

SYNTHESIS OF 1,9-BIS [1-PHENYL-3-METHYL-5-HYDROXY-4-PYRAZOLYL] 1,9-NONANEDIONE AND ITS APPLICATION FOR THE EXTRACTION OF COBALT (II), NICKEL (II), AND CADMIUM (II)

Ucu Cahyana¹, Bambang Rusdiarso², dan Narsito²

¹Jurusan Kimia Fakultas MIPA Universitas Negeri Jakarta Jl. Pemuda No 10, Rawamangun 13220, Jakarta, Indonesia

²Jurusan Kimia Fakultas MIPA Universitas Gajah Mada, Yogyakarta, Indonesia

Abstract

Synthesis of 1,9-bis [1-phenyl-3-methyl-5-hydroxy-4-pyrazolol]-1,9-nonanedione (HL-7-LH) and its application for the extraction of cobalt (II), nickel (II), and cadmium (II) have been carried out.

The HL-7-LH were prepared by treating a dioxane solution of 1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone (H₂PMP) containing calcium hydroxide catalyst with azelaoyl dichloride [ClCO(CH₂)₇COCl]. Purification of the HL-7-LH obtained were done by mean recrystallization in etanol:toluena (9:1) at 70°C. Characterization of the HL-7-LH were done by infrared and nuclear magnetic resonance spectroscopic techniques. The application of the HL-7-LH as extractant in the extraction of cobalt, nickel, and cadmium were performed in chloroform and dichloromethane. It was observed that the effectivity of the extraction increases as the extractant concentration and pH increases. Results show that cobalt, nickel, and cadmium extraction in chloroform were obtained with the extraction constants ($\log K_{eks}$) = -5,37, -5,44, -5,22 and at dichloromethane were -5,19, -5,24, and -5,08.

Key Word : Synthesis, effectivity of the extraction, the extraction constants

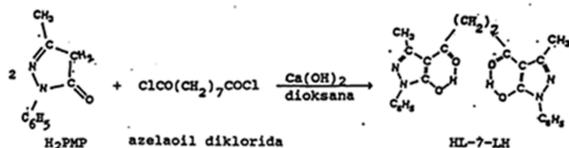
PENDAHULUAN

Ekstraksi pelarut adalah suatu metode analisis kimia di mana suatu larutan (biasanya dalam pelarut air) dikontakkan dengan pelarut kedua (biasanya pelarut organik) yang tidak bercampur dengan pelarut pertama agar terjadi transfer zat terlarut ke dalam pelarut kedua (vogel, 1971).

Salah satu aplikasi penting dalam ekstraksi pelarut adalah pemisahan kation logam dalam larutan. Ekstraksi ion logam oleh suatu ekstraktan terjadi karena adanya perbedaan kelarutan antara logam dengan ekstraktan. Dalam proses ekstraksi tersebut berlaku kaidah "*like dissolves like*", yaitu senyawa polar akan mudah larut dalam pelarut polar dan sebaliknya senyawa non polar akan mudah larut dalam pelarut non polar. Dengan demikian, selama ekstraksi ion anorganik atau senyawa organik polar sebagian besar akan terdapat dalam fasa air, sedangkan senyawa non polar akan terdapat dalam fasa organik. Oleh karena itu, ion-ion logam cenderung tidak larut dalam pelarut organik non polar. Agar larut muatan

logamnya harus dinetralkan dalam suatu ekstraktan. Menurut Christian (1986) ada dua prinsip untuk melakukan hal tersebut yaitu: melalui pembentukan pasangan ion dan melalui pembentukan kelat. Dalam hal ini beberapa ekstraktan seperti tributyl fosfat (TBP), trietyl fosfin oksida (TOPO), dan metil isobutil keton (MIBK) telah dimanfaatkan untuk pemisahan ion logam pada skala industri (Khopkar, 1990). Selain untuk pemisahan ion logam, ekstraksi pelarut telah dimanfaatkan untuk analisis kuantitatif unsur-unsur transisi, pemurnian radioaktif dan pengolahan limbah logam-logam berat yang berkaitan dengan lingkungan (Freiser, 1981). Mengingat ekstraksi pelarut dapat digunakan untuk berbagai macam kepentingan, maka diperlukan suatu ekstraktan yang berperan aktif dalam suatu proses ekstraksi. Dengan demikian penelitian mengenai sintesis suatu ekstraktan baru yang lebih efektif terus dikembangkan.

