

PENYIAPAN DAN KARAKTERISASI SENYAWA KOMPLEKS RHENIUM MENGANDUNG LIGAN ASETILASETON

Eki Mustofa Hamdani¹, Anung Pujiyanto², Abdul Mutalib² dan Rukiah¹

¹⁾ Universitas Padjadjaran – Bandung

²⁾ Pusat Radioisotop dan Radiofarmaka - BATAN

ABSTRAK

PENYIAPAN DAN KARAKTERISASI SENYAWA KOMPLEKS RHENIUM MENGANDUNG LIGAN ASETILASETON. Kanker hati merupakan penyebab kematian terbesar. Nijsen dkk telah berhasil menerapkan mikrosfer asam(L- poli laktat) atau PLLA yang mengandung ¹⁶⁶Ho untuk terapi kanker hati. Sebelum digabungkan dengan PLLA, logam holmium dibentuk senyawa kompleks holmium tris-asetilasetonat (Ho(acac)₃) terlebih dahulu sebagai prekursor. Mengacu pada percobaan tersebut, ada kemungkinan yang cukup besar untuk menerapkan mikrosfer PLLA yang mengandung ¹⁸⁶Re dalam terapi kanker hati. Penelitian ini bertujuan untuk menyiapkan dan mengkarakterisasi senyawa kompleks rhenium yang mengandung ligan asetilaseton. Tahap pertama adalah penyiapan senyawa kompleks dikloro(etoksiokso)bis(trifenilfosfin)rhenium(V) dan tahap berikutnya adalah penyiapan senyawa kompleks kloroetoksi(pentana-2,4-dionato)bis(trifenilfosfin)rhenium(III). Karakterisasi senyawa tersebut dilakukan menggunakan spektrofotometer UV-sinar tampak, spektrofotometer IR dan LCMS. Hasil karakterisasi menunjukkan bahwa terbentuk senyawa kompleks kloroetoksi(pentana-2,4-dionato)bis(trifenilfosfin)rhenium(III) sebanyak 8,8% (44 mg) dengan Mr yang terlihat dari hasil spektrum massa (MS) sebesar 891 (C, 57,9%; P, 7%; O, 5,4%; Cl, 4%; H, 4,8%; Re, 20,9%). Hasil LC memperlihatkan adanya tiga puncak, menunjukkan bahwa senyawa hasil tersebut tidak murni. Uji kestabilan senyawa kompleks dengan spektrofotometer UV memperlihatkan senyawa kompleks masih stabil selama lima hari.

Kata kunci: rhenium, asetilaseton, holmium-166.

ABSTRACT

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF RHENIUM COMPLEX COMPOUND CONTAINING ACETYLACETONE LIGAND. Liver cancer is the leading cause of death. Nijsen et.al. have been successfully applied poly (L-lactic acid) microspheres or PLLA containing ¹⁶⁶Ho for liver cancer therapy. Before combined with PLLA, holmium metal complex compounds formed tris-asetilasetonat holmium (Ho(acac)₃) first as a precursor. Referred to the experiment, there are considerable possibilities for implementing the PLLA microspheres containing ¹⁸⁶Re in liver cancer therapy. This research is being done in order to prepare and characterize rhenium complexes containing acetylacetone ligand. The first step is the preparation of dichloro(etoksiokso)bis (triphenylphosphine)rhenium(V) compounds and the next step is the preparation of chloroetoksi(pentane-2,4-dionato)bis(triphenylphosphine)rhenium(III) compounds. Characterization of these compounds was carried out using UV-visible spectrophotometer, IR spectrophotometer, and LCMS. The characterization results showed the formation of rhenium complexes containing ligands chloroetoksi(pentane-2,4-dionato)bis(triphenylphosphine)rhenium(III) of 8.8% (44 mg) with Mr of 891 as observed in the mass spectrum (MS) (C, 57,9%; P, 7%; O, 5,4%; Cl, 4%; H, 4,8%; Re, 20,9%). The Results of LC showed the presence of three peaks, showing that the compounds were not pure. The result of UV-visible showed that the complex compound was still stable for five days.

