

Sintesis dan Karakterisasi Kompleks Nikel(II) Klorida 1*H*-1,2,4-Triazol

Anisya Lisdiana^{1,a)} dan Djulia Onggo²

¹ Program Magister Kimia
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Teknologi Bandung,
Jl. Ganesha no. 10 Bandung, Indonesia, 40132

² Kelompok Keilmuan Kimia Fisik dan Anorganik
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Teknologi Bandung,
Jl. Ganesha no. 10 Bandung, Indonesia, 40132

^{a)}anisyalisdiana@gmail.com

Abstrak

*Kompleks nikel(II) berstruktur oktahedral umumnya berwarna dan dapat menyerap sinar tampak dan inframerah dekat sehingga dapat digunakan untuk menentukan kekuatan ligan secara spektrometri. Dari deret spektrokimia diketahui air berperan sebagai ligan lemah dengan energi pembelahan orbital d (Δ_o) sebesar 8518 cm^{-1} . Sedangkan 2,2'-bipiridin adalah contoh ligan kuat dengan Δ_o sebesar 12660 cm^{-1} karena ligan tersebut mengandung dua atom donor nitrogen yang dapat berperan sebagai bidentat dan membentuk kompleks mono inti. Ligan 1*H*-1,2,4-Triazol (*Htrz*) memiliki tiga atom nitrogen tetapi hanya dua yang menjadi donor pasangan elektron terhadap ion pusat dan kompleks yang terbentuk umumnya berupa kompleks polimerik. Kompleks $\text{Ni}(\text{Htrz})_3\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ telah disintesis dari $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dan *Htrz*. Kompleks ini berupa padatan berwarna ungu dan bersifat paramagnetik dengan dua elektron tidak berpasangan. Dari data IR diperoleh energi vibrasi torsi cincin triazol pada 634 cm^{-1} yang membuktikan bahwa kompleks tersebut memiliki struktur polimerik. Kompleks ini larut sempurna dalam air menghasilkan larutan yang warnanya sama dengan warna padatannya. Spektrum larutan kompleks ini pada daerah tampak dan inframerah dekat menunjukkan tiga puncak khas yang merupakan identitas struktur oktahedral. Dari puncak ketiga pada 929 nm (10764 cm^{-1}) menunjukkan bahwa ligan *Htrz* memiliki kekuatan menengah.*

*Kata-kata kunci: Kompleks Nikel(II), 1*H*-1,2,4-Triazol, Oktahedral, Kekuatan Medan Ligan*

PENDAHULUAN

Nikel merupakan logam transisi dengan konfigurasi elektron $[\text{Ar}] 4s^2 3d^8$. Logam tersebut dapat terionisasi menjadi nikel(II) dengan cara melepaskan dua elektron pada orbital 4s. Garam-garam nikel(II) seperti $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, dan $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ mudah larut dalam air membentuk kompleks $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ yang berwarna hijau [1].

Kompleks Ni(II) oktahedral sering dimanfaatkan untuk menentukan kekuatan medan ligan karena kompleks ini tidak dipengaruhi oleh keadaan spin dan warna kompleks berada pada daerah sinar tampak dan inframerah dekat. Kekuatan medan ligan ditentukan berdasarkan energi pembelahan orbital d menjadi t_{2g} dan e_g yang dinyatakan sebagai Δ_o . Untuk medan ligan kuat, energi pembelahan tersebut lebih besar dibandingkan dengan energi untuk memasangkan elektron (P). Nilai Δ_o diperoleh dari spektrum elektronik larutan kompleks dan karena itu kekuatan ligan dapat disusun dalam susunan yang disebut deret spektrokimia [2].

Air pada kompleks $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ adalah ligan lemah dengan oksigen sebagai atom donor dan nilai Δ_o 8500 cm^{-1} [3]. Sementara ligan yang kuat seperti 2,2'-bipiridin (bipy) dengan nitrogen sebagai atom donor pada kompleks $[\text{Ni}(\text{bipy})_3]^{2+}$ memiliki nilai Δ_o 12660 cm^{-1} [4]. Bipiridin berperan sebagai ligan bidentat yang membentuk ikatan sepit atau *chelate* sehingga ligan tersebut memiliki medan ligan kuat.

1H-1,2,4-Triazol (Htrz) memiliki tiga atom nitrogen tetapi hanya dua yang menjadi donor pasangan elektron terhadap ion pusat. Htrz berperan sebagai ligan bidentat yang menjembatani dua atom pusat [5]. Ligan tersebut memiliki kekuatan menengah sehingga Htrz banyak digunakan pada kompleks besi(II) yang berubah warna bila dipanaskan atau didinginkan sehingga dapat diaplikasikan sebagai saklar molekular. Kompleks besi(II) dengan ligan Htrz dalam media nata de coco menunjukkan bahwa dalam jumlah kecilpun perubahan warna kompleks dapat teramati dengan jelas [6].

