



## Sintesis Kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{X}$ dari $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{BF}_4$ dengan $\text{X} = \text{PF}_6^-$ dan $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$

(*Synthesis of Complex  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{X}$  from  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{BF}_4$  with  $\text{X} = \text{PF}_6^-$  and  $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$* )

Maria Novansia Apolonia\*, Djulia Onggo<sup>2</sup>, Dorteia Maria Woga Nay<sup>3</sup>,  
Mesakh T.W Boikh<sup>4</sup>, Evanisia More<sup>5</sup>

<sup>1,2</sup>Institut Teknologi Bandung, Jalan Ganesha, Kota Bandung, Jawa Barat, Indonesia

<sup>3</sup>Program Studi Pendidikan Kimia, Universitas Nusa Cendana, Indonesia

<sup>4,5</sup>Universitas Citra Bangsa, Kupang, Indonesia

\*e-mail korespondensi: [marianova384@gmail.com](mailto:marianova384@gmail.com)

### Info Artikel:

Dikirim:

9 April 2024

Revisi:

23 April 2024

Diterima:

24 April 2024

### Kata Kunci:

Kompleks  $\text{Fe}(\text{II})$ , anion tetrafluoroborat, anion heksafluorofosfat, anion tetrafenilborat, triazol

### Keywords:

$\text{Fe}(\text{II})$  Complex, tetrafluoroborate anion, hexafluorophosphate anion, tetrafenylborate anion, triazole.

### Lisensi:



Attribution-Share Alike 4.0 International (CC-BY-SA 4.0)



**Abstrak** - Senyawa spin crossover merupakan senyawa unik yang menjadi pusat perhatian untuk diteliti beberapa tahun terakhir. Sifat peralihan menjadikan senyawa tersebut digunakan untuk aplikasi praktis dalam sensor termal dan tekanan serta perangkat optik. Pada penelitian ini, kompleks  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{BF}_4$ ,  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{PF}_6$  dan  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  telah berhasil disintesis. Kompleks  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{BF}_4$  berwarna ungu pada suhu kamar menunjukkan keadaan spin rendah (diamagnetik), bila dipanaskan kompleks ini berubah menjadi warna putih (paramagnetik). Kompleks  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{PF}_6$  dan  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  masing-masing disintesis dengan menambahkan garam alkali  $\text{KPF}_6$  dan  $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  berlebih ke  $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dan  $\text{Htrz}$  sebelum terbentuknya endapan, sehingga anion  $\text{PF}_6^-$  dan  $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$  dapat mendorong  $\text{BF}_4^-$  keluar dari kompleks  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{BF}_4$ . Kompleks  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  berwarna ungu (diamagnetik) pada suhu kamar dan bila dipanaskan hingga suhu lebih dari  $100^\circ\text{C}$  berubah menjadi putih (paramagnetik). Sedangkan kompleks  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{PF}_6$  berwarna putih (paramagnetik) pada suhu kamar, ketika didinginkan hingga di bawah suhu nol derajat kompleks ini berubah warna menjadi ungu (diamagnetik). Data karakterisasi EDS mendukung hasil percobaan dimana anion  $\text{PF}_6^-$  dan  $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$  berhasil menggantikan anion  $\text{BF}_4^-$  sehingga sesuai rumus kimia kompleksnya adalah  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{PF}_6$  dan  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ .

**Abstract** - Spin crossover compounds are unique compounds that become the focus of research attention in recent years. The transition characteristic make the compound useful for thermal and pressure sensors applications and optical devices. In this research, the complex of  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{BF}_4$ ,  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{PF}_6$  and  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  have been successfully synthesized. The  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{BF}_4$  complex is purple at room temperature shows a low spin state (diamagnetic) and this complex changes to white (paramagnetic) when heated. The complex of  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{PF}_6$  and  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  were respectively synthesized by adding excess  $\text{KPF}_6$  and  $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  alkali salts to  $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Htrz}$  before precipitate form, so the  $\text{PF}_6^-$  and  $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$  anions can push  $\text{BF}_4^-$  out of the  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{BF}_4$  complex. The  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  complex is purple (diamagnetic) at room temperature and when heated to a temperature more than  $100^\circ\text{C}$  it turns white (paramagnetic). While the  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{PF}_6$  complex is white (paramagnetic) at room temperature, when cooled to below zero degrees this complex changes to purple (diamagnetic). The EDS results validate the experimental observations, indicating the successful replacement of the  $\text{BF}_4^-$  ion by  $\text{PF}_6^-$  and  $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$  anions. Consequently, the resulting complex chemical formulas were determined as  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{PF}_6$  and  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ .

