



Analysis of Diazo Quinolinone Complexes with Various Metal Ions

Analisis Kompleks Diazo Kuinolinon dengan Berbagai Ion Logam

Stefan Marco Rumengan^{1*}, Khoirotul Ummah², dan Anna Mardliyah³, Jefry Wijaya⁴, Febrindah Ester Tambalean⁵, Soenandar Milian Tengker¹, Abdon Saiya¹, Marlina Karundeng¹ dan Vlagia Indira Paat¹

¹⁾ Department of Chemistry, Manado State University

Kampus Unima Tondano, Tondano. North Sulawesi, 95619

²⁾ Department of Natural Science Education, Islamic State University of Sunan Ampel Surabaya

Ahmad Yani Street, Surabaya, East Java, 60347

³⁾ Department of Chemistry, Islamic State University of Walisongo Semarang

Prof. Dr. Hamka Street, Semarang, Central Java, 50185

⁴⁾ Department of Chemistry Education, University of Pattimura

Ir. M. Putuhena Street, Ambon, Maluku, 97233

⁵⁾ Department of Pharmacy, Trinita University

Manibang Street, Manado, North Sulawesi, 95163

* Corresponding author: stefanrumengan@unima.ac.id

Received: January 5, 2024 Accepted: April 29, 2024 Published: April 30, 2024

ABSTRACT

Quinolones are heterocyclic compounds that are important in medicine and materials for DSSCs or OLEDs. One thing that is rarely studied is the ability to detect metal ions. Diazo groups have an important role in forming complexes with metal ions. This research aims to obtain initial information regarding the metal detection capabilities of diazo quinolinone compounds. The compound 7-[(2,4-dihydroxyphenyl)diazonyl]-4-methyl-2-quinolinone is the test target. Tests were carried out with various metal ions in MeOH. Next, the wavelength of the complex was determined using a UV-Vis spectrophotometer. The results of complex analysis of Compound 2 with various metal ions show the potential to be an indication of the presence of metal ions.

Keyword: Diazo, Metal ions, Quinolinone

PENDAHULUAN

Senyawa heterosiklik yang menarik untuk dikaji adalah kuinolinon. Senyawa tersebut merupakan amida aromatik dengan kemiripan struktur yang sama dengan kumarin. Perbedaan keduanya terletak pada posisi heteroatom, dimana pada kumarin tersemat dengan atom oksigen sementara pada kuinolinon tersemat atom nitrogen (McMurry, 2016).

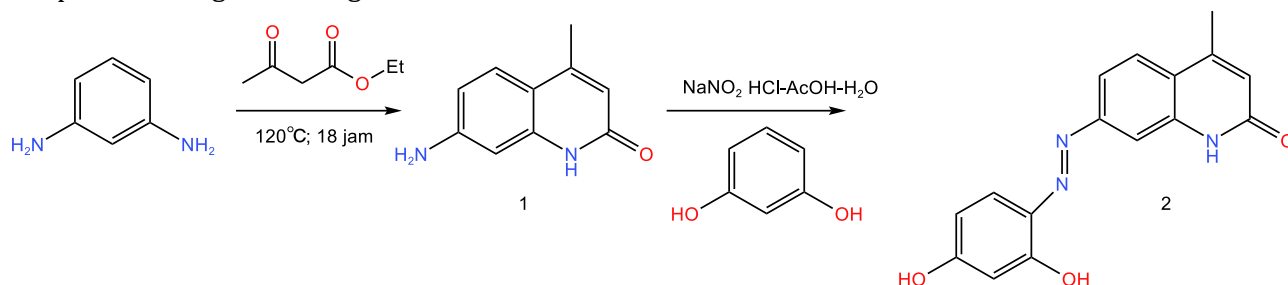
Kuinolinon telah dijadikan subjek riset yang signifikan dalam dunia material maupun medis. Dalam hal medis telah diteliti memiliki berbagai potensi fitofarmaka. Kerangka senyawa ini telah dilaporkan memiliki potensi sebagai antidepresan (Song et al., 2021), antikanker (Kumar et al., 2018) antidiabetes (Shiro et al., 2015), antibakteri (Gao et al., 2023), antioksidan (Hebbbar et al., 2022) dan agen pengkelat besi (Teng et al., 2015) yang dapat digunakan dalam dunia medis dalam

berbagai kondisi kesehatan. Kerangka kuinolionn juga dilaporkan memiliki peranan sebagai ligan dalam kimia koordinasi (Y. Zhu et al., 2018), serta digunakan dalam teknologi DSSC (*Dye Sensitized Solar Cell*) untuk mengkonversi energi matahari menjadi energi listrik (Ganesan et al., 2014) dan OLED (*Organic Light Emitting Diode*) menghasilkan cahaya dalam perangkat elektronik organik (Jiang et al., 2017).