Salah satu ekstraktan yang menarik perhatian peneliti adalah senyawa asil pirazolon. Sejak Jensen (1959) menemukan 1-



Gambar 1 Reaksi pembentukan HL-7-LH

fenil-3-metil-4-benzoil-5-pirazolon (HPMBP) sampai saat ini telah dikembangkan secara luas penelitian dan penggunaan asil pirazolon dalam ekstraksi pelarut (Tayeb, dkk 1990).

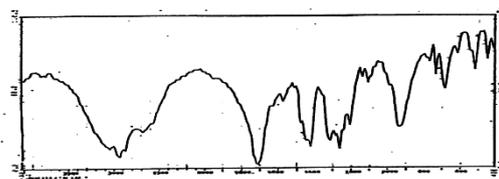
Dalam upaya meningkatkan efektifitas ekstrak jenis pirazolon, saat ini para peneliti sedang mengembangkan sintesis bis-asil piazolonl Junmao dkk (1986) telah melakukan sintesis 1,6-bis (lfemil-3-metil-5-okso-4- pirazolil)-1,6-heksana-dion (BPMOPH) dan 1,4-bis [1-fenil-3-metil-5-okso-4-pirazolol] 1,4-butanadion (BPMOPB). Rekristalisasi dilakukan dalam campuran pelarut kloroform-ligroin(3:2). Kristal BPMOPH mempunyai titik lebur 195°C dan kristal BPMOPB mempunyai titik lebur 222.5-224.5°C.

Tabel 1. Hasil Sintesis HL-7-LH

Senyawa	Berat hasil (gr)		Efisiensi sintesa (%)	Sifat fisik	
	Teori	Exp		Titik lebu r (°C)	Warna
HL-7-LH	21,55	8,68	40,2	102	coklat muda

Dalam penelitian ini disintesis salah satu senyawa turunan asil pirazolon yaitu 1,9-bis [1-fenil-3-metil-5- hidroksi-4-pirazolol]-1,9-nonanedion (HL-7-LH). HL-7-LH merupakan suatu ekstrak kelat yang mempunyai dua buah gugus asil pirazolon yang dihubungkan dengan tujuh buah rantai hidrokarbon (-CH₂-). Sintesis ekstrak kelat HL-7-LB didasarkan pada metode Jensen (1959) yang kemudian dikembangkan oleh Guigende (1990) menurut persamaan reaksi pada gambar 1. HL-7-LH tidak larut dalam air, tetapi larut dalam

pelarut-pelarut organik, seperti kloroform, diklorometana, dikloroetana, dan karbon tetraklorida.



Gambar 2 spektrum infra merah HL-7-LH

Senyawa ini merupakan salah satu ekstrak yang penting dan menarik perhatian, karena kemampuannya dalam membentuk kompleks dengan berbagai ion logam (Tayeb, dkk 1990). Untuk mengetahui efektifitas HL-7-LH hasil sintesis pada ekstraksi ion logam dalam larutan, pada penelitian ini dilakukan ekstraksi dengan logam kobal (II), nikel (II) dan kadmium (II) dalam pelarut kloroform dan diklorometana.

PROSEDUR PENELITIAN

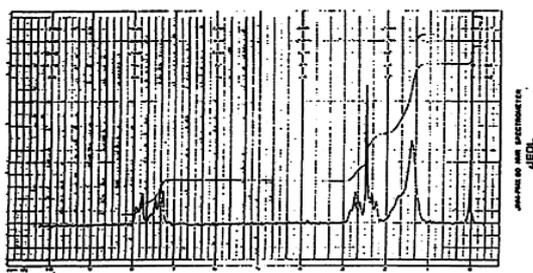
Sintesis dan karakterisasi senyawa HL-7-LH

