

**LAPORAN AKHIR**  
**PENGEMBANGAN KEILMUAN**  
**GURU BESAR**



JUDUL:

**Sintesis dan Karakterisasi Beberapa Senyawa Kompleks**  
**Logam Transisi dengan Ligan *etilendiamin***

Prof. K. H. Sugiyarto, Ph.D. (NIDN: 0015094803 )  
Dr. Cahyorini Kusumawardani, M.Si.(NIDN: 0023077704 )

**UNIVERSITAS NEGERI YOGYAKARTA**

**DESEMBER TAHUN 2013**

Dibiayai oleh DIPA – UNY:  
Surat Perjanjian Internal Pelaksanaan Penelitian Pengembangan Keilmuan Guru Besar  
Nomor: 007/Sub. Kontrak-KGB/UN-34.21/2013 (tanggal 1 Juni 2013)

## HALAMAN PENGESAHAN

1. Judul Penelitian : Sintesis dan Karakterisasi Senyawa Kompleks Logam Transisi dengan Ligan *etilendiamin*
2. Peneliti/Pelaksana
- a. Nama lengkap : Prof. Drs. K.H. Sugiyarto, M.Sc., Ph.D.
  - b. NIDN : 0015094803
  - b. Jabatan Fungsional : Guru Besar
  - c. Program Studi : Kimia
  - d. No. HP : 08157935534
  - e. Alamat Surel (e-mail) : [kristiansugiyarto@yahoo.com](mailto:kristiansugiyarto@yahoo.com)
- Anggota (1)
- a. Nama lengkap : Dr. Cahyorini Kusumawardani, M.Si.
  - b. NIDN : 0023077704
  - c. Perguruan Tinggi : FMIPA UNY
  - Institusi Mitra (jika ada) : -
  - Nama Institusi Mitra : -
  - Alamat : -
  - Penanggung Jawab : -
  - Tahun Pelaksanaan : Tahun ke ..... dari rencana .....tahun
  - Biaya Tahun Berjalan : Rp. ....
  - Biaya Keseluruhan : Rp. 20.000.000,-



Mengetahui  
Dekan FMIPA  
Dr. Hartono  
NIP: 196203291987021002

Yogyakarta, Desember 2013

Ketua Tim Penelitian

Prof. Drs. K.H. Sugiyarto, M.Sc., Ph.D.  
NIP: 19480915 196806 1 001



Mengetahui  
Ketua LPPM  
(Prof. Dr. Anik Ghufron, M.Pd.)  
NIP: 19621111198803 1 001

## Sintesis dan Karakterisasi Senyawa Kompleks Logam Transisi dengan Ligan *etilendiamin*

Oleh:

Kristian H. Sugiyarto dan Cahyorini Kusumawardani

Jurdik Kimia, FMIPA - UNY

### ABSTRAK

Penelitian ini bertujuan untuk mensintesis senyawa kompleks yang tersusun oleh tiga jenis ion metal Co(III), Ni(II) dan Cu(II) dengan etilendiamin sebagai ligan dan dengan aion pasangan nitrat, tetrafluoroborat, dan sulfat. Selanjutnya masing-masing kompleks dikarakterisasi dalam hal sifat magnetik, spektrum elektronik, spektrum inframerah maupun sifat konduktan listrik. Untuk itu senyawa kompleks disintesis dengan interaksi langsung antara garam yang bersangkutan, nitrat-tetrafluoroborat-sulfat, dengan etilendiamin sedikit berlebihan secara stoikiometrik dalam pelarut air, dan padatan yang diperoleh pada pemekatan lalu dipisahkan untuk karakterisasi lebih lanjut.

Senyawa kompleks Co(III) yang diperoleh yakni,  $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dan  $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_3$  yang berupa padatan orange, bersifat *low-spin diamagnetik* dengan momen magnetik efektif  $\sim 0,08-0,16$  BM sesuai dengan tanpa adanya elektron nirpasangan dalam sistem konfigurasi elektronik  $3d^6$ . Senyawa kompleks nikel(II), yakni  $[\text{Ni}(\text{en})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  dan  $[\text{Ni}(\text{en})_3](\text{SO}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , berupa padatan ungu dan bersifat *paramagnetik* normal dengan momen magnetik efektif  $2,85-2,99$  BM sesuai dengan adanya 2 elektron nirpasangan dalam sistem konfigurasi elektronik  $3d^8$ . Senyawa kompleks tembaga(II), yakni  $[\text{Cu}(\text{en})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}(\text{en})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , dan  $[\text{Cu}(\text{en})_2](\text{SO}_4)$ , berupa padatan biru, bersifat *paramagnetik* normal dengan momen magnetik efektif  $\sim 1,60-1,80$  BM sesuai dengan adanya satu elektron nirpasangan dalam sistem konfigurasi elektronik  $3d^9$ .

Spektrum elektronik kompleks Co(III) menunjukkan dua pita serapan utama yang terkonsentrasi pada panjang gelombang sekitar  $467,5-467,8$  nm dan  $336,4-350,3$  nm dalam larutan dan  $467,5$  nm dan  $337,5-339,0$  nm. Dua pita serapan medan ligan ini sesuai dengan bilangan gelombang  $\nu_1 \sim 21349-21374$  dan  $\nu_2 \sim 28546-$

29726  $\text{cm}^{-1}$  yang diasosiasikan dengan transisi elektronik spin terijin,  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$  untuk yang pertama dan  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$  untuk yang kedua pada sistem *low-spin*  $d^6$ . Spektrum elektronik kompleks nikel(II), menunjukkan tiga pita serapan utama pada panjang gelombang  $\sim 900$  nm ( $11000 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_1$ ),  $\sim 549$  nm ( $18214 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_2$ ), dan  $\sim 347$  nm ( $28818 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_3$ ), masing-masing dapat diasosiasikan dengan terjadinya transisi elektronik  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ ,  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$  (*F*), dan  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$  (*P*). Spektrum elektronik kompleks *bis-etilendiamintembaga*(II) menunjukkan karakteristik yang sama dengan satu pita serapan pada  $\sim 546,5$  nm ( $18298 \text{ cm}^{-1}$ ) yang diasosiasikan dengan satu-satunya transisi elektronik spin terijin,  ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$ . Bentuk tidak simetri pita serapan menyarankan adanya efek distorsi Jahn-Teller dalam sistem konfigurasi  $d^9$ .

Spektrum inframerah ketiga jenis metal kompleks menunjukkan indikasi berbagai vibrasi karakteristik ligan etilendiamin. Sifat konduktan listrik senyawa kompleks mendukung sifat ionik kompleks sebagaimana direfleksikan dalam formula kimianya.

# Synthesis and Characterization of Transition Metal Complexes with Ethylenediamine as Ligand

by:

Kristian H. Sugiyarto and Cahyorini Kusumawardani

Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Science - YSU

## ABSTRACT

The objectives of this work was to synthesize of complexes containing the three types of metal ions, cobalt(III), nickel(II) and copper(II) with ethylenediamine as ligand and counter anions of nitrate, tetrafluoroborate, and sulfate. The complexes were prepared by direct interaction of the corresponding salts and slightly excess of ethylenediamine in aqueous solutions, whereupon the precipitates were produced on reducing the solvent. They were then characterised in terms of magnetic moment, electronic spectral property, infrared spectrum and the conductivity.

