

SINTESIS KOMPLEKS BERINTI GANDA Fe(II)-M(I-II) SEBAGAI SENYAWA MOLEKULER CERDAS

Yusthinus T. Male^{1*}, Matheis F.J.D.P. Tanasale¹ dan Abraham Mariwy²

¹Jurusan Kimia FMIPA Universitas Pattimura

²Program Studi Kimia, FKIP Universitas Pattimura

Jl. Ir. M. Putuhena, Kampus Unpatti Poka, Ambon

E-mail: yusmale@yahoo.com

Diterima 10 September 2011/Disetujui 05 Januari 2012

ABSTRAK

Kompleks Fe(II)-M(I-II) {(M(I)=Cu(I) dan M(II)=Ni(II))} dengan ligan bidentat 2,2'-dipiridilamin (dpa) dan ligan jembatan CN⁻ telah berhasil disintesis. Kompleks yang terbentuk merupakan kompleks berinti ganda dengan rumus molekul [Fe(dpa)₂]₂Ni(CN)₄(BF₄)₂. Rumus molekul ini diperoleh dari analisis ion dan CHN. Karakterisasi dengan XRD mendukung keberadaan dua inti logam dalam kompleks. Pengukuran kerentanan magnet pada kompleks tersebut menunjukkan sifat paramagnet dengan momen magnet sebesar 6,38 BM.

Kata Kunci : Kompleks berinti ganda, spin crossover, XRD, momen magnet.

ABSTRACT

The coordination compound of Fe(II)-M(I-II) {(M(I)=Cu(I) dan M(II)=Ni(II))} with 2,2'-dipiridilamin (dpa) as bidentat ligand and bridging ligand of CN⁻ have been synthesized. The compound consist of double core molecules with molecular formula of {[Fe(dpa)₂]₂Ni(CN)₄(BF₄)₂}. The obtained formula is supported by metal ion analysis. The XRD powder diffraction pattern indicates the existence of binuclear structure. The measurement of magnet susceptibility of this complexes show the nature of paramagnetic behavior with magnetic moment equal to 6,38 BM.

Keywords: Binuclear complexes, spin crossover, XRD, magnetic moment

PENDAHULUAN

Fenomena transisi spin atau penyeberangan spin (*spin transition/ spin crossover*) adalah perpindahan elektron antara orbital e_g dan t_{2g} dalam kompleks oktahedral. Kemampuan suatu sistem untuk berada dalam dua tingkat elektronik berbeda disebut sifat bistabilitas yang berhubungan dengan fungsi respon, misalnya optis dan magnetis (Gütlich, dkk. 2000).

Umumnya senyawa yang bersifat transisi spin berinti tunggal dengan sistem Fe(II)N₆. Inti tunggal memiliki kelemahan karena tiap unit molekul terpisah sehingga interaksi antar molekul atau sifat kooperatif antar inti sangat lemah. Untuk meningkatkan sifat kooperatif, tiap satuan molekul harus terhubung melalui ligan jembatan yang dapat mengikat dua atom pusat atau lebih (Boca, dkk. 2003).

Senyawa transisi spin intermetalik dwi inti dengan ligan sianida sebagai gugus jembatan belum banyak disintesis dan dikarakterisasi sehingga diperlukan penelitian lebih lanjut untuk mengetahui pengaruh jenis ligan dan jenis atom pusat terhadap sifat transisi spin senyawa poliinti yang disintesis. Penelitian ini dilakukan untuk memperoleh senyawa kompleks berinti ganda yang baru dengan sifat transisi spin yang menarik.

Transisi spin atau penyeberangan spin (*spin transition/spin crossover*) adalah perpindahan elektron antara orbital e_g dan t_{2g} dalam kompleks oktahedral karena pengaruh kekuatan medan ligan di sekitar atom pusat (Gütlich, dkk. 2000 & Boca, dkk. 2003).

