



Sintesis 4-Dodecandioylbis(1-Phenyl-3-Methyl-5-Pyrazolone sebagai Ionofor Sensor Lutesium(III) Untuk Penentuan Ion Lutesium(III) secara Potensiometri

Deden Saprudin^{1,*}, Buchari², Dyah Iswantini¹

¹ Departemen Kimia FMIPA IPB

Departemen Kimia FMIPA IPB, Kampus IPB Darmaga.

Telp/Fax : (0251) 8624567

² Program Studi Kimia FMIPA ITB

E-mail: dsp@ipb.ac.id

Abstrak. Telah berhasil disintesis turunan pyrazolone yaitu 4-dodecandioylbis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone) atau (H₂DdBP) dengan metode Jensen, melalui reaksi 1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone dan dodecandioyl chloride dalam suasana basa. Senyawa yang dihasilkan dalam bentuk keto dengan titik leleh 148-1520C, puncak vibrasi 3451 (br, OH), 1624 (s, C=O), 1589 (s, phenyl C=C), 1558 (s, pyrazolone ring). Pergeseran kimia untuk ¹H-NMR adalah 7.81–7.84, 7.43–7.46, 7.26–7.290 (m, 10H, Ph; 2.72–2.75 (t, 4H, (CH₂)₂); 2.47 (s, 6H, CH₃); 1.71–1.76 (m, 4H, (CH₂)₂); 1.32 (m, 12H, (CH₂)₆)

Kata kunci: 4-dodecandioylbis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone, ionofor, metode jensen, 1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone, dodecandioyl chloride.

Pendahuluan

Lutesium (^{174,9}₇₁Lu) merupakan salah satu unsur logam tanah jarang yang banyak digunakan sebagai bahan teknologi tinggi seperti TV berwarna, lampu fluoresensi, lampu hemat energi, bahan pengkilap kaca, dan sebagai fiber optik. Selain itu unsur Lu juga digunakan sebagai katalis pada reaksi *cracking*, alkilasi, hidrogenasi dan polimerisasi dalam industri minyak bumi. Keberadaan unsur Lutesium di lingkungan perlu diwaspadai karena bila terakumulasi dalam tubuh manusia dapat menyebabkan kerusakan pada hati, membran sel, alat reproduksi wanita dan fungsi sistem syaraf.

Saat ini telah tersedia beberapa metode yang dapat digunakan untuk mendeteksi Lutesium seperti analisis aktivasi, sinar-X, dan *inductively coupled plasma atomic emission spectrometry* (ICP-AES). Namun biaya operasional metode di atas sangat mahal dan tidak *portable* sehingga tidak sesuai untuk analisis rutin. Salah satu alat ukur alternatif yang lebih murah tetapi selektif yang banyak dikembangkan saat ini untuk penentuan Lutesium yaitu potensiometer menggunakan Elektroda Selektif Ion (ESI). Keberhasilan metode ini ditentukan oleh jenis ionofor yang digunakan dalam ESI. Penelitian

ini bertujuan mensintesis 4-dodecandioylbis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone) dengan kemurnian tinggi untuk dijadikan sebagai ionofor pada ESI-Lu³⁺.

Pada penelitian sebelumnya telah berhasil dibuat ESI-Lu(III) dari beberapa ionofor dari kelompok senyawa organik bersifat basa *Schiff* seperti *N*-(*thien-2-ylmethylene*)-pyridine-2,6-diamine,¹ *N*-(*2-furylmethylene*)pyridine-2,6-diamine² dan *N,N'*-bis(2-pyridinecarboxamide)-1,3-benzene³. Dari hasil penelitian tersebut ESI-Lu(III) yang dibuat memiliki limit deteksi sekitar 5 – 6 x 10⁻⁷ M, respon *Nernstian* sekitar 1,0 x 10⁻⁶ – 1,0 x 10⁻¹ M dan waktu pemakaian (*life time*) mencapai 8 minggu. Pada penelitian ini akan disintesis ionofor lain dari kelompok senyawa turunan pyrazolone yaitu 4-dodecandioylbis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone) atau (H₂DdBP). Senyawa H₂DdBP bersifat basa keras karena memiliki dua buah gugus β-diketon, sedangkan ion Lu(III) bersifat asam keras. Reaksi antara H₂DdBP dan ion Lu(III) dapat membentuk ion kompleks yang lebih stabil dibandingkan dengan Lu(III) dengan ionofor basa *schiff*. Dengan demikian diharapkan akan diperoleh ESI-Lu(III) yang memiliki *life-time* lebih lama. Dengan metode ekstraksi pelarut telah terbukti bahwa senyawa H₂DdBP selektif terhadap ion Lu(III).⁴ Oleh sebab itu perlu

dilakukan penelitian lanjutan apakah senyawa H₂DdBP hasil sintesis juga selektif terhadap ion Lu(III) apabila digunakan sebagai ionofor untuk ESI-Lu(III).

