

The Potency of $\text{Co}(\text{Fen})_2(\text{NCS})_2$ mixed complex as Indicator of Solvent Acceptor Strenght

Oleh : Adelina Simamora

Abstract

$\text{Co}(\text{Fen})_2(\text{NCS})_2$ mixed complex provides two free bonding sites through Sulfur atoms in NCS ligands. The ability of this complex to coordinate through sulfur atoms is studied through its response to acceptor solvent. Complex is dissolved in acetic acid (AN=53), formic acid (AN = 83.6), and hydrochloric acid (AN= >100). Each complex does not absorb in visible region but exhibit absorbance in ultraviolet region, that is in about 270 nm and 290 nm. The absorbance in the vicinity 270 nm is due to $\pi - \pi^$ transition of benzene rings in phenantroline. The difference of acceptor strength does not alter this absorbance significantly. But it is not so with the absorbance in 290 nm. The peak is splitted in accordance with the increasing solvent acceptor strength.*

Unsymmetrical ligand field endured by Co(II) cause distortion in octahedral symmetry. The removal of one mole Phenanthroline to 2 moles NCS ligands cause the weakening of ligand field with the nonaxial d orbitals being stabilized greater than the axial d orbitals with the order of $d_{xz} > d_{yz} > d_{xy}$. Acceptor solvent weakens the basicity of ligands. The greater the acceptor strength, the greater will the degeneration of t_{2g} orbitals. The splitting spectra in 290 nm comes from the degenerated $d_{x^2-y^2}$ and d_{z^2} orbitals.

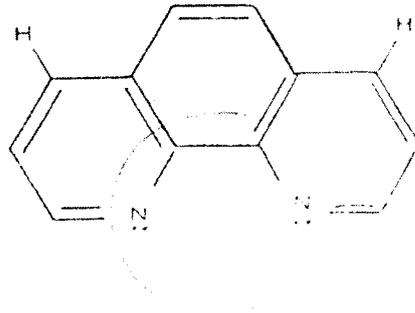
The variations of hydrochloric acid's concentration show how the solvent's concentration affect d - d trantion of cobalt (II). The higher the concentration, the clearer the absorbance splitting in 290 nm. Dilute solvent (2 N and 3.9 N) does not splitt the peak. More concentrated solvent (6N, 8N, 10N, and 12N) lower the t_{2g} and e_g energy level causing the splitting of the peak. The more concentrated the solvent, the more will the stabilizing of t_{2g} energy level with the order of $d_{xz} > d_{yz} > d_{xy}$.

Pendahuluan

Ligan-ligan yang mengandung gugus fungsi α -diimin mampu menstabilkan logam-logam pada keadaan bilangan oksidasi rendah. Di antaranya yang paling banyak dipelajari adalah pengikatan ligan α -diimin terhadap Fe(II), yaitu yang dikenal dengan kompleks tipe feroin.¹ Logam Cobalt (II) yang termasuk dalam keluarga

* Staf Pengajar Fakultas Kedokteran Ukrida

besi belum mendapat perhatian mendalam dalam kaitannya dengan pembentukan kompleks Co(II) dengan ligan - ligan bergugus fungsi α -diimin.



Gambar 1 : ligan 1,10-Fenantrolin dengan gugus fungsi α -diimin dalam strukturnya.

Dalam pembentukan ikatan π kompleks, orbital π^* ligan yang kosong berinteraksi dengan orbital t_{2g} logam. Ini mengakibatkan tingkat energi t_{2g} logam turun tingkat energi atau mengalami stabilisasi. Akibatnya, ion logam, walaupun berada dalam tingkat bilangan oksidasi yang rendah menjadi stabil.

Dalam penelitian ini, dipelajari pengikatan Co(II) terhadap ligan fenantrolin. Fenantrolin dalam strukturnya mengandung gugus fungsi α -diimin. Konyugasi ikatan π yang lebih luas berkaitan langsung dengan kestabilan kompleks yang dihasilkan.

Kompleks $\text{Co}(\text{Fen})_2(\text{NCS})_2$. Dalam penelitian terdahulu, peneliti mendapatkan beberapa karakter elektronik dari kompleks $\text{Co}(\text{Fen})_2(\text{NCS})_2$. Dengan menggunakan metode perbandingan mol, didapat stoikiometri kompleks yaitu 1 : 2 : 2. Ikatan σ dalam kompleks $\text{Co}(\text{Fen})_2(\text{NCS})_2$ dibuktikan dengan pemeriksaan sifat magnet kompleks. Ion Co(II) dalam kompleks berada dalam keadaan spin tinggi ($S=3/2$), yang menunjukkan pemakaian orbital hibridisasi $4s^4p^3d^2$ untuk pengikatan σ kompleks. Ikatan koordinasi balik (MLCT = *Metal Ligan Charge Transfer*) diperlihatkan dengan adanya pergeseran puncak serapan pada spektra IR kompleks. Bilangan gelombang (σ) serapan vibrasi C=N dan C=C dalam cincin Fen bergeser ke σ yang lebih besar. Ini menandakan kerapatan elektron dalam cincin Fen terkompleks menjadi lebih tinggi sebagai akibat sumbangan kerapatan elektron dari logam Co(II) ke Fen.

