

**KOMPLEK CAMPURAN Co(II) DAN Mn(II)
DENGAN 1,10-FENANTROLIN ATAU
4,7-DIMETIL-1,10-FENANTROLIN
DAN RODANIDA.**

**1. Studi Pengomplekan
Secara Spektrometri Inframerah***

*Dra. Adelina Simamora, MS***

Abstract

NCS in mixed complexes, $M_2(NCS)_2$, are easily detected by sharp and strong peak of CN stretching vibration. CN vibration shifts in mixed complexes compare to CN vibration in NCS free ion ($K(NCS)$) would show the mode occurred in the complexes. Solid samples of $Co(Fen)_2(NCS)_2$, $Mn(Fen)_2(NCS)_2$, $Co(Dmfen)_2(NCS)_2$, $Mn(Dmfen)_2(NCS)_2$, $Co(Fen)_2(NCS)_2$, Hg and $Mn(Fen)_2(NCS)_2$, Hg are measured with KBr plate. CN vibration in each complex of $M_2(NCS)_2$ is appeared in the vicinity of 2060 cm^{-1} . This corresponds to isothiocyanate mode ($M-NCS$). It furtherly confirmed by CN vibration in $M_2(NCS)_2$, Hg which moves to above 2100 cm^{-1} , which shows the bonding mode of thiocyanate happened in $Hg-SCN$.

Pendahuluan

Ligan-ligan yang mengandung gugus fungsi -diimin mampu menstabilkan ion-ion logam pada keadaan bilangan oksidasi rendah. Di antaranya yang paling awal dipelajari adalah pengikatan ligan -diimin terhadap Fe(II), yaitu yang dikenal dengan kompleks tipe feroin^{1,2}. Komplek yang terbentuk memiliki intensitas warna yang kuat di daerah tampak sehingga ligan-ligan tipe ini dipakai luas dalam reaksi-reaksi warna pada kimia analisis. Komplek Fe(II)-feroin sangat stabil sehingga membedakannya dengan kompleks Fe(II) dengan ligan amina alifatik atau

* Dibawakan pada Acara Ilmiah FK. UKRIDA, 1996

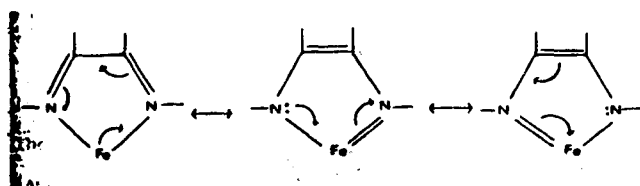
** Dosen Fakultas Kedokteran, UKRIDA

etilen diamin. Ikatan σ d^2sp^3 dalam kompleks feroin tidak cukup menjelaskan karakteristik warna yang kuat dan kestabilan ekstra kompleks ini.

Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari pengompleksan feroin dalam kompleks campuran $ML_2(NCS)_2$ secara spektrometri inframerah. Digunakan ligan L tipe feroin, yaitu Fen dan Dmfen. Melalui studi inframerah, juga hendak dipelajari mode pengikatan NCS dalam kompleks tersebut.

Ligan Tipe Feroin

Krumholz, seperti dikutip oleh Busch dan Bailar¹, mengusulkan bahwa gugus α -diimin, $-N=C-C=N-$, adalah gugus fungsi yang mengakibatkan karakteristik ligan-ligan feroin. Di dalam kompleks Fe(II)-diimin terjadi ikatan π antara ligan terkonjugasi dan pasangan elektron bebas dalam orbital d yang tidak terhibridisasi. Ikatan π dapat terjadi karena orbital d yang tidak terhibridisasi memiliki simetri yang searah dengan sistem elektron ligan sehingga elektron dalam orbital d tersebut dapat ikut dalam konyugasi ligan. Dengan perkataan lain, sistem π yang telah ada pada ligan mendorong terjadinya sumbangan elektron ion logam ke ligan. Penjelasan melalui teori ikatan valensi digambarkan melalui resonansi pada Gambar 1.