Keywords: rhenium, acetylacetone, holmium-166

Alat

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah penangas air, alat refluks, pengaduk magnet, neraca digital Sartorius, dan alat-alat gelas lainnya yang biasa digunakan di laboratorium kimia. Untuk mengarakterisasi hasil, digunakan alat pengukur titik leleh, spektrofotometer FT-IR Perkin Elmer 580 B, spektrofotometer UV-sinar tampak *Ultrospec* 3000 pro yang semuanya dilakukan di Pusat Radioisotop dan Radiofarmaka (PRR) Batan Serpong dan pengukuran LC-MS dilakukan di LIPI Serpong.

Tata Kerja

Sintesis Dikloro(etoksiokso)bis(trifenilfosfin)-renium(V)

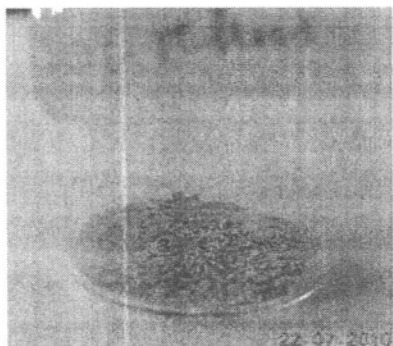
Sebanyak 500 mg ammonium perrenat (NH_4ReO_4) atau 2,7 mmol dimasukkan ke dalam alat refluks yang menggunakan penangas air, kemudian ditambahkan 15 mL HCl 32% dan diaduk selama 10 menit. Sambil terus diaduk, ditambahkan 10 mL etanol absolut hangat dan direfluks pada suhu 60°C selama 10 menit. Kemudian ditambahkan 500 mg PPh_3 atau 1,9 mmol dalam 20 mL etanol absolut hangat dan terus direfluks selama 1 jam hingga terbentuk endapan berwarna hijau. Endapan hijau yang didapat disaring dan didiamkan selama 24 jam. Setelah itu, endapan direkristalisasi dengan menggunakan campuran pelarut petroleum eter : benzen (1:3). Hasil rekristalisasi ditimbang dan didapat kristal dikloro(etoksiokso)bis(trifenilfosfin)-renium(V) atau $\text{ReOCl}_2(\text{OEt})(\text{PPh}_3)_2$ sebanyak 434 mg [6].

Sebanyak 275 mg $\text{ReOCl}_2(\text{OEt})(\text{PPh}_3)_2$ berwarna hijau dimasukkan ke alat refluks kemudian ditambahkan 20 mL campuran pelarut etanol :

benzen (1:1)[2]. Direfluks selama 3 jam sampai berubah warna menjadi ungu. Setelah itu diuapkan dalam suhu ruangan dan didapat kristal $\text{ReOCl}_2(\text{OEt})(\text{PPh}_3)_2$ berwarna ungu sebanyak 164 mg. Kristal dianalisis dengan alat spektrofotometer UV-sinar tampak (blanko benzen) dan FT-IR.

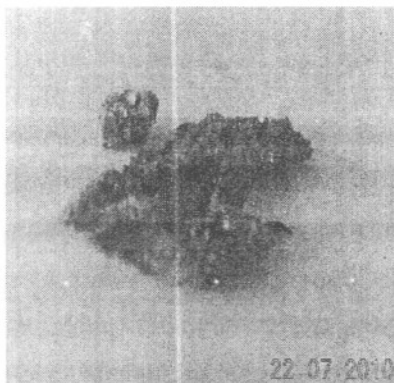
Sintesis Kloroetoksi (pentana-2,4-dionato)bis(trifenilfosfin)renium(III)

Kristal ungu $\text{ReOCl}_2(\text{OEt})(\text{PPh}_3)_2$ sebanyak 100 mg dimasukkan ke alat refluks dan ditambahkan ke dalamnya campuran 0,5 mL asetilaseton dan 10 mL benzen. Kemudian direfluks sambil diaduk pada suhu 70°C selama 6 jam. Kristal ungu larut dan larutannya berubah warna menjadi jingga. Setelah itu, hasil refluks diuapkan dalam suhu ruangan sampai terbentuk endapan jingga. Endapan dicuci dengan sedikit benzene dan dietileter, disaring. kemudian dilarutkan dengan campuran pelarut diklorometan:benzen (2:1). Larutan diuapkan dalam suhu ruangan sampai terbentuk kristal kloroetoksi(pentana-2,4 dionato)bis(trifenilfosfin)-renium(III) atau $\text{ReCl}(\text{EtO})(\text{acac})(\text{PPh}_3)_2$ berwarna jingga sebanyak 44 mg [4]. Kristal diukur titik lelehnya selain itu dianalisis menggunakan alat UV-sinar tampak Blanko diklorometan:benzen (2:1) sebanyak dua kali pengukuran, spektrofotometer FT-IR, dan alat *liquid chromatography-mass spectroscopy* (LC-MS).



