

SINTESIS DAN KARAKTERISASI SENYAWA KOMPLEKS BESI(II) DENGAN LIGAN 3,6-DI-2-PIRIDIL-1,2,4,5-TETRAZIN (DPTZ)

Dini Zakiah Fathiana¹ dan Djulia Onggo²

¹ Pusat Penelitian Elektronika dan Telekomunikasi (P2ET) - LIPI

Jl. Cisit No. 21/154D Bandung

² Departemen Kimia - ITB

Jl. Ganesha No. 10 Bandung

ABSTRAK

SINTESIS DAN KARAKTERISASI SENYAWA KOMPLEKS BESI (II) DENGAN LIGAN 3,6-DI-2-PIRIDIL-1,2,4,5-TETRAZIN (DPTZ). Senyawa kompleks dari garam Besi(II) dengan ligan 3,6-di-2-piridil-1,2,4,5-tetrazin (DPTz) telah disintesis. Rumus molekul senyawa kompleks ditentukan dengan analisis kadar ion logam, pengukuran hantaran, analisis termal gravimetri, dan analisis komposisi unsur C, H, dan N. Atas dasar hasil analisis tersebut, senyawa kompleks yang diperoleh merupakan kompleks berinti tunggal dengan rumus molekul $[\text{Fe}(\text{DPTz})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{X})_2$ dengan $\text{X} = \text{BF}_4^-$ (1) dan ClO_4^- (2). Kedua senyawa yang dihasilkan berwarna biru tua dengan rendemen masing-masing 51% dan 62%. Senyawa kompleks tersebut menunjukkan sifat magnet yang unik, dengan nilai momen magnet yang diperoleh sekitar 2,5 BM. Setelah dilakukan pemanasan sampai dengan 60°C ternyata kedua senyawa kompleks tersebut menunjukkan sifat paramagnetik, dengan nilai momen magnet sekitar 5 BM. Keunikan sifat magnet ini, menunjukkan adanya indikasi yang baik untuk dapat mengamati kemampuan transisi *spin* dari senyawa kompleks tersebut melalui penelitian yang lebih lanjut.

Kata kunci : Kompleks besi(II), spin transisi, DPTz

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION COMPLEX COMPOUND OF IRON (II) WITH 3,6-DI-2-PIRIDIL-1,2,4,5-TETRAZINE (DPTZ). Complex compound of iron(II) salts with 3,6-di-2-pyridyl-1,2,4,5-tetrazine (DPTz) ligand have been synthesized. The molecular formula of the complex compound has been determined by metal ion analysis, measurement of conductance of the compound, thermal gravimetric analysis, and elemental C, H, N composition analysis. Based on the analysis result, the complex compound is found as a mononuclear complex with molecular formula of $[\text{Fe}(\text{DPTz})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{X})_2$ with $\text{X} = \text{BF}_4^-$ (1) and ClO_4^- (2). Both of the compound have dark blue colour with the yield of 51% and 62% for tetrafluoroborate and perchlorate compound respectively. The compound show unique magnetic properties, with magnetic moment about 2.5 BM at room temperature. After heated up to 60°C, both complexes show paramagnetic properties with magnetic moments about 5 BM. This unique magnetic properties, shows there is good indication for observe prosperity of spin transition from this compound by means of furthermore research.

Key words : Iron (II) complex, transition spin, DPTz

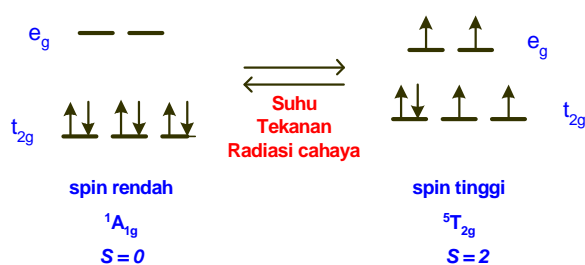
PENDAHULUAN

Ion logam transisi memiliki sifat-sifat unik yang berbeda dari ion logam-logam lainnya seperti berbilang oksidasi lebih dari satu, sifat katalitik, sifat magnet dan spektrum elektronik. Ion ini berperan besar dalam pembentukan senyawa kompleks karena memiliki orbital *d* yang belum seluruhnya terisi penuh dengan elektron sehingga mampu menerima pasangan elektron dari ligan untuk berikatan.