## PENDAHULUAN

Senyawa kompleks besi(II) dengan ligan turunan triazol paling banyak dipelajari karena menunjukkan keunikan dimana pada medan ligan oktahedral, senyawa mempunyai dua kestabilan, yaitu spin rendah (LS) dan spin tinggi (HS). Kedua keadaan stabil tersebut dapat berubah secara reversibel tergantung pada pengaruh eksternal seperti suhu, radiasi dan tekanan [1]. Ketika besi(II) berikatan dengan ligan membentuk kompleks oktahedral, maka orbital d dari

ion besi tersebut terbelah menjadi dua keadaan dasar yaitu  $e_g$  dan  $t_{2g}$ . Keadaan dasar  $e_g$  terdiri dari orbital  $d_{x^2-y^2}$  dan  $d_{z^2}$ , sementara  $t_{2g}$  terdiri dari  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ , dan  $d_{yz}$ . Perbedaan tingkat energy antara dua keadaan dasar tersebut dinyatakan dengan  $10 Dq$  atau  $\Delta_0$  [2]. Ligan yang dapat membuat semua elektron di orbital d berpasangan dengan besi(II) disebut ligan dengan medan kuat (*strong field*) dan kompleks yang dihasilkan berada dalam keadaan Low Spin (LS) sehingga kompleks bersifat diamagnetik. Sebaliknya, jika  $10Dq$  jauh lebih kecil dari  $P$ , maka elektron-elektron akan mengisi kelima orbital  $d$  tanpa berpasangan terlebih dahulu. Ketika berpasangan dengan besi(II), kompleks yang diperoleh adalah kompleks oktahedral dengan ligan medan lemah (*weak field*) dan membentuk keadaan High Spin (HS) sehingga kompleks bersifat paramagnetik [2]. Hal yang menarik dari penelitian ini adalah perubahan transisi putaran dapat diamati pada suhu dan tekanan ruangan melalui perubahan warna kompleks yang kontras. Fenomena ini dikenal dengan *Spin Crossover* (SCO) [3]. Secara visual perubahan keadaan ditandai dengan perubahan warna dari ungu menjadi putih atau sebaliknya. Karakteristik tersebut menjadikan senyawa kompleks tersebut sangat potensial untuk diterapkan sebagai saklar molekuler dan sensor [4].

Selain digunakan sebagai material sensor dan saklar molekuler, senyawa kompleks dengan karakteristik TS dapat digunakan sebagai material penyimpanan data [5]. Kompleks yang dapat digunakan sebagai penyimpanan data harus memiliki pola transisi spin serentak yang disertai sifat histeresis. Sifat histeresis adalah sifat yang dimiliki senyawa dengan perubahan transisi pada suhu yang berbeda. Semakin lebar perbedaan suhu transisi naik ( $T_c \uparrow$ ) dan suhu transisi turun ( $T_c \downarrow$ ) maka semakin baik senyawa kompleks tersebut berfungsi sebagai material penyimpan data.

Perubahan keadaan spin yang diinduksi secara termal pertama kali dilaporkan sekitar delapan puluh tahun yang lalu dengan memvariasikan substituen ligan dithiocarbamato dalam kompleks besi(III) [6]. Dari pengukuran kerentanan magnetik ditemukan bahwa beberapa sampel menunjukkan sifat magnetik sesuai dengan lima elektron tidak berpasangan (spin tinggi, HS) dan pada substituen yang berbeda menunjukkan sifat magnetik hanya satu elektron tidak berpasangan (spin rendah, LS) [7]. Selain kompleks besi(III), penelitian SCO terhadap kompleks Fe (II) juga banyak dilakukan. Salah satunya adalah pembuatan kompleks besi(II) dengan ligan 1,2,4-4H-triazol dan turunannya.

Secara umum kompleks Fe(II) dengan ligan 1,2,4-4H-triazol berwarna ungu pada suhu kamar (diamagnetik) dan berwarna putih jika suhu dinaikkan (paramagnetik) [8]. Perkembangan penelitian kompleks besi(II) dengan ligan 1,2,4-4H-triazol dan turunannya semakin dibuktikan dengan salah satu percobaan yang telah dilakukan dengan menggunakan matriks silika [9]. Proses pembuatan matriks dengan menggunakan teknik sol-gel. Menariknya, terjadi perubahan warna yang kontras pada matriks silika dari putih menjadi merah muda ketika dimasukkan ke dalam larutan  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ . Percobaan berikutnya adalah dengan menggunakan biopolimer nata de coco, menunjukkan bahwa Selulosa Bakteri dari biopolimer tersebut dapat bertindak sebagai reaktor mikro [10]. Reaktor mikro menghasilkan kompleks berskala nano dalam bentuk film tipis sehingga pemanfaatannya lebih bervariasi dalam bidang elektronika [11].

Perbedaan anion tentunya mempengaruhi morfologi kompleks, suhu transisi, sifat magnetik, dan perubahan warna. Kompleks besi(II) dengan ligan Htrz dan anion tetrafluoroborik pada suhu kamar berwarna merah muda dan diamagnetik tetapi dengan anion heksafluorofosfat di dalamnya berwarna putih dan bersifat paramagnetik [12] [13]. Suhu TS yang diperoleh pada kompleks  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{BF}_4$  adalah  $T_c \uparrow = 385 \text{ K}$  dan  $T_c \downarrow = 351 \text{ K}$  dengan selisih  $34 \text{ K}$  dan  $T_c \uparrow = 371 \text{ K}$  dan  $T_c \downarrow = 341 \text{ K}$  dengan selisih  $30 \text{ K}$ , untuk kompleks  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{ClO}_4 \cdot n \text{ H}_2\text{O}$  adalah  $T_c \uparrow = 360 \text{ K}$  dan  $T_c \downarrow = 339 \text{ K}$  dengan selisih  $21 \text{ K}$ , serta untuk kompleks  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{PF}_6 \cdot n \text{ H}_2\text{O}$  adalah  $T_c \uparrow = 249\text{-}287 \text{ K}$  dan  $T_c \downarrow = 242\text{-}269 \text{ K}$  [11]. Berdasarkan pengukuran sifat magnetik kompleks  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]^+$  dengan anion  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  dan  $\text{BF}_4^-$  diperoleh bahwa pola transisi serentak dan histeresis. Hal serupa juga terjadi pada sintesis kompleks  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{-trz})_3\text{Br}_2$  yang bersifat

