

Studi Perbandingan Sintesis dan Karakterisasi Dua Senyawa Organotin(IV) 3-Hidroksibenzoat

Sutopo Hadi¹ dan Hapin Afriyani^{2*}

¹Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam,
Universitas Lampung

²Program Studi Kimia, Fakultas Sains dan Teknologi, UIN Raden Fatah Palembang,

*Alamat surat menyurat e-mail: hapinafriyani@gmail.com

ABSTRAK

Senyawa organotin(IV) karboksilat dan semua turunannya menunjukkan aktivitas biologi sangat kuat dan dikenal memiliki aktivitas penghambatan yang tinggi bahkan pada konsentrasi yang sangat rendah sehingga golongan senyawa ini sangat menarik untuk terus dipelajari. Melanjutkan keberhasilan dalam sintesis senyawa organotin(IV) karboksilat pada beberapa penelitian sebelumnya, dalam makalah ini kami laporkan hasil sintesis senyawa difeniltin(IV) di-(3-hidroksibenzoat) dan trifeniltin(IV) 3-hidroksibenzoat dari bahan awal senyawa difeniltin(IV) oksida dan trifeniltin(IV) hidroksida dengan ligan asam 3-hidroksibenzoat. Senyawa hasil sintesis dikarakterisasi dengan beberapa teknik spektroskopi dan mikroanalisis unsur. Hasil analisis menunjukkan kedua senyawa hasil sintesis memiliki kemurnian yang baik dengan waktu refluks 4 jam dan nilai persen rendemen berturut-turut 92,66% dan 88,60%.

Kata kunci: difeniltin(IV) 3-hidroksibenzoat; organotin(IV) karboksilat;
trifeniltin(IV) 3-hidroksibenzoat

ABSTRACT

The organotin compound (IV) carboxylate and all of its derivatives exhibit the biological activity, very strong and were known to have high inhibition activity even at very low concentrations so that the class of these compounds was very interesting to be studied. Continuing success in the synthesis and various tests of the organotin(IV) carboxylic compounds in several previous studies, in this paper, we reported the result of synthesis diphenyltin(IV) di-(3-hydroxybenzoate) and triphenyltin(IV) 3-hydroxybenzoate with starting material diphenyltin(IV) oxide and triphenyltin(IV) hydroxide with hydroxybenzoic acid as ligand. In this paper we report the results of the synthesis of the diphenyltin(IV) di-(3-hydroxybenzoate) and triphenyltin(IV) 3-hydroxybenzoate from the starting material of the diphenyltin(IV) oxide and triphenyltin(IV) hydroxide compound with 3-hydroxybenzoic acid ligand. The synthesis compounds are characterized by several spectroscopic techniques and elemental microanalysis. The results showed that both compounds had good purity with 4 hours reflux time and percentage value of 92.66% and 88.60% respectively.

Keywords: diphenyltin(IV) di-(3-hydroxybenzoate); organotin(IV) carboxylate;
triphenyltin(IV) hydroxybenzoate

PENDAHULUAN

Senyawa organotimah(IV) karboksilat terus menarik untuk dipelajari karena menunjukkan kemampuan yang baik dalam berbagai uji biologi. Pada penelitian sebelumnya, senyawa organotimah(IV) karboksilat yang mengikat gugus organik diketahui memiliki aktivitas yang baik sebagai antifungi, antikanker, antitumor dan inhibitor korosi (Hadi and Rilyanti, 2010; Hadi *et al.*, 2012; Hadi *et al.*, 2015; Kurniasih *et al.*, 2015). Senyawa ini memberikan efek penghambatan yang tinggi meski pada konsentrasi rendah. Organotimah karboksilat merupakan bagian dari organotimah yang mendapat perhatian paling luas karena penemuan potensi aplikasi dari senyawa organotimah karboksilat dan turunnya untuk berbagai uji biologis sudah semakin mendunia.