Fenomena spin transisi umumnya terjadi pada logam-logam transisi deret pertama dengan konfigurasi elektron $3d^n$ ($3 < n < 8$) khususnya molekul yang mengandung logam transisi terkoordinasi oktahedral. Sifat transisi spin ditemukan pada ion-ion logam berkonfigurasi d^6 khususnya Fe(II).

Jika suatu kompleks dapat berada dalam dua keadaan spin maka perbedaan panjang ikatan menjadi sangat berarti tanpa memperhitungkan pengaruh medan ligan. Pada Kompleks Fe(II) spin tinggi, orbital antibonding (e_g) ditempati elektron sehingga meningkatkan jarak ikatan logam-ligan (Regel, dkk. 2001). Penelitian Létard *et al.* menunjukkan bahwa pada struktur spin rendah, jarak ikatan Fe-N lebih pendek dan inti FeN_6 kurang terdistorsi dibandingkan struktur spin tinggi. Untuk kompleks transisi spin Fe(II), variasi jarak ikatan logam-ligan (Fe-N) berkisar 0,1-0,2 Å atau 5-10% dan sudut N-Fe-N bervariasi antara $0,5-8^{\circ}$ (van Koningsbruggen, dkk. 2000 & Al-Obaidi, dkk. 1996).

Kebanyakan senyawa yang dapat mengalami transisi spin terdiri atas inti tunggal dengan inti koordinasi $[FeN_6]$ menggunakan ligan-ligan bidentat α -diimin. Saat ini strategi dasar yang ditempuh untuk sintesis senyawa transisi spin adalah pendekatan polimer. Dengan mendisain struktur polimer, sifat kooperatif dapat ditingkatkan karena masing-masing sisi aktif terhubung melalui jembatan kimia. Untuk hal ini digunakan dua pendekatan, yaitu pendekatan *kompleks sebagai ligan* dan pendekatan *inti sistem*. Pendekatan pertama dilakukan dengan menggunakan kompleks berinti tunggal yang mengandung gugus pendonor sehingga mampu berikatan dengan ion logam lain (Roubeau, dkk. 2003 & Wu, dkk. 1997), sedangkan pendekatan kedua dilakukan dengan menggabungkan dua bentuk elektronik yang berbeda seperti perubahan magnetik dan transisi spin dalam molekul yang sama (Moliner, dkk. 2001).

Senyawa polimer yang banyak disintesis dan dikarakterisasi sifat transisi spinnya berasal dari kelompok $[Fe(L)(NCX)_2]_2 \cdot bpym$, dimana $bpym = 2,2'$ -bipirimidin adalah suatu ligan jembatan *bis-bidentat* dan L adalah ligan bidentat terminal seperti $bt = 2,2'$ -bitiazolin dan $X = S$ atau Se (Moliner, dkk. 2002). Disamping $bpym$, ligan jembatan yang banyak digunakan adalah sianida (CN^-). Gugus siano (CN^-) telah lama digunakan sebagai ligan jembatan untuk menghubungkan inti-inti logam transisi. Sintesis struktur polimerik banyak menggunakan ligan anion sianida (CN^-) karena ligan ini banyak mengandung elektron π (ϕ), misalnya $\{Fe^{II}L_x[Ag(CN)_2]_2\} \cdot G$, (Jeftic, dkk. 1997) yang berkembang lebih lanjut ke sintesis senyawa koordinasi polimer dimensi dua $[Fe(pz)M(CN)_4 \cdot 2H_2O]$ dan $\{Fe(pmd)_2[Cu(CN)_2]_2\}$ (Guinneau, dkk. 2001).

METODE PENELITIAN

Seluruh reaksi dilakukan di bawah atmosfer nitrogen menggunakan teknik standar *Schlenk*. Larutan $FeCl_2 \cdot 6H_2O$ (0.25 mmol) dalam metanol (15 mL) ditambahkan kepada larutan metanol (15 mL) ligan jembatan ($Cu(CN)_2/Ni(CN)_4^{2-}$) (0.5 mmol). Larutan diaduk selama 15 menit dan menghasilkan endapan KCl. Endapan dipisahkan. Larutan Fe:anion (1:2) ditambahkan kepada larutan ligan dpa/pq (0,5 mmol) dalam metanol (25 mL). Larutan diaduk selama 15 menit. Endapan disaring dan filtrat diuapkan selama seminggu sampai terbentuk kristal. Penentuan rumus kimia menggunakan CHN analyser, konduktometer, AAS dan TGA-DTA sedangkan penentuan struktur menggunakan neraca kerentanan magnet (MSB) dan *X-Ray powder diffraction* (XRD).