diamagnetik pada suhu kamar, warna ungu dan suhu transisi 312 K [14]. Sintesis kompleks  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{-trz})_3\text{Cl}_2$  juga bersifat diamagnetik pada suhu kamar, ungu, dan suhu transisinya adalah 355 K. Sedangkan pada kompleks  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{-trz})_3\text{I}_2$  K pada suhu kamar bersifat paramagnetik dan berwarna putih, suhu transisi 280 K [15].

Penelitian-penelitian sebelumnya hanya sebatas mensintesis kompleks dengan beberapa anion tapi tidak melakukan pengujian terhadap pertukaran anion dalam senyawa kompleks besi(II) sehingga pada penelitian ini akan disintesis besi(II) 1,2,4-4H-triazol dengan menggunakan anion  $\text{BF}_4^-$  sebagai anion utama, kemudian anion tersebut akan digantikan oleh anion  $\text{PF}_6^-$  dan  $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$  serta diamati bagaimana pengaruh ketiga anion pada sifat magnetik, perubahan warna dan suhu. Latar belakang pemilihan anion tersebut adalah berdasarkan massa atom relatifnya, dimana Mr  $\text{BF}_4^-$  lebih kecil dari Mr  $\text{PF}_6^-$  dan Mr  $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$  sehingga kemungkinan kedua anion tersebut akan mendorong anion  $\text{BF}_4^-$  keluar dari kompleks besi(II) dan membentuk senyawa kompleks yang baru.

## METODE PENELITIAN

### Bahan kimia

#### 1. Besi(II) Tetrafluoroborat Heksahidrat 97% (Sigma-Aldrich)

- ✓ Rumus Kimia :  $\text{Fe}(\text{BF}_4)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- ✓ Warna : Putih Kristal
- ✓ Berat Molekul : 337,55 gr/mol
- ✓ Fungsi : Sumber besi(II)

#### 2. Htrz (Sigma-Aldrich)

- ✓ Rumus Kimia : 1,2,4-4H-triazole ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3$ )
- ✓ Warna : Putih sebuk
- ✓ Berat Molekul : 69 gr/mol
- ✓ Fungsi : Sumber Ligan

#### 3. Asam Askorbat (Sigma-Aldrich)

- ✓ Rumus Kimia :  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$
- ✓ Warna : Putih kristal dan mudah larut dalam air
- ✓ Berat Molekul : 176 gr/mol
- ✓ Fungsi : Mencegah besi(II) teroksidasi menjadi besi(III)

#### 4. Garam Alkali Kalium HeksaFluorofosfat (Sigma-Aldrich)

- ✓ Rumus Kimia :  $\text{KPF}_6$
- ✓ Warna : Serbuk Putih
- ✓ Berat Molekul : 184,06 gr/mol
- ✓ Fungsi : Sumber anion  $\text{PF}_6^-$

#### 5. Garam Alkali Natrium Tetrafenilborat (Sigma-Aldrich)

- ✓ Rumus Kimia :  $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$
- ✓ Warna : Putih Kristal
- ✓ Berat Molekul : 342,21 gr/mol
- ✓ Fungsi : Sumber anion  $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$

### Persiapan Kompleks

Prosedur awal sintesis kompleks  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{BF}_4$  adalah 0,46 g  $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dilarutkan dalam air 2 mL. Kemudian ditambahkan larutan ligan Htrz (ligan 0,4 g dilarutkan dalam 2 mL metanol) secara perlahan menggunakan pipet tetes disertai kecepatan pengadukan 1000 rpm selama 45 menit. Setelah itu warna larutan berubah menjadi ungu disertai terbentuknya endapan. Endapannya disaring dan dicuci dengan 3 mL aquades sebanyak 5 kali dan didiamkan pada suhu

kamar. Setelah dikeringkan, endapannya berupa serbuk berwarna ungu dan disimpan dalam desikator yang berisi silika gel sebagai pengering. Prosedur sintesis kompleks  $\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})\text{PF}_6$  dan  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  sama seperti di atas, namun sebelum larutan berubah warna ditambahkan  $\text{KPF}_6$  0,5 g dan  $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  1 g yang telah dilarutkan dalam 2 mL air.

### **Karakterisasi**

Pada tahapan analisa sintesis dilakukan Scanning Electronic Microscope (SEM) dan Energy Dispersive Spectroskopi (EDS) tipe JEOL-JSM-6510LV, Spektroskopi Inframerah (IR) tipe Bruker Alpha, Magnetic Susceptibility Balance (MSB) dan Thermogravimetric Analysis (TGA) tipe STA 4000 Selain itu, pada tahap ini juga dilakukan pengujian efek termokromik dari kompleks sintesis. Dalam pengujian efek termokromik digunakan beberapa alat seperti gelas kimia 100 mL, statif dan klem, hot plate, ampul, styrofoam, termometer 4000 °C dan kamera digital.