Senyawa organotimah karboksilat pada umumnya dapat disintesis melalui dua cara yaitu dari organotimah oksida atau organotimah hidroksidanya dengan asam karboksilat dan dari organotimah halidanya dengan garam karboksilat. Metode yang biasa digunakan untuk sintesis organotimah karboksilat adalah dengan menggunakan organotimah halida sebagai material awal. Organotimah halida direaksikan dengan garam karboksilat dalam pelarut yang sesuai, biasanya aseton atau karbon tetraklorida (Wilkinson, 1982).

Pada penelitian sebelumnya, telah dilaporkan sintesis senyawa turunan organotimah(IV) karboksilat dengan bahan awal senyawa trifeniltimah(IV) klorida melalui 2 tahapan reaksi membentuk senyawa antara hidroksida. Pada penelitian ini akan dilaporkan studi perbandingan sintesis senyawa trifeniltimah(IV) 3-hidroksibenzoat dengan difeniltimah(IV) di-(3-hidroksibenzoat) dengan bahan awal hidroksida dan oksidanya, sehingga

diharapkan waktu sintesis dapat berlangsung lebih cepat.

METODE PENELITIAN

Alat dan Bahan

Bahan yang digunakan adalah zat-zat kimia dengan kualitas PA (*Pro Analysis*). $(C_6H_5)_2SnO$, $(C_6H_5)_3SnOH$, dan asam 3-hidroksibenzoat dari Sigma Aldrich, methanol dari JT Baker yang dapat digunakan tanpa pemurnian.

Analisis UV dilakukan dengan spektrofotometer UV Shimadzu UV 245 pada konsentrasi $1 \times 10^{-4} M$ dalam pelarut metanol pada daerah UV. Analisis IR dengan spektrofotometer Bruker VERTEX 70 FTIR dengan pellet KBr. Analisis Mikroelementer dilakukan dengan CHNS Fision EA 1108 *Elemental Analyzer*.

a. Sintesis Senyawa Difeniltimah(IV) di-(3-hidroksibenzoat)

Sintesis senyawa difeniltimah(IV) di-(3-hidroksibenzoat) yang digunakan pada penelitian ini dilakukan seperti pada prosedur yang telah dilaporkan sebelumnya (Hadi and Rilyanti, 2010; Hadi *et al.*, 2012; Hadi *et al.*, 2015; Kurniasih *et al.*, 2015) yang merupakan adaptasi dari Szorcik *et al.* (2002). Sebanyak 0,87 g (0,003 mol) senyawa difeniltimah(IV) oksida direaksikan dengan 0,84 g (0,006 mol) asam 3-hidroksibenzoat dalam 30 mL metanol selama 4 jam dengan pemanasan pada suhu 60°C. Setelah reaksi berlangsung sempurna selanjutnya senyawa dikeringkan dalam desikator kemudian dikarakterisasi dengan berbagai instrumen spektrometri untuk mengetahui kemurniannya.

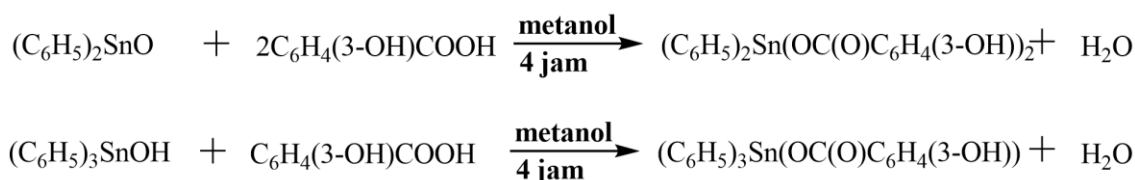
b. Sintesis Senyawa Trifeniltimah(IV) 3-hidroksibenzoat

Sebanyak 1,10 g (0,003 mol) senyawa trifeniltimah(IV) hidroksida direaksikan dengan 0,42 g (0,003 mol) asam 2-hidroksibenzoat dalam 30 mL metanol selama 4 jam dengan pemanasan pada suhu 60°C. Setelah reaksi berlangsung sempurna selanjutnya senyawa dikeringkan dalam desikator kemudian dikarakterisasi dengan berbagai instrumen spektrometri untuk mengetahui kemurniannya.