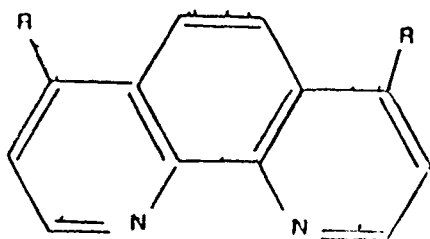


Gambar 1. Struktur resonansi kompleks Fe (II) - feroin

Tinjauan orbital molekul menggambarkan ikatan π dalam kompleks feroin berasal dari interaksi orbital t_{2g} logam terisi dengan orbital π yang kosong. Ikatan π ini terjadi secara simultan dan sinergis dengan ikatan σ yang terjadi antara orbital

KOMPLEK CAMPURAN Co(II)

pasangan elektron bebas atom donor N dengan orbital-orbital e_g , s , dan p pada logam.



Gambar 2. Rangka fen, dengan R = H untuk 1,10-(Fen) dan R = CH₃ untuk 4,7-dimetil-1,10-Fenatrolin (Dmfen)

Fenantrolin (Fen) dalam struktur molekulnya mengandung gugus fungsi -diimin. (Gambar 2). Pengikatannya terhadap Fe(II) memperlihatkan fenomena yang sama dengan karakteristik kompleks feroin lainnya¹. Selain Fen dalam studi ini dipakai satu jenis turunan Fen, yaitu 4,7-dimetil-1, 10-Fenantrolin (Dmfen). Keberadaan dua substituen CH₃ akan mempengaruhi sifat elektronik ligan. Sifat pendorong elektron dari kedua substituen CH₃ ini menaikkan kebasaan kedua atom N dalam rangka Fen. Pengaruhnya terhadap ikatan dalam kompleks dapat diamati melalui pergeseran frekuensi inframerah gugus-gugus fungsi kompleks.

Schilt^{3,4} mengembangkan sintesis kompleks campuran Fe(II) dengan ligan-ligan Fen dan sianida (CN). Komplek campuran ini sangat unik karena spektranya di daerah tampak sangat dipengaruhi oleh pelarut. Keberadaan sisi basa N bebas dari CN menjelaskan sensitivitas kompleks terhadap pelarut-pelarut campuran Co(II) dan Mn(II) dengan ligan-ligan Fen dan NCS atau Dmfen dan NCS.

Spektra Inframerah Senyawaan Komplek⁸⁻¹⁰

Pengomplekan mengubah spektra suatu sistem. Pembentukan ikatan antara logam dan ligan mengakibatkan munculnya puncak-puncak serapan baru dan mengubah frekuensi serapan puncak-puncak yang sudah ada, karena pengikatan logam pada ligan mengubah struktur elektronik ligan. Penelitian ini bertujuan

mempelajari pengomplekan melalui studi inframerah. Secara umum ada beberapa jenis vibrasi dalam kompleks :

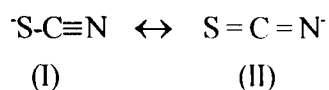
1. Vibrasi ligan merupakan vibrasi karakteristik dari ligan bebas. Vibrasi ligan terkompleks tidak banyak berbeda dari vibrasi ligan bebas. Logam yang relatif bersifat elektronegatif, jika berikatan dengan ligan akan mengubah orde ikatan dalam ligan tersebut. Informasi-informasi mengenai ikatan dalam kompleks diperoleh dengan jalan mempelajari pergeseran-pergeseran frekuensi serapan spektra ligan terkomplek terhadap ligan bebas.
2. Vibrasi rangka, merupakan vibrasi karakteristik dari seluruh molekul kompleks.
3. *Coupling* vibrasi, berasal dari coupling beberapa jenis vibrasi, misalnya *coupling* antar dua vibrasi ligan, atau coupling vibrasi ligan dengan vibrasi rangka atau *coupling* dari beberapa vibrasi rangka.
4. Vibrasi M-donor atom ligan (daerah 500-100 cm^{-1}). Memberi informasi langsung kekuatan ikatan dan karakter ikatan koordinasi. Massa atom logam yang besar dan orde ikatan yang relatif rendah mengakibatkan frekuensi serapan M-donor ligan terjadi di daerah frekuensi rendah (inframerah jauh). Pengamatan di daerah ini relatif sulit dan tidak pasti.