Untuk mengetahui kekuatan medan ligan Htrz secara kuantitatif, perlu disintesis kompleks Nikel(II) dengan ligan Htrz dan kekuatan medan ligan Htrz dikaji berdasarkan energi pembelahan orbital *d* medan oktahedral (Δ_o) dari pengukuran spektrum elektronik kompleks nikel(II) pada rentang sinar ultra violet hingga inframerah dekat.

METODE PENELITIAN

Sintesis kompleks $[\text{Ni}(\text{Htrz})_3]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Kompleks ini disintesis dengan mengacu pada thesis Lisdiana (2017) [7]. Sebanyak 0,71 g $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (3 mmol) dilarutkan dalam etanol 2,5 ml. Kemudian ke dalam larutan tersebut ditambah tetes demi tetes ligan yang dibuat dari 0,71 g Htrz (9 mmol) dalam 2,5 ml etanol disertai pengadukan 300 rpm selama 1 jam. Setelah pengadukan dihentikan, larutan berubah menjadi ungu keruh dan terdapat padatan. Padatan itu disaring dan dicuci dengan 2x2 ml akuades dilanjutkan dengan 2 ml etanol, kemudian dikeringkan pada desikator. Rekristalisasi dilakukan dengan cara melarutkan 0,5 g kompleks dalam 50 ml akuades, kemudian diuapkan pada suhu $70\text{-}85^\circ\text{C}$ selama 5 jam hingga volume larutan berkurang menjadi 10 ml. Padatan kompleks didekantasi dari larutan dan dikeringkan dalam desikator.

Karakterisasi

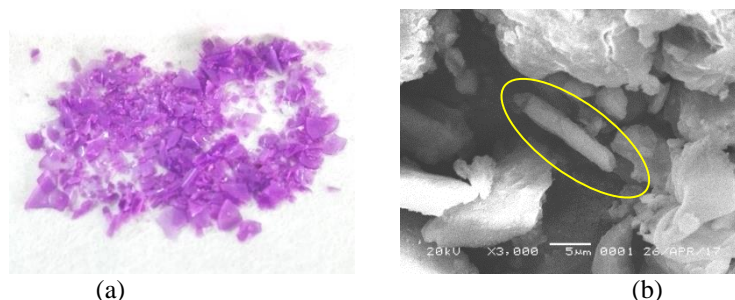
Penentuan rumus kimia kompleks dilakukan dengan analisis unsur C, H, N dan *Energy Dispersive Spectroscopy* yang terintegrasi *Scanning Electron Microscopy* (SEM-EDS). Penentuan ikatan logam dan ligan serta keberadaan anion diuji dengan *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FTIR). Penentuan muatan ion pada larutan kompleks dilakukan dengan konduktometer. Penentuan sifat magnetik diuji dengan *Magnetic Susceptibility Balance* (MSB) dan sifat elektronik diuji dengan spektrofotometer *ultra violet-visible-near infrared* (UV-Vis-NIR) dari larutan kompleks.

HASIL DAN DISKUSI

Sintesis kompleks $[\text{Ni}(\text{Htrz})_3]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

$[\text{Ni}(\text{Htrz})_3]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ diperoleh dari reaksi langsung antara garam Ni(II) dengan Htrz dalam etanol. Ketika larutan nikel klorida (hijau) dicampurkan ke dalam larutan ligan Htrz (tidak berwarna), warna larutan berubah menjadi ungu yang diikuti dengan pembentukan padatan. Padatan yang diperoleh berupa bongkahan ungu sebanyak 0,83 g setara rendemen 71%.

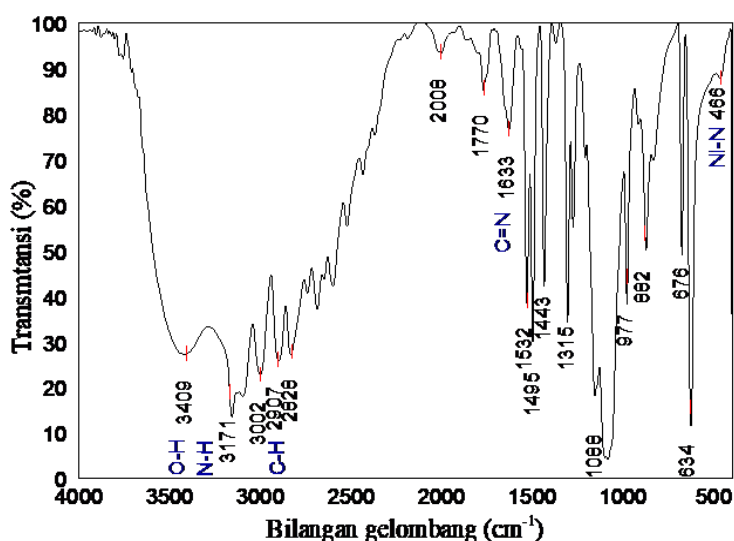
Kristal $[\text{Ni}(\text{Htrz})_3]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ berbentuk serpihan tipis yang berwarna ungu dan transparan seperti yang ditunjukkan pada Gambar 1.(a). Berdasarkan citra SEM pada Gambar 1.(b), kompleks memiliki bentuk yang beragam berupa batang berukuran $2,4 \mu\text{m} \times 12,8 \mu\text{m}$ dan bongkahan tidak beraturan yang bertumpuk.