Gambar 4 Kristal dikloro(etoksiokso)-bis(trifenilfosfin)renium(V).

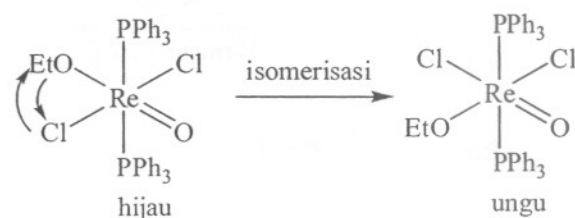
Kristal hijau $\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_2(\text{EtO})(\text{PPh}_3)_2$ yang dihasilkan sangat mudah terisomerisasi menjadi isomer yang lebih stabil [4]. Oleh karena itu senyawa ini diisomerisasi terlebih dahulu menjadi isomer berwarna ungu (Gambar 3) untuk digunakan selanjutnya dalam sintesis $\text{Re}^{\text{III}}\text{Cl}(\text{EtO})(\text{acac})(\text{PPh}_3)_2$.



Gambar 5. Kristal dikloro(etoksiokso)bis(trifenilfosfin)renium(V) hasil isomerisasi.

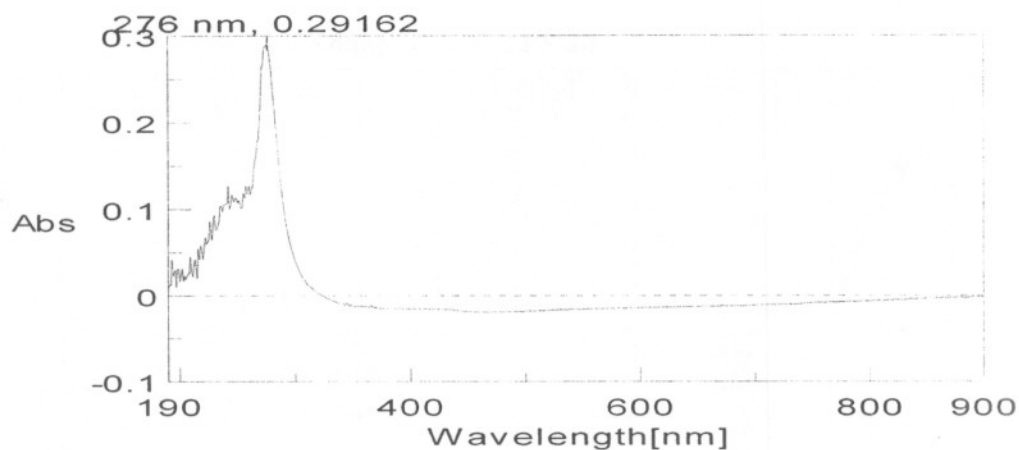
Isomer $\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_2(\text{EtO})(\text{PPh}_3)_2$ hijau membentuk struktur geometri oktahedral *trans*-dikloro(etoksiokso)-*trans*-bis(trifenilfosfin)-renium(V) yang dua ligan PPh_3 dan Cl -nya menempati posisi *trans*- atau saling bersebrangan. Hal ini mengakibatkan sulitnya reaksi pertukaran

ligan antara ligan Cl^- dengan ligan khelat pentana-2,4-dionato atau acac^- karena posisi *trans*-mengakibatkan bertambahnya kestabilan ikatan antara ligan dengan ion pusat yang dikenal dengan efek *trans* [5] (Saito, 2008). Untuk memudahkan masuknya ligan acac^- , maka dilakukan isomerisasi membentuk senyawa *cis*-dikloro(etoksiokso)-*trans*-bis(trifenilfosfin)renium(V). Pada posisi *cis*- kedua atom Cl yang mempunyai kerapatan elektron tinggi saling berdekatan dan berinteraksi sehingga memperlemah ikatan antara Cl dengan ion pusat. Proses isomerisasi dapat dilihat pada reaksi di bawah ini.