Ion-ion logam transisi yang memiliki konfigurasi elektron valensi *d⁶* seperti besi(II), mempunyai sifat magnet yang menarik. Dalam senyawa kompleksnya, ion besi(II) dapat memiliki perbedaan jumlah elektron tak

berpasangan pada keadaan *spin* tinggi (4) dan *spin* rendah (0). Keadaan *spin* tinggi (paramagnetik, $S=2$) dan *spin* rendah (diamagnetik, $S=0$) dari ion logam *d⁶* ini, memiliki perbedaan momen magnet yang besar. Sifat magnet tersebut, dapat dimanfaatkan dalam sintesis senyawa-senyawa yang memiliki kemampuan transisi *spin* [1]. Transisi *spin* tersebut dapat terjadi secara reversibel dan dapat diinduksi oleh perubahan suhu, tekanan atau iradiasi dan terjadi dalam beberapa nanodetik.

Penelitian ini bertujuan untuk mensintesis dan mengkarakterisasi senyawa kompleks besi (II) dengan



Gambar 1. Transisi spin dalam kompleks besi (II) d^6

menggunakan ligan 3,6-di-2-piridil-1,2,4,5-tetrazin (Dptz) [2] yang diharapkan dapat memiliki sifat transisi spin dalam senyawa kompleks tersebut.

Pengembangan selanjutnya, sintesis senyawa kompleks besi (II) ini diharapkan pula menghasilkan material transisi spin baru yang dapat digunakan sebagai saklar optik, sensor suhu dan tekanan maupun material penyimpan memori dalam aplikasi nanoteknologi. Dalam hal ini, karakterisasi kedua kompleks yang dihasilkan merupakan penelitian yang perlu diperdalam.

METODE PERCOBAAN

Sintesis Senyawa Kompleks Besi (II) dengan DPTz

Dalam Sintesis kompleks besi(II) dengan menggunakan ligan 3,6-di-2-piridil-1,2,4,5-tetrazin (DPTz), digunakan garam besi $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sebagai sumber ion besi (II) (Senyawa Kompleks-1). Dalam tahap sintesis ini, digunakan pula garam besi $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sebagai sumber ion pusat besi (II) (Senyawa Kompleks-2). Akan tetapi karena keterbatasan sifat perklorat yang mudah meledak pada tekanan dan suhu tinggi, maka kompleks yang diperoleh digunakan sebagai pembanding dalam tahap karakterisasi senyawa kompleks.

Sintesis Senyawa Kompleks-1

Sejumlah 0,5 gram ligan DPTz (2 mmol) dilarutkan dalam 60 mL etanol, diaduk perlahan dan dipanaskan hingga larut sempurna. Ke dalam larutan ini dalam keadaan panas ditambahkan 1,35 gram $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (4 mmol) yang telah dilarutkan dalam 9 mL air. Kemudian campuran tersebut didinginkan pada suhu ruang selama 1 malam hingga terbentuk endapan. Endapan yang terbentuk lalu disaring dengan filtrasi vakum dan dicuci dengan etanol, lalu dikeringkan dalam desikator yang berisi pengering silika gel. Setelah endapan kering ditimbang beratnya untuk mendapatkan rendemen sintesis.

Sintesis Senyawa Kompleks-2

Prosedur yang sama seperti diatas telah dilakukan untuk sintesis kompleks besi(II) perklorat dengan DPTz. Pada percobaan ini, sebagai sumber ion besi(II)

digunakan 1,48 gram $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2 mmol) yang dilarutkan dalam 5 mL etanol.