## **HASIL DAN PEMBAHASAN**

### **Karakterisasi Mikroskop Elektronik (SEM) dan Spektroskopi Dispersif Energi (EDS)**

Kompleks  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})_2]\text{BF}_4$  (1),  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})_2]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  (2) dan  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})_2]\text{PF}_6$  (3) telah berhasil disintesis. Senyawa kompleks ini mempunyai karakteristik yang berbeda-beda, misalnya warna serbuk. Kompleks  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})_2]\text{BF}_4$  memiliki warna ungu yang mirip dengan kompleks  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})_2]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  (Gambar 1 dan 2), sedangkan kompleks  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})_2]\text{PF}_6$  (Gambar 3) memiliki warna yang berbeda yaitu putih. Perbedaan warna ini disebabkan oleh sifat kemagnetan masing-masing kompleks. Morfologi permukaan kompleks  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})_2]\text{BF}_4$  berbentuk balok dan tumpang tindih dengan ukuran rata-rata 0,86  $\mu\text{m}$  (Gambar 4). Dibandingkan dengan kompleks  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})_2]\text{BF}_4$ , ukuran morfologi kompleks  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})_2]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  lebih kecil yaitu sekitar 0,24  $\mu\text{m}$  dan partikel kompleks berbentuk balok (Gambar 5). Kompleks  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})_2]\text{PF}_6$  memiliki ukuran rata-rata 0,58  $\mu\text{m}$  dan tampak seperti batangan kecil (Gambar 6). Berdasarkan analisis data dapat disimpulkan bahwa ukuran dan morfologi kompleksnya sangat bervariasi. Hal ini disebabkan karena berbagai jenis anion yang digunakan. Rumus kimia ketiga kompleks ditentukan berdasarkan data analisis EDS pada Tabel 1. Rumus kimia menunjukkan salah satu ligan Htrz mengalami deprotonasi. Terjadinya deprotonasi dari salah satu ligan triazol menyebabkan kation kompleks bermuatan +1 karena tersedia anion tetrafluoroborat, tetrafenilborat, dan heksafluorofosfat bermuatan -1. Jika data EDS kedua kompleks dibandingkan, terlihat bahwa perbandingan Fe:F pada kompleks  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})_2]\text{PF}_6$  adalah 1:11 sedangkan pada kompleks  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})_2]\text{BF}_4$  perbandingan Fe:F adalah 1:7. Perbandingan atom F pada kompleks  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})_2]\text{BF}_4$  dan  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})_2]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  adalah 3 : 1. Hal ini membuktikan perbandingan atom F terhadap rumus kimia kedua kompleks menurut analisis data EDS. Hal yang sama juga terlihat pada kompleks  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})_2]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  adalah, dimana perbandingan atom Fe:C adalah 1:10 agar sesuai dengan rumus kompleks yang dihasilkan. Selain itu, persentase F dalam kompleks yang lebih sedikit jika dibandingkan dengan atom lainnya menunjukkan bahwa atom F berhasil digantikan oleh anion  $\text{PF}_6^-$  dan  $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$ .



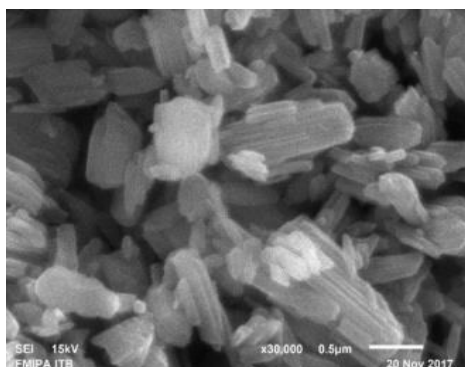
Gambar 1.  
Tampilan Serbuk Kompleks  
 $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{BF}_4$



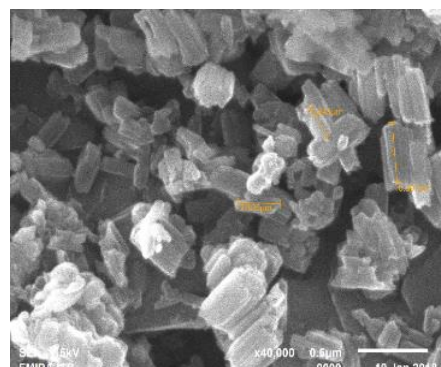
Gambar 2  
Tampilan Serbuk Kompleks  
 $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$



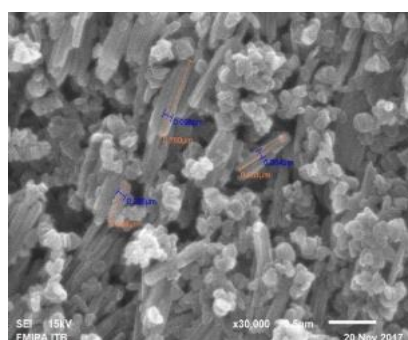
Gambar 3  
Tampilan Serbuk Kompleks  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{PF}_6$



Gambar 4. Morfologi  
permukaan  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{BF}_4$



Gambar 5. Morfologi  
permukaan  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$