The complexes of cobalt(III) are in fact found to be *bis-ethylenediamine*,  $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_3$ ; they are orange in color, *low-spin* diamagnetic with the effective magnetic moment of  $\sim 0,08-0,16$  BM indicating no unpaired electron in the  $3d^6$  electronic configuration. For the nickel(II), they are *tris-ethylenediamine*,  $[\text{Ni}(\text{en})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  and  $[\text{Ni}(\text{en})_3](\text{SO}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , being violet and normal paramagnet with the effective magnetic moment of  $2,85-2,99$  BM, corresponding to two unpaired electron in the  $3d^8$  electronic configuration. For the copper(II), they are found to be *bis-ethylenediamine*,  $[\text{Cu}(\text{en})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}(\text{en})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , and  $[\text{Cu}(\text{en})_2](\text{SO}_4)$ , being deep blue and normal paramagnet with the effective magnetic moment of  $1,6 - 1,7$  BM, corresponding to one unpaired electron in the  $3d^9$  electronic configuration.

The electronic spectrum of the cobalt(III) complexes reveal two ligand field bands centred at  $467,5-467,8$  nm and  $339,4-350,3$  nm, being corresponded to  $\nu_1 \sim 21349-21374$   $\text{cm}^{-1}$  and  $\nu_2 \sim 28546-29726$   $\text{cm}^{-1}$ . These are associated with the spin-allowed transition of  $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{2g}$  and  $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$ , respectively. For the nickel(II) complexes, the electronic spectrum reveal three ligand field bands centred at  $\sim 900$  nm ( $11000$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_1$ ),  $\sim 549$  nm ( $18214$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_2$ ), dan  $\sim 347$  nm ( $28818$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_3$ ),

being associated with the spin-allowed transition of  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ ,  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$  (*F*), and  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$  (*P*), respectively. For the bis-ethylenediaminecopper(II) complexes, the only one ligand field band was observed at  $\sim 546,5$  nm ( $18298$   $\text{cm}^{-1}$ ), and this is associated with the spin-allowed transition of  ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$ . The unsymmetric band presumably is due to Jahn-Teller distortion which is common on the  $3d^9$  electronic configuration.

The infrared spectral properties of all complexes indicated the presence of typical vibrations for the ethylenediamine in the complexes. The conductivity of complexes support the coordination number and the counter-anions in the chemical formulas.

# BAB I

## PENDAHULUAN

### A. Latar Belakang

Sintesis senyawa kompleks logam-logam transisi, Co(II/III), Ni(II) dan Cu(II) dengan ligan *etilendiamin* dan dengan anionik-pasangan tertentu, X ( $\text{NO}_3^-$ , dan  $\text{BF}_4^-$ ) sering dilakukan dengan cara “reaksi-pendesakan”, yakni dengan penambahan garam Na/K-X secara berlebih untuk meningkatkan konsentrasi anion yang bersangkutan agar diperoleh padatannya.

Konsekuensinya, sering diperoleh hasil kompleks padatan dengan kemurnian yang diragukan oleh karena kontaminasi kation lain maupun kelebihan anion-pasangannya. Kemurnian yang tinggi atas senyawa kompleks hasil sangat diutamakan ketika akurasi sifat ionik kompleks akan diteliti melalui daya hantar listrik dalam larutannya.

Oleh sebab itu untuk memperoleh senyawa kompleks padatan  $[\text{M}(\text{en})_3](\text{X}_2)$  ( $\text{en} = \text{etilendiamin}$ ,  $\text{X} = \text{NO}_3^-$ , dan  $\text{BF}_4^-$ ) dengan kemurnian tinggi, perlu dikembangkan metode “reaksi-langsung” dengan garam yang bersangkutan,  $\text{MX}_2$ . Hal ini tentu tidak mudah oleh sebab sifat kelarutannya yang tinggi. Untuk mengurangi sifat kelarutan senyawa kompleks hasil dapat dicobakan reaksi dilangsungkan dalam media pelarut organik yang sedikit bersifat polar seperti metanol/etanol, kemudian dilakukan dengan penambahan seminimum mungkin bertetes-tetes senyawa ether yang bersifat non-polar namun dapat bercampur; oleh sebab semua garam tidak larut dalam ether, maka dapat diharapkan garam kompleks hasil akan diperoleh dalam bentuk padatan yang tidak terkontaminasi dengan kation-anion lain.

### B. Batasan dan Rumusan Masalah

Dalam penelitian ini diajukan permasalahan sebagai berikut.

- (1) Bagaimana mensintesis padatan senyawa kompleks Co(II/III), Ni(II), dan Cu(II) dengan ligan etilendiamin dan pasangan anionik  $\text{NO}_3^-/\text{BF}_4^-$ ?
- (2) Bagaimana karakter spektrum inframerah, spektrum elektronik, momen magnetik, dan sifat ionik (daya hantar listrik) kompleks yang bersangkutan?

### C. Tujuan Penelitian

Tujuan utama penelitian ini adalah:

- (1) preparasi “secara langsung” senyawa kompleks kobalt(II/III), nikel(II), dan tembaga(II) dengan ligan etilendiamin dan
- (2) karakterisasi masing-masing senyawa kompleks hasil dalam hal,
  - (a) sifat magnetik yang dinyatakan dengan nilai momen magnetik,
  - (b) spektrum elektronik
  - (c) spektrum inframerah, dan
  - (d) sifat ionik dalam besaran daya hantar listrik.

Kegiatan penelitian ini juga melibatkan mahasiswa dalam rangka penyelesaian tugas akhir mahasiswa kimia, yaitu "skripsi", dengan menawarkan paling tidak tiga judul skripsi.



## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

Atom kobalt,  ${}_{27}\text{Co}$ , stabil dengan tingkat oksidasi +2 dan +3, dan dijumpai banyak dalam senyawa kompleks dengan bilangan koordinasi 4 (tetrahedral) dan 6 (oktahedral). Karakteristika spesies ini terutama ditentukan peran elektron  $d$ , yaitu secara berurutan,  $3d^7$  dan  $3d^6$ . Nilai *Octahedral Site Stabilization Energi (OSSE)* sebesar  $xDq$ , menyarankan pemilihan geometri oktahedral ketimbang tetrahedral. Namun demikian, bentuk keseimbangan geometri *tetrahedral*  $\rightleftharpoons$  *oktahedral* sering dijumpai pada kobalt(II) dalam lingkungan medan ligan lemah-sedang misalnya klorido dan tiosianato. Namun dalam lingkungan medan ligan yang relatif lebih kuat misalnya atom nitrogen donor dalam ligan amina, bipyridina, dan fenantrolina, nilai *OSSE* menjadi signifikan sehingga geometri oktahedral lebih diunggulkan dalam perspektif energi penstabilan medan ligan (*Ligand Field Stabilization Energi, CFSE*).