Karakterisasi

Tahap karakterisasi yang dilakukan terbagi menjadi dua bagian, yaitu penentuan rumus molekul dan penentuan sifat magnet. Untuk penentuan rumus molekul senyawa kompleks dilakukan beberapa analisis yaitu Spektrofotometri Serapan Atom (SSA), Konduktometri, *Thermal Gravimetry Anaysis* (TGA), dan Analisis Unsur CHN. Sedangkan penentuan sifat magnet dilakukan dengan pengukuran Susseptibilitas Magnet dengan MSB.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil Sintesis Senyawa Kompleks Besi(II) dengan Ligan DPTz

Senyawa kompleks yang diperoleh memberikan rendemen 51%. Sintesis kompleks besi(II) dengan ligan DPTz ini, dilakukan pula dengan menggunakan garam $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sebagai sumber ion logam (Senyawa Kompleks-2) yang memperoleh rendemen 62%. Ukuran anion perklorat yang lebih besar dari tetra fluoro borat, akan lebih mudah mengendapkan kation kompleks yang diperoleh. Sehingga kompleks ini mengendap lebih cepat dan memberikan rendemen yang lebih besar. Hasil selengkapnya dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Hasil sintesis senyawa kompleks

Senyawa Kompleks	Berat (gram)	Rendemen (%)	Warna kristal	Bentuk kristal
1	0,3751	51	Biru tua	Serbuk
2	0,4761	62	Biru tua	Serbuk

Hasil Karakterisasi Senyawa Kompleks

Pada tahap karakterisasi ini, senyawa kompleks yang telah disintesis kemudian dilakukan analisis kadar besi, muatan kompleks, jumlah hidrat, dan komposisi unsur C, H, N, sehingga diketahui rumus molekulnya. Sedangkan pengukuran susseptibilitas magnet dilakukan untuk menentukan sifat magnet kedua senyawa kompleks tersebut.

Penentuan Rumus Molekul

Dari berbagai hasil karakterisasi yang diperoleh, dapat dilakukan pendekatan mengenai rumus empiris dari senyawa kompleks yang diperoleh. Berdasarkan data hasil analisis kadar besi dalam sampel, muatan kompleks, jumlah hidrat, dan hasil komposisi unsur C, H, N, diperkirakan senyawa kompleks besi(II) dengan ligan DPTz memiliki rumus molekul $[\text{Fe}(\text{DPTz})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{X})_2$ dimana $\text{X} = \text{BF}_4^-$, ClO_4^- . Dalam hal ini, kompleks inti ganda yang diharapkan tidak berhasil diperoleh.

Penentuan Kadar Ion Besi(II) dengan SSA

Penentuan kadar ion logam dalam senyawa kompleks, dilakukan dengan Spektrofotometri Serapan Atom. Dari kurva kalibrasi yang diperoleh, dapat dihitung konsentrasi besi dalam senyawa kompleks tersebut yang sebanding dengan absorbansi yang terukur. Hasil yang didapat, menunjukkan bahwa kadar besi dalam sampel kompleks-1 adalah sebesar 7,39%. Jika diandaikan senyawa yang diperoleh merupakan kompleks berinti ganda, maka hasil ini jauh berbeda dengan perhitungan kadar besi secara teoritis. Data selengkapnya dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Hasil penetapan kadar besi

Perkiraan Rumus Molekul Senyawa Kompleks	Kadar Teoritis (%)	Kadar Praktis (%)	Kesalahan Relatif (%)
[Fe ₂ (DPTz)(H ₂ O) ₄](BF ₄) ₄	14,56	7,39	49,93
[Fe(DPTz) ₂ (H ₂ O) ₂](BF ₄) ₂	7,57	7,39	2,38
[Fe(DPTz)(H ₂ O) ₄](BF ₄) ₂	10,39	7,39	29,84
[Fe(DPTz) ₃](BF ₄) ₂	5,95	7,39	24,20
[Fe ₂ (DPTz)(H ₂ O) ₄](ClO ₄) ₄	13,65	7,15	47,62
[Fe(DPTz) ₂ (H ₂ O) ₂](ClO ₄) ₂	7,32	7,15	2,32
[Fe(DPTz)(H ₂ O) ₄](ClO ₄) ₂	9,92	7,15	27,92
[Fe(DPTz) ₃](ClO ₄) ₂	5,79	7,15	23,49

Dari berbagai prakiraan rumus molekul yang mungkin, maka senyawa yang terbentuk kemungkinan merupakan kompleks berinti tunggal [Fe(DPTz)₂(H₂O)₂](BF₄)₂. Dengan rumus molekul yang diperkirakan tersebut, kadar besi praktis dianggap paling mendekati kadar teoritisnya yaitu sebesar 7,57%, dengan kesalahan relatif lebih kecil dari 4% yang berkenaan dengan ketelitian penetapan. Dengan asumsi rumus molekul kompleks inti tunggal [Fe(DPTz)₂(H₂O)₂](ClO₄)₂, maka senyawa kompleks-2 yang mempunyai kadar besi 7,15% lebih mendekati kadar teoritisnya.