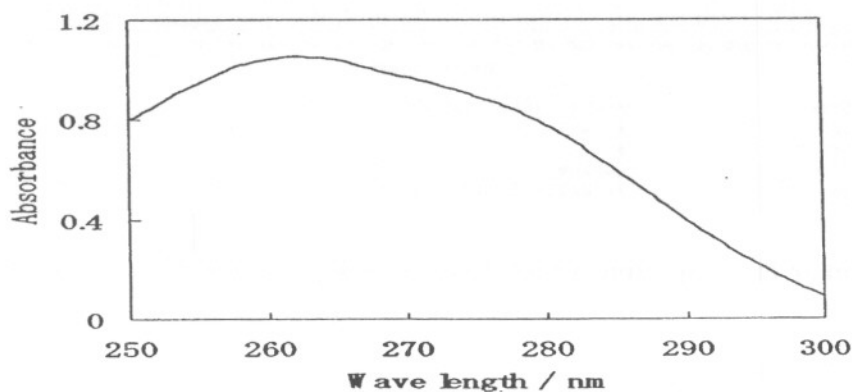


Gambar 6. Reaksi isomerisasi senyawa $\text{ReOCl}_2(\text{EtO})(\text{PPh}_3)_2$.

Setelah diisomerisasi, tahap selanjutnya adalah reaksi pertukaran ligan EtO^- oleh ligan khelat pentana-2,4-dionat atau asetilasetonat (acac^-) yang mempunyai struktur $(\text{H}_3\text{CCOCHOCCH}_3)^-$. Ketika $\text{Re}^{\text{V}}\text{OX}_2(\text{EtO})(\text{PPh}_3)_2$, ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{atau I}$) dan asetilaseton dalam pelarut benzene dididihkan, maka kompleks renium(V) tereduksi menjadi kompleks renium(III), $\text{Re}^{\text{III}}\text{X}_2(\text{acac})(\text{PPh}_3)_2$, yang berwarna jingga-merah [3]. Reduksi disebabkan oleh terjadinya pelepasan ligan okso akibat terputusnya ikatan antara logam Re dengan O oleh pemanasan. Reaksi diperkirakan berlangsung sebagai seperti ditunjukkan oleh Gambar 8.



Gambar 9. Spektrum UV dikloro(etoksiokso)bis(trifenilfosfin)renium(V).



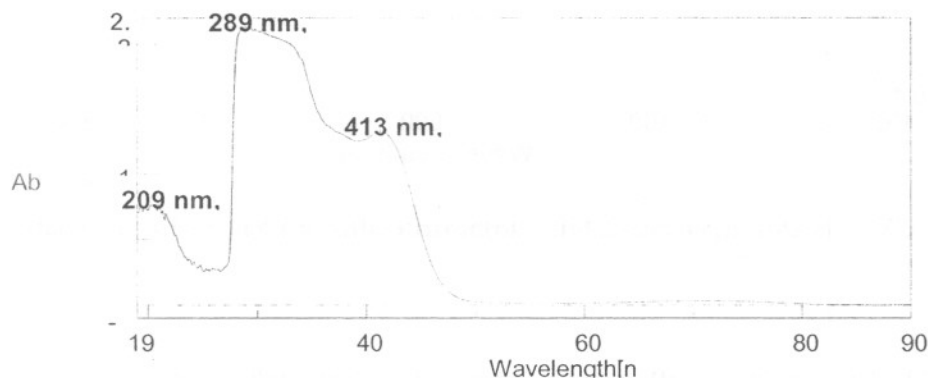
Gambar 10. Spektrum UV dikloro(etoksiokso)bis(trifenilfosfin)renium(V) (Omori *et al.*, 2000).

Spektra ini menunjukkan adanya transisi elektron $p \rightarrow p^*$ yang diduga terjadi pada gugus-gugus fenil yang mempunyai pita absorpsi antara 230-270 nm. Namun stabilisasi resonansi keadaan eksitasi suatu senyawa terkonjugasi dapat mengurangi energi keadaan eksitasi sehingga panjang gelombang yang diserap akan lebih besar. Maka panjang gelombang maksimal yang didapat adalah 276 nm. Selain stabilisasi resonansi, jenis pelarut dan substituent pada cincin fenil juga dapat mengubah spektra serapan UV [9].

