

SINTESIS DAN KAJIAN SIFAT OPTIK DAN POLA-POLA DIFRAKSI SINAR-X SENYAWA KOMPLEKS 1,10 PHENANTHROLINE

Zakarias Seba Ngara

*Program Studi Fisika, Fakultas Sains dan Teknik, Universitas Nusa Cendana, Jl. Adi Sucipto, Penfui
Kota Kupang, 85148, Indonesia
E-mail: zakariasngara@staf.undana.ac.id*

Abstrak

Proses sintesis senyawa 1,10 phenanthroline (Phen) dengan logam europium dan kajian sifat-sifat optik dan pola-pola difraksinya telah dilakukan. Tujuan penelitian ini adalah untuk menginvestigasi spektrum serapan dan photoluminescence serta pola-pola difraksi senyawa kompleks Phen-Eu. Berdasarkan hasil-hasil analisis data, senyawa kompleks Phen-Eu memiliki serapan dari 200 sampai dengan 375 nm dengan celah energinya adalah 3,3 eV. Pola-pola difraksi sinar-X senyawa kompleks Phen-Eu terdiri atas pola-pola difraksi sinar-X antara Phen dan europium.

Kata kunci: *Sintesis; Phenanthroline; Europium; Sifat optik; Sinar-X*

Abstract

The synthesis process of 1,10-phenanthroline (Phen) compound with europium metal and the study on its optical properties and X-ray diffraction patterns (XRD) have been conducted. The aim of this research is to investigate the absorption and PL spectra as well as XRD patterns of complex compound of Phen-Eu. According to the data analysis results, complex compound of Phen-Eu had absorption from 200 to 275 nm with its energy gap of 3.3 eV. The XRD patterns of complex compound of Phen-Eu consist of XRD patterns between Phen and europium.

Keywords: *Synthesis; Phenanthroline; Europium; Optical properties; X-ray*

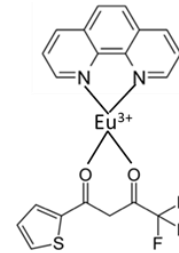
PENDAHULUAN

Senyawa 1,10-Phenanthroline (Phen) merupakan salah satu senyawa konjugasi (*conjugated compound*) yang mengandung dua atom nitrogen [1,2]. Kandungan atom nitrogen ini menyebabkan senyawa Phen dapat berinteraksi atau berikatan dengan berbagai jenis logam termasuk logam-logam lantanida seperti terbium (Tb), europium (Eu), samarium (Sm), dan lain-lain. Ion-ion logam Eu^{3+} , Tb^{3+} dan Sm^{3+} memiliki beberapa sifat optik yang khas ketika berikatan dengan senyawa organik antara pancaran emisinya tajam dan tinggi ketika diradiasi dengan sinar ultraviolet, waktu paruh (*lifetime*) emisinya dan pergeserannya stokesnya besar [3,4]. Selain itu, daerah emisi ketiga ion logam lantanida tersebut berada dalam daerah visibel [2,5–8]. Pancaran emisi yang tajam dari ion-ion logam lantanida ini berasal dari transisi elektron-elektron pada orbital 4f [2,5]. Akan tetapi, adanya transisi elektron terlarang antara f-f yang disebut *Laporte-forbidden f-f electronic transitions*

menyebabkan eksitasi langsung elektron dalam ion logam lantanida tidak efisien dan memiliki koefisien serapan yang rendah, dan photoluminesensnya juga rendah [3,5,6]. Untuk mengatasi kekurangan ion-ion logam lantanida ini, ion-ion logam lantanida harus berikatan dengan senyawa-senyawa organik konjugasi melalui proses transfer energi dari senyawa organik sebagai ligand (*donor*) ke ion-ion logam lantanida sebagai akseptor [1,2,4,6,9]. Sejauh ini pemanfaatan logam-logam lantanida yang berkoordinasi dengan senyawa organik antara lain *organic light emitting diode* (OLED), sensor, penguat sinyal optik, sensor, solar cell, dan lain-lain [2,4,10,11].

