koordinasi dengan pelarut dikarenakan asetonitril merupakan senyawa yang

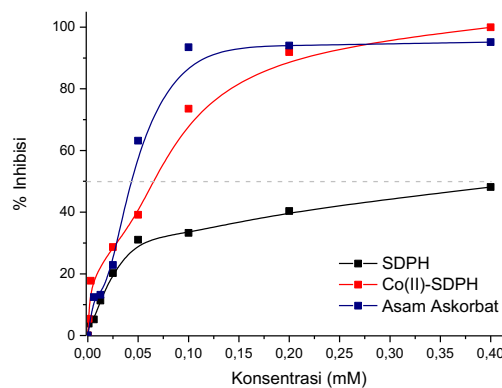
cukup basa. Gugus alkil pada asetonitril bersifat pendorong elektron sehingga atom N pada asetonitril dapat bertindak sebagai ligan. Kompleks Co(II)-SDPH dimer tersebut merupakan kompleks netral.

Berdasarkan hasil karakterisasi dan analisa di atas, kompleks Co(II)-SDPH yang terbentuk merupakan kompleks netral yang berkoordinasi dengan ligan bidentat SDPH yang bermuatan -1 . Momen magnet yang diperoleh dari kompleks Co(II)-SDPH adalah sebesar 5,2 BM. Berdasarkan data tersebut nilai momen magnet yang diperoleh berada pada rentang nilai momen magnet untuk ion Co^{2+} dengan konfigurasi d^7 yaitu 4,1-5,2 BM. Pada konfigurasi d^7 terdapat 2 elektron tidak berpasangan pada orbital e_g dan 1 elektron tidak berpasangan pada orbital t_{2g} . Hal tersebut menunjukkan ligan SDPH menghasilkan kompleks paramagnetik spin tinggi dengan ion Co^{2+} .

Aktivitas Antioksidan

Uji aktivitas antioksidan dilakukan secara *in vitro* dengan metoda kolorimetri menggunakan sumber radikal 2,2-difenil-1-pikrilhidrazil (DPPH). Potensi suatu kompleks sebagai antioksidan dianalisa dari kemampuan kompleks tersebut mereduksi absorbansi serapan maksimum DPPH, yang dinyatakan sebagai % inhibisi. Dalam penelitian ini telah

dilakukan reaksi DPPH dengan ligan SDPH dan kompleks Co(II)-SDPH, yang masing-masing larutan memiliki konsentrasi pada rentang 0,00625 mM–0,4 mM. Antioksidan standar yang digunakan sebagai pembanding yaitu asam askorbat. Dalam penelitian Alizadeh dan Amraie (2015), SDPH mengalami efek solvatokromik positif dalam pelarut dengan konstanta dielektrik tinggi seperti DMSO. Hal tersebut mengakibatkan akan adanya serapan yang tumpang tindih pada daerah pengukuran 515 nm, sehingga perlu dilakukan blangko untuk setiap konsentrasi ligan. Hal yang sama juga dilakukan terhadap kompleks Co(II)-SDPH. Hasil uji bioaktivitas antioksidan untuk ligan SDPH, kompleks Co(II)-SDPH ditunjukkan pada Gambar 7.



Gambar 7. Aktivitas Inhibisi Radikal Bebas oleh AsamAskorbat, Ligan SDPH dan Kompleks Co(II)-SDPH pada rentang konsentrasi uji 0,00625 mM-0,4 mM.

Berdasarkan kurva tersebut, pada ligan SDPH terjadi kenaikan aktivitas antioksidan yang cukup signifikan di daerah konsentrasi 0,00625-0,05 mM.

Semakin besar konsentrasi ligan, semakin banyak jumlah proton atau elektron yang dapat didonorkan untuk mereduksi dan menstabilkan radikal bebas DPPH. Kenaikan nilai % inhibisi masih berlangsung sampai ligan mencapai konsentrasi maksimal pengukuran aktivitas antioksidan dalam penelitian ini yaitu, 0,4 mM. Diperkirakan kenaikan % inhibisi ligan SDPH akan berlanjut hingga mencapai kemampuan reduksi maksimum radikal DPPH yang ditandai dengan kurva mendatar dengan nilai % inhibisi yang konsisten.