Schilt 3 mengembangkan sintesis kompleks campuran Fe(II) dengan ligan Fenantrolin dan sianida (CN). SOUKUP 4 memperlihatkan bagaimana pelarut-pelarut dengan bilangan akseptor yang berbeda-beda mempengaruhi transisi

elektronik (MLCT) $t_{2g} \rightarrow \pi^*$ dalam kompleks $\text{Fe}(\text{Fen})_2(\text{CN})_2$. Dalam kompleks campuran $\text{Fe}(\text{Fen})_2(\text{CN})_2$, $\text{Fe}(\text{II})$ merasakan medan ligan yang tidak simetris. Ini mengakibatkan bangun oktahedral kompleks mengalami distorsi. Semakin besar bilangan akseptor pelarut, kekuatan asam π ligan CN semakin diperkuat hingga menyamai kekuatan asam π dari Fen. Akibatnya bangun oktahedral kompleks dikembalikan ke bentuk asal seperti yang terjadi pada kompleks $\text{Fe}(\text{Fen})_3^{2+}$.

Sisi S bebas dalam kompleks $\text{Co}(\text{Fen})_2(\text{NCS})_2$ mengandung sepasang elektron bebas yang dapat berikatan dengan suatu asam Lewis. Dalam penelitian ini akan dipelajari bagaimana pelarut akseptor elektron - dengan kekuatan yang berbeda-beda - mempengaruhi spektra transisi elektronik kompleks. Pelarut pada dasarnya merupakan kompetitor ligan dalam berikatan dengan ion logam pusat. Pembentukan kompleks terjadi semakin mudah dengan menurunnya perbandingan sifat koordinasi pelarut terhadap ligan. Pelarut dengan bilangan akseptor yang besar akan mempengaruhi tingkat energi orbital d logam melalui ligan NCS. Semakin kuat pelarut dalam menerima pasangan elektron S akan semakin lemah ikatan NCS dalam kompleks.

Dalam penelitian ini juga dipelajari pengaruh variasi konsentrasi HCl terhadap serapan transisi elektronik kompleks. Perubahan spektra akan menjelaskan bagaimana konsentrasi pelarut HCl mengubah secara gradual tingkat-tingkat energi orbital d logam.

Bahan Percobaan

Dipakai bahan-bahan kimia bermutu p.a yang dikeluarkan oleh E. Merck, yaitu :

1. Kobalt (II) klorida heksahidrat ($\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$)
2. 1,10 - Fenantrolinmonohidrat ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)
3. Kalium Tiosianat (KCNS)
4. HCl pekat
5. Asam Format (HCOOH) 98 - 100 %
6. Asam asetat glasial (CH_3COOH)
7. Asam Trifloroasetat (CF_3COOH)
8. Etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)
9. Aseton ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$)

Peralatan

Spektrofotometer ultraungu-tampak Hitachi model U-2000.

Timbangan analitis

Kertas saring Whatman nomor 42

Peralatan gelas

Prosedur Percobaan

1. Sintesis Kristal $\text{Co}_2(\text{Fen})_2(\text{NCS})_2$

Dalam pelarut air sebanyak ± 25 mL dimasukkan garam $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ dan ligan 1,10 - Fenantrolinmonohidrat pada perbandingan mol 1 : 3. Larutan diaduk sampai larut benar (dengan pengaduk magnetik), kemudian dipanaskan sampai mendekati titik didih. Pada larutan panas tersebut dimasukkan larutan segar KNCS yang mengandung ± 15 kali mol ion logam Kobalt. Larutan KNCS tadi dimasukkan secara sekaligus dan diaduk beberapa saat. Didiamkan beberapa jam untuk membiarkan kristal terbentuk sempurna. Selanjutnya kristal disaring dan dicuci berulang-ulang dengan air. Filtrat disimpan untuk diregenerasi, sedangkan kristal dikeringkan pada temperatur ruang.

Regenerasi kristal dan filtrat

Filtrat dari pengerjaan di atas masih mengandung ± 1 bagian mol ligan bebas. Pada filtrat ditambahkan HCl pekat sebanyak ± 3 mL. Larutan dipanaskan hingga mendidih agar semua anion NCS^- menguap. Setelah dingin, pH diatur antara 9 - 11 dengan penambahan NH_4OH pekat. Selanjutnya, ke dalam larutan tersebut dimasukkan garam ion $\text{Co}(\text{II})$ sebanyak $1/3$ bagian mol ligan. Larutan kembali dipanaskan hingga mendekati titik didih. Ditambahkan ke dalam larutan segar KCNS (± 5 kali mol ligan) secara sekaligus sambil terus diaduk. Setelah dibiarkan beberapa jam sampai dingin, kristal disaring dan dicuci berulang-ulang dengan air. Kristal dikeringkan pada temperatur ruang.

Rekristalisasi

Sebelum dipakai untuk uji karakterisasi terhadap variasi pelarut, kristal direkristalisasi dahulu. Pada kristal ditambahkan HCl pekat hingga larut. Sambil terus diaduk, dimasukkan air sedikit demi sedikit hingga ± 100 mL. Didiamkan beberapa jam. Kristal disaring dan dikeringkan pada temperatur ruang. Selanjutnya, kristal ini dapat digunakan untuk uji karakterisasi.

2. Kompleks $\text{Co}(\text{Fen})_2(\text{CNS})_2$ dalam Variasi Pelarut

Dibuat larutan dari kristal kompleks $\text{Co}(\text{Fen})_2(\text{CNS})_2$ pada beberapa macam pelarut dengan konsentrasi 1×10^{-4} M. Pelarut-pelarut yang dipakai adalah masing-masing : asam asetat, asam format, asam trifluoroasetat dan asam klorida. Masing-masing larutan ini diukur serapannya di daerah ultraungu dan daerah

tampak. Untuk pengukuran serapan kompleks di daerah ultraungu, kompleks diencerkan dahulu dengan pelarut yang bersangkutan menjadi konsentrasi 1×10^{-5} M. Masing-masing spektra diperbandingkan perubahan energi transisi elektronik dalam ligan dan kompleks.