Berbagai kegunaan kuinolinon menjadikannya kerangka senyawa penting dalam pengembangan produk dan teknologi yang relevan. Salah satu yang belum terlalu banyak dibahas tentang studi kerangka kuinolinon sebagai pendeteksi ion logam. Beberapa penelitian tentang biosensor telah dilaporkan dengan kerangka kuinolin untuk

bioimaging pada ion logam Zn^{2+} (H. Liu et al., 2018), sistem biologis dan lingkungan (Zhang et al., 2017), pemeriksaan kandungan dalam makanan (Prabakaran et al., 2022) dan sebagainya.

Pada penelitian sebelumnya, kerangka diazo kuinolinon dengan kopling resorsinol telah berhasil disintesis (Rumengan et al., 2023). Maka pada penelitian ini bertujuan untuk menganalisis hubungan kompleks yang terbentuk dari resorsinoil diazo kuinolinon yang telah berhasil disintesis sebelumnya. Diazo adalah gugus yang sangat sering digunakan untuk mendeteksi ion logam (Khanum et al., 2023). Sehingga padesebagai informasi awal dalam kajian material fungsional senyawa tersebut.



Gambar 1. Desain sintesis diazo kuinolinon (Rumengan et al., 2023)

METODOLOGI

Bahan

Bahan yang digunakan pada penelitian adalah *m*-fenildiamina dipreparasi dengan natrium hidroksida (NaOH). Bahan yang dipakai dibeli dari Merck yaitu etil asetoasetat (AcAcOEt), resorsinol, AcOH, NaOH, NaOAc HCl, dan $NaNO_2$. Senyawa sumber ion logam dibeli dari Merck dan Sigma Aldrich yaitu kalsium klorida, natrium klorida, litium klorida, magnesium klorida, aluminium klorida, seng (II) klorida, kobalt (II) klorida, timah (II) klorida dan krom (III) klorida. Pelarut yang digunakan memiliki 2 jenis ah pelarut p.a. (pro-analis) dan teknis. Pelarut p.a. yang dipakai yaitu metanol (MeOH) dan Toluena. Pelarut teknis yang dipakai yaitu MeOH, aseton, etil asetat (EtOAc), dikloro metana (DCM), dan *n*-heksana (NH).

Alat

Alat yang digunakan pada penelitian adalah seperangkat peralatan gelas yang umum digunakan di laboratorium. Pemisahan menggunakan kromatografi lapis tipis (KLT) menggunakan pelat aluminium berlapis

silika gel 24 Merck Kieselgel 60 F254 dengan ketebalan 0,25 mm, kromatografi kolom gravitasi (KKG) menggunakan silika gel Merck 60 (35-70 mesh). $CsSO_4$ digunakan sebagai pereaksi penampak noda pada KLT. Sedangkan analisis elusidasi struktur menggunakan beberapa metode spektroskopi yaitu spektroskopi FTIR Bruker Alpha, spektroskopi NMR dengan spektrometer Agilent 1H NMR 500 MHz dan spektrofotometer UV-VIS Carry 100 Conc.