Dalam lingkungan medan ligan oktahedron, kobalt(II) dan kobalt(III), keduanya mempunyai kemungkinan sifat spin, *high-* maupun *low-spin* bergantung pada kekuatan medan ligan yang bersangkutan relatif terhadap energi pasangan elektron ion pusatnya (Gambar 1). Mudah dipahami bahwa ditinjau dari perspektif “kesimetrian” konfigurasi elektronik atom pusat, kobalt(III) mempunyai energi pasangan elektron yang lebih rendah ketimbang kobalt(II). Ini berarti bahwa kobalt(III) - *low spin* – *diamagnetik* lebih mudah ditemui.

Untuk nikel(II), karakteristik spesies ini ditentukan oleh konfigurasi elektronik  $3d^8$ . Dalam lingkungan konfigurasi oktahedron baik dalam medan ligan kuat maupun lemah, demikian juga dalam medan ligan tetrahedron, konfigurasi elektronik ion pusat  $\text{Ni}^{2+}$  mempunyai dua elektron tak-berpasangan; oleh karena itu spesies  $\text{Ni}^{2+}$  bersifat *paramagnetik* dengan momen magnetik teoretik,  $\mu_s \sim 2,83$  BM.

Secara teoretik, nilai momen magnetik,  $\mu$ , suatu ion bebas dinyatakan dengan jumlah momentum sudut bilangan kuantum spin,  $S$ , dan orbital,  $L$ , dari *ground state* ion tersebut dalam hubungan sebagai berikut (Mabbs & Machin, 1973) :

$$\mu_{(s+L)} = [4S(S+1) + L(L+1)]^{1/2} \text{ BM.}$$

Hubungan tersebut menunjukkan bahwa nilai momen magnetik didominasi oleh peran bilangan kuantum *spin*,  $S$ , dan adanya kontribusi (bilangan kuantum) orbital,  $L$ . Kontribusi orbital bergantung pada *ground term* ion metalnya, bervariasi dari nol (hilang) untuk *ground term*  $A$  dan  $E$ , hingga mendekati penuh untuk *ground term*  $T$ . Namun demikian, kontribusi orbital sering pula dijumpai pada spesies dengan *ground term*  $A$  dan  $E$ , dan ini dikaitkan dengan bercampurnya kedua *ground term* ini dengan term di atasnya yaitu  $T$  yang mengalami pembelahan lanjut oleh karena *spin-orbit coupling*. Jika kontribusi orbital yang dinyatakan dengan bilangan kuantum  $L$  hilang (nol) maka, nilai momen magnetik hanya ditentukan oleh nilai bilangan kuantum spin ( $S$ ) saja, dan rumusan momen magnetik spin teoretik menjadi  $\mu_s = \sqrt{n(n+2)} \text{ BM}$ , di mana  $n$  = banyaknya elektron tak-berpasangan dalam tiap ionnya, dan ini dapat diketahui dari konfigurasi elektronik ion yang bersangkutan.

Momen magnetik tanpa kontribusi orbital sering dinyatakan sebagai momen magnetik *spin only*,  $\mu_s$ . Menurut teori medan ligan, hubungan nilai momen magnetik senyawa kompleks dengan  $\mu_s$  untuk *ground term*  $A$  dan  $E$ , masing-masing adalah  $\mu_{\text{ef}} = (1-4\lambda/10Dq) \cdot \mu_s$  dan  $\mu_{\text{ef}} = (1-2\lambda/10Dq) \cdot \mu_s$ , di mana  $\lambda$  adalah parameter *spin-orbit coupling* dan  $10Dq$  adalah kuat medan ligan yang bersangkutan. Nilai  $\lambda$  untuk  $\text{Ni}^{2+}$  dan  $\text{Cu}^{2+}$  masing-masing dalam medan oktahedron yaitu  $-315 \text{ cm}^{-1}$  dan  $-830 \text{ cm}^{-1}$ . Nilai  $10Dq$  bagi kelompok ligan  $6\text{NH}_3$  adalah  $\sim 11000 \text{ cm}^{-1}$  untuk ion  $\text{Ni}^{2+}$  dan  $15000 \text{ cm}^{-1}$  untuk  $\text{Cu}^{2+}$  (Figgis: 1966)

Menurut diagram Tanabe-Sugano (Lever, 1968: 113) energi state sistem  $d^8$ ,  $\text{Ni(II)}$ , transisi elektronik *spin terijin* yang mungkin muncul yaitu  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ ,  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$  (F) dan  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$  (P) yang menunjuk pada  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ , dan  $\nu_3$ . Namun demikian pada ligan-ligan tertentu, puncak pada daerah  $13000\text{-}14000$  sering muncul sebagai akibat bercampurnya state tereksitasi triplet dengan state singlet  ${}^1E_g$ , dan ini dikaitkan dengan terjadinya transisi elektronik *spin terlarang*  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^1E_g$  (Myriam Triest, *et.al*, 2000).

Karakteristika elektronik tembaga(II) ditentukan oleh peran konfigurasi elektronik  $3d^9$ . Dengan demikian, tiap ion tembaga(II) dipastikan adanya satu elektron tak-berpasangan dalam konfigurasi elektroniknya. Oleh karena itu dapat dipastikan bahwa tembaga(II) dapat bersifat paramagnetik normal dengan momen

magnetik teoretik sebesar,  $\mu_s \sim 1,73$  BM (Cotton & Wilkinson: 1972; Day & Selbin: 1969, dan Figgis: 1966). Nilai momen magnetik sedikit lebih tinggi (hingga  $\sim 2,0$  BM) sering ditemui dalam sistem  $3d^9$  oleh karena peran kontribusi orbital. Sifat paramagnetik normal ini berubah sangat kecil dengan berubahnya temperatur yaitu mengikuti hukum Curie - Weiss. Namun demikian, tembaga(II) dalam senyawa kompleks dinuklir, sering bersifat anti-feromagnetik, yaitu nilai momen magnetik turun sangat signifikan (hingga mendekati nol) dengan turunnya temperatur. Hal ini disebabkan oleh adanya interaksi magnetik antara atom pusat Cu-Cu yang semakin dekat jaraknya dengan menurunnya temperatur ; dan akibatnya, tiap elektron yang tak-berpasangan pada atom pusat Cu-Cu berinteraksi saling melawan arah spin-nya hingga menurunkan sifat paramagnetiknya. Dalam senyawa kompleks dengan bilangan koordinasi berapapun, 4, 5, ataupun 6, ion pusat tembaga(II) bersifat paramagnetik sesuai dengan satu elektron tak-berpasangan tiap ionnya. Dengan demikian bangun geometri maupun kuat medan ligan tidak berpengaruh terhadap nilai momen magnetiknya sepanjang bebas dari interaksi magnetik Cu-Cu. Menurut diagram Tanabe-Sugano, sistem  $d^9$ , Cu(II), dalam medan oktahedron mempunyai ground term  ${}^2E_g$  dengan term tereksitasi  ${}^2T_{2g}$ , sehingga spektrum elektroniknya diharapkan muncul satu pita serapan yang diasosiasikan dengan transisi  ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$ .

