



Universiteit
Leiden

The Netherlands

Reactivity of cobalt(II)-dichalcogenide complexes: correlation between redox conversion and ligand-field strength

Marvelous, C.

Citation

Marvelous, C. (2022, July 5). *Reactivity of cobalt(II)-dichalcogenide complexes: correlation between redox conversion and ligand-field strength*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/3421554>

Version: Publisher's Version

License: [Licence agreement concerning inclusion of doctoral thesis in the Institutional Repository of the University of Leiden](#)

Downloaded from: <https://hdl.handle.net/1887/3421554>

Note: To cite this publication please use the final published version (if applicable).

Summary in Indonesian (Ringkasan)

Pengantar

Penelitian mengenai situs aktif dari enzim dengan bantuan model senyawa telah membuahkan banyak hasil dalam pemahaman tentang proses-proses kimia seperti mekanisme katalitik enzim atau peran dari gugus tertentu dalam sebuah situs aktif. Seringkali selama proses penelitian tersebut, ditemukan beberapa reaktivitas baru yang sangat menarik. Salah satu dari beberapa reaktivitas baru yang ditemukan dalam kurun waktu dua dekade terakhir ialah interaksi redoks ligan disulfida dengan ion-ion logam transisi. Interaksi redoks tersebut dapat dikontrol untuk mengubah keadaan redoks dari sulfur sebagai ligan maupun ion-ion logam transisi. Hal tersebut kini lebih dikenal dengan nama reaksi pengubahan-redoks. Reaksi-reaksi pengubahan-redoks ini sangat penting karena berkaitan dengan reaksi transfer-elektron yang sering diamati di alam.

Hingga saat ini, hanya terdapat beberapa studi yang telah dilaporkan mengenai reaksi pengubahan-redoks dari senyawa-senyawa kompleks logam-disulfida dan logam-tiolat. Mayoritas dari studi-studi sebelumnya memiliki fokus pada pengubahan senyawa disulfida/tiolat berbasis tembaga. Walaupun demikian, beberapa contoh reaksi pengubahan-redoks berbasis kobalt mulai bermunculan pada dua dekade terakhir. Walaupun untuk saat ini pemahaman tentang mekanisme pengubahannya masih belum berkembang, pengubahan senyawa disulfida/tiolat berbasis kobalt dapat dikontrol dengan mengubah lingkungan kimia dari senyawa tersebut. Pada Bab 1, perkembangan terbaru dalam reaksi pengubahan-redoks telah dibahas dengan detail.

Peranan Kekuatan Medan-Ligan dan Orientasi Ligan dalam Reaksi Pengubahan-redoks Senyawa Kompleks Kobalt(II)-disulfida ke Kobalt(III)-tiolat

Walaupun terdapat beberapa contoh reaksi pengubahan-redoks senyawa kobalt(II)-disulfida menjadi kobalt(III)-tiolat, pemahaman mengenai pengaruh lingkungan kimia dari senyawa kompleks masih sangat terbatas. Pada Bab 2 dan Bab 3, pemahaman reaksi pengubahan-redoks telah dijabarkan dengan fokus kepada kekuatan medan-ligan dari ligan

eksternal. Dalam penelitian ini, ligan *2,2'-bipyridine* (bpy) dan *8-quinolinolate* (quin^-) yang merupakan ligan dengan medan-ligan kuat digunakan untuk menghasilkan senyawa kobalt(III)-tiolat. Selain itu, muatan negatif dari ligan quin^- diduga dapat membantu menstabilkan muatan positif senyawa kompleks kobalt(III)-tiolat.