Senyawa $\text{ReOCl}_2(\text{EtO})(\text{PPh}_3)_2$ mengandung oksigen, halogen, dan fosforus yang semuanya mempunyai elektron n menyendiri. Karena elektron n ini memiliki energi yang lebih tinggi daripada elektron s dan p maka diperlukan energi yang lebih kecil untuk mempromosikan suatu elektron n . Panjang gelombang maksimal 276 nm dapat memperkuat dugaan awal bahwa dalam senyawa ini terdapat oksigen, klor sebagai salah satu halogen, dan fosforus.

Tabel 1. Tafsiran IR dikloro(etoksiokso)bis(trifenilfosfin)renium(V).

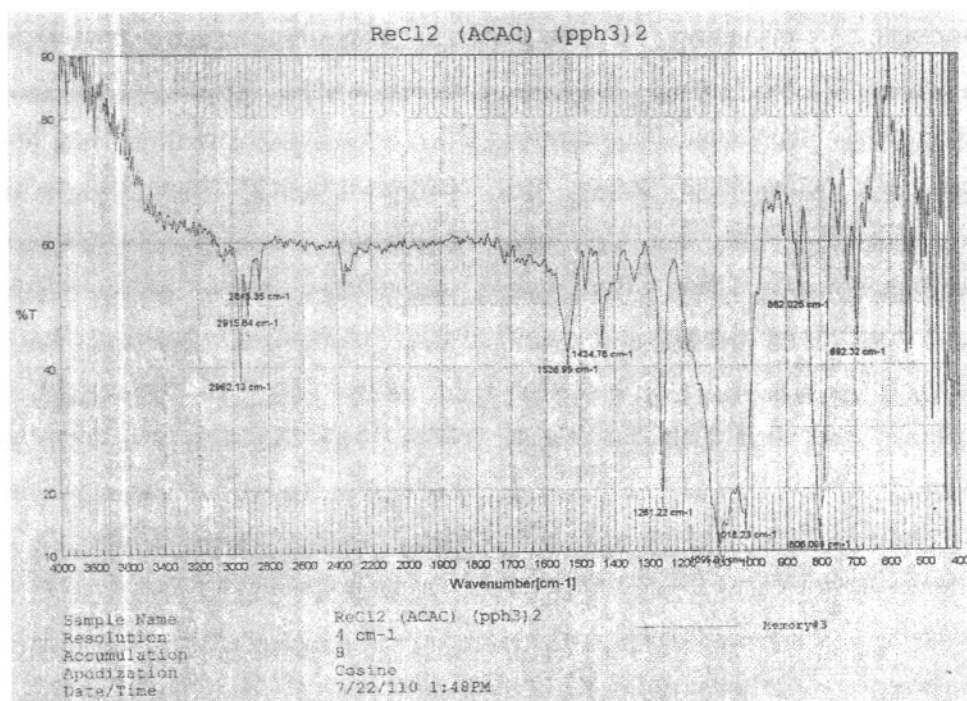
Bilangan gelombang (cm ⁻¹)	Bentuk puncak	Intensitas	Dugaan
2848,35 cm ⁻¹ sampai 2962,13 cm ⁻¹	Tajam	sedang	regang ikatan C- H sp ³
1027,87 cm ⁻¹	Bahu	kuat	gugus CH ₃ dari gugus etoksi
1261,22 cm ⁻¹	Tajam	kuat	gugus CH ₃ dari gugus etoksi
1434,78 cm ⁻¹	Tajam	sedang	regang ikatan C- C sp ² aromatik
1481,06 cm ⁻¹	Tajam	sedang	regang ikatan C- C sp ² aromatik
908,308 cm ⁻¹	Tajam	sedang	gugus etoksi
694,248 cm ⁻¹	Tajam	sedang	regang ikatan Re- O
802,242 cm ⁻¹	Tajam	kuat	uluran ikatan Re- Cl



Gambar 12. Spektrum UV kloroetoksi(pentane-2,4dionato)bis(trifenilfosfin) renium(III).