Pada senyawa kompleks Co(II)-SDPH, selain transfer proton dari gugus imina, radikal DPPH juga terstabilkan dengan adanya transfer elektron yang berasal dari atom pusat (Philip et al., 2018). Kenaikan aktivitas antioksidan yang cukup signifikan terjadi pada daerah konsentrasi dibawah ~0,1 mM dan mulai menunjukkan kurva mendatar setelah ~0,2 mM. Hal tersebut berarti setelah ~0,2 mM, radikal DPPH telah tereduksi dalam keadaan optimal sehingga tidak terjadi lagi kenaikan % inhibisi. Hal yang sama terjadi pada asam askorbat sebagai antioksidan standar. Adanya khelasi pada kompleks Co(II)-SDPH diduga dapat meningkatkan kestabilan kompleks dengan konjugasi elektron pada seluruh bagian molekulnya (Halli & Sumathi, 2017).

Nilai IC₅₀ asam askorbat dan senyawa kompleks Co(II)-SDPH secara berturut-turut 0,042 dan 0,071 mM. Sementara ligan SDPH memiliki rentang kemampuan inhibisi radikal DPPH dibawah batas 50%, sehingga perhitungan IC₅₀ tidak dapat dilakukan dan nilai IC₅₀ antara ligan dan kompleks tidak dapat dibandingkan. Diperkirakan nilai IC₅₀ ligan SDPH pada kondisi sama akan berada pada konsentrasi >0,4 mM. Namun berdasarkan Gambar 7, dapat disimpulkan bahwa dalam rentang konsentrasi sama, senyawa kompleks Co(II)-SDPH memiliki potensi sebagai antioksidan yang lebih baik dibandingkan ligan SDPH.

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil analisis spektrum ¹H-NMR, telah berhasil disintesis ligan salisilaldehid-2,4-dinitrofenilhidrazon (SDPH). Ligan tersebut digunakan untuk mensintesis kompleks Co(II)-SDPH. Reaksi pembentukan kompleks Co(II)-SDPH dilakukan menggunakan pelarut campuran etanol/asetonitril (1:1). Ikatan koordinasi antara ion Co(II) dengan SDPH ditunjukkan adanya pergeseran bilangan gelombang gugus fungsi O-H, N-H dan C=N, yang masing-masing sebesar 62-82 cm⁻¹, 54-160 cm⁻¹ dan 17-18 cm⁻¹. Kedua kompleks tersebut bersifat paramagnetik dan merupakan

kompleks netral. Berdasarkan analisis ESI-MS, kompleks Co(II)-SDPH memiliki puncak pada m/z 1064 yang bersesuaian dengan rumus molekul $[\text{Co}(\text{SDPH})(\text{N}(\text{Et})_3)(\text{acn})(\text{OH})]_2\text{Na}^+$ (Mr= 1061 g/mol). Hasil uji bioaktivitas

antioksidan dengan metoda DPPH, senyawa kompleks Co(II)-SDPH memiliki potensi sebagai antioksidan yang lebih baik dibandingkan ligan SDPH dengan nilai IC₅₀ masing-masing 0,071 mM dan >0,4 mM.

DAFTAR RUJUKAN

- Al-amiery, A. A., Kadhum, A. A. H., & Mohamad, A. B. (2012). Antifungal and Antioxidant Activities of Pyrrolidone Thiosemicarbazone Complexes, *2012(L)*. <https://doi.org/10.1155/2012/795812>
- Alizadeh, K., & Amraie, A. (2015). Electronic Absorption Spectroscopic Behavior and Acidity Constants of Some New Dinitrophenylhydrazone Derivatives. *Spectrochim. Acta A*, *147*, 67–72. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2015.02.081>
- Arora, P., Arora, V., Lamba, H. S., & Wadhwa, D. (2012). Importance of Heterocyclic Chemistry: A Review. *Int J Pharm Res Sci*, *3(9)*, 2947–2954.
- Birch, C. S., Brasch, N. E., Mccaddon, A., & Williams, J. H. H. (2009). Free Radical Biology & Medicine A novel role for vitamin B12: Cobalamins are Intracellular Antioxidants In Vitro. *Free Radic. Biol. Med.*, *47(2)*, 184–188.
- <https://doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2009.04.023>
- Caligiani, A., Acquotti, D., Palla, G., & Bocchi, V. (2007). Identification and quantification of the main organic components of vinegars by high resolution ¹H NMR spectroscopy. *Analytica Chimica Acta*, *585*, 110–119. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2006.12.016>
- El-Gammal, O. A., Bekheit, M. M., & Tphoon, M. (2015). Synthesis , Characterization and Biological Activity of 2-Acetylpyridine-a-Naphthoxyacetylhydrazone Its Metal Complexes. *Spectrochim. Acta A*, *135*, 597–607. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.05.071>
- El-seidy, A. M. A., & Attia, M. I. (2013). In Situ Synthesis and Characterisation of 2-((2-(2,4-dinitrophenyl)-hydrazono)-methyl)phenol Metal Complexes and their Investigation as