## BAB III

### METODE PENELITIAN

#### A. Objek Penelitian

Dalam penelitian ini ada beberapa jenis senyawa kimia yang menjadi objek penelitian yaitu :

- (1) padatan hasil reaksi antara larutan  $x$  mol kobalt(III)  $(X)_2$ , ( $X= BF_4, NO_3$ ) dengan  $3x$  mol  $en$ , dengan dugaan formula  $[Co(en)_3]X_2$
- (2) padatan hasil reaksi antara larutan  $x$  mol nikel(II)  $(X)_2$ , ( $X= BF_4, NO_3$ ) dengan  $3x$  mol  $en$ , dengan dugaan formula  $[Ni(en)_3] X_2$
- (3) padatan hasil reaksi antara larutan  $x$  mol Cu(II)  $(X)_2$ , ( $X= BF_4, NO_3$ ) dengan  $3x$  mol  $en$ , dengan dugaan formula  $[Cu(en)_2 (H_2O)_2] X_2$

#### B. Instrumen Penelitian

Penelitian ini dilaksanakan dalam laboratorium kimia dengan kelengkapan bahan dan alat sebagai berikut :

##### 1. Alat yang digunakan

Alat umum untuk preparasi sampel yaitu gelas kimia, gelas piala, labu ukur, perangkat penyaring tepat-cepat, desikator, tungku pemanas, dan timbangan. Alat untuk karakterisasi sampel yaitu spektrofotometer infrared, spektrofotometer UV-Visibel, Electric magnetic Balance – MSB, dan perangkat conductance.

2. Bahan yang digunakan berupa bahan-bahan kimiawi yaitu akuades, etanol, *etilendiamin*, padatan  $Co(NO_3)_2$ ,  $Co(BF_4)_2$ ;  $Ni(NO_3)_2$ ,  $Ni(SO_4)_2$ ,  $Cu(NO_3)_2$ ,  $Cu(SO_4)_2$ , dan  $Cu(BF_4)_2$ .

#### C. Metode Pengumpulan Data

Metode penelitian ini berupa eksperimental di laboratorium, yaitu meliputi preparasi sampel dan karakterisasinya.

##### 1. Preparasi sampel

Secara umum preparasi sampel dilakukan dengan interaksi langsung larutan  $x$  mol  $\text{MX}_2$  ( $X = \text{NO}_3, \text{BF}_4, \text{ dan } \text{SO}_4$ ) dengan  $3x$  mol *etilendiamin*, lalu dipanaskan pada suhu sekitar  $100^\circ\text{C}$  untuk meningkatkan konsentrasi. Padatan yang diperoleh pada pendinginan *kemudian* disaring, lalu dibiarkan kering dalam udara terbuka.

## 2. Karakterisasi sampel

*Momen magnetik.* Sifat magnetik senyawa kompleks pada suhu ruang diukur dengan instrumen *Magnetic Susceptibility Balance* (MSB) di UNS.

*Spektrum elektronik.* Senyawa (kompleks) baik padatan maupun dalam larutannya, direkam dengan spektrofotometer pada daerah  $\sim 200 - 900 \text{ nm}$  di UNY dan UII.

*Spektrum infrared.* Senyawa serbuk (tanpa atau dengan pengenceran serbuk KBr) dimasukan ke dalam sel, kemudian spektrum direkam pada daerah  $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$  dengan Infrared Spectrophotometer di UNS.

*Kandungan logam.* Kandungan logam senyawa kompleks diukur dengan Atomic Absorption Spectrophotometer di UGM.

*Sifat ionik.* Sifat ionik kompleks diukur dengan conductometer di UNY.

## BAB IV

### HASIL DAN PEMBAHASAN

#### A. Kenampakan Warna, Daya hantar Listrik, dan Formulasi Kompleks

Interaksi langsung antara ligan etilendiamin dengan garam  $MX_2$  ( $M = \text{Co(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ , dan  $\text{Cu(II)}$ ;  $X = \text{NO}_3$ ,  $\text{BF}_4$ ;  $X_2 = \text{SO}_4$ ) dalam larutan air diperoleh kompleks dengan berbagai warna sesuai ion logam yang bersangkutan. Pada pemekatan larutannya diperoleh padatan yang dapat dipisahkan melalui penyaringan lalu dikeringkan dalam udara terbuka. Formulasi masing-masing kompleks hanya ditaksir berdasarkan hasil pengukuran kandungan kadar logam dalam kompleks yang bersangkutan yang sangat dekat dengan perhitungan teoretik sebagaimana ditunjukkan dalam Tabel 1 bersama-sama karakteristik warna masing-masing kompleks.

Ion metal  $\text{Co(II)}$  sangat stabil dalam air sebagaimana ditunjukkan dengan nilai potensial reduksi  $\text{Co(III)/Co(II)}$ ,  $E^0 = 1,83\text{V}$ , namun  $-0,26\text{V}$  dalam medan ligan *en*, sehingga prekursor  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  sangat mudah teroksidasi menjadi kompleks  $\text{Co(III)-etilendiamin}$ , pada penambahan *etilendiamin*. Stabilitas ion kompleks ini juga didukung oleh faktor termodinamika dengan naiknya faktor entropi. Demikian juga faktor termodinamika menyokong stabilitas pembentukan ion kompleks  $\text{Ni(III)-etilendiamin}$ .

Tabel 1. Warna dan formula empiris kompleks berdasarkan kandungan logam

Senyawa	Kandungan logam		Warna
	Teoretik (%)	Hasil AAS (%)	
$\text{Co(en)}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	14,68	14,89	Orange
$\text{Co(en)}_2(\text{BF}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	12,39	12,88	Orange
$\text{Ni(en)}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	15,42	15,6	Ungu
$\text{Ni(en)}_3(\text{SO}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	15,1	15,1	Ungu
$\text{Cu(en)}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	19,51	19,7	Biru
$[\text{Cu(en)}_2(\text{SO}_4)]$	22,72	22,95	Biru
$\text{Cu(en)}_2(\text{BF}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	15,43	15,6	Biru

Dari Tabel 1 dapat diketahui bahwa ternyata hanya ion nikel(II) saja yang membentuk kompleks *tris-etilendiamin*, sedangkan baik kobalt(II) maupun tembaga(II) membentuk kompleks *bis-etilendiamin*. Untuk menentukan bilangan koordinasi dan keterlibatan anion dalam pembentukan ikatan koordinasi diperlukan data daya hantar listrik ekuivalen yang tidak hanya mencerminkan sifat ionik melainkan jumlah ion-ion kompleks yang bersangkutan relatif terhadap standar formula yang telah diketahui. Hasilnya sebagaimana ditunjukkan Tabel 2 (kolom terakhir), anion nitrat membentuk ikatan koordinasi dengan ion pusat Co(III), sementara itu ion tetrafluoroborat tidak membentuk ikatan koordinasi dengan ion pusat Co(III), sesuai dengan sifat ionik yang lebih kuat untuk ion tetrafluoroborat.