Terjadinya pergeseran serapan maksimum juga diduga diakibatkan oleh perpanjangan konjugasi selain dari gugus-gugus fenil juga dari perpanjangan konjugasi pada ligan khelat asetilasetonat. Bertambahnya konjugasi menyebabkan membesarnya stabilisasi-resonansi

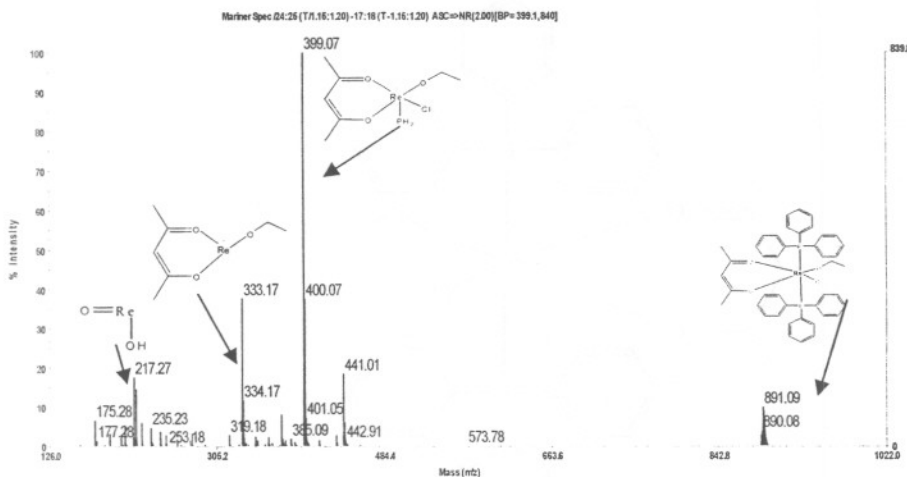
dari keadaan tereksitasi, sehingga daerah serapan akan bergeser ke panjang gelombang yang lebih panjang[9]. Setelah lima hari didiamkan, kemudian diukur kembali dengan spektrofotometer UV-sinar tampak, tidak ada perubahan yang berarti pada spektrum yang dihasilkan.



Gambar 15. Spektrum IR kloroetoksi(pentane-2,4dionato)bis(trifenilfosfin) renium(III).

Tabel 2. Tafsiran IR kloroetoksi(pentane2,4dionato)bis(trifenilfosfin)renium(III).

Bilangan gelombang (cm ⁻¹)	Bentuk puncak	Intensitas	Dugaan
2848,35 cm ⁻¹ sampai 2962,13 cm ⁻¹	Tajam	sedang	regang ikatan C- H <i>sp</i> ³
1018,23 cm ⁻¹	Bahu	kuat	gugus CH ₃ dari gugus etoksi
1261,22 cm ⁻¹	Tajam	kuat	gugus CH ₃ dari gugus etoksi
1434,78 cm ⁻¹	Tajam	sedang	regang ikatan C- C <i>sp</i> ² aromatik
1536,99 cm ⁻¹	Tajam	sedang	regang C- O senyawa keton
692,32 cm ⁻¹	Tajam	sedang	regang ikatan Re- O
806,099 cm ⁻¹	Tajam	kuat	uluran ikatan Re- Cl



Gambar 17. Spektrum massa kompleks renium mengandung ligan asetilaseton.

Ligan asetilaseton tidak menggantikan ligan etoksi melainkan ligan kloro. Ligan etoksi mempunyai sifat kebasaaan yang lebih besar dibandingkan dengan ligan kloro (menurut teori asam-basa Lewis). Semakin besar sifat basa ligan, semakin kuat ikatan antara ligan dengan ion pusat dan semakin stabil. Maka ligan etoksi sulit untuk dipertukarkan, sedangkan ligan kloro lebih mudah dipertukarkan [11]. Oleh karena itu, kemungkinan senyawa yang di dapat adalah $\text{ReCl}(\text{EtO})(\text{acac})(\text{PPh}_3)_2$ yang mempunyai Mr 891 (C, 57,9%; P, 7%; O, 5,4%; Cl, 4%; H, 4,8%; Re, 20,9%). Pola fragmentasi dapat dilihat pada Gambar 4.16. Perkiraan struktur dari senyawa kompleks $\text{ReCl}(\text{EtO})(\text{acac})(\text{PPh}_3)_2$ ditunjukkan pada Gambar 18.

