



Sintesis Elektrokimia Kompleks Cu(II)-Basa Schiff N-Benziliden Anilin dan Uji Aktivitas sebagai Antibakteri terhadap *Escherichia Coli* dan *Staphylococcus Aureus*

Ulfa Wiwit Chasanah^a, Didik Setiyo Widodo^{a*}, Nies Suci Mulyani^a

^a Chemistry Department, Faculty of Sciences and Mathematics, Diponegoro University, Jalan Prof. Soedarto, Tembalang, Semarang

* Corresponding author: widodo.ds@live.undip.ac.id

Article Info	Abstract
<p>Keywords: N-benzylidene aniline, Schiff bases, electrosynthesis, broth dilution test</p>	<p>Research on electrochemical synthesis of complex Cu(II) N-benzylidene aniline schiff base and test the antibacterial activity against <i>Escherichia Coli</i> and <i>Staphylococcus Aureus</i> has been done. This study aimed to obtain a product Schiff base complex N-benzylidene aniline and obtain test data of antibacterial activity and LC₅₀ values with the liquid dilution method. Stages of this study are the determination of the working electrode potential, complexation of N-benzylidene aniline with Cu metal, bacterial regeneration and antibacterial activity test. Complexation was done by electrolysis at a potential of 8 volts using Cu electrodes and carbon, whereas the antibacterial activity test was performed by liquid dilution method. Products obtained is a yellowish-white solid with an average weight of 0.03 grams and a yield of 20.54%. LC₅₀ values generated at the N-benzylidene aniline and complex for <i>Escherichia Coli</i>, are 5.788 ppm and 3.75 ppm respectively, while for the bacteria <i>Staphylococcus Aureus</i>, were 6.135 ppm and 2.601 ppm respectively.</p>
<p>Kata Kunci: N-benziliden anilin, basa Schiff, dilusi cair, elektrosintesis</p>	<p>Abstrak</p> <p>Telah dilakukan penelitian tentang sintesis elektrokimia kompleks Cu(II)-basa schiff N-benziliden anilin dan uji aktivitas sebagai antibakteri terhadap <i>Escherichia Coli</i> dan <i>Staphylococcus Aureus</i>. Penelitian ini bertujuan untuk memperoleh produk kompleks ba Schiff N-benziliden anilin serta memperoleh data uji aktivitas antibakteri dan nilai LC₅₀ dengan metode dilusi cair. Tahapan penelitian ini adalah penentuan potensial elektroda kerja, kompleksasi N-benziliden anilin dengan logam Cu, regenerasi bakteri dan uji aktivitas antibakteri. Kompleksasi dilakukan dengan melakukan elektrolisis pada potensial 8 volt menggunakan elektroda Cu dan karbon, sedangkan uji aktivitas antibakteri dilakukan dengan metode dilusi cair. Produk yang diperoleh berupa padatan putih kekuningan dengan berat rata-rata 0,03 gram dan rendemen sebesar 20,54%. Nilai LC₅₀ yang dihasilkan pada N-benziliden anilin dan kompleks untuk bakteri <i>Escherichia Coli</i> masing-masing adalah 5,788 ppm dan 3,75 ppm sedangkan untuk bakteri <i>Staphylococcus Aureus</i> masing-masing adalah 6,135 ppm dan 2,601 ppm.</p>

1. Pendahuluan

Basa Schiff N-benziliden anilin merupakan senyawa aromatik yang berperan penting dalam bidang obat dan farmasi. Basa Schiff N-benziliden anilin termasuk senyawa farmakoaktif dan memiliki aktivitas biologi yang penting karena terdapat gugus azometin atau

ikatan -C=N- yang memiliki aktivitas biologis sebagai antibakteri.

Perkembangan sintesis basa Schiff telah mencakup kemampuan untuk memodifikasi struktur dan membentuk kompleks [1]. Ligan basa Schiff berpotensi untuk membentuk kompleks yang stabil dengan ion

logam transisi, sehingga basa Schiff sering digunakan sebagai ligan untuk kompleksasi ion logam.