Penambahan bpy pada senyawa kobalt(II)-disulfida $[\text{Co}_2(\text{L}^1\text{SSL}^1)(\text{Cl})_4]$ menghasilkan senyawa kobalt(III)-tiolat $[\text{Co}(\text{L}^1\text{S})(\text{bpy})]^{2+}$. Walaupun demikian, produk samping yaitu $[\text{Co}_2(\text{L}^1\text{SSL}^1)(\text{bpy})_2(\text{Cl})_2](\text{Cl})_2$ dan $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{n+}$ ternyata juga terbentuk. Pada bab 3, senyawa kobalt(III)-tiolat $[\text{Co}(\text{L}^1\text{S})(\text{quin})]^+$ dapat terbentuk menggunakan reaksi dengan ligan quin^- dengan hasil yang kuantitatif tanpa menyingkirkan ligan klorida. Terlebih lagi, penggunaan ligan quin^- mampu menginduksi pengubahan-redoks senyawa kompleks $[\text{Co}_2(\text{L}^2\text{SSL}^2)(\text{Cl})_4]$, yang sebelumnya tidak dapat dilakukan. Walaupun demikian, produk samping $[\text{Co}_2(\text{L}^2\text{SSL}^2)(\text{quin})_2(\text{Cl})_2]$ juga terbentuk dalam kasus ini.

Meskipun merupakan produk samping, hasil elusidasi struktur produk samping yang terbentuk memberikan wawasan tentang bagaimana proses pengubahan kobalt(II)-disulfida menuju kobalt(III)-tiolat terjadi. Pada struktur senyawa $[\text{Co}_2(\text{L}^1\text{SSL}^1)(\text{bpy})_2(\text{Cl})_2]^{2+}$ atom donor nitrogen dari ligan L^1SSL^1 tersusun mengikuti orientasi *facial* sehingga menghambat proses koordinasi gugus disulfida menuju atom pusat kobalt. Sebaliknya, pada struktur $[\text{Co}_2(\text{L}^2\text{SSL}^2)(\text{quin})_2(\text{Cl})_2]$ atom donor nitrogen dari ligan L^2SSL^2 tersusun mengikuti orientasi *meridional* sehingga memungkinkan pendekatan gugus disulfida kepada kobalt untuk proses transfer elektron yang lebih efisien.

Melalui pendekatan kimia komputasi dengan metode DFT, kekuatan medan-ligan di dalam senyawa-senyawa tersebut dapat diperkirakan. Analisis orbital molekuler menunjukkan bahwa perkiraan energi pembelahan orbital-*d* pada senyawa kobalt(II)-disulfida dipastikan lebih rendah daripada pada senyawa kobalt(III)-tiolat. Menariknya, perkiraan energi pembelahan orbital-*d* pada senyawa $[\text{Co}(\text{L}^1\text{S})(\text{bpy})]^{2+}$ juga terlihat lebih rendah daripada senyawa $[\text{Co}(\text{L}^1\text{S})(\text{MeCN})_2]^{2+}$. Hal ini mengindikasikan ligan bpy memiliki medan-ligan yang lebih lemah daripada asetonitril. Terlepas dari jumlah asetonitril dalam reaksi yang berlebih di dalam reaksi (sebagai pelarut), hasil ini mendukung pembentukan produk samping ketika bpy digunakan dalam reaksi. Sesuai dengan hasil eksperimen, perkiraan energi pembelahan orbital-*d* pada senyawa $[\text{Co}(\text{L}^1\text{S})(\text{quin})]^+$ lebih besar daripada $[\text{Co}(\text{L}^1\text{S})(\text{bpy})]^{2+}$. Selain itu,

perbandingan perkiraan energi pembelahan orbital-*d* pada $[\text{Co}(\text{L}^1\text{S})(\text{quin})]^+$ dan $[\text{Co}(\text{L}^2\text{S})(\text{quin})]^+$ mengindikasikan ligan L^2SSL^2 memiliki medan-ligan yang lebih lemah daripada L^1SSL^1 . Meskipun terdapat efek donasi-elektron, dengan adanya gugus metil pada posisi orto pada piridin, diketahui dapat menurunkan kemampuan donasi dari nitrogen pada piridin dikarenakan rintangan sterik.