3. Kompleks $\text{Co}(\text{Fen})_2(\text{CNS})_2$ dalam Variasi Konsentrasi HCl

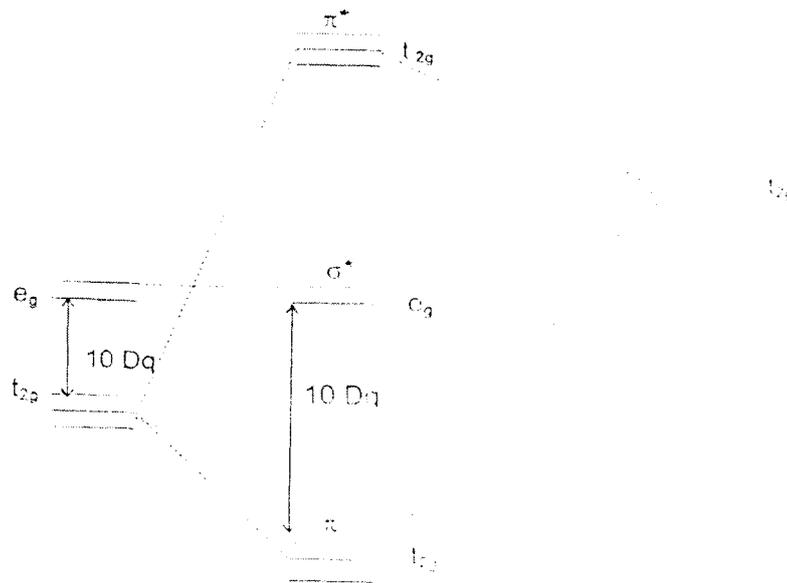
Dibuat larutan dari kristal kompleks $\text{Co}(\text{Fen})_2(\text{CNS})_2$ konsentrasi 1×10^{-4} M pada beberapa macam konsentrasi HCl yaitu : 2 N, 3.9 N, 6 N, 8 N, 10 N, dan 12 N (Pekat). Masing-masing larutan ini diukur serapannya di daerah ultraungu dan daerah tampak. Untuk pengukuran serapan kompleks di daerah ultraungu, kompleks diencerkan dahulu dengan pelarut pada konsentrasi HCl yang bersangkutan menjadi konsentrasi 1×10^{-5} M. Masing-masing spektra diperbandingkan perubahan energi transisi elektronik dalam ligan dan kompleks.

Hasil dan Pembahasan

1. Ikatan Dalam Kompleks $\text{Co}(\text{Fen})_3^{2+}$

Dari penelitian terdahulu (Simamora, 1997) telah didapat stoikiometri kompleks $\text{Co}(\text{II}) : \text{Fen} = 1 : 3$. Ikatan dalam kompleks terdiri dari ikatan σ dan ikatan π . Ikatan π kompleks dimungkinkan terjadi karena ligan Fen memiliki orbital π^* yang kosong yang dapat dipakai berinteraksi dengan orbital d logam.

Orbital d^7 dari $\text{Co}(\text{II})$ dalam medan oktahedral ligan Fen akan mengalami *splitting* tingkat energi menjadi tingkat energi t_{2g} dan e_g . Berbeda dengan orbital e_g yang berperan dalam pembentukan ikatan σ , orbital t_{2g} dari $\text{Co}(\text{II})$ tidak berperan dalam pembentukan ikatan σ kompleks. Ini disebabkan oleh tumpangtuh orbital t_{2g} dengan orbital σ grup ligan yang tidak menghasilkan tumpangtuh netto yang maksimal. Orbital t_{2g} berperan dalam pembentukan ikatan π kompleks, yaitu dengan jalan bertumpangtuh dengan orbital π^* ligan. Tumpangtuh ini dimungkinkan karena arah simetri orbital t_{2g} berkesesuaian arah dengan orbital π^* ligan. Penggambaran kualitatif terjadinya ikatan koordinasi balik pada kompleks $\text{Co}(\text{Fen})_3^{2+}$ terlihat seperti pada Gambar 4.1.

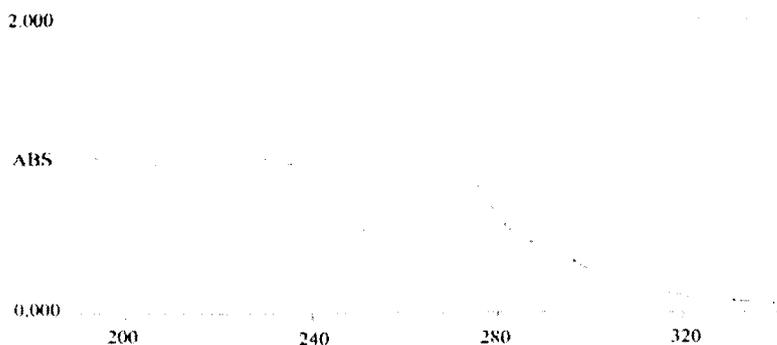


Gambar 2 : Pembentukan ikatan ($\text{kompleks } \text{Co}(\text{Fen})_2$). Orbital t_{2g} logam berinteraksi dengan orbital p^* ligan yang kosong. Pembentukan ikatan π kompleks akan menstabilkan logam Co^{II} .