Penentuan Jumlah Ion dan Muatan Kompleks dengan Konduktometri

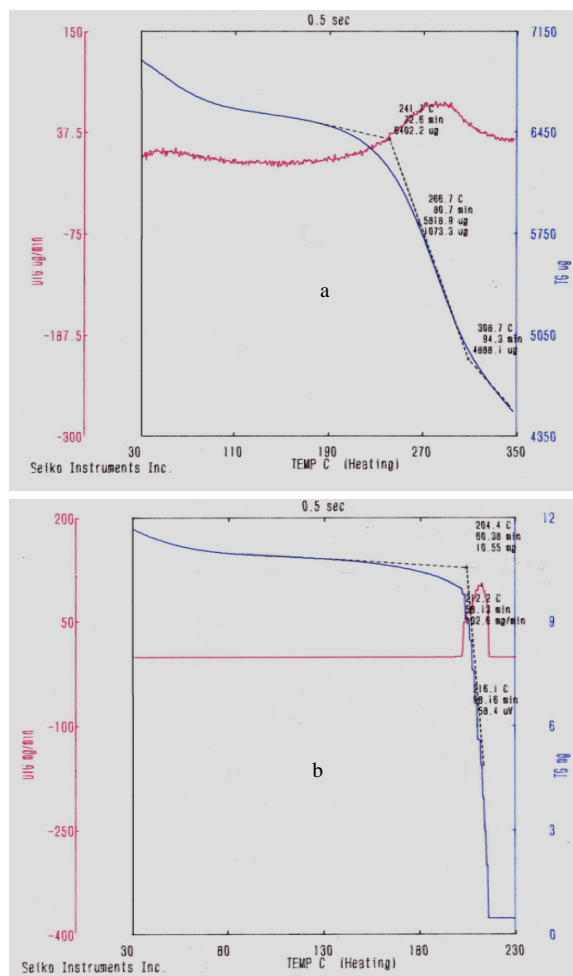
Berdasarkan hasil pengukuran hantaran dari senyawa kompleks yang diperoleh, dan perbandingannya dengan hantaran larutan standar seperti ditunjukkan pada Tabel 3, dapat disimpulkan bahwa senyawa kompleks 1 dan kompleks 2 memiliki jumlah ion 3, sehingga muatan kation kompleksnya adalah +2. Hasil ini memperkuat asumsi rumus molekul awal dari hasil SSA, yang menunjukkan bahwa kation kompleks yang diperoleh bermuatan +2.

Tabel 3. Hasil pengukuran hantaran

Senyawa	Λ (Hantaran Molar) (S cm ² mol ⁻¹)	Jumlah ion	Muatan Kation
KCl	113,06	2	+1
Fe(ClO ₄) ₂ .6H ₂ O	271,24	3	+2
AlCl ₃	413,33	4	+3
Kompleks 1	270,58	3	+2
Kompleks 2	268,10	3	+2

Penentuan Jumlah Hidrat dengan TGA

Molekul air hidrat, biasanya akan lepas pada rentang suhu 100 °C hingga 200 °C dan akan menyebabkan pengurangan berat sampel sebagai fungsi suhu yang teramati pada kurva TGA. Hasil pengamatan yang diperoleh dari analisis TGA pada Gambar 3, menunjukkan tidak adanya pengurangan berat akibat pemanasan pada rentang suhu 100 °C sampai dengan 200°C. Dengan demikian, diperkirakan senyawa kompleks 1 dan kompleks 2 tidak mengandung air hidrat. Tidak adanya pengurangan berat sampel ini, ditunjukkan pula oleh kurva DTG (*Differential Thermal Gravimetry*) yang merupakan turunan pertama dari kurva TGA. Pada termogram sampel 1, dapat diamati terjadinya pengurangan berat pada rentang suhu 241,7 °C sampai