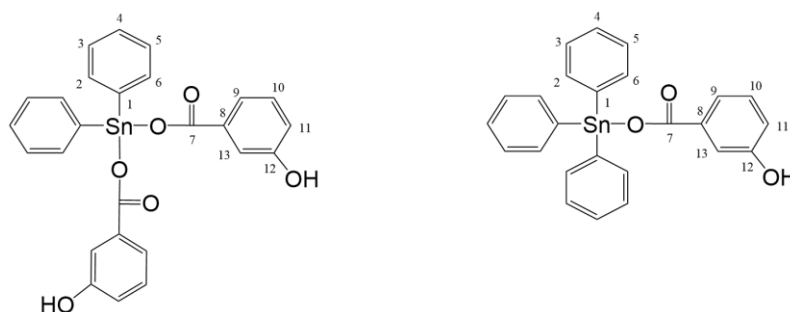
HASIL DAN PEMBAHASAN

Sintesis senyawa difeniltimah(IV) di-(2-hidroksibenzoat) [(C₆H₅)₂Sn(3-

OOCC₆H₄(OH))₂] (2) telah berhasil dilakukan dengan bahan awal difeniltimah(IV) oksida [(C₆H₅)₂SnO](1), sedangkan senyawa trifeniltimah(IV) 3-hidroksibenzoat [(C₆H₅)₃Sn(3-OOCC₆H₄(OH))] (4) telah berhasil disintesis dengan bahan awal trifeniltimah(IV) hidroksida [(C₆H₅)₃SnOH] (3) dengan ligan asam 3-hidroksibenzoat. Kedua senyawa hasil sintesis dibandingkan untuk mengetahui pengaruh bahan awal terhadap hasil sintesis. Gambar 1 menunjukkan skema reaksi sintesis senyawa ini. Struktur senyawa hasil sintesis ditunjukkan pada Gambar 2.



Gambar 1. Skema sintesis senyawa trifeniltimah(IV) hidroksibenzoat



Gambar 2. Struktur senyawa difeniltimah(IV) di-(3-hidroksibenzoat) dan trifeniltimah(IV) 3-hidroksibenzoat hasil sintesis

Dibandingkan dengan penelitian sebelumnya, secara umum sintesis senyawa organotimah(IV) karboksilat melalui bahan awal suatu oksida maupun hidroksida lebih menguntungkan karena menghemat waktu pengeringan senyawa

hasil sintesis. Hal ini juga didukung oleh tingginya nilai rendemen senyawa hasil sintesis yang masing-masing memberikan nilai persen rendemen secara berturut-turut untuk senyawa 2 dan 4 adalah 92,66% dan 88,60%. Hasil analisis

mikroelementer menunjukkan senyawa hasil sintesis memiliki kemurnian yang baik dengan besarnya selisih data hasil analisis dan perhitungan memiliki nilai

dibawah 5%. Data hasil analisis dan perhitungan komposisi unsur disajikan pada Tabel 1.

Tabel 1. Komposisi persen unsur dari analisis mikroelementer senyawa hasil sintesis

Senyawa	Kadar hasil analisis (teoritis) (%)	
	C	H
$[(C_6H_5)_2Sn(3-C_6H_4(OH)COO)_2]$ (2)	57,2 (57,0)	3,8 (3,7)
$[(C_6H_5)_3Sn(3-C_6H_4(OH)COO)]$ (4)	59,7 (61,6)	3,9 (4,1)

Senyawa **2** memiliki rendemen dengan nilai lebih tinggi dibandingkan dengan senyawa **4** sebab ditinjau dari struktur bahan awalnya dengan adanya dua gugus fenil yang terikat pada senyawa **1** akan memberikan efek tarikan elektron yang kurang sterik jika dibandingkan dengan senyawa **3** yang memiliki tiga gugus fenil pada atom pusat Sn. Hal ini menyebabkan mekanisme substitusi ligan asam karboksilat pada gugus Sn di senyawa **1** berlangsung lebih mudah jika dibandingkan pada senyawa **3** sehingga nilai rendemen hasil sintesis yang diperoleh lebih tinggi pada senyawa **2** dibandingkan senyawa **4**.