Turunan basa Schiff telah dikembangkan yaitu dengan pengompleksan logam. Pengompleksan basa Schiff juga mempunyai peran penting yaitu dapat meningkatkan aktivitas dari produk yang telah disintesis sebelumnya [1].

Kompleks logam basa Schiff mempunyai banyak manfaat, yaitu mempunyai aplikasi sebagai antimikroba, antikanker, antibakteri dan antitumor. Disamping itu, sintesis kompleks logam dengan ligan basa Schiff dipelajari karena sifatnya yang fleksibel, sensitif dan selektif terhadap atom logam. Hasil sintesis digunakan sebagai katalis, dalam pengobatan dimanfaatkan sebagai antibiotik dan agen anti-inflamasi dan di bidang industri digunakan sebagai antikorosi [2].

Salah satu metode yang digunakan dalam pengompleksan basa Schiff adalah dengan menggunakan pendekatan elektrokimia yang menjadi metode alternatif yang memiliki keunggulan lebih dibandingkan dengan metode konvensional atau sintesis organik. Salah satu kelebihan adalah menghasilkan rendemen produk tinggi dengan produk samping yang rendah, proses yang lebih mudah karena dapat dilakukan pada temperatur ruang [3].

Kajian penelitian ini membahas tentang efisiensi dan efektivitas pendekatan metode elektrokimia terhadap kompleksasi sintesis basa Schiff N-benziliden anilin dan uji aktivitas sebagai antibakteri dengan anoda menggunakan logam Cu(II) dan elektroda karbon sebagai katoda. Hasil pengompleksan tersebut kemudian diuji sifat antibakterinya dengan metode dilusi cair. Harapan penelitian ini adalah memperoleh produk kompleks basa Schiff N-benziliden anilin dengan proses cepat dan murni serta kompleks yang dihasilkan dapat meningkatkan aktivitas sebagai antibakteri.

2. Metode Penelitian

Alat dan Bahan

Logam Cu dan batang karbon, peralatan gelas, pencatu daya arus searah (dc), multimeter, neraca analitik, *shaker*, inkubator, *autoclave*, alat spektroskopi FTIR SHIMADZU, alat spektrofotometer UV-Vis SHIMADZU. Serbuk N-benziliden anilin 99%, akuades, asetonitril, H₂SO₄ p.a 98%, *nutrient broth*, suspensi bakteri *E.coli* dan *S.aureus*, sampel kompleks N-benziliden anilin.

Penentuan Potensial Kerja

Larutan blanko dengan komposisi 80 mL asetonitril dan 3 tetes H₂SO₄ 98% dengan larutan sampel yang memiliki komposisi 0,1 gram N-benziliden anilin dalam 80 mL asetonitril dan ditambahkan 3 tetes H₂SO₄, dielektrolisis pada rentang potensial 0,5-10 volt untuk mencari titik awal kenaikan arus yang dihasilkan. Elektroda yang digunakan adalah Cu sebagai anoda dan karbon sebagai katoda.

Elektrolisis N-benziliden anilin dengan logam Cu(II)

Sebanyak 0,1 gram N-benziliden anilin ditambahkan 80 mL asetonitril dan 3 tetes H₂SO₄ diaduk hingga homogen. Kemudian larutan N-benziliden anilin dielektrolisis dengan menggunakan gelas beker 100 mL. Katoda karbon dan anoda tembaga dicelupkan dalam larutan tersebut kemudian dilakukan pengaturan potensial tetap sebesar 8 volt selama 2 jam [4].

Karakterisasi Produk Hasil Pengompleksan

Produk dikarakterisasi menggunakan spektrofotometer UV-Vis dan spektrofotometer FTIR.

Regenerasi Bakteri

Sebanyak 0,4 gram *nutrient broth* dilarutkan dalam 50 mL akuades, kemudian disterilisasi dalam *autoclave*. Media tersebut dibuat dalam 2 larutan yang masing-masing akan diinokulasikan bakteri *E. coli* dan *S. aureus* sebanyak 2 ose. Media diinkubasi pada suhu 37°C selama 24 jam.