HASIL PENELITIAN**Sintesis kompleks dengan $[\text{Fe}(\text{L})_x(\text{A})_y]$**

Telah disintesis tiga senyawa kompleks dengan rumus umum $[\text{Fe}(\text{L})_x(\text{A})_y]$ dengan menggunakan $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sebagai sumber $\text{Fe}(\text{II})$. Sintesis dilakukan di bawah atmosfer nitrogen menggunakan pelarut metanol dan hasil yang diperoleh berupa bubuk (*powder*). Ketiga senyawa yang disintesis masing-masing diperkirakan memiliki rumus molekul:

- ⊗ $\{[\text{Fe}(\text{pq})_x\text{Cu}(\text{CN})_2]_y(\text{BF}_4)_4\}$
- ⊗ $\{[\text{Fe}(\text{dpa})_x\text{Cu}(\text{CN})_2]_y(\text{BF}_4)_4\}$
- ⊗ $\{[\text{Fe}(\text{dpa})_x]_y\text{Ni}(\text{CN})_4(\text{BF}_4)_4\}$

Berat endapan dan rendamen sintesis disajikan pada Tabel 1 di bawah ini.

Tabel 1. Rangkuman hasil sintesis

| Senyawa | Berat (g) | | Rendamen (%) | Warna |
|---|-----------|----------|--------------|--------------|
| | Endapan | Teoretis | | |
| $[\text{Fe}(\text{pq})_x\text{Cu}(\text{CN})_2]_y(\text{BF}_4)_4$ | 0,325 | 0,757 | 43 | coklat-hitam |
| $[\text{Fe}(\text{dpa})_x\text{Cu}(\text{CN})_2]_y(\text{BF}_4)_4$ | 0,791 | 1,374 | 57 | oranye |
| $[\text{Fe}(\text{dpa})_y]_z.\text{Ni}(\text{CN})_4(\text{BF}_4)_4$ | 0,132 | 0,327 | 40 | Coklat muda |

Analisis Unsur C,H,N

Analisis unsur CHN dilakukan untuk mengetahui rumus kimia senyawa hasil sintesis. Hasilnya disajikan dalam Tabel 2

Tabel 2. Hasil analisis CHN

| Rumus Kimia | Persentase Unsur (%) | | |
|---|----------------------|--------------|----------------|
| | C | H | N |
| $\{[\text{Fe}(\text{pq})_2[\text{Cu}(\text{CN})_2]_2]_2(\text{BF}_4)_4\}$ | 39,746 (42,20) | 2,222 (2,29) | 8,766 (10,70) |
| $\{[\text{Fe}(\text{dpa})_2\text{Cu}(\text{CN})_2]_2(\text{BF}_4)_4\}$ | 37,923 (38,40) | 2,612 (2,82) | 14,811 (16,29) |
| $\{[\text{Fe}(\text{dpa})_2]_2\text{Ni}(\text{CN})_4(\text{BF}_4)_4\}$ | 43,574 (40,41) | 2,814 (2,97) | 18,738 (17,14) |

Keterangan: (..) - tanda kurung menunjukkan persen teoretis

Penentuan kadar Ion Logam

Kadar ion logam dalam masing-masing senyawa diukur untuk mendukung hasil analisis unsur CHN. Hasil yang diperoleh dirangkum dalam Tabel 3.