Prosedur

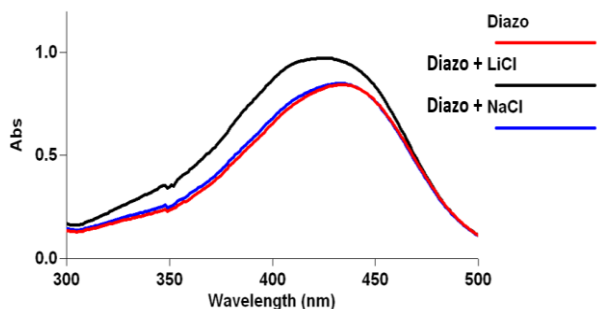
Pengujian Kompleks Diazo dengan Ion Logam

Senyawa 2 sebanyak 21 mg dilarutkan dalam 10 mL MeOH. Larutan tersebut diambil sebanyak 1 mL kemudian diencerkan dengan 9 mL MeOH (larutan A). Sebanyak 1 mg masing-masing garam klorida (Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Sn^{2+} , Cr^{3+} , Al^{3+}) dilarutkan dalam 10 mL MeOH (larutan B). Larutan A dan Larutan B diambil masing-masing sebanyak 1 mL kemudian ditambahkan 3 mL MeOH dalam kuvet dan selanjutnya ditentukan panjang gelombang kompleks tersebut menggunakan spektrofotometer UV-Vis.

HASIL DAN PEMBAHASAN

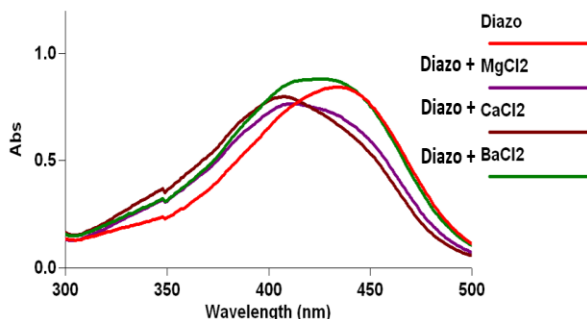
Hasil konfirmasi pembentukan kerangka diazo kuinolinon (senyawa 1 dan senyawa 2) telah dilaporkan. Dimana terdapat pergeseran 11,95 ppm pada ^1H NMR sebagai ciri khas proton amida kuinolinon. Selain itu juga terdapat Pita serapan diazo ($\text{N}=\text{N}$) muncul pada bilangan gelombang 1421 cm^{-1} dan 1473 cm^{-1} pada karakterisasi FTIR (Rumengan et al., 2023).

Pengujian dengan kompleks logam bertujuan untuk mendapatkan gambaran terhadap pengaruh berbagai logam. Kompleks diazo dengan golongan alkali menunjukkan bahwa ion Na^+ tidak memberikan pengaruh yang signifikan (434 nm) karena panjang gelombang senyawa 2 435 nm namun pada pada ion Li^+ menunjukkan pergeseran hipsokromik terhadap senyawa 2 (424 nm). Hal ini dapat dilihat pada gambar 2.



Gambar 2. Spektrum UV-Vis kompleks diazo dengan ion logam alkali

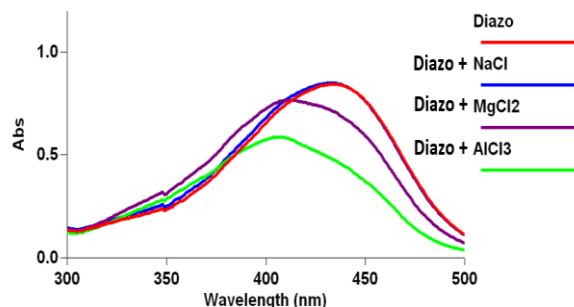
Pengujian dengan golongan alkali tanah, menunjukkan bahwa ketiga ion logam yakni Mg^{2+} , Ca^{2+} dan Ba^{2+} (409 nm, 406 nm, 421 nm) bergeser hipsokromik terhadap diazo dan lebih besar bergesernya dibandingkan alkali (Gambar 3).



Gambar 3. Spektrum UV-Vis kompleks diazo dengan ion logam alkali tanah

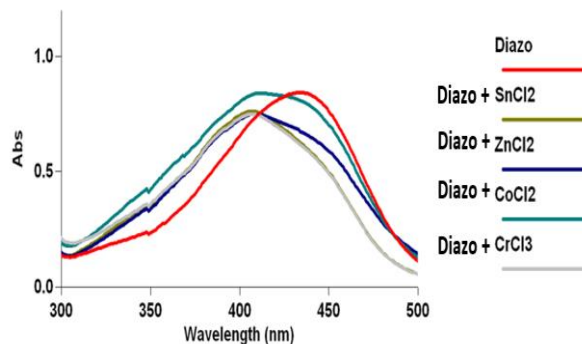
Apabila ditinjau pada ion logam periode 3 yakni Na^+ , Mg^{2+} dan Al^{3+} (434 nm, 409 nm dan 406 nm) menunjukkan bahwa pergeseran semakin kecil pada golongan yang semakin