Pada bab 2 dan 3 juga dijelaskan bahwa, selain orientasi ligan disulfida, orientasi ligan eksternal juga mempengaruhi reaksi pengubahan-redoks. Pada bab 2, ligan bpy adalah ligan bidentat yang simetris, sehingga hanya orientasi ligan disulfida yang berpengaruh dan dapat diteliti lebih lanjut dengan metode komputasi. Tingkat energi tertinggi dari SOMO (*singly occupied molecular orbital*) pada senyawa hipotetikal dengan orientasi ligan disulfida yang *meridional* terbukti lebih tinggi daripada orientasi *facial* (dimana orientasi ini ditemukan pada struktur kristal). Hal ini menunjukkan bahwa transfer elektron dari atom Co kepada atom S akan lebih mudah terjadi jika konformasi ligan L^1S adalah *meridional*. Setelah mengetahui bahwa konformasi ligan yang optimal adalah *meridional*, ligan quin^- yang asimetris dapat memiliki dua mode ikatan / orientasi, dimana pembahasan lebih dalam mengenai hal ini terdapat pada Bab 3. Metode komputasi menunjukkan bahwa senyawa $[\text{Co}(\text{L}^1\text{S})(\text{quin})]^+$ lebih stabil secara energi ketika atom oksigen dari quin^- terkoordinasi secara *trans* terhadap atom sulfur dari ligan L^1S dibandingkan ketika koordinasi tersebut *trans* terhadap atom nitrogen dari amina tersier. Hal ini dikarenakan lebih kuatnya interaksi elektrostatik antara cincin aromatik dari quin^- dan muatan positif dari fragmen $[\text{Co}(\text{L}^1\text{S})]^{2+}$.

Kemiripan Selenium dan Sulfur pada Reaksi Pengubahan-redoks

Lingkup studi reaksi pengubahan-redoks telah kami perluas dengan menguji unsur selenium yang memiliki sifat serupa dengan sulfur, terutama dalam reaksi-reaksi redoks. Untuk pertama kalinya, reaksi pengubahan-redoks dari senyawa kobalt(II)-diselenida menuju kobalt(III)-diselenolat dijabarkan di bab 4. Senyawa kobalt(II)-diselenida $[\text{Co}_2(\text{L}^1\text{SeSeL}^1)(\text{Cl})_4]$ diperoleh dengan menggunakan ligan L^1SeSeL^1 yang merupakan ligan baru yang serupa dengan ligan L^1SSL^1 pada bab 2 dan 3. Sifat-sifat spektroskopi dari senyawa $[\text{Co}_2(\text{L}^1\text{SeSeL}^1)(\text{Cl})_4]$ menyerupai senyawa $[\text{Co}_2(\text{L}^1\text{SSL}^1)(\text{Cl})_4]$. Pembentukan senyawa kobalt(III)-selenolat dapat dilakukan dengan cara yang serupa dengan pembentukan senyawa kobalt(III)-tiolat, yaitu melalui reaksi antara L^1SeSeL^1 dengan $\text{Co}(\text{SCN})_2$

(menghasilkan $[\text{Co}(\text{L}^1\text{Se})(\text{NCS})_2]$), dengan menyingkirkan ion-ion klorida dalam larutan asetonitril (menghasilkan $[\text{Co}(\text{L}^1\text{Se})(\text{MeCN})_2]^{2+}$), atau dengan penambahan ligan quin^- kepada $[\text{Co}_2(\text{L}^1\text{SeSeL}^1)(\text{Cl})_4]$ (menghasilkan $[\text{Co}(\text{L}^1\text{Se})(\text{quin})]^+$). Namun, kami menemukan bahwa senyawa-senyawa kobalt(III)-selenolat kurang stabil dalam bentuk larutan. Metode komputasi dengan DFT mengindikasikan lebih lemahnya atom donor selenium dibandingkan dengan atom donor sulfur dalam energi pembelahan orbital- d . Berdasarkan informasi yang telah diperoleh di bab 2 dan bab 3, hasil penelitian menunjukkan bahwa sebenarnya reaksi pengubahan-redoks senyawa kobalt(II)-diselenida menuju kobalt(III)-selenolat tidak sulit dilakukan jika dibandingkan dengan analog sulfurnya, namun sayangnya senyawa-senyawa yang mengandung selenium ini kurang stabil dalam bentuk larutan. Hasil eksperimen kami menunjukkan bahwa tak hanya kemiripan selenium dan sulfur pada reaksi pengubahan-redoks yang ditemukan, namun juga perbedaannya yang berpotensi sebagai topik penelitian di masa mendatang.