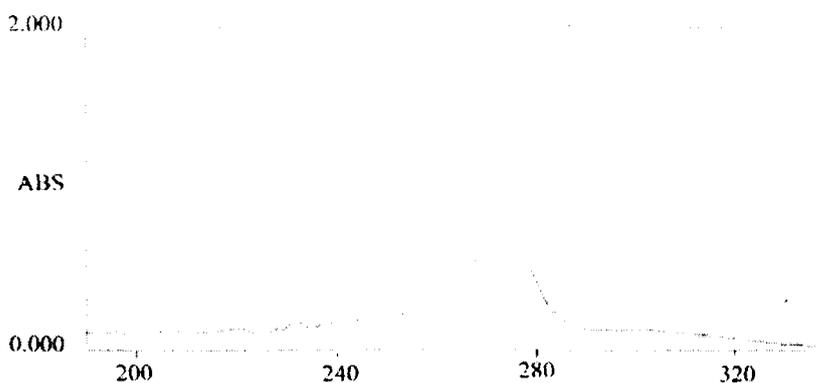
Dalam pembentukan ikatan π , Orbital t_{2g} logam bertumpangsih dengan orbital π^* ligan membentuk orbital molekul π ikatan dan orbital molekul π^* antiikatan kompleks (π^*). Orbital molekul π ikatan kompleks akan diisi oleh elektron yang berkarakter logam (t_{2g} dari Co^{II}). Dengan adanya interaksi ini, logam $\text{Co}(\text{II})$ dalam kompleks mendapat kestabilan ekstra. Tingkat energi t_{2g} turun sebagai akibat interaksinya dengan tingkat energi π^* ligan. Akibatnya $10 Dq$ atau Δo akan menjadi semakin besar - yang berarti kompleks menjadi lebih stabil.

2. Kompleks $\text{Co}(\text{Fen})_2(\text{NCS})_2$ dalam Variasi Pelarut

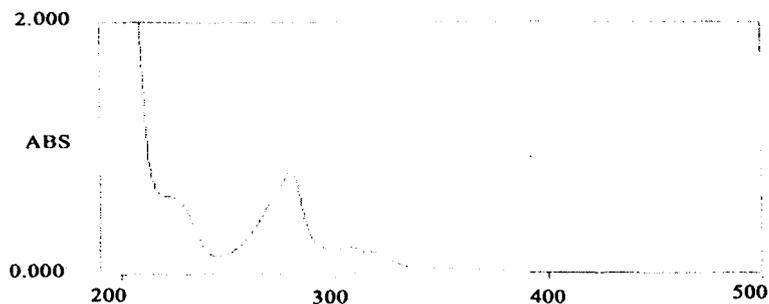
Kompleks $\text{Co}(\text{Fen})_2(\text{NCS})_2$ dilarutkan dalam beberapa macam pelarut pada konsentrasi yang sama. Pelarut yang digunakan yaitu asam asetat, asam formiat, dan asam klorida. Bilangan akseptor pelarut tercantum pada tabel 1. Spektra kompleks $\text{Co}(\text{Fen})_2(\text{NCS})_2$ dalam pelarut-pelarut tersebut tampak pada gambar 3, 4, dan 5. Selain dengan pelarut - pelarut di atas, dicoba juga melarutkan kompleks dalam pelarut lain. Kompleks tidak larut dalam air, etanol, aseton, dan asam trikloroasetat.



Gambar 3 : Spektrum kompleks $\text{Co}(\text{Fen})_2(\text{NCS})_2$ dalam asam asetat (CH_3COOH). Konsentrasi : 1×10^{-4} M



Gambar 4: Spektrum kompleks $\text{Co}(\text{Fen})_2(\text{NCS})_2$ dalam asam formiat (HCOOH).Konsentrasi : 1×10^{-5} M

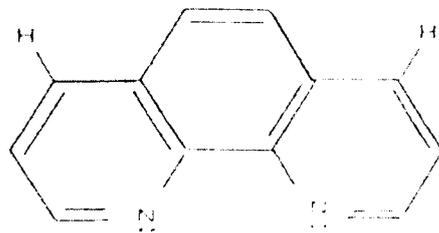


Gambar 5 : Spektrum kompleks $\text{Co}(\text{Fen})_2(\text{NCS})_2$ dalam asam klorida (HCl).
Konsentrasi : 1×10^{-5} M

Tabel 1 : Puncak serapan kompleks $\text{Co}(\text{Fen})_2(\text{NCS})_2$ dalam beberapa pelarut akseptor elektron

Pelarut	Bilangan Akseptor	Puncak serapan λ (nm)	Absorbktivitas Molar ($\epsilon / \text{cm}^{-1} \text{M}^{-1}$)
CH_3COOH	53	270 290	11 530 4447
HCOOH	83.6	270(puncak datar) 290 (bahu landai)	59500 12690
HCl	> 100	270 (lancip) 310 320	81200 13830 14710

Masing-masing larutan kompleks memberi serapan yang kuat di sekitar $\lambda = 270$ nm dan 290 nm. Untuk serapan di sekitar 290 nm, terjadi pergeseran batokromik seiring dengan semakin besarnya bilangan akseptor pelarut.