Komplek Rodanida ^{8, 11, 12}

Ion rodanida terkoordinasi pada ion logam melalui dua sisi basa, yaitu sulfur dan nitrogen. Karenanya kompleks rodanida dibedakan menjadi kompleks tiosianat (M-SCN), kompleks isotiosianat (M-NCS), dan jembatan rodanida (SCN-M-SCN).

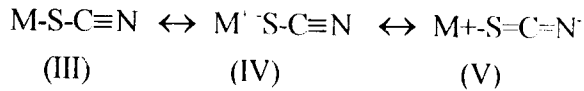
Pada spektra inframerah, ion rodanida dan kompleknya memperlihatkan dua pita karakteristik. Vibrasi ulur CN terletak di daerah 2050 cm^{-1} , sedangkan vibrasi ulur CS muncul di daerah 750 cm^{-1} . Pergeseran-pergeseran frekuensi serapan keduanya akan terjadi bergantung pada jenis pengikatan kompleks rodanidanya.

Struktur ion SCN merupakan kombinasi dari dua struktur resonansi :



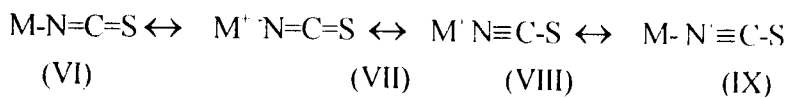
KOMPLEK CAMPURAN Co(II)

jika terjadi pengikatan M-SCN (komplek tiosianat), bentuk yang dominan adalah rodanida dengan ikatan rangkap tiga, C≡N, dan ikatan tunggal, C-S :



Orde ikatan CN bertambah sehingga vibrasinya bergeser ke frekuensi lebih besar. Sedang orde ikatan C-S berkurang, sehingga vibrasinya bergeser ke frekuensi yang lebih kecil.

Akan halnya kompleks isotiosianat, M-NCS, pengikatan M-N mengakibatkan orde ikatan CN tidak banyak berubah. Ini disebabkan oleh adanya struktur kuadrivalen (struktur IX) :



Faktor yang terutama menentukan mode pengikatan yang dipilih adalah sifat asam keras-lunak dari ion logam. Sisi N merupakan sisi basa yang bersifat basa keras, karenanya cenderung berikatan dengan ion-ion logam asam keras. Sedang logam-logam yang bersifat sebagai asam lunak cenderung berikatan dengan sisi S, yang merupakan sisi basa lunak. Dalam kompleks campuran, ligan tetangga akan turut menentukan mode pengikatan rodanida yang dipilih.

Meskipun banyak faktor yang menentukan mode pengikatan rodanida, mode tersebut tidak dapat dipastikan tanpa dukungan data eksperimental. Tabel I berisi resume data-data empiris pita serapan NCS sebagai fungsi mode pengikatannya^{11, 12}

Tabel I. Posisi pita serapan NCS sebagai fungsi mode pengikatan

Mode pengikatan	Ulur C≡N (cm ⁻¹)	ulur C-S (cm ⁻¹)	tekuk NCS (cm ⁻¹)
Ionik	2050-2070	743-749	470-485
Sisi N	2040-2080 ^b	780-860	450-490
Sisi S	2080-2120 ^c	690-720	400-440 ^d
Jembatan NCS	2150-2170	760-780	~ 450

Prosedur Percobaan

Bahan percobaan. - Dipakai bahan kimia bermutu P.A. yang dikeluarkan oleh E. Merck, kecuali yang disebutkan khusus :

- CoCl₂ . 6 H₂O

KOMPLEK CAMPURAN Co(II)

- $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
- $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1, 10-fenantrolinmonohidrat)
- $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2$ (4,7 - dimetil-1, 10- fenantrolin) *
- KNCS
- HCl (65 %)
- NH_4OH (25%)
- HgCl_2
- Bidestilata