besar (Gambar 4). Pada logam transisi yakni Zn^{2+} , Co^{2+} dan Cr^{3+} serta Sn^{2+} (407 nm, 410 nm, 405 nm, 406 nm) menunjukkan bahwa pergeseran tetap hipsokromik yang lebih besar dibandingkan dengan alkali (Gambar 5).



Gambar 4. Spektrum UV-Vis kompleks diazo dengan ion logam periode 3

Berdasarkan data tersebut, maka ion logam transisi dan logam alkali tanah memberikan perubahan pergeseran hipsokromik yang lebih besar terhadap alkali tanah. Hal ini menunjukkan adanya interaksi yang kuat antara ion logam alkali tanah dan transisi dengan sistem aromatik dan gugus diazo dibandingkan dengan ion alkali. Interaksi yang kuat antara ion logam transisi disebabkan oleh besarnya afinitas kompleks logam transisi dibanding dengan alkali (Elçin et al., 2015). Kompleks Diazo dan alkali tanah juga dilaporkan juga sama baik dengan logam transisi meskipun Ba^{2+} tidak signifikan namun dari percobaan lain dilaporkan ion Sr^{2+} menunjukkan pembentukan kompleks yang baik dengan senyawa 2 (Kim & Kim, 2015). Sehingga bisa diasumsikan bahwa ion logam alkali tanah juga dapat dideteksi dengan senyawa 2.



Gambar 5. Spektrum UV-Vis kompleks diazo dengan ion logam transisi

KESIMPULAN

Hasil analisis kompleks senyawa 2 dengan berbagai ion logam menunjukkan potensi untuk menjadi petunjuk keberadaan ion-

ion logam alkali tanah dan transisi. Saran untuk penelitian selanjutnya yaitu diperlukan juga peningkatan sensitivitas ligan dengan menambahkan kromofor-kromofor yang sensitif sehingga dapat diaplikasikan dalam mendeteksi ion-ion logam yang spesifik. Selain itu variasi pH dan pelarut dapat dikaji untuk meningkatkan sensitivitas terhadap ion logam.

UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terima kasih diberikan kepada Dr. rer. Nat. Didin Mujahidin, Grup Sintesis Laboratorium KOBA dan Grup Organologam Laboratorium LKFM ITB yang membantu penulis menyelesaikan penelitian.