Dilartukan H₂PMP dalam dioksan kemudian tambahkan Ca(OH)₂ sebagai katalis sampai homogen. Tambahkan azelaoil diklorida [ClCO(CH₂)₇COCl], refluks dilakukan selama 30-40 menit pada temperatur 110-120°C. Setelah refluks selesai, dalam keadaan panas campuran dimasukkan ke dalam corong pisah yang telah berisi HCl 2M. Kemudian dikocok dengan kuat selama 30-40 menit. Kristal coklat yang terbentuk direkristalisasi dalam pelarut etanoltoluen (9:1) pada temperatur 70°C selama 30 menit. Rekristalisasi dilakukan 2-3 kali sampai didapat kristal berwarna coklat muda. Kristal hasil sintesis dikarakterisasi dengan spektroskopi inframerah dan resonansi magnetik inti.

Ekstraksi kobal (II), nikel (II), dan cadmium (II) dengan ekstrak HL-7-LH

Ekstraksi ion logam Co²⁺, Ni²⁺, dan Cd²⁺ dengan ekstrak HL-7-LH dalam pelarut kloroform dan diklorometana sebagai fasa

organik. Ekstraksi dilakukan dengan konsentrasi HL-7-LH 10⁻²M, 2x10⁻²M, 4x10⁻²M dan pada pH 3 ; 3,5 ; 4 ; 4,5 dan 5.

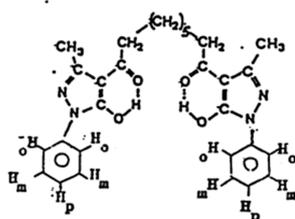


Gambar 3 Spektrum MMR HL-7-LH

HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN

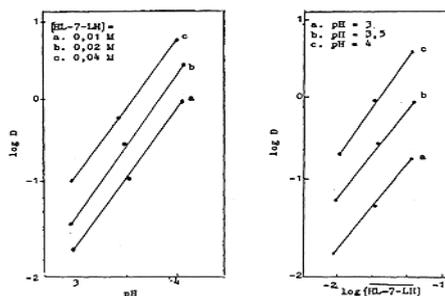
Sintesis 1,9 bis [1-fenil-3-metil-5-hidroksi-4-pirazolol]-1,9-nonanedion (HL-7-LH)

Hasil Sintesis senyawa HL7-IH yang diperoleh dalam percobaan ini disajikan dalam tabel berikut: HL-7-LH merupakan kristal coklat muda yang didapat dari reaksi antara 1-fenil-3-metil-5-pirazolon (H₂PMP) dengan azelaoil diklorida [C₁CO(CH₂)₇COC₁] Ekstraktan HL-7-LH mengandung dua buah gugus 1-fenil-3-metil-4-asil-5-pirazolon yang dihubungkan dengan tujuh buah rantai hidro karbon (-CH₂-). Reaksi pembentukan HL-7-LH dimulai dengan melarutkan 1-fenil-3-metil-5-pirazolon dalam dioksan pada temperatur 75°C kemudian ditambahkan Ca(OH)₂ sebagai katalis. Dengan adanya katalis Ca(OH)₂ akan terbentuk nukleofil. Selanjutnya nukleofil akan mengadisi gugus karbonil pada azelaoil diklorida. Reaksi dengan azelaoil diklorida terdiri dari dua tahap: (1) adisi nukleofil kepada gugus karbonil, disusul oleh (2) eliminasi ion klorida. Hasil reaksi ini merupakan suatu substitusi asil nukleofilik.



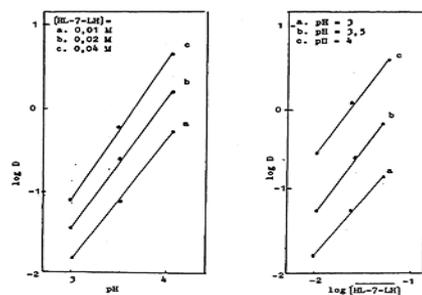
Gambar 9. HL-7-LH bentuk enol

Gambar 10 Ekstraksi Co²⁺ dengan HL-7-LH 0,01 M; 0,02 M; 0,04 M pelarut kloroform



Azelaoil diklorida kurang reaktif terhadap serangan nukleofilik, oleh karena itu reaksi berjalan lambat dan dibutuhkan temperatur tinggi. Oleh sebab itu pada sintesis HL-7-LH, penambahan azelaoil diklorida ke dalam 1-fenil-3-metil-5-pirazolon dilakukan tetes demi tetes dan selanjutnya temperatur dinaikkan sampai 110°C.