Pada tahun 2004, Yasuda, dkk telah mensintesis senyawa Phen dengan europium (Eu) dibenzoylmethane (dbm) hidrate $\{\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{H}_2\text{O}\}$ dan mengkaji spektrum serapan dan photoluminesens (PL) [1,2]. Dalam penelitian ini, senyawa Phen disintesis dengan europium thenoltrifluoroacetate (tta) trihidrate $\{\text{Eu}(\text{tta})_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}$ untuk membentuk

senyawa kompleks Phen-Eu dan menginvestigasi spektrum serapan, PL dan pola-pola difraksi sinar-Xnya. Munculnya puncak-puncak emisi pada 570, 590, 612 dan 625 nm dalam senyawa Phen-Eu menunjukkan terjadinya perpindahan energi dari Phen sebagai donor ke ion Eu^{3+} sebagai akseptor yang dapat dimanfaatkan sebagai sebahen aktif pada piranti OLED dan sensor.



Gambar 1. Ikatan Phen dengan Eu

METODE PENELITIAN

Sintesis Phen dengan $\text{Eu}(\text{tta})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Senyawa Phen dengan konsentrasi 1mg/mL dalam tetrahidrofuran direaksikan dengan $\text{Eu}(\text{tta})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dengan konsentrasi 1mg/mL dalam methanol pada suhu kamar. Proses perpindahan energi terjadi secara langsung dari Phen ke logam Eu.

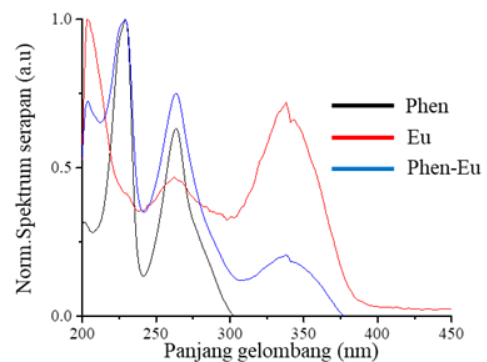
Pengukuran spektrum serapan, PL dan pola-pola difraksi sinar-X

Spektrum serapan dan PL dari Phen, $\text{Eu}(\text{tta})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dan Phen-Eu diukur dengan spektroskopi UV-Vis model Jasco 570 dan spektroskopi FR-6000. Sedangkan pola-pola difraksi sinar X diukur dengan peralatan difraksi sinar-X model Zhimadzu.

HASIL DAN PEMBAHASAN

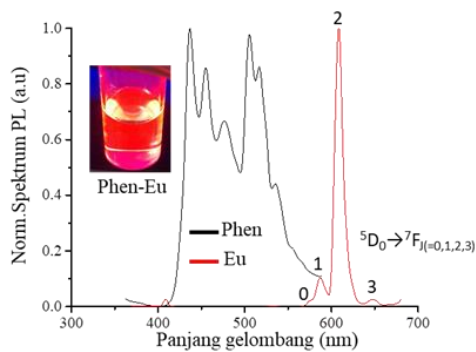
Senyawa Phen merupakan molekul konjugasi dengan dua atom nitrogen dalam struktur molekulnya. Senyawa. Ketika Phen disintesis dengan $\text{Eu}(\text{tta})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, logam Eu akan berikatan dengan dua atom Nitrogen dari Phen seperti yang ditunjukkan pada Gambar 1. Gambar 2 menunjukkan spektrum serapan Phen, Eu dan Phen-Eu. Bentuk sampel Phen, Eu dan Phen-Eu dalam mengukur spektrum serapan adalah lapisan tipis (*thin film*) di atas *substrate* kaca. Senyawa Phen memiliki jangkauan serapan antara 200 dan 300 nm. Artinya Phen memiliki serapan pada daerah ultraviolet. Senyawa $\text{Eu}(\text{tta})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ memiliki jangkauan serapan dari 200 sampai dengan 385 nm. Ketika Phen berinteraksi dengan logam Eu, senyawa Phen-Eu memiliki jangkauan serapan dari 200 sampai dengan 275 nm. Hasil ini menunjukkan bahwa logam Eu memperbesar jangkauan serapan Phen. Berdasarkan Gambar 2, nilai celah energi Phen, $\text{Eu}(\text{tta})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dan Phen-Eu masing-

masing adalah 4,1, 3,22, dan 3,31 eV. Logam Eu menyebabkan penurunan celah energi Phen dari 4,1 eV menjadi 3,31 eV. Nilai celah energi Phen sebesar 4,1 eV ini bersesuaian dengan indeks biasnya sebesar 1,81.