Tabel 2. Data Konduktivitas molar Co(III)-*en*

Senyawa kompleks	Daya Hantar Ekuivalen ( $\Lambda_c$ ) $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$	Jumlah ion per molekul	Referensi dan Formula yang diusulkan
$\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2$	144,264	2	$[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	137,730	2	
	137,730	2	
$\text{Co}(\text{en})_2(\text{BF}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2$	409,233	4	$[\text{Co}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_3$
	407,997	4	
	409,600	4	
$[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$	118-131	2 *)	*) İzmir Institute of Technology, 2007
$[\text{Co}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}_2$	235-273	3 *)	
$[\text{Co}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$	408-435	4 *)	

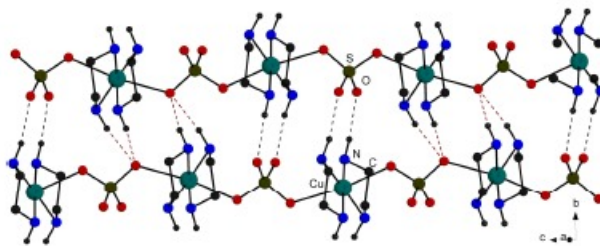
Untuk Ni(II)-*etilendiamin*, data daya hantar listrik ekuivalen Tabel 3 menyarankan bahwa kompleks nitrat tersusun oleh 3 ion, jadi rumus empirisnya bisa diubah menjadi formula  $[\text{Ni}(\text{en})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , sedangkan kompleks sulfat tersusun oleh 2 ion, jadi dengan formula  $[\text{Ni}(\text{en})_3](\text{SO}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (kolom terakhir).

Tabel 3. Data Konduktivitas molar Ni(II)-en

Senyawa kompleks	Daya Hantar Ekivalen ( $\Lambda_c$ ) $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$	Jumlah ion per molekul	Referensi dan Formula yang diusulkan
Ni(en) <sub>3</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	56,93	3	[Ni(en) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O
	55,63	3	
	54,87	3	
Ni(en) <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ).3H <sub>2</sub> O	7,97	2	[Ni(en) <sub>3</sub> ](SO <sub>4</sub> ). 3H <sub>2</sub> O
	8,69	2	
	6,19	2	
NiSO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O	7,42	2 *)	*) More (1986)
NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	53,16	3 *)	
AlCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	90,96	4 *)	
Ni(II)difenilamin	14,46	2 *)	

Untuk ion metal Cu(II), ternyata terjadi kompleks *bis-etilendiamin*, dengan rumus empiris Cu(en)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. H<sub>2</sub>O, Cu(en)<sub>2</sub>(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O dan Cu(en)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>) (Tabel 1) sebagaimana kompleks sulfat [Cu(en)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)] yang dilaporkan oleh Kajnakova, *et.al*, (2008). Struktur kristal kompleks [Cu(en)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] pada 105K telah berhasil dianalisis secara detil oleh Kajnakova, *et.al*, (2008). Sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 1 struktur membentuk geometri square-planar *bis-etilendiamin* dan dengan jembatan anion SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> yang menghubungkan kedua ion pusat Cu(II) untuk melengkapi bangun oktahedral sehingga membangun “rantai-polimerik” kompleks yang tak-berhingga. Dalam satu rantai kompleks, ion sulfat pada salah satu jembatan membentuk posisi *trans* terhadap ion sulfat pada jembatan berikutnya. Dua ikatan hidrogen terbentuk oleh salah satu atom oksigen-*sulfat terkoordinasi* dari salah satu rantai kompleks dengan dua -H-NH yang masing-masing dari kedua etilendiamin pada rantai kompleks yang lain. Demikian juga dua ikatan hidrogen terbentuk oleh kedua atom oksigen-*sulfat nonkoordinasi* pada salah satu rantai kompleks dengan dua -H-NH yang masing-masing dari kedua etilendiamin pada rantai kompleks yang lain.





Gambar 1. Struktur  $[\text{Cu}(\text{en})_2 \text{SO}_4]$  pada 105K (Kajnakova, *et al.*: 2008)

Pada dasarnya memang ion sulfat mampu berperan sebagai jembatan melalui atom oksigen-sulfat terkoordinasi antara dua ion pusat Cu(II) sebagaimana dijumpai dalam senyawa  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  atau  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\text{SO}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Jumlah bilangan koordinasi (6) maupun anion pasangannya dirasionalisasi atas dasar daya hantar ekuivalen molar Tabel 4, sehingga diperoleh formula sebagaimana dalam kolom terakhir.

Tabel 4. Data Konduktivitas molar Cu(II)-en

Senyawa kompleks	Daya Hantar Ekuivalen ( $\Lambda_c$ ) $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$	Jumlah ion per molekul	Referensi dan Formula yang diusulkan
$\text{Cu}(\text{en})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	42,43	3	$[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ dalam larutan
	42,43	3	
	42,43	3	
$\text{Cu}(\text{en})_2(\text{BF}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	41,51	3	$[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
	41,51	3	
	41,51	3	
$\text{Cu}(\text{en})_2 \text{SO}_4$	26,46	2	$[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{SO}_4)$ dalam larutan
	26,46	2	
	26,46	2	
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	7,42	2 *)	*) More (1986)
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	8,60	2 *)	
$\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	47,16	3 *)	
$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	90,96	4 *)	

## B. Momen Magnetik

Berdasarkan formulasi senyawa kompleks sebagaimana dalam Tabel 1-4, hasil pengukuran momen magnetik pada temperatur kamar dihitung dan hasilnya

ditunjukkan dalam Tabel 5-7. Dengan demikian senyawa kompleks  $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  dan  $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  menunjukkan sifat magnetik dengan momen magnetik efektif sekitar 0,1 - 0,16 BM; harga ini praktis *diamagnetik* total *low-spin* tanpa elektron nir-pasangan untuk  $\text{Co(III)}-3d^6$  oleh sebab tanpa adanya nilai kontribusi-orbital momen magnetik sehingga diperoleh momen magnetik spin saja yakni hampir nol. Dengan demikian ligan *bis-etilendiamin* memberikan medan ligan oktahedron kuat dalam kompleks  $\text{Co(III)}$  yang mampu mengatasi energi pemasangan elektronnya.

Tabel 5 Momen Magnetik  $[\text{Co}(\text{en})_2](\text{X}_3)$

Senyawa Kompleks		T (°K)	$\chi_M (10^{-6})$	$\mu_{\text{eff}} (\text{BM})$
$[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	(1)	300	32,721	0,1
	(2)		27,51	0,09
	(3)		23,50	0,08
$[\text{Co}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_3$	(1)	300	41	0,11
	(2)		80	0,16
	(3)		66	0,14

Untuk kompleks  $\text{Ni(II)}$ , sebagaimana ditunjukkan Tabel 6, senyawa kompleks  $[\text{Ni}(\text{en})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  dan  $[\text{Ni}(\text{en})_3](\text{SO}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  menunjukkan sifat paramagnetik dengan momen magnetik efektif, 2,85 - 2,99 BM; harga ini normal *spin-free* dengan dua elektron nir-pasangan untuk  $\text{Ni(II)}-3d^8$  dalam medan oktahedron, yakni  $\mu_s = 2,83$  BM dengan tanpa kontribusi magnetik orbital.