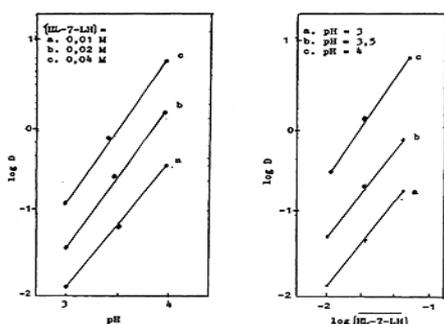
Setelah terjadi reaksi substitusi asil nukleofilik terhadap azelaoil diklorida [C₁CO(CH₂)₇COC₁], rantai hidro karbon (-CH₂-) akan berfungsi sebagai penghubung antara dua buah gugus 1-fenil-3-metil-4-asil-5-pirazolon untuk membentuk HL-7-LH atau bis[asil pirazolol]



Gambar 11 Ekstraksi Co²⁺ dengan HL-7-LH 0,01 M; 0,02 M; 0,04 M pelarut diklorometana

Karakterisasi HL-7-LH Karakterisasi dengan Spektrofotometer Infra Merah Karakterisasi HL-7-LH secara spektrofotometri infra merah ditunjukkan pada gambar 2. Pada daerah 3000-2800cm⁻¹ menunjukkan adanya gugus-gugus alkil. Gugus metilen (-CH₂-) ditunjukkan oleh serapan pada daerah 1420 cm⁻¹ dan serapan di sekitar 740-720 cm⁻¹ menunjukkan daerah 1420 cm⁻¹ dan serapan di

sekitar 740-720 cm^{-1} menunjukkan senyawa mengandung rantai alkil yang panjang sedangkan gugus metil ($-\text{CH}_3$) ditunjukkan dengan adanya serapan pada daerah 1370 cm^{-1} . Adanya serapan C=O terlihat pada daerah 1696 cm^{-1} , sedangkan serapan C=C alkohol muncul pada daerah 1126 cm^{-1} . Adanya cincin pirazol ditunjukkan oleh serapan C-C pada 1610 cm^{-1} , serapan C-C pada 1192 cm^{-1} , dan vibrasi rentangan C=N pada 1564 cm^{-1} disertai serapan C-N pada 1248 cm^{-1} . Sedangkan cincin mono substitusi aromatik secara kuat ditunjukkan oleh serapan pada 696 cm^{-1} . Dari interpretasi ini memberikan indikasi bahwa senyawa tersebut mengandung cincin monosubstitusi aromatik, C=O, C-O alkohol, C=C, C-C, C=N, C-N, $-\text{CH}_2-$ dan $-\text{CH}_3$.