Modifikasi Ligan dan Stabilisasi Senyawa Kompleks Kobalt(III)-tiolat

Pada bab 5, kami mendeskripsikan tiga ligan disulfida yang berbeda untuk memperoleh senyawa kobalt(III)-tiolat, yakni L^3SSL^3 , L^pSSL^p , dan $\text{L}^{\text{mpz}}\text{SSL}^{\text{mpz}}$. Pada ligan L^3SSL^3 , keempat gugus piridin dari ligan L^1SSL^1 telah dimetilasi, sementara pada ligan L^pSSL^p yang juga mirip dengan ligan L^1SSL^1 , terdapat dua gugus propilen antara gugus disulfida dan gugus amina tersier. Ligan $\text{L}^{\text{mpz}}\text{SSL}^{\text{mpz}}$ adalah ligan yang sangat berbeda dengan L^1SSL^1 karena gugus piridin digantikan fungsinya oleh gugus dimetilpirazol. Berdasarkan penggunaan ketiga ligan tersebut, beberapa senyawa kobalt(II)-disulfida telah didapatkan dan dikarakterisasi. Senyawa $[\text{Co}_2(\text{L}^{\text{mpz}}\text{SSL}^{\text{mpz}})(\text{Br})_4]$ menunjukkan pola koordinasi yang asimetris, dimana salah satu atom donor sulfur terkoordinasi kepada atom pusat kobalt sedangkan atom sulfur yang lainnya tidak terkoordinasi. Reaksi ligan yang sama dengan $\text{Co}(\text{SCN})_2$ menghasilkan $[\text{Co}_2(\text{L}^{\text{mpz}}\text{SSL}^{\text{mpz}})(\text{NCS})_4]$. Hal ini mengindikasikan bahwa kekuatan medan-ligan dari gugus pirazol terlalu rendah sehingga anion NCS^- pun tidak cukup kuat untuk menghasilkan kobalt(III)-tiolat. Sayangnya, kedua ligan L^pSSL^p dan L^3SSL^3 belum berhasil untuk menstabilkan kobalt(III)-tiolat dengan ligan halida maupun NCS^- .

Dengan informasi yang didapatkan dari bab-bab sebelumnya, kami mencoba untuk mendapatkan kobalt(III)-tiolat dengan ligan $L^{mpz}SSL^{mpz}$, L^pSSL^p , dan L^3SSL^3 dengan cara menambahkan ligan $quin^-$. Senyawa kobalt(III)-tiolat terbukti dapat terbentuk, yang dibuktikan dari hasil karakterisasi spektroskopi massa. Sayangnya, pada semua percobaan kami menemukan bahwa terdapat setidaknya satu produk samping yang terbentuk. Secara umum, hasil ini mengindikasikan bahwa kekuatan medan-ligan dari ligan $L^{mpz}SSL^{mpz}$, L^pSSL^p , dan L^3SSL^3 tidak cukup besar untuk mampu menstabilkan kobalt(III)-tiolat tanpa pembentukan produk samping, meskipun telah dibantu dengan ligan $quin^-$ yang terbukti memiliki medan-ligan yang kuat.

Kesimpulan

Secara singkat, kami telah menunjukkan bahwa terdapat hubungan antara kekuatan medan-ligan dengan proses pengubahan-redoks yang terjadi. Struktur ligan disulfida menjadi salah satu faktor yang sangat berpengaruh dalam reaksi pengubahan-redoks. Selain itu, dengan meningkatkan kekuatan medan-ligan dan memanfaatkan ligan eksternal, reaksi pengubahan-redoks juga dapat terjadi. Berdasarkan hasil penelitian, dapat disimpulkan bahwa terdapat empat faktor yang mempengaruhi pembentukan produk samping dalam proses pengubahan-redoks yaitu besarnya kekuatan medan-ligan, muatan dari ligan eksternal, orientasi ligan-ligan dalam senyawa kompleks, dan konstanta pembentukan produk samping relatif terhadap pembentukan senyawa kompleks kobalt(III).