Gambar 1. (a) Kompleks $[\text{Ni}(\text{Htrz})_3]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dan (b) Citra SEM kompleks $[\text{Ni}(\text{Htrz})_3]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Berdasarkan data EDS, kompleks memiliki komposisi atom Ni dan Cl sebesar 2,84% dan 5,06% setara dengan perbandingan antara Ni dan Cl 1:2. Pada kompleks ini mengandung tiga molekul air yang di konfirmasi dari analisis unsur C, H, dan N. Data eksperimen analisis unsur diperoleh persen massa C 18,54%; H 3,95%; dan N 32,71% sesuai dengan perhitungan teoritis komposisi C 18,44%; H 3,87%; N 32,25% pada kompleks $[\text{Ni}(\text{Htrz})_3]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Padatan kompleks $[\text{Ni}(\text{Htrz})_3]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bersifat paramagnetik dengan kerentanan magnet sebesar 3,03 BM. Ini menunjukkan adanya ion Ni(II) dengan dua elektron tidak berpasangan pada orbital e_g .

$[\text{Ni}(\text{Htrz})_3]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ membentuk struktur polimerik dengan Htrz sebagai ligan jembatan. Ini ditunjukkan dari serapan torsi cincin triazol di 634 cm^{-1} pada spektrum inframerah (Gambar 2.) yang mengindikasikan bahwa ligan bersimetri C_{2v} membentuk jembatan antar atom pusat Ni(II) sesuai yang dilaporkan peneliti terdahulu [8]. Rekristalisasi menggunakan pelarut akuades mengakibatkan adanya molekul air yang terjebak pada kristal kompleks. Ikatan O-H dari H_2O ditunjukkan pada serapan inframerah yang melebar di 3409 cm^{-1} .



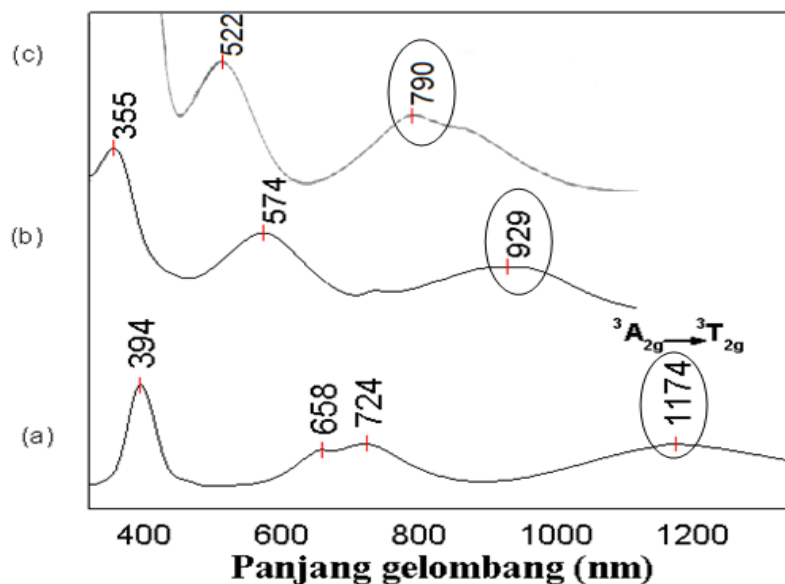
Gambar 2. Spektrum inframerah kompleks $[\text{Ni}(\text{Htrz})_3]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Kompleks $[\text{Ni}(\text{Htrz})_3]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ larut dalam akuades menghasilkan tiga ion dengan daya hantar molar $222 \text{ Scm}^2\text{mol}^{-1}$, sama dengan daya hantar molar larutan prekursor $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$. Ini menunjukkan bahwa larutan kompleks $[\text{Ni}(\text{Htrz})_3]\text{Cl}_2$ terurai menjadi satu ion $[\text{Ni}(\text{Htrz})_3]^{2+}$ dan dua ion Cl^- .