REFERENSI

- Elçin, S., Çilgi, G. K., Bayrakdar, A., & Deligöz, H. (2015). The synthesis and characterization of azocalix[4]arene based chemosensors and investigation of their properties. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 142, 178–187. doi: 10.1016/j.saa.2015.01.087
- Ganesan, P., Chandiran, A., Gao, P., Rajalingam, R., Grätzel, M., & Nazeeruddin, M. Khaja. (2014). Molecular Engineering of 2-Quinolinone Based Anchoring Groups for Dye-Sensitized Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(30), 16896–16903. doi: 10.1021/jp5004352
- Gao, J., Hou, H., & Gao, F. (2023). Current scenario of quinolone hybrids with potential antibacterial activity against ESKAPE pathogens. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 247, 115026. doi: 10.1016/j.ejmech.2022.115026
- Hebbbar, N. U., Patil, A. R., Gudimani, P., Shastri, S. L., Shastri, L. A., Joshi, S. D., ... Sungar, V. A. (2022). Click approach for synthesis of 3,4-dihydro-2(1H) quinolinone, coumarin moored 1,2,3-triazoles as inhibitor of mycobacteria tuberculosis H37RV, their antioxidant, cytotoxicity and in-silico studies. *Journal of Molecular Structure*, 1269, 133795. doi: 10.1016/j.molstruc.2022.133795
- Jiang, B., Ning, X., Gong, S., Jiang, N., Zhong, C., Lu, Z.-H., & Yang, C. (2017). Highly efficient red iridium(III) complexes cyclometalated by 4-phenylthieno[3,2-c]quinoline ligands for phosphorescent OLEDs with external quantum efficiencies over 20%. *J. Mater. Chem. C*, 5(39), 10220–10224. doi: 10.1039/C7TC03667A
- Khanum, R., Shoukat Ali, R. A., Rangaswamy, H. R., Santhosh Kumar, S. R., Prashantha, A. G., & Jagadisha, A. S. (2023). Recent review on Synthesis, spectral Studies, versatile applications of azo dyes and its metal complexes. *Results in Chemistry*, 5, 100890. doi: 10.1016/j.rechem.2023.100890
- Kim, B., & Kim, T. H. (2015). Electrochemical Studies for Cation Recognition with Diazo-Coupled Calix[4]arenes. *Journal of Analytical Methods in Chemistry*, 2015, 1–7. doi: 10.1155/2015/579463
- Kumar, N. P., Thatikonda, S., Tokala, R., Kumari, S. S., Lakshmi, U. J., Godugu, C., ... Kamal, A. (2018). Sulfamic acid promoted one-pot synthesis of phenanthrene fused-dihydrodibenzo-quinolinones: Anticancer activity, tubulin polymerization inhibition and apoptosis inducing studies. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 26(8), 1996–2008. doi: 10.1016/j.bmc.2018.02.050
- Liu, H., Tan, Y., Dai, Q., Liang, H., Song, J., Qu, J., & Wong, W.-Y. (2018). A simple amide fluorescent sensor based on quinoline for selective and sensitive recognition of zinc(II) ions and bioimaging in living cells. *Dyes and Pigments*, 158, 312–318. doi: 10.1016/j.dyepig.2018.05.026
- McMurry, J. (2016). *Organic chemistry* (Ninth edition). Boston, MA, USA: Cengage Learning.
- Prabakaran, G., Vickram, R., Velmurugan, K., Immanuel David, C., Prince Makarios Paul, S., Suresh Kumar, R., ... Nandhakumar, R. (2022). A lead selective dimeric quinoline based fluorescent chemosensor and its applications in milk and honey samples, smartphone and bio-imaging. *Food Chemistry*, 395, 133617. doi: 10.1016/j.foodchem.2022.133617
- Rumengan, S. M., Ummah, K., & Mahardika, R. G. (2023). Synthesis of Diazo Quinolinone. *Fullerene Journal of Chemistry*, 8(2), 53–58. doi: 10.37033/fjc.v8i2.600
- Shiro, T., Fukaya, T., & Tobe, M. (2015). The chemistry and biological activity of heterocycle-fused quinolinone derivatives: A review. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 97, 397–408. doi: 10.1016/j.ejmech.2014.12.004

- Song, M.-X., Huang, Y.-S., Zhou, Q.-G., Deng, X.-Q., & Yao, X.-D. (2021). Synthesis of ring-opened derivatives of triazole-containing quinolinones and their antidepressant and anticonvulsant activities. *Bioorganic Chemistry*, 106, 104505. doi: 10.1016/j.bioorg.2020.104505
- Teng, Y., Suwanarusk, R., Ngai, M. H., Srinivasan, R., Ong, A. S. M., Ho, B., ... Chai, C. L. L. (2015). An amidation/cyclization approach to the synthesis of N-hydroxyquinolinones and their biological evaluation as potential anti-plasmodial, anti-bacterial, and iron(II)-chelating agents. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 25(3), 607–610. doi: 10.1016/j.bmcl.2014.12.014
- Zhang, B., Liu, H., Wu, F., Hao, G., Chen, Y., Tan, C., ... Jiang, Y. (2017). A dual-response quinoline-based fluorescent sensor for the detection of Copper (II) and Iron(III) ions in aqueous medium. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 243, 765–774. doi: 10.1016/j.snb.2016.12.067
- Zhu, Y., Luo, K., Li, X., Wang, H., Yang, C., Ni, H., & Li, Q. (2018). Four new binuclear platinum (II) complexes with 2-(1H)-quinolinone as bridging ligands: Synthesis, crystal structure and photophysical properties. *Journal of Luminescence*, 204, 296–302. doi: 10.1016/j.jlumin.2018.08.010