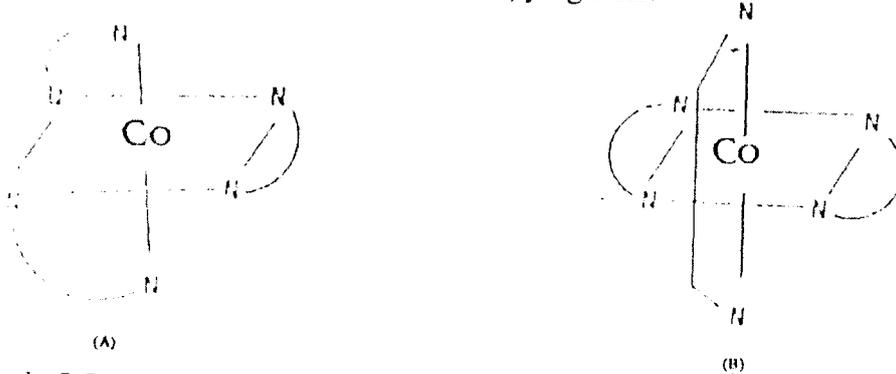
Gambar 6 : Struktur Fen. Konyugasi ikatan p yang lebih luas membuat transisi $\pi \rightarrow \pi^*$ (pita B) Fen terjadi pada λ yang lebih panjang daripada benzen.

Puncak di daerah 270 nm adalah pita B inti benzen pada Fenantrolin. Oleh karena pengaruh pelarut, pita yang teramati hanya pita B. Terjadi pergeseran batokromik pada pita B. Ini disebabkan karena Fenantrolin mempunyai konyugasi π yang lebih luas dibandingkan benzen murni sehingga π energi transisi $\pi \rightarrow \pi^*$ lebih kecil, transisi terjadi pada λ lebih panjang. Pita serapan ini tidak begitu dipengaruhi oleh pelarut. Berbeda dengan pita di daerah 290 nm yang dipengaruhi keasaman pelarut.

Spektra di daerah 290 nm diperkirakan berasal dari transisi d-d logam $\text{Co}(\text{II})$. Puncak serapan di daerah ini bukan berasal dari transisi transfer muatan

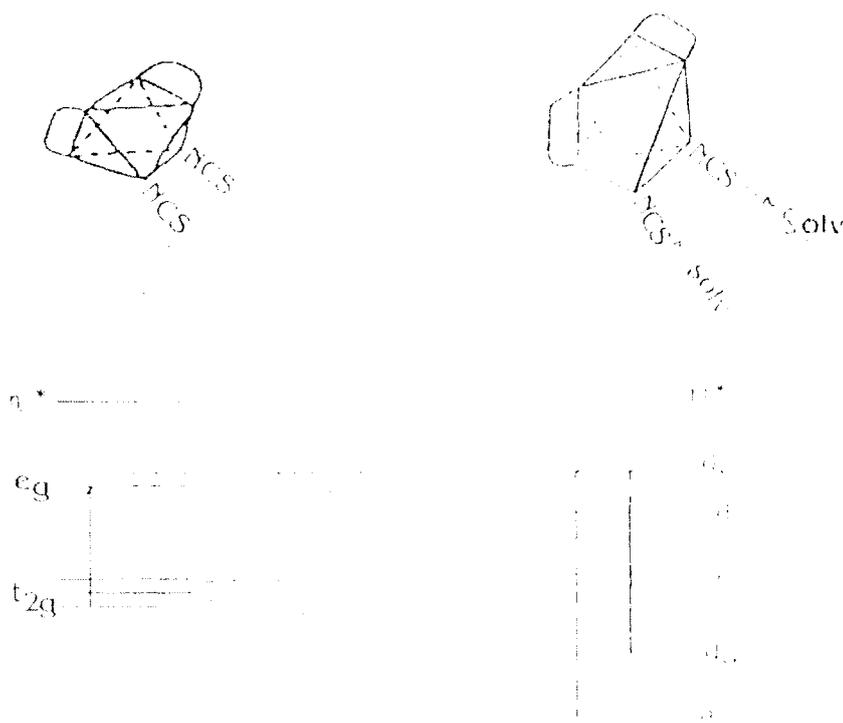
(t_{2g} logam π^* ligan). Puncak di daerah 290 nm mempunyai harga absorbtas molar yang rendah sesuai dengan karakteristik transisi d-d. Transisi terjadi dari $t_{2g} \rightarrow e_g$.

Kompleks $\text{Co}(\text{Fen})_2(\text{NCS})_2$ terjadi sebagai akibat penggantian 1 mol Fen oleh 2 mol NCS dari dalam kompleks $\text{Co}(\text{Fen})_3^{2+}$. Bangun oktahedral yang diusulkan adalah seperti pada Gambar 7A. Dua mol NCS bukan masuk pada sepanjang sisi sumbu z logam. Posisi Fen yang digantikan bukan pada kedua ujung sumbu z. Posisi Fen seperti pada Gambar 7B. tidak dimungkinkan karena struktur ini menghasilkan halangan sterik (*steric hindrance*) yang besar.



Gambar 7 : Bangun oktahedral yang mungkin untuk kompleks $\text{Co}(\text{Fen})_2(\text{NCS})_2$. Struktur (B) menghasilkan halangan sterik yang besar sehingga struktur ini tidak disukai. Struktur yang lebih disukai adalah struktur (A).

Masuknya 2 mol NCS mengakibatkan logam $\text{Co}(\text{II})$ mengalami medan ligan yang tidak simetris. Ini mengakibatkan orbital d mengalami *splitting* yang tidak seragam. Fen adalah ligan yang lebih kuat daripada NCS. Struktur konyugasi π yang lebih luas pada Fen menyebabkan Fen memiliki sifat asam π yang lebih baik dari pada NCS. Masuknya 2 mol ligan yang lebih lemah mengakibatkan orbital - orbital pada posisi nonaksial (d_{xy} , d_{yz} , dan d_{xz}) mengalami stabilisasi lebih besar daripada orbital - orbital aksial ($d_{x^2-y^2}$ dan d_{z^2}). Melemahnya pengaruh medan ligan dirasakan paling besar oleh orbital d_{xz} , kemudian d_{yz} , dan akhirnya d_{xy} . Gambar 8 memperlihatkan bagaimana perubahan lingkungan ligan akan mengubah tingkat energi $\text{Co}(\text{II})$.