*) Kanto chemical co

Peralatan

- Spektrofotometer FT-IR Perkin-Elmer model 1600
- Timbangan analitis Shimadzu model LM-20
- Pemanas dan Pengaduk magnetik
- Penyaring vakum
- Kertas saring Whatman nomor 42
- Peralatan gelas

Tata Kerja

Sintesis Kristal $\text{ML}_2(\text{NCS})_2$

Dibuat kristal kompleks , yaitu masing-masing kristal Co (Fen)₂ (NCS)₂, Co (Dmfen)₂ (NCS)₂, Mn (Fen)₂ (NCS)₂, dan Mn (Dmfen)₂ (NCS)₂. Pada air sebanyak ± 25 ml dimasukkan masing-masing padatan logam dan ligan dari kompleks yang akan dibuat, pada perbandingan mol 1:3. Larutan diaduk sampai larut benar, kemudian dipanaskan sampai mendekati titik didih. Pada larutan panas tersebut dimasukkan larutan segar KNCS yang mengandung ± 15 kali mol ion logam. 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 dari filtrat-

Filtrat dari pengerjaan di atas masih mengandung ± 1 bagian mol ligan bebas. Pada filtrat ini ditambah HCl pekat sebanyak ± 3 ml. Larutan dipanaskan hingga mendidih agar semua NCS^- menguap. Setelah dingin, pH larutan diatur antara 9 - 11 dengan penambahan NH_4OH pekat. Selanjutnya, ke dalam larutan tersebut dimasukkan padatan logam dari kompleks yang bersangkutan, sebanyak $\frac{1}{3}$ bagian mol dari ligan. Larutan kembali dipanaskan hingga mendekati titik didih. Dimasukkan larutan segar KNCS (± 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 karakterisasi, kristal harus 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 dicuci berulang-ulang dengan air. Kristal dikeringkan pada temperatur ruang. Selanjutnya, kristal ini dapat digunakan untuk karakterisasi.

Aplikasi Pendahuluan : Sintesis Komplek $\text{M}(\text{Fen})_2(\text{NCS})_2\text{Hg}$

Sebanyak enam bagian mol kristal $\text{M}(\text{Fen})_2(\text{NCS})_2$ - masing-masing $\text{Co}(\text{Fen})_2(\text{NCS})_2$ dan $\text{Mn}(\text{Fen})_2(\text{NCS})_2$ - dilarutkan dalam 10 ml asam formiat. Larutan dipanaskan sambil terus diaduk hingga mendekati titik didih. Kemudian dimasukkan HgCl_2 sebanyak ± 1 bagian mol. Larutan terus diaduk sambil dibiarkan dingin pada temperatur ruang. Setelah didiamkan beberapa jam, kristal disaring dan dikeringkan pada temperatur ruang. Sebelum digunakan untuk uji karakterisasi, kristal $\text{M}(\text{Fen})_2(\text{NCS})_2\text{Hg}$ direkristalisasi dengan HCl pekat.

Pengukuran Fisik Kristal Komplek

Spektra inframerah-. Dibuat pelet dari masing-masing kristal dengan KBr. Diambil serapan inframerahnya pada frekuensi $4000-400\text{ cm}^{-1}$. Spektra kompleks di atas dibandingkan dengan spektra padatan ligan bebas.

Hasil dan Pembahasan

Frekuensi serapan inframerah ligan dan kompleks, serta jenis vibrasinya tercantum pada Tabel II.

KOMPLEK CAMPURAN Co(II)

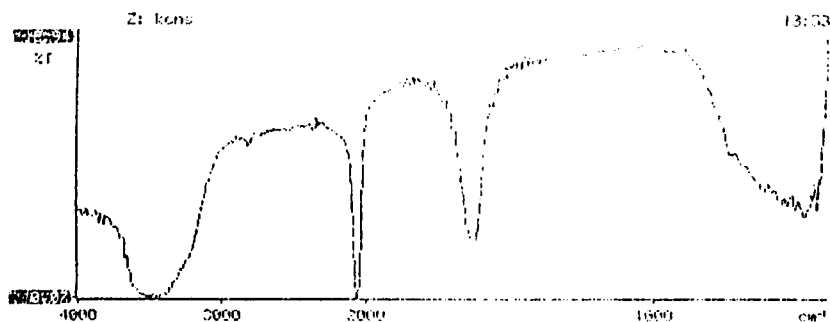
Tabel II. Frekuensi serapan inframerah (cm⁻¹) dan intensitas relatif^a ligan dan kompleks.