Gambar 2. Termogram (a) Senyawa Kompleks-1 dan (b) Senyawa Kompleks-2

dengan 308,7 °C sebanyak 22,83%. Hasil ini mendekati perhitungan lepasnya dua molekul tetra fluoro borat, yang berperan sebagai anion dalam senyawa kompleks 1 tersebut. Jumlah % berat sampel yang tersisa sebanding dengan % berat kation kompleks dari senyawa kompleks 1 yaitu 73,73%, dalam hal ini diasumsikan senyawa kompleks ini memiliki rumus molekul $[\text{Fe}(\text{DPTz})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$.

Dalam termogram senyawa kompleks 2, terjadi pengurangan berat yang cukup besar pada suhu sekitar 200°C. Pada suhu lebih dari 200 °C, ion perklorat akan mudah meledak. Akibatnya pengurangan berat sampel yang terjadi tidak dianggap sebagai lepasnya molekul perklorat saja, karena kemungkinan saat letupan terjadi sebagian sampel ikut terhambur dari wadahnya sehingga pengurangan berat sampel yang teramati menjadi sangat besar.

Penentuan Komposisi Unsur C, H, N dengan Elemental Analyzer

Dari berbagai perkiraan rumus molekul yang mungkin bagi senyawa kompleks yang diperoleh, maka perbandingan komposisi unsur teoritis yang paling mendekati hasil eksperimen dimiliki oleh senyawa kompleks inti tunggal dengan rumus molekul $[\text{Fe}(\text{DPTz})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{X})_2$ dimana $\text{X} = \text{BF}_4^-$, ClO_4^- . Hasil analisis unsur karbon, hidrogen dan nitrogen, menunjukkan bahwa senyawa kompleks ion besi(II) dengan ligan DPTz yang diperoleh memiliki komposisi unsur C, H, dan N seperti yang ditunjukkan pada Tabel 4.

Tabel 4. Hasil analisis unsur C, H dan N

Senyawa	Rumus Molekul	Massa Molekul Relatif	Komposisi Unsur Eksperimen (%)		
			C	H	N
1	$[\text{Fe}(\text{DPTz})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$	737,95	40,87 (39,03)	1,97 (2,17)	19,44 (22,77)
2	$[\text{Fe}(\text{DPTz})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$	763,33	39,67 (37,73)	3,26 (2,09)	18,73 (22,01)

Keterangan: Nilai yang tertera dalam tanda kurung menunjukkan hasil perhitungan teoritis.

Penentuan Sifat Magnet

Penentuan sifat magnet dari senyawa kompleks, ditentukan dari harga kerentanan magnetnya yang diukur dengan neraca susceptibilitas magnet (MSB). Pada tahap karakterisasi ini, kedua sampel senyawa kompleks diukur dengan tiga perlakuan pemanasan yang berbeda untuk mengamati perubahan momen magnet yang terjadi. Kondisi pertama dilakukan dengan mengukur R sampel tanpa dipanaskan terlebih dahulu. Pada kondisi kedua masing-masing sampel di panaskan hingga mencapai suhu 40°C, kemudian sampel tersebut didinginkan pada suhu kamar sekitar 30 menit dan setelah dingin dilakukan pengukuran momen magnet dengan alat MSB.

Untuk perlakuan ketiga, pemanasan pada masing-masing sampel dilakukan hingga suhunya mencapai 60°C. Hasil pengukuran momen magnet yang diperoleh ditunjukkan pada Tabel 5. Pada suhu ruang, momen magnet dari senyawa kompleks 1 dan kompleks 2 diperoleh sebesar 2,5 dan 2,38. Diperkirakan besar momen magnet tersebut, menunjukkan adanya campuran fraksi spin tinggi paramagnetik dengan fraksi spin rendah diamagnetik dari senyawa kompleks besi(II) yang diperoleh. Umumnya kompleks besi(II) bersifat diamagnetik bila momen magnetnya mendekati 0, dan bersifat paramagnetik bila momen magnetnya sekitar 5 BM [3]. Pada suhu pemanasan mencapai ~50°C terjadi perubahan warna dari senyawa kompleks yang berwarna biru tua menjadi hitam.