Tabel 3. Hasil penentuan rumus kimia kompleks

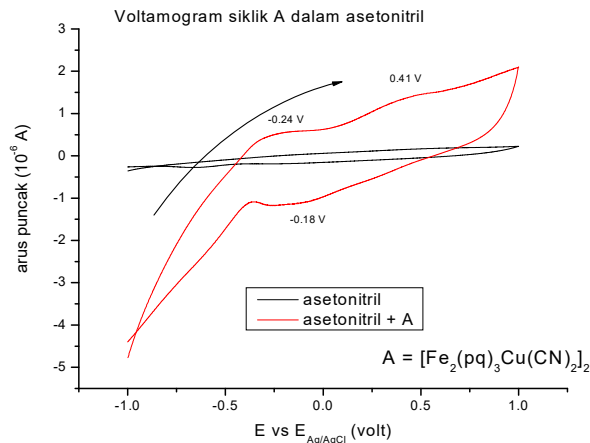
| Rumus Kimia | Kadar Ion Logam (%) | | |
|---|---------------------|-------------|-------------|
| | Fe(II) | Cu(I) | Ni(II) |
| $\{\text{Fe}_2(\text{pq})_2[\text{Cu}(\text{CN})_2]_2(\text{BF}_4)_4\}$ | 6,00 (8,53) | 6,67 (9,71) | -- |
| $\{[\text{Fe}(\text{dpa})_2\text{Cu}(\text{CN})_2]_2(\text{BF}_4)_4\}$ | 6,12 (8,12) | 5,51 (9,24) | -- |
| $\{[\text{Fe}(\text{dpa})_2]_2\text{Ni}(\text{CN})_4(\text{BF}_4)_4\}$ | 6,79 (8,55) | -- | 3,33 (4,49) |

Keterangan: (..) - tanda kurung menunjukkan persen teoretis

Hasil penentuan kadar logam pada Tabel 3 menunjukkan kesesuaian dengan rumus molekul yang ditetapkan dengan analisis unsur CHN.

Penentuan Sifat Oksidasi-Reduksi Ion Logam Pusat

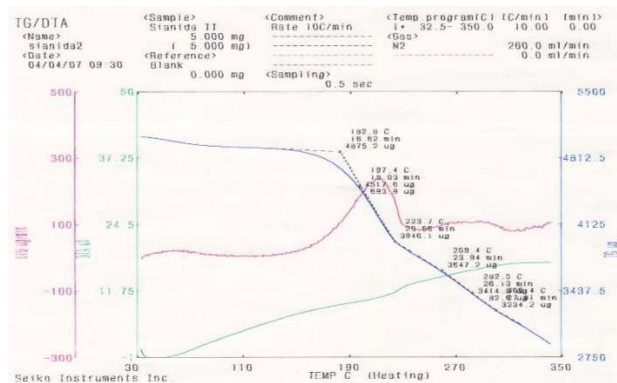
Pengukuran yang dilakukan dalam larutan asetonitril. untuk ketiga senyawa menghasilkan voltamogram siklis seperti ditunjukkan pada Gambar 1 voltamogram siklis untuk senyawa $\{Fe_2(pq)_2[Cu(CN)_2]_2\}(BF_4)_4$. Pada voltamogram ini terlihat adanya dua puncak oksidasi dalam daerah selusur (*scanning*) -1,0-1,0 vs Ag/AgCl untuk pasangan $\{Fe_2(pq)_2[Cu(CN)_2]_2\}^{3+}/\{Fe_2(pq)_2[Cu(CN)_2]_2\}^{2+}$ dengan potensial -0,01 V dan 0,638 V. Hal ini menunjukkan bahwa dalam senyawa sebagian kecil Fe(II) teroksidasi membentuk Fe(III).



Gambar 1. Voltamogram $\{Fe_2(pq)_2[Cu(CN)_2]_2\}$ dalam asetonitril

Dekomposisi Termal

Analisis termogravimetri kompleks $\{Fe(pq)_2[Cu(CN)_2]\}$ menunjukkan bahwa pada temperatur 282 °C kompleks kehilangan berat sebesar 35 % yang setara dengan pelepasan satu molekul ligan pq. Analisis DTA terhadap kompleks $\{Fe(pq)_2[Cu(CN)_2]\}$ tidak menunjukkan terjadinya transisi fasa kristalin. Termogram kompleks $\{Fe(pq)_2[Cu(CN)_2]\}$ diberikan pada Gambar 2.