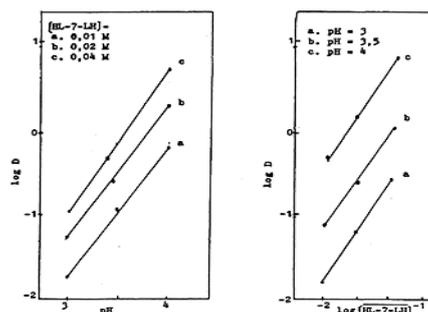


Gambar 12 Ekstraksi Ni²⁺ dengan HL-7-LH 0,01 M; 0,02 M; 0,04 M pelarut kloroform

Karakterisasi dengan Resonansi Magnetik Inti

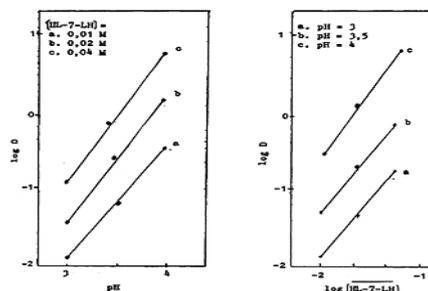
Untuk mengetahui jumlah proton dari senyawa HL-7-LH hasil sintesis, dilakukan karakterisasi dengan NMR. Dari spektrum H NMR terdapat lima buah sinyal yang berarti terdapat lima macam proton yang masing-masing mempunyai kedudukan 1,43:2,5:2,75:7,3:7,8 ppm seperti ditunjukkan pada gambar 3. Banyaknya proton dari masing-masing gugus dapat ditentukan dari perbandingan ketinggian integral spektrum yang ditunjukkan pada tabel 2.

Dari data spektra H-NMR terlihat adanya puncak singlet dengan pergeseran kimia 1,43 ppm diperkirakan dari proton metil. Harga



Gambar 13 Ekstraksi Ni²⁺ dengan HL-7-LH 0,01 M; 0,02 M; 0,04 M pelarut diklorometana

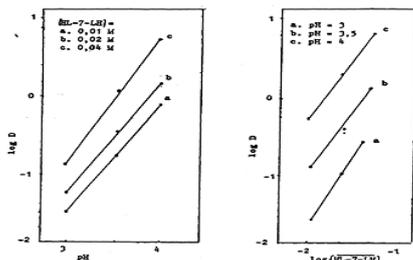
pergeseran kimia metil ini sedikit lebih besar dari daerah pergeseran kimia karakteristik untuk metil ($\delta = 0,9$ ppm), hal ini menerangkan bahwa gugus tersebut terikat pada atom karbon berikatan rangkap. Hal serupa terjadi pada proton (CH_2) α yang muncul pada daerah 2,75 ppm mempunyai daerah pergeseran kimia yang lebih besar dari proton (CH_2) β , γ , δ , karena proton (CH_2) berikatan dengan karbon ikatan rangkap dua. Puncak yang muncul di daerah sekitar 7,25 ppm adalah karakteristik untuk proton-proton aromatis. Puncak triplet yang muncul pada daerah 7,3 ppm menunjukkan adanya proton meta dan proton para (H_m dan H_p) dari gugus fenil, sedangkan untuk proton orto (H_o) spektranya bergeser ke arah kiri yang ditunjukkan oleh puncak duplet pada daerah 7,8 ppm.



Gambar 14. Ekstraksi kadmium dengan HL-7-LH 0,01 M; 0,02 M; 0,04 M pelarut kloroform

Pada spektra H-NMR tidak terlihat adanya sinyal di daerah 9,93 ppm yang menunjukkan tidak adanya gugus $-\text{NH}$. Dengan demikian HL-

7-LH hasil sintesa tidak mengandung tautomer amino-diketon.



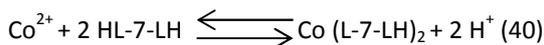
Gambar 15. Ekstraksi kadmium dengan HL-7-LH 0,01 M; 0,02 M; 0,04 M pelarut diklorometana

Dari karakterisasi dengan spektrofotometer IR dan H-NMR maka dapat diperkirakan bahwa senyawa hasil sintesa adalah HL-7-LH bentuk enol. Ekstraksi Kobalt (II), nikel (II), dan cadmium (II) dengan HL-7-LH HL-7-LH adalah suatu ekstraktan asam yang dapat digunakan untuk mengekstraksi ion logam. Sifat fisik dari ekstraksi ion logam dengan ekstraktan kelat ML-7-LK ditunjukkan dan harga koefisien distribusi dan konstanta ekstraksinya. Sifat kimia HL-7-LH sebagai ekstraktan ditunjukkan oleh interaksi kimia yang terjadi dalam larutan. Ekstraksi kobalt, nikel, dan kadmium dilakukan untuk mengetahui efektifitas HL-7-LH sebagai ekstraktan.