Gambar 8 : Medan ligan yang tidak simetris mengakibatkan *splitting* orbital d logam. Orbital posisi nonaksial lebih distabilkan dibandingkan dengan orbital d aksial. Orbital d_{xy} mengalami stabilisasi yang paling besar, diikuti oleh orbital d_{xz} , kemudian d_{yz} .

Kompleks $\text{Co}(\text{Fen})_2(\text{NCS})_2$ tidak mempunyai serapan MLCT yang kuat seperti pada kompleks $\text{Fe}(\text{Fen})_2\text{CN}_2$. Spektra transisi elektronik di daerah tampak tidak menampakkan ciri khas serapan MLCT yang mempunyai serapan dengan intensitas yang kuat di daerah tampak (Simamora, 1997 dan Sri Winarni, 1996). Namun demikian keberadaan serapan MLCT didukung oleh spektra IR (Simamora, 1997). Vibrasi C=C dan C=N cincin Fen dalam kompleks $\text{Co}(\text{Fen})_2(\text{NCS})_2$ terjadi pada δ yang lebih besar (energi yang lebih besar). Koordinasi balik ($\text{M} \rightarrow \text{L}$) mengakibatkan kerapatan elektron dalam cincin Fen meningkat. Naiknya orde ikatan menyebabkan vibrasi gugus-gugus dalam Fen terjadi pada δ yang lebih besar.

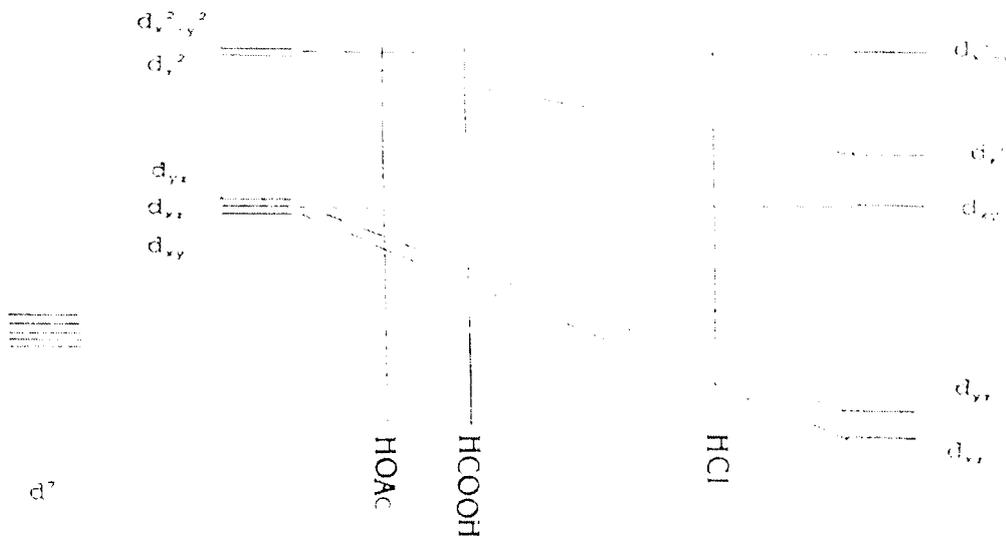
Sisi koordinasi rodanida dalam kompleks $\text{Co}(\text{Fen})_2(\text{NCS})_2$ dikonfirmasi melalui spektra IR rodanida dalam kompleks dan melalui pengikatan Hg(II) pada sisi S dalam kompleks tersebut (Adelina, 1997).

Dalam kompleks $\text{Co}(\text{Fen})_2(\text{NCS})_2$, ligan NCS masih menyisakan sisi S bebas yang memiliki sepasang elektron sunyi yang dapat disumbangkan kepada suatu

asam Lewis. Pelarut akseptor elektron yang bersifat asam Lewis akan mempengaruhi ligan melalui dua mekanisme :

- a. Mengurangi kebasaaan ligan. Pelarut akseptor elektron menarik kerapatan elektron pada ligan, sehingga kemampuan N pada NCS untuk mendonasikan elektronnya ke logam berkurang. Akibatnya ikatan σ kompleks dilemahkan.
- b. Menaikkan sifat asam π ligan NCS. Pelarut akseptor elektron akan mengakibatkan kerapatan elektron ligan menurun sehingga ligan akan semakin bersifat asam dan dapat menerima sumbangan elektron dari logam.

Di antara kedua mekanisme di atas, mekanisme yang lebih dominan adalah mekanisme (a). Pelarut akseptor elektron mempengaruhi kompleks dengan jalan menurunkan kebasaaan ligan NCS. Gambar 9 adalah gambaran skematik bagaimana pelarut akseptor elektron mengubah tingkat-tingkat energi logam.



Gambar 9 : Transisi gradual akibat kenaikan bilangan akseptor pelarut. Pelarut HCl pekat mengurangi kebasaaan secara bermakna sehingga mengakibatkan *splitting* pita absorbansi.