Gambar 2. Termogram kompleks $\{Fe(pq)_2[Cu(CN)_2]\}$

Tidak terjadinya dekomposisi pada suhu 110-120 °C menunjukkan bahwa kompleks tersebut tidak mengandung molekul air.

Pengukuran Sifat Magnetik

Pengukuran momen magnet dilakukan dengan MSB (*Magnetic Susceptibility Balance*) dan hasilnya ditampilkan dalam Tabel 4.

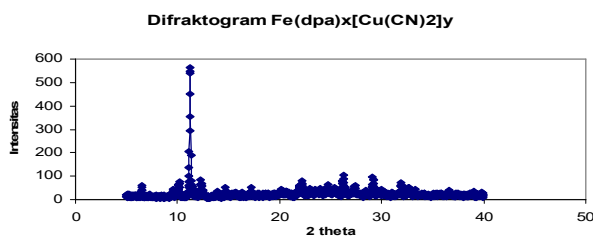
Tabel 4. Nilai momen magnet

| Senyawa Kompleks | Momen Magnet (BM) |
|---|-------------------|
| $\{\text{Fe}_2(\text{pq})_2[\text{Cu}(\text{CN})_2]_2(\text{BF}_4)_4\}$ | 4,62 |
| $\{[\text{Fe}(\text{dpa})_2\text{Cu}(\text{CN})_2]_2(\text{BF}_4)_4\}$ | 1,06 |
| $\{[\text{Fe}(\text{dpa})_2]_2\text{Ni}(\text{CN})_4(\text{BF}_4)_4\}$ | 6,38 |

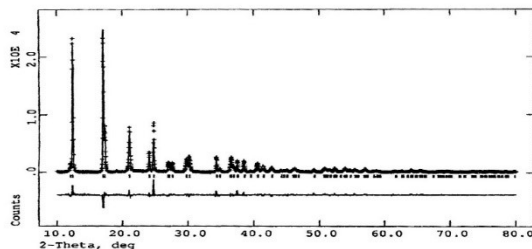
Dari data pengukuran momen magnetik dapat dilihat bahwa ketiga kompleks memiliki momen magnet yang sangat rendah, bahkan kompleks $\{[\text{Fe}(\text{dpa})_2\text{Cu}(\text{CN})_2]_2(\text{BF}_4)_4\}$ hampir bersifat diamagnetik.

Penentuan Struktur Senyawa

Dari ketiga senyawa yang diukur dengan difraksi sinar-X, hanya senyawa kedua, yaitu $\{[\text{Fe}(\text{dpa})_x\text{Cu}(\text{CN})_2]_y\}$ yang berbentuk kristalin dan yang lainnya berupa amorf. Dari analisis difraktogramnya pada Gambar 3, dapat dilihat bahwa senyawa berinti ganda $\{[\text{Fe}(\text{dpa})_x\text{Cu}(\text{CN})_2]_y\}$ tidak terbentuk karena difraktogram hanya menunjukkan satu puncak difraksi, yaitu puncak Fe pada $2\theta=10,18^\circ$. Hasil yang diperoleh dapat dibandingkan dengan hasil difraktogram kompleks berinti ganda Fe(II)-Pt(II) oleh Real dkk. Pada Gambar 4.