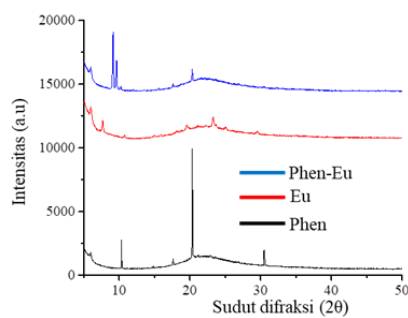


Gambar 2 . Spektrum serapan Phen, Eu dan Phen-Eu

Spektrum PL Phen sebelum dan sesudah disintesis dengan logam Eu ditunjukkan pada Gambar 3. Sisipan pada Gambar 3 menunjukkan warna pendaran Phen-Eu ketika diradiasi dengan lampu UV 365 nm. Bentuk sampel Phen, Eu dan Phen-Eu dalam mengukur spektrum PL adalah lapisan tipis (*thin film*) di atas *substrate* kaca. Ketika Phen disintesis dengan logam Eu, emisi Phen menurun sampai 100% dan emisi Eu meningkat tajam yang ditandai dengan muncul puncak-puncak emisi pada 570, 590, 612 dan 625 nm. Puncak-puncak emisi ini masing-masing diwakili oleh transisi $5D_0 \rightarrow 7F_0$, $5D_0 \rightarrow 7F_1$, $5D_0 \rightarrow 7F_2$, dan $5D_0 \rightarrow 7F_2$ dengan intensitas emisi tertinggi terjadi pada 612 nm ($5D_0 \rightarrow 7F_2$). Munculnya puncak-puncak emisi menunjukkan bahwa perpindahan energi dari Phen ke logam Eu telah terjadi [2,5,9,12-14]. Puncak emisi pada 612 dan 625 nm ini bersesuaian dengan warna pendaran merah dari senyawa Phen-Eu



Gambar 3. Spektrum PL Phen dan Phen-Eu. Sisipan: warna pendaran Phen-Eu ketika diradiasi dengan lampu UV-365 nm



Gambar 4. Pola-pola difraksi sinar-X dari Phen, Eu dan Phen-Eu.

Pola-pola difraksi sinar-X dari Phen, Eu dan Phen-Eu ditunjukkan pada Gambar 4. Bentuk sampel Phen, Eu dan Phen-Eu dalam mengukur pola-pola difraksi sinar-X adalah lapisan tipis (*thin film*) di atas *substrate* kaca. Berdasarkan Gambar 4, senyawa Phen, $\text{Eu}(\text{tta})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dan Phen-Eu merupakan material kristal. Pola-pola difraksi sinar-X dari Phen-Eu merupakan gabungan pola-pola difraksi sinar-X antara Phen dan Eu. Akan tetapi beberapa puncak difraksi sinar-X dari Phen dan Eu tidak muncul pada Phen-Eu.

SIMPULAN

Sintesis Phen dengan logam Eu dari $\text{Eu}(\text{tta})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ telah menghasilkan senyawa kompleks Phen-Eu. Sintesis Phen dengan logam Eu menyebabkan melebarnya jangkauan serapan Phen dan nilai celah energinya mengecil. Proses perpindahan energi dari Phen sebagai donor ke logam Eu sebagai akseptor telah terjadi yang ditandai dengan munculnya puncak-puncak emisi pada 570, 590, 612 dan 625 nm pada senyawa Phen-Eu. Juga pola-pola

diifraksi sinar-X dari Phen-Eu merupakan pola-pola difraksi sinar-X dari Phen dan Eu. Adanya puncak emisi yang tajam pada 612 nm akan membuka peluang pemanfaatan Phen-Eu sebagai material aktif pada light emitting diode (LED).