Kompleks $\text{Co}(\text{Fen})_2(\text{NCS})_2 / \text{CH}_3\text{COOH}$ memperlihatkan satu puncak transisi yang tidak jelas di sekitar $\lambda = 290 \text{ nm}$. Puncak ini berasal dari transisi elektron t_{2g} ke e_g logam. Pelarut CH_3COOH (Bilangan akseptor = 53) mengadakan interaksi yang relatif lemah dengan pasangan elektron sunyi S bebas. Tingkat - tingkat energi

THE POTENCY

orbital d kompleks tidak mengalami *splitting* yang jelas. Pelarut belum banyak berpengaruh terhadap orbital d logam.

Pada kompleks $\text{Co}(\text{Fen})_2(\text{NCS})_2 / \text{HCOOH}$ (Bilangan akseptor = 83.6), puncak pada 290 nm mulai terlihat. Bilangan akseptor yang sudah lebih besar daripada asam asetat membuat pelarut mengadakan interaksi yang lebih kuat dengan sisi S bebas NCS. Akibatnya transisi $t_{2g} \rightarrow e_g$ semakin jelas dan mulai tampak *splitting*.

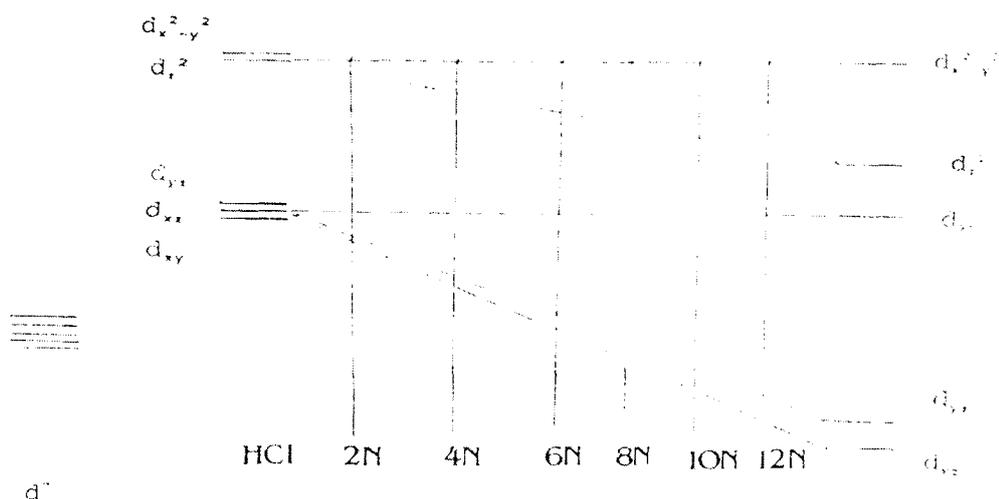
Akhirnya transisi $t_{2g} \rightarrow e_g$ mulai terpisah dengan jelas dengan semakin besarnya bilangan akseptor pelarut. Ini yang terjadi pada kompleks $\text{Co}(\text{Fen})_2(\text{NCS})_2 / \text{HCl}$. Transisi pada larutan kompleks ini juga terjadi pada λ yang lebih besar karena pelarut mengakibatkan penurunan tingkat energi orbital d. Bilangan akseptor $\text{HCl} > 100$ (tidak dinyatakan angka pastinya^{1,9}). HCl mengadakan interaksi yang kuat dengan sisi basa S. Orbital d terpisah dengan jelas. Transisi terjadi dari berbagai kemungkinan, yaitu : d_{xy} atau d_{yz} ke d_{z^2} atau $d_{x^2-y^2}$; atau d_{xz} atau d_{yz} ke d_{z^2} atau $d_{x^2-y^2}$.

3. Kompleks $\text{Co}(\text{Fen})_2(\text{NCS})_2$ dalam Variasi Konsentrasi HCl

Semakin pekat konsentrasi HCl, semakin baik kelarutan kompleks. Tabel 2 memperlihatkan puncak-puncak transisi d-d yang terjadi di sekitar 300 nm.

Di daerah ultraungu jauh terjadi pemisahan (*splitting*) pita transisi. *Splitting* ini semakin jelas dengan semakin pekatnya konsentrasi HCl (Tabel 2). Selain terjadi pemisahan pita absorpsi, terjadi juga pergeseran batokromik.

Seperti telah dipaparkan di atas, pelarut akseptor elektron mempengaruhi ligan dengan cara mengurangi kebasahan ligan. Medan ligan oktahedral menjadi lemah. Orbital d logam mengalami penurunan tingkat energi. Orbital d yang paling distabilkan adalah orbital -orbital d nonaksial, dengan urutan $d_{xz} > d_{yz} > d_{xy}$. Perubahan gradual penurunan tingkat energi orbital d dapat dipahami melalui penggambaran kualitatif seperti tampak pada Gambar 10.



Gambar 10 : Perubahan gradual tingkat energi orbital d Co(II) sebagai akibat variasi konsentrasi HCl.

Dengan semakin kuatnya asam, medan ligan semakin lemah. Orbital - orbital d nonaksial semakin distabilkan. *Splitting* orbital d semakin besar sehingga transisi elektronik d - d terdefinisi dengan jelas. Hal ini teramati dengan jelas pada kompleks dalam HCl 8 N, 10 N, dan 12 N. Perbedaan energi yang tidak terlalu besar mengakibatkan beberapa jenis transisi terjadi secara tumpang tindih.