Uji Aktivitas Antibakteri

Sebanyak 1 mL bakteri *E. coli* dan *S. aureus* hasil regenerasi dilarutkan dalam akuades hingga batas kuvet untuk ditentukan jumlah biomassa yang terkandung didalamnya dengan mengukur absorbansi menggunakan spektroskopi UV-Vis pada panjang gelombang 580 nm. Masing-masing larutan diencerkan menjadi 100 mL dalam erlenmeyer. Larutan hasil pengenceran dari bakteri tersebut masing-masing ditambahkan larutan produk hasil pengompleksan dan larutan N-benziliden anilin (dalam asetonitril) dengan berbagai variasi konsentrasi serta asetonitril sebagai kontrol positif. Kontrol negatif adalah larutan hasil pengenceran tanpa ada penambahan apapun selain bakteri itu sendiri. Larutan diinkubasi dalam *shaker* pada suhu 37°C selama 24 jam. Larutan hasil inkubasi kemudian diukur kembali absorbansinya sebagai absorbansi akhir. Persentase inhibisi dapat ditentukan dengan persamaan dengan A adalah absorbansi.

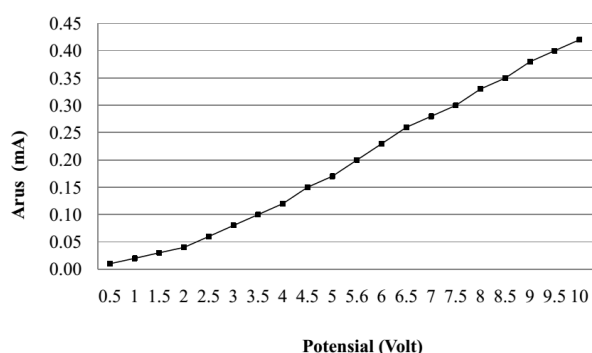
3. Hasil dan Pembahasan

Penentuan Potensial Kerja

Proses elektrosintesis kompleks N-benziliden anilin diawali dengan pelarutan N-benziliden anilin yang dalam asetonitril kemudian di elektrolisis dengan menggunakan anoda tembaga dan katoda karbon. Karbon digunakan sebagai katoda karena sifatnya yang inert dan tidak mudah bereaksi dengan logam lain sehingga endapan yang didapatkan di anoda diharapkan adalah endapan murni hasil proses sintesis N-benziliden anilin yang berupa senyawa kompleks. Larutan elektrolit yang digunakan adalah pelarut organik asetonitril. Asetonitril digunakan karena pelarut tersebut mampu membentuk kompleks relatif kuat dengan solutnya yang disebabkan pendonoran elektron dari atom N [5]. Elektrolit pendukung yang digunakan dalam proses ini adalah H₂SO₄. Fungsi penambahan elektrolit pendukung adalah untuk meningkatkan daya hantar listrik dalam proses elektrolisis sehingga dapat mempercepat proses reaksi antara asetonitril dengan N-benziliden anilin dan

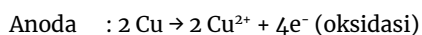
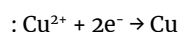
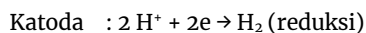
mempertahankan daya hantar larutan agar larutan tidak berubah selama proses berlangsung. Elektroda tembaga (anoda) dan karbon (katoda) yang telah terhubung oleh multimeter kemudian dicelupkan ke dalam campuran reaktan.

Proses elektrolisis dikendalikan oleh variabel terkontrol berupa arus dan potensial. Elektroda Cu adalah sebagai anoda, sedangkan karbon sebagai katoda dihubungkan dengan multimeter dengan pencatatan arus dari 0 sampai 10 volt. Tiap 2 menit potensial dinaikkan sebesar 0,5 volt. Pada proses elektrolisis, reaksi antara senyawa tersebut dengan elektroda akan terjadi proses elektrokimia dengan bantuan arus listrik. Elektroda tersebut adalah sebagai perantara dalam proses mengalirkan arus listrik. Karena arus memerlukan pergerakan ion, larutan elektrolit harus memberikan konduktivitas listrik. Berikut adalah grafik hubungan antara arus dengan potensial.