Hasil ekstraksi kobalt (II) dengan HL-7-LH dalam pelarut kloroform dan diklorometana disajikan dalam lampiran 7 dan lampiran 8, jika data pada lampiran 7 dan lampiran 8 dibuat grafik log D vs pH dan grafik log D vs log [HL-7-LH] didapat gambar 9 dan gambar 10.

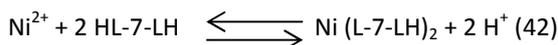
Analisa grafik log D vs pH dari ekstraksi kobalt dengan HL-7-LH diperoleh slope mendekati dua yaitu 1,65 Sesuai dengan persamaan (29), harga slope mendekati dua menunjukkan bahwa ekstraksi kobalt dengan HL-7-LH terjadi pelepasan dua buah ion H⁺. Sedangkan analisa grafik log D vs log [HL-7-LH] didapat slope 1,7 Harga slope mendekati dua menunjukkan bahwa dua molekul HL-7-LH berasosiasi dengan satu atom kobalt. Sehingga

proses ekstraksi terjadi menurut kesetimbangan berikut:



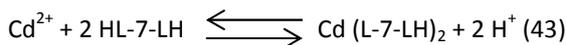
Demikian juga dengan ekstraksi logam nikel. Hasil ekstraksi nikel dengan HL-7-LH dalam pelarut kloroform dan diklorometana disajikan dalam lampiran 9 dan 10. Bila data pada lampiran 9 dan lampiran 10 dibuat grafik log D vs pH dibuat dan grafik log D vs log [HL-7-LH], maka diperoleh gambar 12 dan gambar 13.

Dari analisa grafik log D vs pH dan grafik log D vs log [HL-7-LH] diperoleh slope mendekati dua yaitu masing-masing 1,68 dan 1,77 Sesuai dengan persamaan (29) harga slope mendekati dua menggambarkan bahwa proses ekstraksi nikel dengan HL-7-LH terjadi menurut kesetimbangan berikut:



Jadi proses ekstraksi nikel dengan HL-7-LH terjadi dengan pengikatan dua molekul HL-7-LH untuk mengikat ion logam Ni²⁺. Hal serupa terjadi pada ekstraksi kadmium dengan HL-7-LH. Hasil ekstraksi kadmium dengan HL-7-LH dalam pelarut kloroform dan diklorometana disajikan dalam lampiran 11 dan 12. Bila data pada lampiran 11 dan lampiran 12 dibuat grafik log D vs pH dan grafik log D vs Log [HL-7-LH] diperoleh gambar 13 dan gambar 14. Dari analisa grafik log D vs pH dan log D vs log [HL-7-LH] diperoleh slope mendekati dua yaitu masing-masing 1,62 dan 1,75.

Grafik log D VS pH dan grafik log D vs log [HL-7-LH] menggambarkan bahwa ekstraksi kadmium dengan HL-7-LH terjadi menurut kesetimbangan berikut:



Dari persamaan 41, 42, dan 43 menunjukkan bahwa logam divalensi (M²⁺) seperti Co²⁺, Ni²⁺, dan Cd²⁺ dapat terekstraksi dengan baik oleh ekstraktan kelat HL-7-LH. Ion

Tabel 5. Hasil interpretasi spektra H-NMR HL-7-LH

δ ppm	Bentuk sinyal	Jumlah proton	Keterangan
a. 1,43	singlet	6 H	dua buah gugus CH_3 yang terikat pada karbon ikatan rangkap dua $=\text{C}-\text{CH}_3$
b. 2,5	triplet	10 H	lima buah gugus (CH_2) β, γ, δ
c. 2,75	triplet	4 H	dua buah gugus (CH_2) α yang terikat pada karbon ikatan rangkap dua $=\text{C}-\text{CH}_2-$
d. 7,3	triplet	6 H	dua gugus fenil ($-\text{C}_6\text{H}_5$) yang mengandung 4 H_m dan 2 H_p
e. 7,8	duplet	4 H	dua gugus fenil ($-\text{C}_6\text{H}_5$) yang mengandung 4 H_o