No	Fen	Dmfen	KNCS	Co(Fen) ₂ (NCS) ₂	Mn(Fen) ₂ (NCS) ₂	Co(Dmfen) ₂ (NCS) ₂	Mn(Dmfen) ₂ (NCS) ₂	Co(Fen) ₂ (NCS) ₂ Mg	Mn(Fen) ₂ (NCS) ₂ Mg	Jenis vibrasi
1	3400 (k,bh)	3400 (k,bh)	-	-	-	3400 (k,bh)	-	-	-	stret OH
2	1618(m-l)	1617(k)	-	1624(l)	1624(k)	1620(k-m)	1620(k-m)	1626(l)	1624(l)	stret C-N aromatik
3	1588(m-l)	-	-	1577(l)	1590(l)	1605(m-l)	1602(m-l)	-	-	stret C-C aromatik
	1577(m-l)	1577(m-l)	-	1577(l)	1576(m-l)	1576(m)	1576(m)	1578(m)	1577(m)	
	1508(k)	1513(k)	-	1513(m)	1513(k)	1521(k)	1521(k)	1513(k)	1507(m)	
	1420(k)	1420(k)	-	1424(m)	1425(k)	1423(k)	1424(k)	1425(k)	1420(m)	
4	1217(k)	1228(m-l)	-	1223(l)	1219(l)	1243(l)	1244(m)	1206(l)	-	teknak pada bidang Ar-H
	1137(k)	-	-	1101(l)	1137(l)	1231(m-l)	1232(m)	1137(l)	1140(m)	
	1072(m)	-	-	-	1097(l)	1179(l)	1179(m)	1100(l)	1102(m)	
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
5	853(m)	849(sk)	-	869(l)	864(m)	928(m-l)	928(m-l)	870(l)	866(m)	bentuk keluar bidang Ar-H
	838(sk)	-	-	846(m)	848(k)	861(k)	856(k)	844(k)	846(k)	
	763(m)	-	-	763(l)	765(l)	846(m-l)	846(k)	780(l)	774(m)	
	737(sk)	-	-	-	727(k)	726(k)	730(k)	-	727(k)	
	729(m)	728(k)	-	725(m)	722(k)	-	-	723(k)	-	
6	-	-	748(l)	b	b	b	b	b	b	stret C-S
7	-	-	2007(sk)	2072(sk)	2058(sk)	2098(k)	2083(sk)	2122(sk)	2111(sk)	stret C=N
						2067(sk)		2103(sk)		

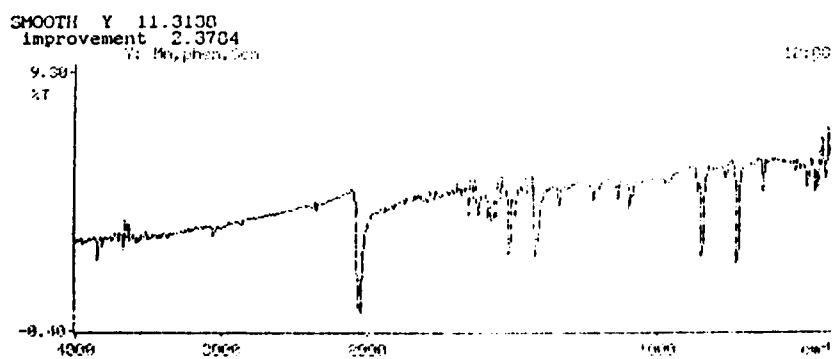
- ^a k (kuat), sk (sangat kuat), m (medium), m-l (medium-lemah), l (lemah), bh (bahu), t (tajam).
- ^b Serapannya tertutup oleh serapan vibrasi yang lain.

Spektrum IR NCS bebas dan contoh spektrum IR kompleks $M_2(NCS)_2$ terlihat masing-masing pada gambar 3 dan 4.