Mekanisme pembentukan senyawa trifeniltilmah(IV) 3-hidroksibenzoat mengikuti mekanisme pergantian ligan pada senyawa kompleks berkoordinasi 4 pada umumnya. Kompleks terkoordinasi 4 dengan geometri tetrahedral maupun segiempat datar cenderung mengikuti mekanisme asosiasi dalam substitusi ligan. Mekanisme ini hampir sama dengan mekanisme SN_2 pada konsep substitusi alkil halida pada senyawa organik. Konsep mekanisme asosiasi pada substitusi ligan kompleks terkoordinasi 4 didasarkan pada kemudahan kompleks tetrahedral dengan sudut ikatan $109,5^\circ$ maupun segiempat datar dengan sudut ikatan 90° untuk membentuk intermediet senyawa terkoordinasi 5 dengan masuknya ligan pengganti membentuk geometri trigonal bipiramida yang cenderung kurang sterik yang memungkinkan terjadinya substitusi

ligan dengan adanya orbital d kosong pada kompleks tertrahedral dan orbital p kosong pada kompleks segiempat datar. Kompleks terkoordinasi 4 tidak mengikuti mekanisme disosiasi karena senyawa kompleks terkoordinasi 4 dengan lepasnya gugus pergi maka akan terbentuk kompleks terkoordinasi 3 dengan sudut ikatan 120° . Keadaan ini meningkatkan halangan sterik yang menyebabkan reaksinya sulit berlangsung (Arryanto, 2008).

Serapan karakteristik dari spektrum IR dari senyawa **2** dan **4** disajikan pada Tabel 3. Munculnya puncak C=O pada senyawa **2** dan **4** mengindikasikan reaksi sintesis telah berlangsung dengan baik dengan terikatnya ligan asam hidroksibenzoat pada atom pusat Sn. Pada bilangan gelombang sekitar $3200 - 3500 \text{ cm}^{-1}$ dari kedua spektrum muncul pita serapan melebar yang menunjukkan adanya gugus -OH. Terjadinya pergeseran serapan karakteristik Sn=O di daerah $600-800 \text{ cm}^{-1}$ pada bilangan gelombang $719,38 \text{ cm}^{-1}$ dari senyawa **1** ke bilangan yang lebih tinggi di daerah $758,46 \text{ cm}^{-1}$ dari senyawa **2**, sedangkan pergeseran serapan karakteristik Sn-O terjadi di daerah $694,74 \text{ cm}^{-1}$ dari senyawa **3** ke bilangan gelombang yang lebih tinggi dari senyawa **4** di daerah $730,33 \text{ cm}^{-1}$. Kedua pergeseran serapan tersebut menunjukan terjadinya pergantian gugus -OH pada senyawa awal dengan ligan asam hidroksibenzoat pada senyawa difeniltilmah(IV) di-(3-hidroksibenzoat) dan trifeniltilmah(IV) 3-

hidroksibenzoat. Serapan karakteristik spektrum IR senyawa **2** dan **4** dirangkum dalam Tabel **2**.

Tabel 2. Serapan karakteristik spektrum IR dari senyawa trifeniltimah(IV) hidroksibenzoat hasil sintesis

Serapan	Bilangan gelombang (cm ⁻¹)		
	Refrensi	2	4
Sn-O	800-600	758,46	730,33
Sn-O-C	1250-1000	1236,19	1220,21
CO ₂ asimetri	1500-1400	1460,27	1480,7
O-H	3100-3500	3336,77	3440,55
C = O	1600-1760	1693,40	1615,96

Hasil karakterisasi senyawa dengan spektrofotometer UV dirangkum dalam Tabel 3. Pada kedua spektrum senyawa hasil sintesis muncul 2 puncak dari transisi $\pi \rightarrow \pi^*$ dan $n \rightarrow \pi^*$. Pada senyawa **1** muncul λ_{maks} 215 nm dari transisi $\pi \rightarrow \pi^*$ sedangkan transisi dari $n \rightarrow \pi^*$ muncul di daerah 262 nm. Transisi dari $\pi \rightarrow \pi^*$ dan $n \rightarrow \pi^*$ pada senyawa **3** berturut-turut muncul pada λ_{maks} 212 dan 297 nm. Terjadi pergeseran batokromik dari senyawa awal difeniltimah(IV) oksida ke senyawa