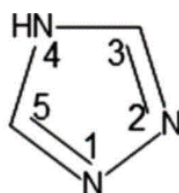
Gambar 6. Morfologi permukaan  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{PF}_6$

Tabel 1. Presentasi Unsur-Unsur dalam Setiap Kompleks

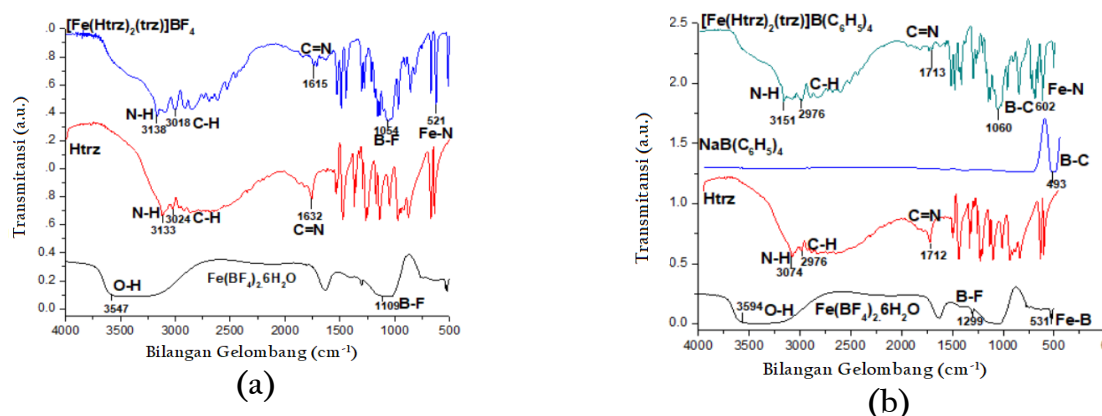
| Elemen | Atom %<br>[Fe(Htrz) <sub>2</sub> (trz)]BF <sub>4</sub> | Atom % [Fe(Htrz) <sub>2</sub> (trz)]<br>B(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> |
|--------|--------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|
| C      | 24.48                                                  | 93,60                                                                                  |
| F      | 19.33                                                  | 5.81                                                                                   |
| Fe     | 2.71                                                   | 0.58                                                                                   |
| Elemen | Atom %<br>[Fe(Htrz) <sub>2</sub> (trz)]BF <sub>4</sub> | Atom% [Fe(Htrz) <sub>2</sub> (trz)]PF <sub>6</sub>                                     |
| N      | 47.96                                                  | 27.58                                                                                  |
| C      | 24.48                                                  | 45.90                                                                                  |
| F      | 19.33                                                  | 21.78                                                                                  |
| P      | -                                                      | 2.77                                                                                   |
| Fe     | 2.71                                                   | 1.97                                                                                   |

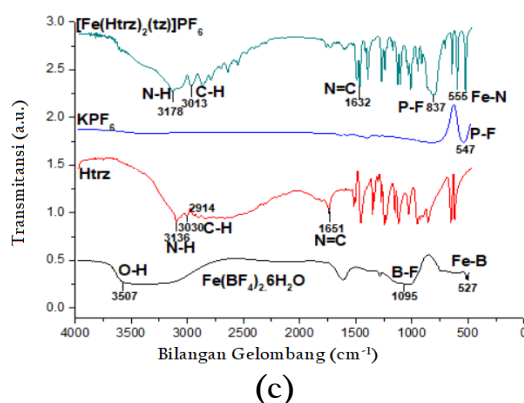
### Spektroskopi Inframerah

Gambar 8.a menunjukkan spektrum ligan Htrz yang terdiri dari ikatan NH, CH, dan C = N yang mempunyai energi vibrasi sebesar 3133 cm<sup>-1</sup>, 3024 cm<sup>-1</sup> dan 1632 cm<sup>-1</sup>. Sedangkan pada kompleks, ikatan antar atom berada pada energi vibrasi 3184 cm<sup>-1</sup>, 3018 cm<sup>-1</sup>, dan 1615 cm<sup>-1</sup>. Ikatan tersebut sesuai dengan ikatan pada ligan Htrz seperti yang ditunjukkan pada Gambar 7. Pada spektrum kompleks terjadi sedikit pergeseran bilangan gelombang karena energi ikatan pada kompleks lebih besar. Ligan Htrz yang diamati pada spektrum prekursor awal masih dapat dilihat di kompleks. Pada spektrum Fe(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O terlihat adanya serapan BF dan O-H yang muncul pada 1109 cm<sup>-1</sup> dan 3547 cm<sup>-1</sup>. Ikatan OH berikatan dengan hidrogen membentuk H<sub>2</sub>O seperti yang ditunjukkan pada rumus kimia. Pada spektrum kompleks juga terdapat serapan BF yang kuat pada 1054 cm<sup>-1</sup> karena telah berkoordinasi dengan kompleks sehingga bilangan gelombangnya sedikit bergeser. Kompleks tidak mengandung air ditandai dengan tidak adanya ikatan OH. Koordinasi antara atom donor Fe(II) dan Nitrogen terlihat pada serapan kuat pada 521 cm<sup>-1</sup>. Hal ini menunjukkan bahwa atom Fe(II) terikat pada ligan Htrz melalui atom nitrogen sebagai atom donor. Hal yang sama juga terjadi pada spektrum pada Gambar 8.b dan 8.c dan serupa dengan spektrum sebelumnya. Jadi dapat disimpulkan bahwa gugus fungsi yang terlihat pada spektrum IR sesuai dengan gugus fungsi yang diharapkan yang terdapat pada kompleks.