Gambar 1. Kurva hubungan antara arus dan potensial pada elektrolisis larutan sampel N-benziliden anilin dan blanko dengan elektroda Cu dan karbon

Dari grafik di atas, dapat dianalisis bahwa kedua grafik di atas pada potensial 0,5 volt arus sudah mulai terbaca. Karena dari potensial 0,5 Volt sampai dengan potensial 10 volt grafik yang diperoleh mengalami kenaikan secara signifikan, maka untuk menentukan potensial kerja dapat dilakukan pada potensial dimana saja. Potensial kerja yang digunakan pada elektrosintesis ini adalah 8 volt dan dielektrolisis selama 2 jam seperti yang telah dilakukan sebelumnya oleh [4]. Perkiraan reaksi yang terjadi adalah:

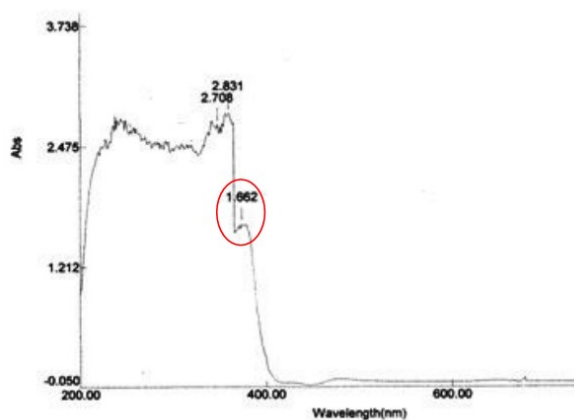


Elektrosintesis Kompleks N-Benziliden Anilin dengan Logam Cu(II)

Pada katoda terjadi reaksi reduksi pembentukan gas H₂ yang berasal dari penambahan asam H₂SO₄ dan ditandai adanya gelembung-gelembung gas yang menempel pada karbon. Sedangkan di anoda terjadi reaksi oksidasi. Pada kondisi ini anoda menerima elektron dari katoda, dengan demikian reaksi yang berlangsung adalah dari katoda menuju anoda dan produk yang dihasilkan mengendap di anoda. Hasil yang diperoleh merupakan kristal kuning larut dalam akuades dengan berat 0,03 gram dan rendemen 20,54 %. Senyawa

kompleks cukup larut dalam media reaksi dan diperoleh sebagai kristal yang stabil. Kompleks tidak larut dalam pelarut non polar, cukup larut dalam kloroform dan larut dalam pelarut polar seperti H₂O dan asetonitril [4].

Proses pembentukan kompleks dengan metode elektrolisis adalah larutan N-benziliden anilin tersebut berperan sebagai ligan dan logam dari elektroda tersebut berperan sebagai atom pusatnya. Adanya interaksi antara ligan dan atom pusat akan membentuk suatu senyawa kompleks. Ditinjau dari teori ikatan valensi, ikatan pada ion kompleks yang terjadi karena adanya tumpang tindih orbital ligan yang berupa molekul atau ion yang mempunyai pasangan elektron bebas, dengan orbital ion logam yang masih kosong. Hibridisasi yang dimungkinkan paling stabil adalah membentuk ikatan hibrida dsp² dan mempunyai rumus molekul [CuL₄]²⁺ dengan bentuk geometri planar segi empat.



Gambar 2. Spektra UV-Vis N-benzilidenanilin (hitam) dan produk (merah)

Analisis Produk dengan Spektrofotometer UV-Vis

Pada N-benziliden sebelum di komplekskan menunjukkan puncak yang khas pada 374 nm. Puncak ini menunjukkan adanya transisi elektron dari n→π* yang dibawa oleh N pada gugus azometin, gugus N tersebut mempunyai ikatan non bonding [6]. Sedangkan sesudah pengomplekskan menunjukkan puncak yang khas pada 278 nm. Logam kompleks menunjukkan transisi p→p* dalam kisaran 250 nm-300 nm [7]. Munculnya puncak yang khas pada senyawa kompleks N-benziliden anilin dan adanya perbedaan puncak antara N-benziliden anilin dan kompleks tersebut dijadikan landasan melakukan analisis selanjutnya.