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Yasuda, T., Yamaguchi, I., and Yamamoto, T., 2003, A New Soluble 1,10-Phenanthroline-Containing π -Conjugated Polymer: Synthesis and Effect of Metal Complexation on Optical Properties, *Adv. Mater.*, **15**(4), pp. 293–296.
- [2] Ritchie, J., Ruseckas, A., André, P., Münther, C., Van Ryssen, M., Vize, D. E., Crayston, J. A., and Samuel, I. D. W., 2009, Synthesis and Lanthanide-Sensing Behaviour of Polyfluorene/1,10-Phenanthroline Copolymers, *Synth. Met.*, **159**(7–8), pp. 583–588.
- [3] Singh, D., Singh, K., Bhagwan, S., Saini, R. K., Srivastava, R., and Singh, I., 2016, Preparation and Photoluminescence Enhancement in Terbium(III) Ternary Complexes with β -Diketone and Monodentate Auxiliary Ligands, *Cogent Chem.*, **2**(1), pp. 1–11.
- [4] Kido, J., Ikeda, W., Kimura, M., and Nagai, K., 1996, White-Light-Emitting Organic Electroluminescent Device Using Lanthanide Complexes, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**(Part 2, No. 3B), pp. L394–L396.
- [5] Singh, A. K., Singh, S. K., Mishra, H., Prakash, R., and Rai, S. B., 2010, Structural, Thermal and Fluorescence Properties of $\text{Eu}(\text{Dbm})_3\text{Phen}_x$ Complex Doped in PMMA, *J. Phys. Chem. B*, **114**, pp. 13042–13051.
- [6] Narayana, Y. S. L. V., Baumgarten, M., Müllen, K., and Chandrasekar, R., 2015, Tuning the Solid State Emission of Thin Films/Microspheres Obtained from Alternating Oligo(3-Octylthiophenes) and 2,6-Bis(Pyrazole)Pyridine Copolymers by Varying Conjugation Length and $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ Metal Coordination, *Macromolecules*, **48**(14), pp. 4801–4812.
- [7] Niyama, E., Brito, H. F., Cremona, M.,

- Teotonio, E. E. S., Reyes, R., Brito, G. E. S., and Felinto, M. C. F. C., 2005, Synthesis and Spectroscopic Behavior of Highly Luminescent Eu³⁺-Dibenzoylmethanate (DBM) Complexes with Sulfoxide Ligands, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, **61**(11–12), pp. 2643–2649.
- [8] Turchetti, D. A., Rodrigues, P. C., Berlim, L. S., Zanlorenzi, C., Faria, G. C., Atvars, T. D. Z., Schreiner, W. H., and Akcelrud, L. C., 2012, Photophysical Properties of a Fluorene-Bipyridine Copolymer and Its Complexes with Europium, *Synth. Met.*, **162**(1–2), pp. 35–43.
- [9] Turchetti, D. A., Nolasco, M. M., Szczerbowski, D., Carlos, L. D., and Akcelrud, L. C., 2015, “Light Emission of a Polyfluorene Derivative Containing Complexed Europium Ions,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**(39), pp. 26238–26248.
- [10] Van der Ende, B. M., Aarts, L., and Meijerink, A., 2009, Lanthanide Ions as Spectral Converters for Solar Cells, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11**(47), p. 11081.
- [11] Xu, H., Wang, J., Wei, Y., Xie, G., Xue, Q., Deng, Z., and Huang, W., 2015, A Unique White Electroluminescent One-Dimensional Europium (III) Coordination Polymer, *J. Mater. Chem C*, **3**, pp. 1893–1903.
- [12] Turchetti, D. A., Zanlorenzi, C., Duarte, L. G. T. A., Santos, R. F. S., Atvars, T. D. Z., Domingues, R. A., and Akcelrud, L. C., 2020, Photophysical and Theoretical Interpretation of the Insensitive Emission to Temperature of a Metallopolymer Containing Europium Ions, *J. Phys. Chem. B*, **124**(28), pp. 6105–6111.
- [13] Ngara, Z. S., Okada, D., Oki, O., and Yamamoto, Y., 2019, Energy Transfer-Assisted Whispering Gallery Mode Lasing in Conjugated Polymer/Europium Hybrid Microsphere Resonators, *Chem. - An Asian J.*, **14**(10), pp. 1637–1641.
- [14] Ling, Q. D., Kang, E. T., Neoh, K. G., and Huang, W., 2003, Synthesis and Nearly Monochromatic Photoluminescence Properties of Conjugated Copolymers Containing Fluorene and Rare Earth Complexes, *Macromolecules*, **36**(19), pp. 6995–7003.