Kesimpulan

Dipelajari respons kompleks campuran $\text{Co}(\text{Fen})_2(\text{NCS})_2$ terhadap pelarut - pelarut akseptor elektron dan respons kompleks tersebut terhadap variasi konsentrasi HCl. Dari hal-hal yang telah dilakukan dapat disimpulkan :

1. Kompleks $\text{Co}(\text{Fen})_2(\text{NCS})_2$ tidak secara kuat dipengaruhi pelarut-pelarut akseptor elektron. Harus dipilih pelarut dengan bilangan akseptor yang besar untuk dapat melarutkan kompleks.
2. Kompleks $\text{Co}(\text{Fen})_2(\text{NCS})_2$ tidak memberi serapan di daerah tampak.
3. Kompleks $\text{Co}(\text{Fen})_2(\text{NCS})_2$ larut baik dalam CH_3COOH (BA = 53), dalam HCOOH (BA = 83.6), dan dalam HCl (BA = >100). Kompleks memberi serapan di daerah ultraungu. Masing - masing kompleks memberi puncak serapan di daerah 270 nm dan 290 nm.
4. Pita absorpsi di daerah 270 nm berasal dari transisi $\pi \rightarrow \pi^*$ dari Fen terkoordinasi. Pita ini tidak dipengaruhi pelarut.
5. Pita absorpsi di daerah 290 nm berasal dari transisi d - d ion logam Co (II).

THE POTENCY

6. Dengan semakin tingginya bilangan akseptor, *splitting* pita absorpsi semakin jelas. Pelarut mengurangi kebasaan ligan sehingga orbital t_{2g} semakin terdegenerasi dengan urutan kestabilan $d_{xz} > d_{yz} > d_{xy}$. Transisi terjadi dari orbital $d_{xz} - yz - xy$ yang terdegenerasi ke tingkat $d_{x^2-y^2}$ dan d_{z^2} yang terdegenerasi.
7. Pelarut HCl encer (2 N dan 3.9 N) tidak memberi dampak stabilisasi terhadap orbital t_{2g} secara bermakna. Pelarut HCl konsentrasi 6 N menurunkan orbital - orbital t_{2g} dan eg dengan lebih bermakna. Demikian selanjutnya untuk HCl konsentrasi 8 N, 10 N, dan 12 N. Dengan semakin besarnya konsentrasi HCl, pelarut semakin kuat menurunkan tingkat energi t_{2g} menjadi $d_{xz} > d_{yz} > d_{xy}$.

Saran

Kesulitan mencari pelarut yang tepat untuk kompleks $\text{Co}(\text{Fen})_2(\text{NCS})_2$, menyebabkan kompleks ini sulit dipelajari transisi elektroniknya melalui spektrofotometri ultraungu - tampak. Disarankan untuk melengkapi data sifat elektronik kompleks dengan alat analisis lain seperti ESR dan difraksi sinar - X.

Kepustakaan

1. Adelina, *Studi Pengompleksan Besi (II) dengan Ligan 1,10-Fenantrolin dan Turunannya secara Spektrofotometri Ultraungu - Tampak*, Karya Utama Sarjana Kimia, FMIPA, Universitas Indonesia, Depok (1993).
2. Busch, D. H., and Bailar, J. C., (1956). "*The Iron (II) - methine Chromophore*", J. Am. Chem. Soc. 78, 1137.
3. Cotton, F. A. and Wilkinson, G., *Advanced Inorganic Chemistry*, John Willey and Sons, New York (1988)
4. Douglas, B., et. al., *Concepts and Models of Inorganic Chemistry*, John Willey and Sons Inc., New York (1994).
5. Greenwood, N. N. and Earnshaw, A., *Chemistry of The Elements*, Pergamon Press, Oxford (1988).
6. Huheey, J. E., et. al., *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, Harper International, New York (1988).
7. Jensen, B., W., *The Acid-Base Concepts : An Overview*, John Willey and Sons Inc., New York (1980).
8. Lee, J. D., *Concise Inorganic Chemistry*, Chapman and Hall, Loughborough (1994).

9. Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Willey and Sons Inc., New York (1978)
10. Nathan, L. C., (1974) "*The Characterization of A Coordination Complex Using Infrared Spectroscopy*", J. Chem. Ed. 51 (285).
11. Schilt, A. A., (1960), "*Unusual proton affinities of Some Mixed Ligan Iron (II) Complexes*", J. Am. Chem. Soc. 82, 5779.
12. Simamora, A., *Studi Pengompleksan Cobalt(II) dan Mangan (II) dengan Ligan 1,10-Fenantrolin, 4,7 - dimetil 1,10 - Fenantrolin, dan Rodanida : Sintesis dan Karakterisasi*, Karya Utama Magister Ilmu Kimia, Program Pascasarjana, Universitas Indonesia, Depok (1996).
13. Solomons, T. W. G., *Organic Chemistry*, John Willey and Sons Inc., New York (1992).
14. Sone, K., Krumholz, P., and Stammreich, H., (1955) "*Spectra of Mono -a , (' - Dipyridyl and Mono - O- Phenanthroline Complexes*", J. Am. Chem. Soc. 77 (777).
15. Soukup, R. W., and Schmid, R., (1985) "*Metal Complexes as Color Indicators for Solvent Parameters*", J. Chem. Ed. 62, 459.
16. Sri Wienami, *Potensi Kompleks Fe(Fen)2(NCS)2 sebagai Indikator Kekuatan Pelarut Akseptor Elektron*, Karya Utama Sarjana Ilmu Kimia, FMIPA, Universitas Indonesia, Depok (1996).
17. Wulfsberg, G., *Principles of Descriptive Inorganic Chemistry*, University Science Books, Sausalito (1991)