Tabel 6 Momen Magnetik  $[\text{Ni}(\text{en})_3](\text{X}_2)$

Senyawa Kompleks		T (°K)	$\chi_g (10^{-6})$	$\mu_{\text{eff}} (\text{BM})$
$[\text{Ni}(\text{en})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	(1)	298	9,726	2,99
	(2)		9,479	2,95
	(3)		9,256	2,92
$[\text{Ni}(\text{en})_3](\text{SO}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	(1)	298	9,289	2,82
	(2)		10,150	2,94
	(3)		9,457	2,85

Untuk kompleks  $\text{Cu(II)}$ , sebagaimana ditunjukkan Tabel 7, senyawa kompleks  $[\text{Cu}(\text{en})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , dan  $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{SO}_4)]$

menunjukkan sifat paramagnetik dengan momen magnetik efektif 1,60-1,80 BM; harga ini normal *spin-free* dengan satu elektron nir-pasangan untuk Cu(II)- $3d^9$  dalam medan oktahedron, yakni  $\mu_s = 1,73$  BM dengan tanpa kontribusi magnetik orbital. Untuk momen magnetik yang sedikit lebih rendah bagi kompleks  $[\text{Cu}(\text{en})_2 \text{SO}_4]$  mungkin terkait dengan sifat antiferomagnetik dalam senyawa ini sebagaimana dilaporkan oleh Kajnakova, *et.al*, (2008).

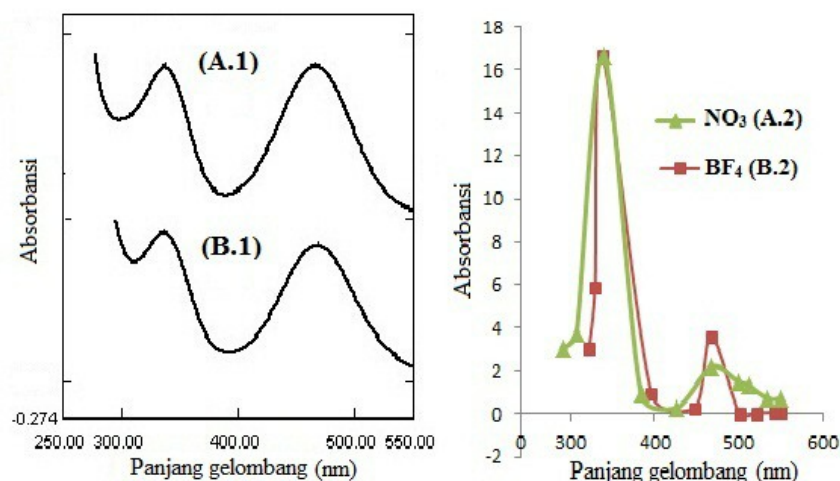
Tabel 7 Momen Magnetik  $[\text{Cu}(\text{en})_2](\text{X}_2) \cdot n\text{H}_2\text{O}$  dan  $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{SO}_4)]$

Senyawa Kompleks		T (°K)	$\chi_g (10^{-6})$ (cgs)	$\mu_{\text{eff}}$ (BM)
$[\text{Cu}(\text{en})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	(1)	298	3,684	1,79
	(2)		3,707	1,80
	(3)		3,53	1,76
$[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	(1)	298	2,08 0	1,60
	(2)		2,070	1,59
	(3)		2,086	1,60
$[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{SO}_4)]$	(1)	298	3,114	1,55
	(2)		3,249	1,58
	(3)		3,201	1,57

### C. Spektrum Elektronik

Spektrum elektronik ketiga jenis senyawa kompleks M-*en* baik padatan maupun dalam larutan ditunjukkan pada Gambar 2-4. Spektrum elektronik ion  $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_3)_2]^+$  dan  $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$  (Gambar 2) menunjukkan dua pita serapan utama yang terkonsentrasi pada panjang gelombang sekitar 467,5-467,8 nm dan 336,4-350,3 nm dalam larutan dan 467,5 nm dan 337,5-339,0 nm. Dua pita serapan medan ligan ini sesuai dengan bilangan gelombang  $\nu_1 \sim 21349$ - $21374$  dan  $\nu_2 \sim 28546$ - $29726 \text{ cm}^{-1}$  (Tabel 5) yang diasosiasikan dengan transisi elektronik spin terijin,  $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{2g}$  untuk yang pertama dan  $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$  untuk yang kedua pada sistem *low-spin*  $d^6$ . Hal ini sejalan dengan pengamatan yang dilaporkan oleh Riordan, *et al* (2005) untuk spektrum elektronik  $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{X})_2]^+$ , yakni pada panjang gelombang 339 nm ( $29499 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_1$ ) dan pada panjang gelombang 467 nm ( $21413 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_2$ ). Pita serapan medan ligan ini telah lama dilaporkan oleh Lever (1968:302) yaitu pada bilangan gelombang  $\sim 21550 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_1$ ) dan  $29600 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_2$ ).

Energi pemasangan elektron untuk ion bebas  $\text{Co}^{3+}$  adalah  $\sim 21000 \text{ cm}^{-1}$ , tetapi dalam kompleks nilai tersebut terlalu besar 10-30% (Day & Selbin, 1969:428). Dengan demikian medan ligan trisetilendiamin dalam sistem kompleks kobalt(III) dapat dipertimbangkan menghasilkan medan ligan yang kuat. Akibatnya, senyawa kompleks kobalt(III) bersifat *low-spin*, sesuai dengan data momen magnetik (Tabel 2).



Gambar 2. Spektrum elektronik larutan dalam air:

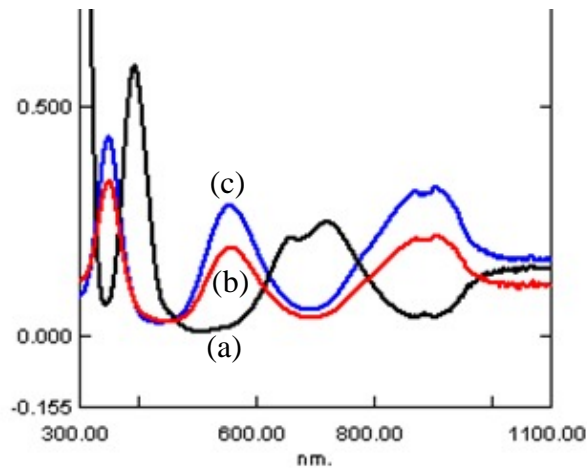
(A.1)  $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (0,09M) dan padatannya (A.2), dan (B.1)  $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (0,01M), dan padatannya (A.2).