Tabel 1: Data FTIR pembeda antara spektra N-benziliden anilin dan kompleks N-benziliden anilin [2]

Gugus	Bilangan gelombang (cm ⁻¹)	
	N-benziliden anilin	Kompleks NBA
C=N	1600-1660; 1627,92	1600-1660 1612,49
Cu-N	-	420-390; 416,62

Analisis Produk dengan Sprektrofotometer FTIR

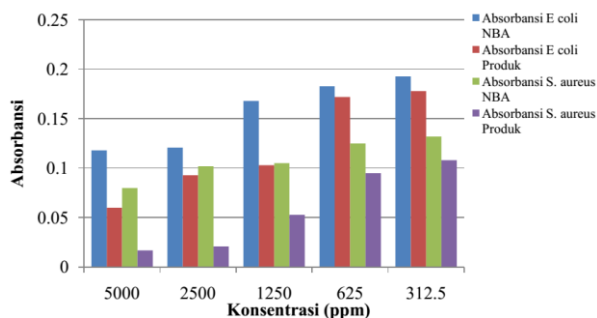
N-benziliden anilin sebelum pengompleksan menunjukkan munculnya serapan pada bilangan gelombang $1627,92 \text{ cm}^{-1}$ yang mengindikasikan bahwa adanya gugus imina ($-C=N$) yang memiliki serapan khas pada daerah sekitar $1600-1660 \text{ cm}^{-1}$ [8]. Pada kompleks N-benziliden anilin, gugus khas senyawa basa Schiff (imina) muncul pada $1612,49 \text{ cm}^{-1}$. Gugus azometin ini mengalami pergeseran lebih rendah karena dalam semua logam kompleks, hal ini menunjukkan bahwa senyawa kompleks ini mengambil bagian dalam koordinasi. Koordinasi dari nitrogen ke atom logam dapat diekspetasikan mengurangi kerapatan elektron pada gugus azometin, dengan demikian menyebabkan pergeseran gugus $C=N$ [2]. Serapan $416,62 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan gugus $Cu-N$. Gugus ini muncul pada daerah antara $420 \text{ cm}^{-1}-390 \text{ cm}^{-1}$ [2].

Regenerasi Bakteri

Bakteri diregenerasi menggunakan media cair (*nutrient broth*). Kedua bakteri diinkubasi pada suhu optimum 37°C dan waktu optimum 24 jam didalam inkubator *shaker* karena media yang digunakan adalah media cair. Bakteri akan tumbuh yang ditandai dengan perubahan pada media cair dari bening menjadi keruh.

Uji Aktivitas Antibakteri

N-benziliden anilin sebelum dan sesudah pengompleksan diuji antibakterinya terhadap bakteri *E.coli* sebagai bakteri gram negatif dan *S.aureus* sebagai bakteri gram positif. Hasil uji antibakteri terhadap N-benziliden anilin awal dan sesudah pengompleksan dengan variasi konsentrasi dapat disajikan dalam diagram berikut:



Gambar 3. Diagram absorbansi antibakteri

Dari grafik data tersebut, menunjukkan bahwa semakin besar konsentrasi maka absorbansi akan semakin kecil. Sedangkan, konsentrasi semakin kecil maka absorbansi semakin naik. Hal ini berkaitan dengan kemampuan dari senyawa produk dan reaktan dalam aktivitas antibakteri, dimana konsentrasi yang besar dapat meningkatkan kemampuan untuk menghambat bakteri. Data tersebut juga menunjukkan bahwa senyawa kompleks N-benziliden anilin memiliki kemampuan menghambat bakteri lebih besar dibandingkan dengan N-benziliden anilin sebelum pengompleksan yang ditunjukkan dengan perbandingan nilai absorbansinya yang memiliki nilai lebih rendah. Hasil nilai absorbansi yang diukur, diketahui bahwa bakteri gram negatif nilai

absorbansinya menunjukkan angka lebih besar dibandingkan dengan bakteri gram positif. Hal ini dikarenakan perbedaan kesensitifan bakteri gram positif dan gram negatif berkaitan dengan struktur dalam dinding selnya, seperti jumlah peptidoglikan (adanya reseptor, pori- pori, dan lipid), sifat ikatan silang, dan aktivitas enzim autolitik.