Sifat paramagnetik dari kedua senyawa tersebut, diperoleh setelah suhu pemanasan 60°C. Modifikasi struktur yang terjadi akibat peningkatan suhu, ditunjukkan dengan terjadinya kenaikan momen magnet dan perubahan warna dari senyawa kompleks tersebut. Dengan pemanasan, fraksi-fraksi spin rendah dalam senyawa tersebut, berubah menjadi fraksi-fraksi spin tinggi.

Hasil ini merupakan indikasi yang baik untuk dapat mengamati kemampuan transisi spin dari kompleks tersebut. Dengan diperolehnya keadaan paramagnetik dari suatu senyawa kompleks, akan lebih mudah dalam menganalisis kemampuan transisi spinnya, yaitu dengan menurunkan temperatur atau menaikkan tekanan.

Tabel 5. Hasil penentuan momen magnet senyawa kompleks

Senyawa Kompleks	Kondisi Pengukuran	Berat Sampel (gram)	Tinggi Sampel dalam Tabung (cm)	Suhu Ruang Saat Pengukuran (°C)	μ_{eff} (BM)
$[\text{Fe}(\text{DPTz})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2$	-	0,0861	1,7	27	2,50
	40	0,0915	2	26,5	3,92
	60	0,0947	2,2	26,5	5,25
$[\text{Fe}(\text{DPTz})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$	-	0,0706	1,6	27	2,38
	40	0,0855	1,8	26,5	3,57
	60	0,1067	2,1	26,5	4,82

KESIMPULAN DAN SARAN

Kesimpulan

Dari hasil penelitian yang telah dilakukan, maka dapat disimpulkan bahwa sintesis senyawa kompleks besi(II) dengan ligan 3,6-di-2-piridil-1,2,4,5-tetrazin(DPTz), menghasilkan padatan kompleks berwarna biru tua. Berdasarkan hasil analisis yang diperoleh, senyawa tersebut membentuk kompleks berinti tunggal dengan rumus molekul $[\text{Fe}(\text{DPTz})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{X})_2$ dengan $\text{X} = \text{BF}_4^-$ (1) dan ClO_4^- (2). Rendemen yang diperoleh untuk senyawa (1) dan (2) berturut-turut adalah sebesar 51% dan 62%. Kedua senyawa tersebut menunjukkan nilai momen magnet sekitar 2,5 BM pada

suhu ruang. Namun, dengan pemanasan sampai 60 °C keduanya menunjukkan sifat paramagnetik dengan momen magnet sebesar 5 BM.

Saran

Pada penelitian berikutnya disarankan untuk memperoleh kristal tunggal dari senyawa tersebut, agar dapat diketahui struktur molekulnya dengan tepat. Selain daripada itu, untuk mengetahui karakteristik transisi *spin* perlu dilakukan teknik pengukuran momen magnetik dan spektrum *Mössbauer*, pada berbagai variasi suhu, tekanan, dan iradiasi.

DAFTARACUAN

- [1.] ANDREA, E., MUNNO, G DE., JULVE, M., REAL, J.A., LLORET, F. J. *Chem. Soc. Dalton Trans*, (1993) 2169-2174
- [2.] MURDIANTI, B. S., *Skripsi, Institut Teknologi Bandung*, Bandung, (2000), 1-2, 6-7
- [3.] MIESSLER, G. L., TARR, DONALD. A., *Inorganic Chemistry*; 2nd edition, Prentice Hall International, Inc, New Jersey, (1999). 314-316, 326-329

TANYA JAWAB

Ridwan, Puslitbang Iptek Bahan - BATAN

Pertanyaan

1. Apa maksud dari kesalahan relatif > 2% (~50%)

Jawaban

1. Berbagai perkiraan rumus molekul ditentukan, agar dapat diketahui rumus molekul yang memiliki kesalahan relatif paling kecil (kadar praktis paling mendekati kadar teoritisnya), sehingga dapat diketahui dari rumus molekul pertama, ketiga dan keempat yang memiliki kesalahan relatif sangat besar. Hal ini menunjukkan bahwa ketiga perkiraan rumus molekul tersebut tidak mungkin untuk senyawa kompleks hasil sintesis.