Metode Penelitian

Sintesis *4-dodecandioylbis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone)* dilakukan menurut metode Jensen. Prosedur sintesis senyawa H₂DdBP dilakukan dalam sebuah alat refluks. Dalam sebuah labu leher tiga 500 mL yang dilengkapi dengan kondensor, dimasukkan 50 mmol (8,71 g) *1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone* yang telah dilarutkan dengan 100 mL *dioxane* dan 10 g Ca(OH)₂. Campuran diaduk dengan adukan magnetik dalam penangas minyak pada suhu 40°C selama 40 menit. Selanjutnya dimasukkan perlahan-lahan selama 1 menit 25 mmol (*dodecandioyl chloride*) melalui corong berkeran. Setelah cairan *dodecandioyl chloride* habis dimasukkan, kemudian temperatur dinaikkan menjadi 125°C, biarkan direfluks selama 6 jam. Dinginkan produk sintesis hingga temperatur kamar, ditambahkan 300 mL HCl 3N, lalu dikocok kuat-kuat hingga timbul endapan, saring endapan dengan filter membran, ambil endapan dan filtratnya dibuang. Endapan dicuci dengan aquabides hingga pH larutan pencuci menjadi 6. Endapan yang masih kotor dicuci dan direkristalisasi dengan campuran pelarut chloroform-hexane. Endapan dikeringkan dalam vacuum selama 12 jam, kemudian rendemen hasil ditimbang dan selanjutnya dikarakterisasi (titik leleh, spektrum IR, dan NMR)..

Hasil dan Pembahasan

Reaksi yang terjadi adalah reaksi asilasi terhadap cincin pirazolon. Pada cincin pirazolon terdapat atom H pada posisi α dari gugus karbonil yang bersifat asam. Reaksi ini berlangsung pada suhu tinggi dan dikatalisis oleh basa. Terdapatnya ion hidroksida dari Ca(OH)₂ memungkinkan terjadinya serangan nukleofilik terhadap atom C yang bermuatan positif pada benzoil klorida. Terjadi perubahan warna pereaksi *1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone* yang berwarna putih menjadi kuning muda setelah ditambahkan Ca(OH)₂. Warna kuning muda berubah menjadi kuning sesaat setelah ditambahkan *dodecandioyl chloride*. Terjadi perubahan warna dari kuning menjadi kemerahan setelah suhu dinaikkan menjadi 125°C.

Senyawa H₂DdBP yang diperoleh pada penelitian ini merupakan senyawa bentuk keto. Senyawa ini bersifat sebagai suatu senyawa tautomerik. Senyawa ini memiliki sejumlah sifat fisik yang berbeda jika berada dalam bentuk keto maupun enolnya.

Karakterisasi H₂DdBP dilakukan melalui 3 pengujian, yaitu uji titik leleh, spektrum IR, dan ¹H NMR. Sebelumnya juga telah dilakukan analisis kualitatif untuk menentukan jumlah senyawa dalam padatan yang diperoleh menggunakan HPLC. Berdasarkan uji titik leleh, diperoleh hasil berupa titik leleh senyawa H₂DdBP pada 148-152 °C. Hasil ini serupa dengan yang diperoleh oleh Pavithran and Reddy.⁵ Pada bentuk keto, H₂DdBP memiliki titik leleh yang lebih tinggi dibandingkan bentuk enol. Perbedaan ini diperkirakan disebabkan oleh terdapatnya interaksi berupa ikatan hidrogen baik intramolekuler maupun intermolekuler.