Penentuan Nilai LC_{50}

Nilai LC_{50} adalah konsentrasi yang dapat menyebabkan kematian 50% populasi bakteri yang digunakan dalam penelitian. Nilai LC_{50} dapat dihitung dengan menggunakan regresi linear. Grafik regresi linear didapatkan dari hubungan antara % inhibisi dengan konsentrasi, dimana Y menunjukkan % inhibisi sedangkan x adalah konsentrasi. Berdasarkan perhitungan persentase inhibisi didapatkan persamaan regresi linier $y=10,87x-12,92$; $y=16,15x-10,623$; $y=9,2x-6,444$ dan $y=18,55x+1,74$. Perhitungan LC_{50} dapat dilihat pada lampiran 2. Dari hasil perhitungan nilai LC_{50} pada N-benziliden anilin pada bakteri *E.coli* sebesar 5,788 ppm, N-benziliden anilin pada bakteri *S.aureus* sebesar 6,135 ppm, kompleks N-benziliden anilin pada bakteri *E.coli* sebesar 3,75 ppm dan kompleks N-benziliden anilin pada bakteri *S.aureus* sebesar 2,601 ppm.

4. Kesimpulan

Kompleks N-benziliden anilin dapat diperoleh dengan mereaksikan 0,1 gram N-benziliden anilin dalam 80 ml asetonitril secara elektrolisis pada potensial tetap 8 volt selama 2 jam. Produk yang dihasilkan berupa padatan berwarna kekuningan dengan rendemen 20,54%. Hasil analisis menggunakan spektroskopi FTIR. Serapan yang khas muncul pada bilangan gelombang $416,62 \text{ cm}^{-1}$ merupakan serapan $Cu-N$. Produk hasil sintesis berpotensi mampu meningkatkan aktivitas antibakteri dengan nilai LC_{50} yang dihasilkan pada N-benziliden anilin awal dan kompleks untuk bakteri gram positif masing-masing adalah 5,788 ppm dan 3,75 ppm sedangkan pada gram negatif masing-masing adalah 6,135 ppm dan 2,601 ppm.

5. Daftar Pustaka

- [1] A Abbas, M Munir, F Aslam, Removal of chromium by biosorption using different agricultural byproducts of some important cereal crops, *Middle East Journal of Scientific Research*, 5, (2010) 512-516
- [2] YK Gupta, SC Agarwal, SP Madnawat, Ram Narain, Synthesis, characterization and antimicrobial studies of some transition metal complexes of Schiff bases, *Research Journal of Chemical Sciences*, 2, 4, (2012) 68-71
- [3] LK Sharma, S Kumar, S Singh, RKP Singh, Electrochemical synthesis of 5-substituted-2-amino (substituted amino)-1, 3, 4-oxadiazoles at the platinum electrode, *Russian Journal of Electrochemistry*, 46, 1, (2010) 34-40 <http://dx.doi.org/10.1134/S1023193510010040>
- [4] Francisco HA Rodrigues, Francisco CF França, José RR Souza, Nágila MP Ricardo, Judith Feitosa, Comparison between physico-chemical properties

- of the technical Cashew Nut Shell Liquid (CNSL) and those natural extracted from solvent and pressing, *Polimeros*, 21, 2, (2011) 156-160
<http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282011005000028>
- [5] Calvin D Ritchie, Cation–anion combination reactions. 26. A review, *Canadian journal of chemistry*, 64, 12, (1986) 2239-2250
- [6] B Rizwana, S Santha Lakshmi, Synthesis, characterisation and antimicrobial studies of Zn (II), Ni (II) and Cu (II) complexes of a schiff base derived from o-vanillin and n-allyl thiourea, *International Journal of ChemTech Research*, 4, 1, (2012) 464-473
- [7] S Amani, Synthesis, spectroscopy and magnetic characterization of five dinuclear copper (II) complexes with 2, 3 or 4-pyridinemethanol as the ligand, *Journal of Sciences, Islamic Republic of Iran*, 23, 1, (2012) 37-43
- [8] Majed M. Hania, Synthesis of Some Imines and Investigation of their Biological Activity, *E-Journal of Chemistry*, 6, 3, (2009) 629-632
<http://dx.doi.org/10.1155/2009/104058>