Tabel 8. Data Spektrum Elektronik Co(III)-bisetilendiamin

Kompleks	$\nu_1 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$		$\nu_2 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	
	Larutan	Padatan	Larutan	Padatan
$[\text{Co}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	21374,00	21390,37	28546	29629,63
$[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	21349,27	21390,37	29726,52	29498,5
Transisi Elektronik	${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$		${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$	

Spektrum elektronik kompleks tris-etilendiaminnikel(II),  $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$  (Gambar 3) menunjukkan tiga pita serapan utama pada panjang gelombang  $\sim 900 \text{ nm}$  ( $11000 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_1$ ),  $\sim 549 \text{ nm}$  ( $18214 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_2$ ), dan  $\sim 347 \text{ nm}$  ( $28818 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_3$ ), masing-masing dapat diasosiasikan dengan terjadinya transisi elektronik  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ ,  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$  (F), dan  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$  (P). Hal ini sesuai dengan laporan Maki (1958), lebih dari 50 tahun lalu, yakni adanya tiga pita serapan utama, pada 790-890 nm, 540 nm, dan 345nm. Sementara itu Dingle & Palmer melaporkan tiga serapan pita pada

11330  $\text{cm}^{-1}$  (883 nm), 18520  $\text{cm}^{-1}$  (540 nm), dan 29750  $\text{cm}^{-1}$  (336nm). Munculnya puncak pita yang sangat kuat pada  $\sim 225\text{nm}$  ( $44000\text{cm}^{-1}$ ) diduga terkait dengan

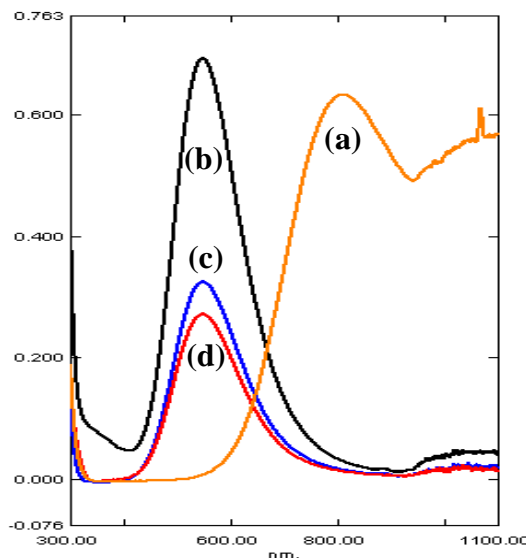


transfer muatan (*charge transfer*) metal-ligan.

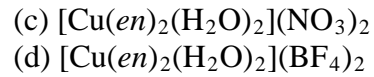
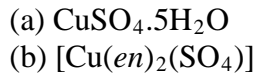
Gambar 3. Spektrum elektronik larutan dalam air:

- (a)  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$ ,
- (b)  $[\text{Ni}(\text{en})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- (c)  $[\text{Ni}(\text{en})_3](\text{SO}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Spektrum elektronik kompleks *bis-etilendiamintembaga(II)* ditunjukkan pada Gambar 4. Ketiganya sulfat, nitrat, dan tetrafluoroborat menunjukkan karakteristik yang sama dengan satu pita serapan pada  $\sim 546,5 \text{ nm}$  ( $18298 \text{ cm}^{-1}$ ) yang diasosiasikan dengan satu-satunya transisi elektronik spin terijin,  ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$ . Bentuk tidak simetri pita serapan menyarankan adanya efek distorsi Jahn-Teller dalam sistem konfigurasi  $d^9$ .

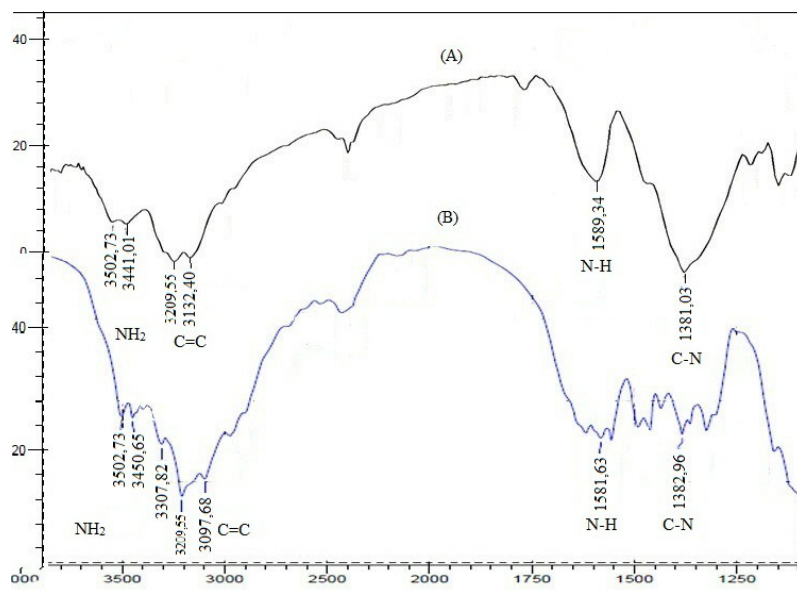


Gambar 4. Spektrum elektronik larutan dalam air:

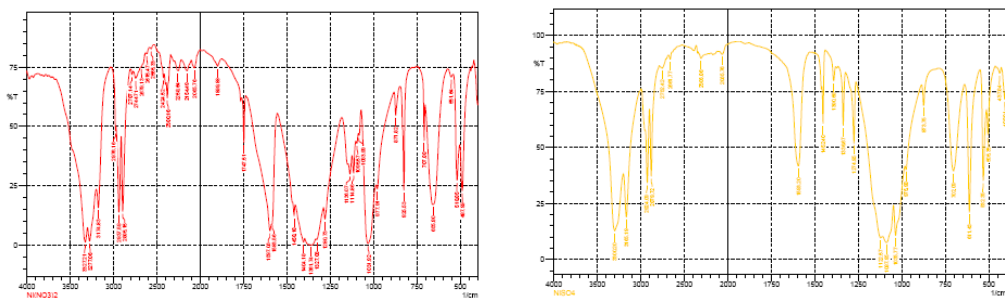


#### D. Spektrum Inframerah

Spektrum IR yang direkam pada rentang  $500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$  ketiga kompleks metal-*en* ditunjukkan pada Gambar 5-7. Tidak ada informasi yang esensi yang bisa diperoleh kecuali munculnya vibrasi yang khas bagi etilendiamin (Cross:1960) yang menyarankan hadirnya dalam kompleks yang bersangkutan. Vibrasi  $\text{M-NH}_2(\text{en})$  yang biasanya muncul jauh dibawah  $400\text{ cm}^{-1}$  tidak mungkin teramati oleh sebab keterbatasan rentang alat.