Gambar 7. Struktur Ligan 1,2,4-4H-triazol (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>)





Gambar 8. Spektrum IR (a.)  $\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})_2]\text{BF}_4$ , (b.)  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})_2]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ , (c).  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})_2]\text{PF}_6$

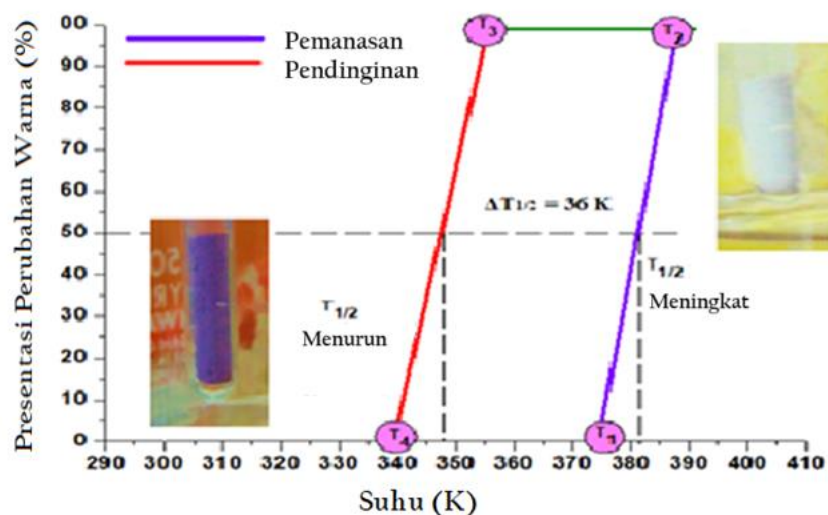
### Neraca Kerentanan Magnetik (MSB)

Percobaan suseptibilitas magnet menghasilkan suhu ruang kompleks  $\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})_2]\text{BF}_4$  dan  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})_2]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  pada spin rendah dan diamagnetik sebesar 1,73 BM. Nilai ini sedikit lebih besar dari nilai momen magnet yang sama dengan nol. Pada penelitian sebelumnya [4] juga menunjukkan nilai serupa dengan 1,73 BM. Hal ini dikarenakan kedua senyawa kompleks tersebut masih mengandung residu spin yang tinggi atau paramagnetik. Secara teoritis, senyawa Fe(II) dalam keadaan spin rendah bersifat diamagnetik dengan kerentanan magnetik sekitar 0 BM yang menunjukkan bahwa semua elektron berpasangan. Sedangkan pada keadaan spin tinggi senyawa Fe(II) bersifat paramagnetik dengan momen magnet sekitar 4,8-5 BM. Berbeda dengan kompleks  $\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})_2]\text{BF}_4$  dan  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})_2]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ , kompleks  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})_2]\text{PF}_6$  pada keadaan awal berwarna putih pada suhu kamar menunjukkan bahwa kompleks ini bersifat paramagnetik. Kerentanan magnetik kompleks  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})_2]\text{PF}_6$  berada dalam keadaan putaran tinggi dan bersifat paramagnetik pada 5,00 BM. Berdasarkan teori, senyawa Fe(II) bersifat paramagnetik dengan kerentanan magnetik 4,8 hingga 5 BM. Hal ini menunjukkan bahwa kompleks dalam keadaan spin tinggi ini memiliki empat elektron tidak berpasangan.