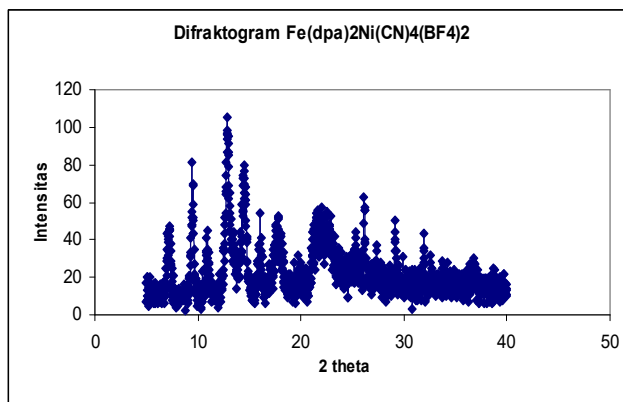


Gambar 3. Difraktogram kompleks Fe(II)-Cu(I)



Gambar 4. Difraktogram kompleks Fe(II)-Pt(II)

Dari difraktogram pada gambar 3, dapat dilihat bahwa senyawa yang mengandung dua inti logam yang berbeda memiliki dua puncak difraksi dominan dengan sudut 2 theta yang berbeda. Walaupun senyawa $\{[\text{Fe}(\text{dpa})_2]_2\text{Ni}(\text{CN})_4\}(\text{BF}_4)_2$ masih berupa amorf tetapi difraktogramnya menunjukkan bahwa senyawa tersebut memiliki dua inti logam sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 5.



Gambar 5. Difraktogram kompleks Fe(II)-Ni(II)

KESIMPULAN

Dari tiga senyawa berinti ganda yang disintesis, analisis rumus kimia dan penentuan struktur senyawa membuktikan bahwa senyawa berinti ganda $[\text{Fe}(\text{dpa})_2]_2\text{Ni}(\text{CN})_4(\text{BF}_4)_2$ telah berhasil disintesis dalam fasa serbuk.

Senyawa $[\text{Fe}(\text{dpa})_2]_2\text{Ni}(\text{CN})_4(\text{BF}_4)_2$ merupakan senyawa berinti ganda bersifat paramagnetik dengan momen magnet 6,38 BM.

DAFTAR PUSTAKA

- Al-Obaidi, A.H., Jensen, K.B., McGarvey, J.J., Toftlund, H., Jensen, B., Bell, S.E.J. and Carroll, J.G., *Inorg. Chem.* 1996, **35**, 5055-5060.
- Boca, R., Boca, M., Ehrenberg, H., Fuess, H., Linert, W., Renz, F. and Svoboda, I., *Chem. Phys.* 2003, **293**, 375-395.
- Guineau, P., Brigouleix, C., Barrans, Y., Goeta, A.E., Letard, J.F., Howard, J.A.K., Gaultier, J. and Chasseau, D., *Scad. Sci. Paris, Chimie/Chemistry*, 2001, **4**, 161-171.
- Gütlich, P., Garcia, Y. and Goodwin, H.A., *Chem. Soc. Rev.*, 2000, **29**, 419.
- Jeftic, J., Hinek, R., Caplli, S.C. and Hauser, A., *Inorg. Chem.* 1997, **36**, 3080-3087.
- Moliner, N., Gaspar A. B., Munoz, M.C., Niel V., Canp, J. and real J.A., *Inorg. Chem.* 2001, **40**, 3986-3991.
- Moliner, N., Salmon, L., Capes, L., Munoz, M.C., Letard, J.F., Boseeksou, Tuchagus, J.P., McGarvey, J.J., Dennis, A.C., Castro, M., Buriel, R. and Real, J.A., *J. Phys. Chem. B.* 2002, **106**, 4276-4282.
- Regel, D.L., Little, C.A., Lam, M., Sands, L.M., Rhagitan, B., Concolino T., Mohan, A., Long, G.J., Briois, V. and Grandjean, F., *Inorg. Chem.* 2001, **40**, 1508-1520.

- Roubeau, O., deVos, M., Stassen, A.F., Buriel, R., Haasnoot, J.G. and Reedijk, J., *Journal of Phys. and Chem. of Solids*, 2003, **64**, 1003-1013.
- van Koningsbruggen, P.J., Garcia, Y., Kahn, O. and Gutlich, P., *Inorg. Chem.* 2000, **39**, 1891-1900.
- Wu, C.C., Jung, J., Gantzel, P.K., Gutlich, P. and Hendrickson, D.N., *Inorg. Chem.* 1997, **36**, 5339-5347.