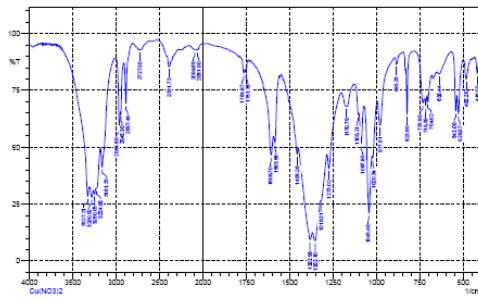
Gambar 5. Spektrum Inframed (A)  $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , dan (B)  $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$



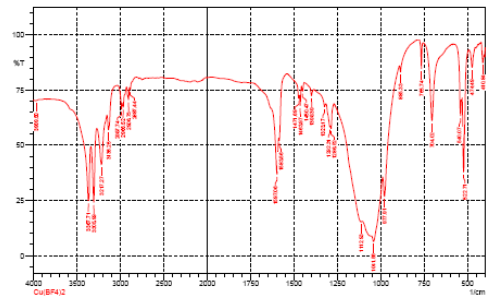
(A)

(B)

Gambar 6. Spektrum Inframed (A)  $[\text{Ni}(\text{en})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  dan (B)  $[\text{Ni}(\text{en})_3](\text{SO}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .



(A)



(B)

Gambar 7. Spektrum Infrared (A)  $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , dan (B)  $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

## BAB V

### KESIMPULAN DAN SARAN

#### SIMPULAN

Dari penelitian ini dapat disimpulkan sebagai berikut.

1. Senyawa Kompleks M-(en)<sub>2</sub> untuk Co(III) dan Cu(II) dan M-(en)<sub>3</sub> untuk nikel(II) telah berhasil disintesis, dan diduga formulanya yakni sebagai :  
[Co(en)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>).2H<sub>2</sub>O; [Co(en)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>3</sub>;  
[Ni(en)<sub>3</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O, [Ni(en)<sub>3</sub>](SO<sub>4</sub>).3H<sub>2</sub>O; [Cu(en)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O,  
[Cu(en)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)], dan [Cu(en)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O telah berhasil disintesis dan dikarakterisasi dalam hal sifat magnetik, spektrum elektronik, dan spektrum inframerah
2. Karakteristik masing-masing Kompleks adalah sebagai berikut:
  - 1) Sifat magnetik sesuai dengan nilai momen magnetik ion logam atom pusat-nya, yakni mendekati nol low-spin (0,08-0,16 BM) untuk Co(III)-3d<sup>6</sup>, sekitar 2,9 BM paramagnetik normal untuk 2 elektron nirpasangan dalam Ni(II)-3d<sup>8</sup>, dan sekitar 1,7 BM paramagnetik normal untuk 1 elektron nirpasangan dalam Cu(II)-3d<sup>9</sup>.
  - 2) Spektrum elektronik (uv-vis) menunjukkan pita-pita serapan ion logam atom pusatnya, yakni 2 pita serapan utama bagi ion kompleks [Co(III)-bisetilendiamin], yakni pada ν<sub>1</sub> ~ 21349-21374 dan ν<sub>2</sub> ~ 28546-29726 cm<sup>-1</sup> yang masing-masing diasosiasikan dengan transisi elektronik spin terijin, <sup>1</sup>A<sub>1g</sub> → <sup>1</sup>T<sub>2g</sub> dan <sup>1</sup>A<sub>1g</sub> → <sup>1</sup>T<sub>1g</sub>; bagi ion kompleks Ni(II)-trisetilendiamin muncul 3 pita serapan utama yakni pada ~ 11000 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>1</sub>), ~ 18214 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>2</sub>), dan ~ 28818 cm<sup>-1</sup>(ν<sub>3</sub>), masing-masing dapat diasosiasikan dengan terjadinya transisi elektronik spin terijin, <sup>3</sup>A<sub>2g</sub> → <sup>3</sup>T<sub>2g</sub>, <sup>3</sup>A<sub>2g</sub> → <sup>3</sup>T<sub>1g</sub> (F), dan <sup>3</sup>A<sub>2g</sub> → <sup>3</sup>T<sub>1g</sub> (P). Untuk ion kompleks Cu(II)-bisetilendiamin muncul satu-satunya pita serapan pada (18298 cm<sup>-1</sup>) yang diasosiasikan dengan transisi elektronik spin terijin, <sup>2</sup>E<sub>g</sub> → <sup>2</sup>T<sub>2g</sub>.
  - 3) Spektrum infrared menunjukkan vibrasi gugus-gugus fungsi ligan en maupun air dalam kompleks



4) Konduktivitas/daya hantar listrik menunjukkan sifat ionik dan anionik pasangannya.

#### SARAN

Sintesis Co(III)/Cu(III)-trisetilendiamin perlu dilakukan dan nampaknya dalam kondisi yang benar-benar berlebihan pada penambahan ligan etilendiamin, barangkali sekitar 6x mol secara stoikiometrik.

## DAFTAR PUSTAKA

- Cotton, F.A., and Wilkinson, G., (1972), *Advanced Inorganic Chemistry*, New York, Interscience Publishers.
- Cross, A.D. (1960), *Introduction to Practical Infra-red Spectroscopy*, London, Butterworths Scientific Publications.
- Day, Jr., M.C., and Selbin, J. (1969), *Theoretical Inorganic Chemistry*, Second Edition, Van Nostrand Reinhold Company, New York, (Chapter 11)
- Dingle R, and Palmer, R. A. (1966). "The Source of Spectral Band Intensities in Tris Ethylenediamine Complexes", *Theoret. Chim. Acta* (Berl.), 6, 249-256
- Figgis, B.N., (1966), *Introduction to Ligand Fields*, New York, Interscience Publishers
- İzmir Institute of Technology, Faculty of Science, Department of Chemistry; CHEM 304 INORGANIC CHEMISTRY LABORATORY MANUAL, 2007, pp. 10-13
- Kajnakova, M., Orendacova, A., Orendac, M., and Feher, A. (2008), *Acta Physica Polonica A*, No.1 Vol.113, 507-510.
- Lever, A. B. P, 1968, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Amsterdam, Elsevier Publishing Company.
- Mabbs, F.E, and Machin, D.J. (1973), *Magnetism and Transition Metal Complexes*, Chapman and Hall Ltd., London
- Maki, G. (1958), "Ligand Field Theory of Ni(II) Complexes. II. Electronic Spectra and Structure of Some Paramagnetic Chelates", *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 29, No.1, 162-1972
- More, W.J. (1986). *Basic Physical Chemistry*. New Delhi, Prentice-Hall of India
- Riordan, A. R., Jansma, A., Fleischman, S., Green, D. B., and Mulford, D. R. (2005), "Spectrochemical Series of Cobalt(III). An Experiment for High School through College", *Chem. Educator*, 10, 115–119

## LAMPIRAN

Personalia tenaga peneliti beserta kualifikasinya

No	Nama dan Gelar	Bidang Keahlian
1	Prof. K. H. Sugiyarto, M.Sc., Ph.D. (Ketua)	Kimia Anorganik
2	Dr. Cahyorini Kusumawardani, M.Si. (Anggota)	Kimia Anorganik