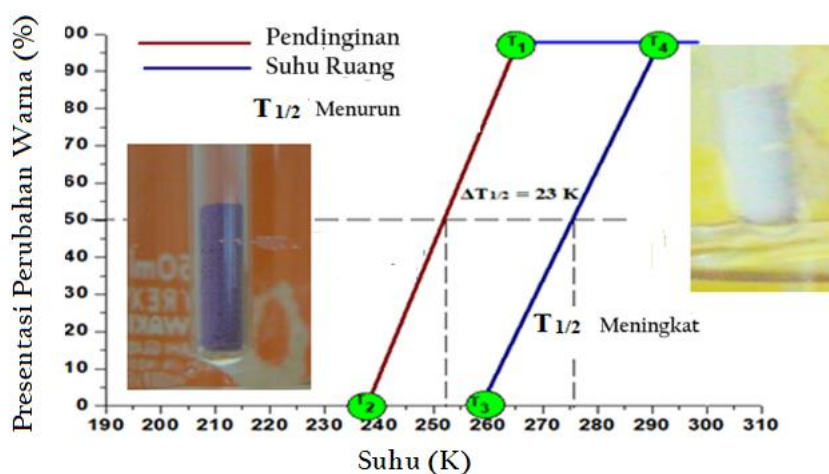
### Uji Efek Termokromik

Fenomena spin crossover kompleks  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})_2]\text{BF}_4$  terlihat pada kurva transisi kompleks (Gambar 9) menunjukkan bahwa pada keadaan awal persentase perubahan warna sebesar 0%. Kompleks  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})_2]\text{BF}_4$  berwarna ungu dan pada keadaan 100% kompleks menjadi putih.  $T_1$  menunjukkan suhu saat terjadi perubahan warna sebagian yaitu 375 K dan  $T_2$  menunjukkan suhu saat terjadi perubahan warna putih total yaitu 385 K. Sedangkan pada saat pendinginan,  $T_3$  adalah suhu saat terjadi sedikit perubahan warna menjadi ungu dan  $T_4$  adalah suhu ketika warna berubah kembali menjadi ungu total, masing-masing suhu adalah 358 K dan 339 K. Perubahan warna pada kompleks ini terjadi akibat transisi spin yang menyebabkan suhu transisi naik ( $T_{1/2}$  meningkat) sebesar 381 K dan suhu transisi turun (penurunan  $T_{1/2}$ ) sebesar 348 K. Lebar histeris yang dihasilkan kompleks  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})_2]\text{BF}_4$  adalah 36 K (Gambar 9)[16]. Hasil uji suhu transisi kompleks  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})_2]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  (Gambar 10) menunjukkan adanya perubahan warna akibat pengaruh suhu yang reversibel dimana suhu transisi kompleks  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})_2]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  pada saat pemanasan berubah putih dengan suhu ( $T_1$ ) 263 K dan ( $T_2$ ) 244 K. Sedangkan kembalinya warna kompleks pada suhu ruang menjadi ungu ( $T_3$ ) 258 K dan ( $T_4$ ) sebesar 295 K. Perubahan warna pada kompleks ini akibat transisi spin yang menyebabkan suhu transisi naik ( $T_{1/2}$  meningkat) sebesar 276 K dan suhu transisi turun ( $T_{1/2}$  menurun) sebesar 253 K dengan lebar siklus histeris lebih kecil dibandingkan kompleks I yaitu 23 K. Suhu transisi yang dihasilkan kompleks  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})_2]\text{PF}_6$  lebih tinggi dibandingkan kompleks sebelumnya

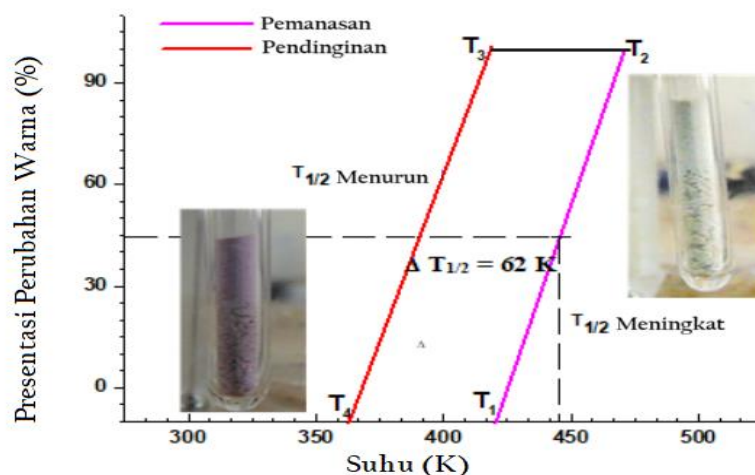
[17](Gambar 11). Pada suhu ruang warna kompleks berwarna ungu seperti kompleks  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{BF}_4$ . Bila dipanaskan dengan suhu ( $T_1$ ) sekitar 427 K sampai 453 K dan kompleks berubah menjadi putih. Sedangkan bila didinginkan pada suhu 391 K hingga 365 K, kompleks akan kembali berwarna ungu. Suhu transisi naik kompleks ini sebesar 440 K dan suhu transisi turun sebesar 378 K dengan lebar siklus histeris 62 K lebih besar dibandingkan kompleks  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{BF}_4$  dan  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ .



Gambar 9. Transisi Suhu Kompleks  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{BF}_4$



Gambar 10. Transisi Suhu Kompleks  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$



Gambar II. Transisi Suhu Kompleks  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{PF}_6$ 

## KESIMPULAN

Kompleks  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{PF}_6$  dan  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  telah berhasil disintesis melalui cara pertukaran anion dari kompleks  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{BF}_4$ . Kompleks  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{BF}_4$  disintesis dari garam besi(II) tetrafluoroborate dan ligan Htrz menghasilkan serbuk kompleks berwarna ungu yang pada temperatur ruang berada dalam keadaan spin rendah dan bersifat diamagnetik dengan momen magnet sebesar 1.73 BM. Kompleks  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{PF}_6$  disintesis melalui teknik pertukaran anion dimana anion  $\text{PF}_6^-$  berhasil menggantikan anion  $\text{BF}_4^-$ . Serbuk kompleks yang dihasilkan berwarna putih pada temperatur ruang dan bersifat paramagnetik yang dibuktikan dengan nilai momen magnet 5 BM. Sedangkan kompleks  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  disintesis melalui pertukaran anion  $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$  yang berhasil menggantikan anion  $\text{BF}_4^-$  membentuk serbuk kompleks berwarna ungu pada temperatur ruang dan bersifat diamagnetik yang dikonfirmasi melalui nilai momen magnet 0.88 BM.