logam Co^{2+} dalam pelarut organik ada dalam bentuk senyawa kompleks tidak bermuatan yaitu $\text{Co}(\text{L-7-LR})_2$, demikian juga dengan nikel dan kadmium. Dalam pelarut organik ion logam Ni^{2+} terekstrak dalam bentuk senyawa kompleks tidak bermuatan yaitu $\text{Ni}(\text{L-7-LH})_2$ dan ion logam Cd^{2+} dalam bentuk $\text{Cd}(\text{L-7-LH})_2$. Kelat logam ini terbentuk karena HL-7-LH mempunyai gugus fungsional asam ($-\text{OH}$) dan atom donor elektron (oksigen), juga dengan tersedianya orbital-orbital kosong pada logam sehingga mendukung terjadinya koordinasi. Ion logam bergabung dengan gugus fungsional yang mampu menempati posisi pada lingkaran koordinasi dari ion logam untuk membentuk senyawa siklik.

Kesimpulan

1. Dari karakterisasi senyawa hasil sintesis dapat dinyatakan bahwa senyawa hasil sintesis tersebut adalah 1,9 -bis[1-fenil-3-

metil-4-hidroksi-5-pirazolil]-1,9-nonanadion (HL-7-LH).

2. Ekstraksi kobal, nikel, dan kadmium dengan HL-7-LH dipengaruhi oleh harga pH dan konsentrasi ekstraktan, semakin besar harga pH dan konsentrasi ekstraktan maka efektivitas ekstraksi cenderung makin tinggi.
3. Kobal, nikel, dan kadmium dapat diekstraksi dengan ekstraktan HL-7-LH membentuk kompleks tidak bermuatan $\text{Co}(\text{L-7-LM})_2$, $\text{Ni}(\text{L-7-LH})_2$, dan $\text{Cd}(\text{L-7-LH})_2$.
4. Ekstraksi kobal, nikel, dan kadmium dengan HL-7-LH dalam pelarut diklorometana sebagai fasa organik menghasilkan efektivitas ekstraksi yang lebih besar daripada dalam pelarut kloroform.
5. Ekstraksi kadmium dengan HL-7-LH menghasilkan efektivitas ekstraksi yang lebih baik daripada ekstraksi kobalt dan nikel dengan HL-7-LH.

Daftar Pustaka

- Amrit, N., Patel, R.P., 1993 "Solvent Extraction Behaviour of Nickel (II), Cobalt (II), and Copper(II) with 1- Phenyl-3-Methyl-4-Benzoylpyrazol-5-one", Metal Extraction., 17, 80, 1-6.
- Anil, K.D.E., Khopkar, S.M., Chalmers, A.R., 1970, "Solvent Extraction of Metal", first edition, Van Nostrand Reinhold Company Ltd, London.
- Brunette, J.P., Lakkis, Z., Lakkis, M. and Leroy, M.J.F., 1984, "Transport of Copper Through CHCl_3 Layer 1-Phenyl-3-Methyl-4-Benzoylpyrazol-5-one as Carrier" Solvent Extr. Ion Exch., 5(6), 1017-1030.

- Chouhan, V.S., and Rao, G.N., 1979, "Solvent Extraction of Cobalt(II), Zinc(II) and Europium(III) with 4-Thio-Benzoyl-2 , 4-Dvhdro-5-Methyl-2-Phenyl-3H-3-Pyrazolon (SBMPP)", J of Radioanalytical Chem. ,52, 1, 199-202.
- Jensen, B.S. 1959 "The Synthesis of 1-Phenyl-3-Methyl-4-Acyl-Pyrazoion-5", Acta. Chem. Scan., 13, 668-673.
- Jun-Mao, J. Lei-Fu., and De-Chen, Y. 1988, "Synthesis of Pyrazolones and Extraction Of Metal Ions", J. Radioanal Nucl. Chem., 108, 41.
- Tayeb, A., Goetz-Grandmont, G.J.Brunette, J.P., and Leroy M.J.F., 1990 "Analytical and Spectroscopic study and Zinc Extraction with 1,10-Bis[l-phenyl-3-Methyl-5-Hydroksi-4-Pyrazoly]-1,10-Decanedione" ,Solvent Extr Ion Rich., 8, 1, 1-34.