- Antibacterial and Antifungal Agents. *J. Appl. Sci. Res.*, 9(4), 2901–2908.
- Gull, P., Babgi, B. A., & Adil, A. (2017). Microbial Pathogenesis Synthesis of Ni (II), Cu (II) and Co (II) complexes with new macrocyclic Schiff-base ligand containing dihydrazide moiety : Spectroscopic , structural , antimicrobial and antioxidant properties. *Microbial Pathogenesis*, 110, 444–449. <https://doi.org/10.1016/j.micpath.2017.07.030>
- Halli, M. B., & Sumathi, R. B. (2017). Synthesis, physico-chemical investigations and biological screening of metal (II) complexes with Schiff base derived from naphthofuran-2- carbohydrazide and citral. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S1748–S1759. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.06.025>
- Harinath, Y., Kumar, D. H., Kumar, B. N., Apparao, C., & Sessaiah, K. (2013). Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy Synthesis , spectral characterization and antioxidant activity studies of a bidentate Schiff base , 5-methyl thiophene-2-carboxaldehyde-carbohydrazone and its Cd (II), Cu (II), Ni (II) and Zn (II) complexes. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 101, 264–272. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.09.085>
- Jambi, M. S. (2017). Quantum , characterization and spectroscopic studies on Cu (II), Pd (II) and Pt (II) complexes of 1- (benzo [d] thiazol-2-yl) -3-phenylthiourea and its biological application as antimicrobial and antioxidant. *Journal of Molecular Structure*, 1143, 217–228. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.04.065>
- Maghami, M., Farzaneh, F., Simpson, J., Ghiasi, M., & Azarkish, M. (2015). Synthesis, crystal structure, antibacterial activity and theoretical studies on a novel mononuclear cobalt (II) complex based. *Journal of Molecular Structure*, 1093, 24–32. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2015.03.037>
- Monfared, H. H., Pournalimardan, O., & Janiak, C. (2007). Synthesis and Spectral Characterization of Hydrazone Schiff Bases Derived from 2 , 4-Dinitrophenylhydrazine. Crystal Structure of Salicylaldehyde-2.4-Dinitrophenylhydrazone. *Z. Naturforsch*, 62(b), 717–720.
- Ortiz, S., Nelson, R., Kesternich, V., Pérez-fehrmann, M., Christen, P., &

- Marcourt, L. (2016). Synthesis and Antifungal Activity of Diaryl Hydrazones from 2,4-Dinitrophenylhydrazine. *J. Chil. Chem. Soc.*, 61(3), 3081–3084.
- Philip, J. E., Antony, S. A., Eeettinilkunnathil, S. J., Kurup, M. R. P., & Velayudhan, M. P. (2018). Design, Synthesis, Antimicrobial and Antioxidant Activity of 3-formyl chromone hydrazone and Their Metal (II) Complexes. *Inorg. Chim. Acta*, 469, 87–97. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2017.09.006>
- Piri, Z., Moradi-shoeili, Z., & Assoud, A. (2017). New copper (II) complex with bioactive 2 – acetylpyridine-4N-p -chlorophenylthiosemicarbazone ligand : Synthesis , X-ray structure , and evaluation of antioxidant and antibacterial activity. *Inorganic Chemistry Communications*, 84, 122–126. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2017.08.005>
- Sathyadevi, P., Krishnamoorthy, P., Jayanthi, E., Butorac, R. R., Cowley, A. H., & Dharmaraj, N. (2012). Inorganica Chimica Acta Studies on the effect of metal ions of hydrazone complexes on interaction with nucleic acids , bovine serum albumin and antioxidant properties. *Inorganica Chimica Acta*, 384, 83–96. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2011.11.033>
- Shabbir, M., Akhter, Z., Ismail, H., & Mirza, B. (2017). Synthetic bioactive novel ether based Schiff bases and their copper (II) complexes. *Journal of Molecular Structure*, 1146, 57–61. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.05.127>
- Sharma, N. (2014). Free Radicals , Antioxidants and Disease. *Biol Med*, 6(3), 1–6. <https://doi.org/10.4172/0974-8369.1000214>
- Valko, M., Leibfritz, D., Moncol, J., Cronin, M. T. D., Mazur, M., & Telser, J. (2007). Free radicals and Antioxidants in Normal Physiological Functions and Human Disease. *Int. J. Biochem. Cell Biol.*, 39, 44–84. <https://doi.org/10.1016/j.biocel.2006.07.001>