## DAFTAR PUSTAKA

- [1] Y. Garcia, P. J. Koningsbruggen, R. Lapouyade, L. Fournes, L. Rabardel, O. Khan, V. Ksenofontov, G. Levchenko, and P. Gutlich, "Influences of temperature, pressure, and lattice solvents on the spin transition regime of the polymeric compound  $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3]\text{A}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (hyetrz=4-(2'-hydroxyethyl)-1,2,4-triazole and  $\text{A}^- = 3$ -nitrophenylsulfonate)," 1998; *Chem. Matter*, 10:2426-2433. Available from: <https://doi.org/10.1021/cm980107+>
- [2] Effendy, "The new perspective of coordination vol. 1," Malang: Banyumedia Publishing, 2007.
- [3] P. J. V. Koningsbruggen, "Special classes of iron(II) azole spin-crossover compounds," in *Spin crossover in transition metal compounds*, vol. I, Berlin: Springer-Verlag, 2004, pp. 233:123-149. Available from DOI: 10.1007/b13531
- [4] L. G. Lavrenova, O. G. Shakirova, V. N. Ikorskii, V. A. Varrick, L. A. Sheludykova, and S. V. Larionov, " $^1\text{A}_1 \rightleftharpoons ^5\text{T}_2$  Spin transition in new thermochromic iron(II) complexes with 1,2,4-triazole and 4-amino 1,2,4-triazole,". 2003; *Russ J. Coord. Chem*, 2003, 29(1):22-27. Available from DOI:10.1023/A:1021834715674
- [5] O. Kahn and C. J. Martinez, "Spin-transition polymers: from molecular materials toward memory devices," *Science*, Laboratoire des Sciences Moleculaires, Institut de Chimie de la Matiere Condense e de Bordeaux, 1998, 279:44-48. Available from DOI:10.1126/science.279.5347.44
- [6] L. Cambi, L. Szegö, "Über die magnetische susceptibilität der komplexen verbindungen (A and B Series)," *Eur JIC*, 1931: (2591) 64. Available from DOI: 10.1002/cber.19310641002
- [7] P. Gutlich, and H. A. Goodwin, "Spin crossover an overall perspective," *Top Curr Chem*, 2004: (233) 1-47. Available from DOI: 10.1007/b13527
- [8] T. Ekajati, "Sintesis kompleks besi(II) 1,2,4-4H-triazol dengan anion sulfat, iodida, dan bromida dalam biopolimer nata de coco," Tesis Magister Pengajaran Kimia, Institut Teknologi Bandung, Indonesia, 2014.  
Link : <https://digilib.itb.ac.id/index.php/gdl/view/19586>
- [9] P. Durrand, S. Pillet, E. Bendeif, C. Carteret, M. Bouanzaoui, H. Hamzaoui, B. Capoen, L. Salmon, S. Hebert, J. Ghanbaja, L. Aranda, and D. Schaniel, "Room temperature bistability with wide thermal hysteresis in a spin crossover silica nanocomposite," *Journal of Materials Chemistry*, 2013: 1(10)1933-1942. Available from DOI:10.1039/C3TC00546A

- [10] Onggo, D., Mulyani, I., Valverde, J.F., Real, J.A., Mornar, Gabor. "Bistable Thermo-Chromic And Magnetic Spin Crossover Microcrystals Embedded In Nata De Coco Bacterial Cellulose". *Jurnal of Cellulose*, 2017; 10, 1-9. Available from DOI: 10.1007/s10570-017-1248-3
- [11] K. H. Sugiyarto, and H. A. Goodwin, "Cooperative spin transition in iron(II) derivatives of 1,2,4-triazole," *Australian Journal of Chemistry*, 1994: 47(2), 263-277. Available from DOI :10.1071/CH9940263
- [12] A. Hauser, "Ligand field theoretical consideration," *Topics in Current Chemistry*, 2004: 49 -58. Available from DOI: 10.1007/b13528
- [13] A. Santria, "Sintesis kompleks besi(II) sulfat dengan ligan 4-NH<sub>2</sub>-triazol dalam nata de rambutan, nata de leri, dan nata de fruktosa," Tesis Magister Kimia Anorganik, Institut Teknologi Bandung, Indonesia, 2015.  
Link : <https://rama.kemdikbud.go.id/document/detail/oai-ristek:digilib/33953-299>
- [14] A. Nakamoto, N. Kojima, L. Xiaojun, Y. Moritomo, and A. Nakamura, "Demonstration of the thermally induced high spin-low spin transition for a transparent spin crossover complexes film [Fe(II)(Htrz)<sub>3</sub>]-nafion (trz = triazole)," *Polyhedron*, 2005: 24(16-17) 2909-2912. Available from DOI: 10.1016/j.poly.2005.03.040
- [15] H. D. B. Jenkins, and K. P. Thakur, "Reappraisal of thermochromic radii for complex ions," *J. Chem. Education*, Department of Chemistry and Molecular Science, 1979: 56(9) 576-577. Available from DOI : 10.1021/ed056p576
- [16] Halcrow MA. "Spin-crossover Compounds with Wide Thermal Hysteresis". *Chem Lett*. 2014;43(8):1178-88. Available from: <http://dx.doi.org/10.1246/cl.140464>
- [17] K. Jonas, C. Ehipane, K. Olivier, G. Franciese, J. Charllote. "A spin transisition system with a thermal hysteresis at room temperature". *J. Am. Chem. Soc.* 1993: 115, 21, 9810-9811. Available from <https://doi.org/10.1021/ja00074a062>