Tabel 1. Identifikasi gugus fungsional pada spektrum IR H₂DdBP

Pavithran dan Reddy, 2005	Hasil Sintesis
3436 (br, OH)	3451 (br, OH)
1620 (s, C=O)	1624 (s, C=O)
1593 (s, phenyl C=C)	1589 (s, phenyl C=C)
1560 (s, pyrazolone ring)	1558 (s, pyrazolone ring)

Spektrum IR H₂DdBP menunjukkan sejumlah karakteristik gugus fungsi pada senyawa ini. Tabel 1 menunjukkan identifikasi sejumlah gugus fungsional pada spektrum IR H₂DdBP hasil sintesis.

Tabel 2. Identifikasi Spektrum NMR ¹H H₂DdBP

δ Pavithran and Reddy, 2005	Δ Hasil Sintesis
7.81–7.84, 7.42–7.47, 7.28–7.30 (m, 10H, Ph)	7.81–7.84, 7.43–7.46, 7.26–7.290 (m, 10H, Ph)
2.71–2.76 (t, 4H, (CH ₂) ₂)	2.72–2.75 (t, 4H, (CH ₂) ₂)
2.48 (s, 6H, CH ₃)	2.47 (s, 6H, CH ₃)
1.69–1.77 (m, 4H, (CH ₂) ₂)	1.71–1.76 (m, 4H, (CH ₂) ₂)
1.33 (m, 12H, (CH ₂) ₆)	1.32 (m, 12H, (CH ₂) ₆)

Pada data spektrum H-NMR di tabel 2, tampak bentuk puncak yang mirip satu sama lain (seperti cermin), merupakan karakteristik atom H yang terikat pada C dalam cincin benzen yang bersifat simetris. Atom H yang terikat pada C dalam cincin benzen yang berikatan dengan gugus karbonil memiliki nilai geseran kimia yang lebih besar. Nilai karakteristik geseran kimia atom H dalam cincin benzen/senyawa

Sintesis 4-Dodecandioylbis(1-Phenyl-3-Methyl-5- Pyrazolone sebagai Ionofor Sensor Lutesium(III) Untuk Penentuan Ion Lutesium(III) secara Potensiometri

aromatik berada pada kisaran $\delta = 7$ Hz. Atom H pada gugus metil memiliki nilai geseran kimia, $\delta = 2,470$ Hz.

Kesimpulan

Berdasarkan seluruh hasil yang diperoleh, uji titik leleh, spektrum IR dan terakhir spektrum NMR ^1H , maka senyawa hasil sintesis yang telah dilakukan merupakan senyawa target yang diinginkan (H_2DdBP).

Penghargaan. Ucapan terima kasih disampaikan kepada DP2M Dikti atas pembiayaan penelitian ini melalui Penelitian Hibah Bersaing XVII/1

Pustaka

1. Ganjali, M.R., Tamaddon, A., Norouzi, P., and Adib, M., Novel Lu(III) membrane sensor based on a new asymmetrically S–N Schiff's base, *Sensors and Actuators B*, **2006**, *120*, 194–199.
2. Ganjali, M.R., Norouzi, P., Behrouz Akabri-Adergani, and Siavash Riahi, An Asymmetric Lutesium(III) Microsensor Based on N-(2-Furylmethylene) Pyridine-2,6-Diamine for Determination of Lutesium(III) Ions, *Analytical Letters*, **2007**, *40*, 1923–1938.
3. Ganjali, M.R., Norouzi, P., Faridbod, F., Hajiabdollah, N., Dinarvand, R., and Meghdadi, S., Lutesium(III) Ions Determination in Biological and Environmental Samples by a Lutesium(III) Sensor Based on N,N'-bis(2-Pyridinecarboxamide)-1,3-benzene as a Sensing Material, *Analytical Letters*, **2008**, *41*, 3–23.
4. Bou-Maroun, E., Hanna C, Maurice Leroy, M.J.F., Anne B and Goetz-Grandmont, G.J., Solvent extraction of lanthanum(III), europium(III) and Lutesium(III) by bis(4-acyl-5-hydroxypyrazoles) derivatives, *Separation and Purification Technology*, **2006**, *50*, 220–228.
5. Pavithran, R and Reddy M.L.P., Steric effects of polymethylene chain of 4-acylbis(pyrazolones) on the solvent extraction of trivalent lanthanoids: synergistic effect with mono and bifunctional neutral organophosphorus extractants, *Analytica Chimica Acta*, **2005**, *536*, 219-226