Tabel 3. Perbandingan sifat senyawa $\text{ReCl}(\text{EtO})(\text{acac})(\text{PPh}_3)_2$ dengan senyawa $\text{ReCl}_2(\text{acac})(\text{PPh}_3)_2$.

Sifat fisik	$\text{ReCl}_2(\text{acac})(\text{PPh}_3)_2$ [4]	Senyawa hasil penyiapan
Titik leleh	182°C - 185°C	209°C - 214°C
Warna kristal	jingga	Jingga kemerahan
MR	881 g/mol	891 g/mol
kelarutan	Larut dalam pelarut organik	Larut dalam pelarut organik

- Activation Techniques. *European Journal of nuclear Medicine*, 26, 1999, 699-704.
2. VERA, R.A. Radiopharmaceuticals as Therapeutic Agents in Medical Care and Treatment. IAEA Bulletin, 1993.
 3. KORZHINSKY, M.A., S. I. TKACHENKO., K. I. SHMULOVICH., Y. A. TARAN & G. S. STEINBERG. Discovery of a Pure Rhenium Mineral at Kudriavy Volcano. *Nature* 369, 2004, 51-52.
 4. GROVE, D. E., JOHNSON, N. P., LOCK C. J. L., WILKINSON G., β -Diketon Complexes of Rhenium, *Inorganic Chemistry Research Laboratories, Imperial College of Science and Technology. London, 1965.*
 5. MIESSLER, G.L. AND TARR D.A.. *Inorganic Chemistry. Prentice-Hall International. Inc. 1991.*
 6. OMORI, T., HAYASHI, Y., KAWASAKI, M. AND SUGANUMA, H., Base Hydrolysis Reaction of Dichloroethoxyoxo-bis(triphenylphosphine)rhenium(V) Radiochemistry Research Laboratory, Faculty of Science, Shizouka University. Shizouka, 2000.
 7. GRIFFITH, G. L, GOLDENBERG, D. M., JONES, A. L., & HANSEN, H. J. Radiolabelling of Monoclonal Antibodies an Fragmente with Technetium and Rhenium, *Boiconjugate Chemistry*, 3, 1992, 91-99.
 8. SAITO, T. Kimia Anorganik, Diterjemahkan oleh Ismunandar. <http://oke.or.id>, 2008.
 9. FESSENDEN, R. J. AND FESSENDEN. J. S. Kimia Organik. Diterjemahkan oleh A. H. Pudjaatmaka. Edisi Ketiga. Erlangga. Jakarta, 1986.
 10. COURRIER, W.D., FORSTER, W., LOCK, C.J.L, & TURNER, G., Studies of β -Diketone Kompleks of Rhenium Tris(pentane-2,4-dionato)rhenium(III) and Tris(1,1,1,5,5,5-hexafluoropentane-2,4-dionato)rhenium(III). Institut for Material Research,McMaster University. Ontario, 1971.
 11. SUKARDJO. Kimia Koordinasi. PT Rineka Cipta. Jakarta. 1992.
 12. CAMINATI, W & J.-U. GRABOW The C2v Structure of Enolic Acetylacetone. *Journal of the American Chemical Society* 128 (3), 2006, 854-857.
 13. CHARLES, R. G.. Tetraacetyethane, *Org. synth.,Coll.* Vol. 4, 1963, 869.
 14. COTTON, F.A., G. WILKINSON, & P.L. GAUS, Basic Inorganic Chemistry, Third Edition. John Wiley & Sons, Inc. Singapore. 1995.
 15. COTTON, F. A., WILKINSON, G., MURILLO, C. A. & BOCHMANN M. *Advanced Inorganic Chemistry*. Sixth Edition. John Wiley & Sons Inc. Canada, 1999.
 16. DAINTITH, J. Kamus Lengkap Kimia. Diterjemahkan oleh S. Achmadi. Edisi Baru. Erlangga, Jakarta, 1994.
 17. FAWCETT, W & M. OPALLO Kinetic parameters for heterogeneous electron transfer to tris(acetylacetonato)manganese(III) and tris(acetylacetonato)iron(III) in aproptic solvents. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 331, 1992, 815-830.
 18. GILREATH, E.S. Fundamental Concept of Inorganic Chemistry. Third Edition. Mc Graw Hill Book Co, Inc. Toronto, 1984.