Struktur larutan kompleks $[\text{Ni}(\text{Htrz})_3]\text{Cl}_2$ adalah oktahedral, ini diperoleh dari tiga puncak transisi $d-d$ pada spektrum elektronik sinar tampak dan infra merah dekat (Gambar 3.). Secara spektroskopi, transisi $d-d$ tersebut terdiri dari transisi ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$, transisi ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{F})$, dan transisi ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$ yang menunjukkan kekuatan medan ligan [2]. Gambar 3. menunjukkan panjang gelombang transisi ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$ pada kompleks $[\text{Ni}(\text{Htrz})_3]^{2+}$ ($929 \text{ nm} \approx 10764 \text{ cm}^{-1}$) lebih panjang daripada yang diamati pada $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ($1174 \text{ nm} \approx 8518 \text{ cm}^{-1}$). Karena panjang gelombang berbanding terbalik dengan energi maka ligan Htrz relatif lebih kuat dibandingkan ligan air. Tetapi dibandingkan dengan data pada kompleks $[\text{Ni}(\text{bipy})_3]^{2+}$, dengan panjang gelombang transisi ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$ paling rendah sebesar 790 nm (12660 cm^{-1}) menunjukkan bahwa kekuatan medan ligan Htrz berada

di antara ligan bipy yang merupakan ligan kuat dan ligan air yang merupakan ligan lemah. Dengan demikian Htrz merupakan ligan dengan kekuatan menengah.

Warna dari larutan kompleks $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_2$ dan $\text{Ni}(\text{Htrz})_3\text{Cl}_2$ berbeda ditunjukkan dari transisi ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{F})$ pada spektrum elektroniknya. Kompleks $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ menyerap warna merah pada 650-730 nm sehingga larutan berwarna hijau, sementara larutan $[\text{Ni}(\text{Htrz})_3]^{2+}$ berwarna ungu yang menyerap warna hijau kekuningan pada 574 nm.



Gambar 3. Spektrum elektronik larutan kompleks (a) $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (b) $[\text{Ni}(\text{Htrz})_3]^{2+}$ (c) $[\text{Ni}(\text{bipy})_3]^{2+}$ [4].

KESIMPULAN

Kompleks $[\text{Ni}(\text{Htrz})_3]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ berwarna ungu, telah disintesis dari garam nikel(II) klorida dengan ligan Htrz. Kompleks tersebut bersifat paramagnetik dan memiliki struktur oktahedral polimerik. Energi pembelahan orbital d pada kompleks tersebut diperoleh dari puncak ke tiga pada spektrum elektronik larutan kompleks sebesar 10764 cm^{-1} . Ini membuktikan bahwa ligan Htrz tergolong sebagai ligan dengan kekuatan menengah.

UCAPAN TERIMAKASIH

Penulis mengucapkan terimakasih kepada kementerian pendidikan dan kebudayaan atas beasiswa unggulan tahun 2016 dan Ms Leng Lee Eng (EAL-NUS) untuk analisis unsur kompleks ini.

REFERENSI

- [1] C. Chambers dan A. K. Holliday, *Inorganic Chemistry: Butterworths Intermediate Chemistry*. Elsevier (2016).
- [2] C. E. Housecroft dan A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry* (3rd ed.). Pearson Education Limited (2008).
- [3] M. Triest, G. Bussière, H. Bélisle, dan C. Reber, Why Does the Middle Band in the Absorption Spectrum of $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ Have Two Maxima?, *J. Chem. Educ* **77** (2000), 670.
- [4] J. C. Knight, S. Alvarez, Angelo, J. Amoroso, P. G. Edwards, dan N. Singh, A Novel Bipyridine-Based Hexadentate Tripodal Framework with a Strong Preference for Trigonal Prismatic Co-ordination Geometries, *Dalton Trans* **29** (2010), 3870-3833.
- [5] P. J. V. Koningsbruggen, (2004): Special Classes of Iron(II) Azole Spin Crossover Compounds, *Top Current Chemistry* **233** (2004), 123-149.
- [6] D. Onggo, I. Mulyani, F. J. Valverde-Munoz, J. A. Real, dan G. Molnar, Bistable Thermo-chromic and Magnetic Spin Crossover Microcrystals Embedded in Nata de coco Bacterial Cellulose Biofilm, *Cellulose* **24** (2017), 2205-2213.

-
- [7] A. Lisdiana, *Sintesis dan Karakterisasi Kompleks Nikel(II) 1H-1,2,4-Triazol dengan Anion Nitrat, Klorida, Fluoroborat, dan Perklorat*, Tesis Program Studi Magister, Institut Teknologi Bandung (2017).
- [8] J. G. Haasnoot, G. Vos, dan W. L. Groeneveld, 1,2,4-Triazole Complexes, III* Complexes of Transition Metal(II) Nitrates and Fluoroborates, *Z. Naturforsch* **32b** (1977), 1421–1430.