difeniltimah(IV) di-(3-hidroksibenzoat) menunjukkan adanya pergantian ligan asam 3-hidroksibenzoat ke atom pusat Sn. Pergeseran batokromik dari senyawa awal ke senyawa akhir dari senyawa **2** ke senyawa **4** dari $\pi \rightarrow \pi^*$ dan $n \rightarrow \pi^*$ berturut-turut dari 204 dan 293 nm ke 215 dan 298 nm menunjukkan terjadinya pergantian ligan -OH oleh asam hidroksibenzoat dari senyawa awal sehingga dapat disimpulkan senyawa akhir telah terbentuk dengan baik.

Tabel 3. Serapan panjang gelombang spektrum UV dari senyawa trifeniltimah(IV) hidroksibenzoat hasil sintesis

Senyawa Organotimah	Panjang Gelombang (nm)	
	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$
[(C ₆ H ₅) ₂ SnO] (1)	215	262
[(C ₆ H ₅) ₃ Sn(OH)] (2)	204	293
[(C ₆ H ₅) ₂ Sn(3-C ₆ H ₄ (OH)COO) ₂] (3)	212	297
[(C ₆ H ₅) ₃ Sn(3-C ₆ H ₄ (OH)COO)] (4)	215	298

KESIMPULAN

Sintesis senyawa difeniltimah(IV) di-(3-hidroksibenzoat) dan trifeniltimah(IV) 3-hidroksibenzoat berhasil dilakukan dengan baik dan didukung dengan hasil karakterisasi menggunakan berbagai instrument dengan nilai rendemen berturut-turut 92,66% dan 88,60%. Penggunaan senyawa awal golongan organotin(IV) hidroksida dan oksida lebih dipilih sebab dapat menghemat waktu sintesis.

UCAPAN TERIMA KASIH

Kami mengucapkan terima kasih kepada Direktorat Riset dan Pengabdian Kepada Masyarakat, Kementerian Riset, Teknologi, dan Pendidikan Tinggi atas dana melalui Hibah Kompetensi 2016. Prof. Bohari M. Yamin (UKM Malaysia) yang telah membantu melakukan mikroanalisis unsur.

DAFTAR PUSTAKA

- Arryanto, Y. 2008. *Seri Reaksi Anorganik Mekanisme Reaksi Anorganik*. Yogyakarta.: Jurusan Kimia FMIPA UGM dan Gala Ilmu Semesta.
- Hadi, S., and Rilyanti, M. 2010. Synthesis and *In Vitro* Anticancer Activity of Some Organotin(IV) Benzoate Compounds. *Orient. J. Chem.* 26 (3): 775-779.
- Hadi, S., Rilyanti, M. and Suharso. 2012. *In Vitro* Activity and Comparative Studies Of Some Organotin(IV) Benzoate Derivatives Against Leukemia Cancer Cell, L-1210. *Indo. J. Chem.* 12 (1): 172-177.
- Hadi, S., Afriani, H., Anggraini, W.D., Qudus, H.I., and Suhartati, T. 2015. The Synthesis and Potency Study of Some Dibutyltin(IV) Dinitrobenzoate Compounds as Corrosion Inhibitor for Mild Steel HRP in DMSO-HCl Solution. *Asian Journal of Chemistry.* 27 (4), 1509-1512.
- Kurniasih, H., Nurissalam, M., Iswantoro, B., Afriyani, H., Qudus, H.I., and Hadi, S. 2015. The Synthesis, Characterization and Comparative Anticorrosion Study of Some Organotin(IV) 4-Chlorobenzoates. *O. J. Chem.* 31(4): 2377-2383
- Szorcsik, A., Nagy, L., Gadjaschranz, K., Pallerito, L., Nagy, E., and Edelman, E.T. 2002. Structural Studies on Organotin(IV) Complexes Formed with Ligands Containing {S, N, O} Donor Atoms, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 252 (3): 523 – 530.
- Wilkinson, G. 1982. *Comprehensive Organometallic Chemistry*. International Tin Research Institute, Publication No.618, Pergamon Press.