KOMPLEK CAMPURAN Co(II)



Gambar 3. Spektra inframerah ion NCS (dalam garam KNCS). $\bar{\nu}$: 4000 - 400 cm^{-1} .



Gambar 4 : Spektra inframerah kompleks $\text{Co}(\text{Fen})_2(\text{NCS})_2 \cdot \bar{\nu}$: 4000 - 400 cm^{-2}

Spektra inframerah ligan L bebas

Spektra ligan L bebas (L : Fen dan Dmfen) memperlihatkan spektra vibrasi gugus-gugus fungsi cincin aromatis dalam rangka Fen. Secara umum frekuensi serapan Dmfen bergeser ke arah frekuensi yang lebih besar jika dibandingkan dengan frekuensi serapan gugus-gugus fungsi yang sama dengan Fen. Gugus CH₃ bersifat mendorong kerapatan elektron. Kedua gugus CH₃ pada posisi 4 dan 7 meningkatkan kerapatan elektron dalam cincin aromatis. Naiknya kerapatan elektron merupakan kenaikan harga orde ikatan.

Pada Dmfen, vibrasi deformasi Ar-H baik pada bidang maupun keluar bidang, memperlihatkan pola yang lebih sederhana dibandingkan dengan jenis vibrasi yang sama untuk Fen (daerah 1225 - 720 cm⁻¹). Gugus CH₃ pada posisi 4 dan 7 menyebabkan variasi *coupling* vibrasi deformasi Ar-H pada Dmfen lebih sedikit. Sedangkan pada Fen, kemungkinan *coupling* antar vibrasi tekuk Ar-H lebih beragam.

Spektra inframerah ligan L terkoordinasi

Akibat pengomplekan, spektra inframerah ligan L terkoordinasi (dengan L : Fen dan Dmfen) mengalami pergeseran ν vibrasi dibandingkan dengan ligan L bebas. Fenomena ini diamati pada setiap kompleks M₂L₂(NCS)₂ yang dibandingkan dengan masing-masing ligan L yang bersangkutan, Tabel 2.

Vibrasi ulur C=N ligan terkoordinasi terjadi pada ν yang lebih besar. Hal ini mengindikasikan terjadinya kenaikan orde ikatan C=N. Pada pembentukan enam buah ikatan σ kompleks oktahedral, kedua atom donor N pada ligan, menyumbangkan kerapatan elektron kepada ion pusat. Penurunan kerapatan elektron N menurunkan orde ikatan C=N. Namun hal tersebut dikompensasi dengan terjadinya ikatan koordinasi balik, M ← L. Ion pusat, masing-masing Co(II) dan Mn(II) menyumbangkan kerapatan elektron pada ligan.

Efek secara keseluruhan ditunjukkan dengan pergeseran serapan C=N ke arah frekuensi yang lebih besar. Ini menunjukkan bahwa probabilitas ikatan koordinasi balik terjadi lebih besar sehingga orde ikatan C=N meningkat.

Meningkatnya kerapatan elektron pada ligan sebagai akibat koordinasi balik juga ditunjukkan oleh vibrasi ulur C=C dalam cincin aromatis. Pengomplekan mengakibatkan orde ikatan C=C menguat sehingga frekuensi serapan vibrasinya terjadi pada frekuensi yang lebih besar.

Spektra ligan rodanida (NCS) terkoordinasi

Keberadaan gugus NCS dalam kompleks diamati dengan jelas melalui serapan vibrasi ulur CN yang memiliki intensitas yang kuat dan tajam. Frekuensi vibrasinya dibandingkan frekuensi vibrasi ulur CN dalam KNCS murni. Tabel III memuat data serapan vibrasi ulur CN untuk KNCS dan kompleks $ML_2(NCS)_2$.

Tabel III : Frekuensi serapan vibrasi ulur CN ion NCS dan kompleks

Senyawaan	$\bar{\nu}_{C\equiv N} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
KNCS	2067 (sk)
Co (Fen) ₂ (NCS) ₂	2072 (sk)
Co (Dmfen) ₂ (NCS) ₂	2098 (k) 2067 (sk)
Co (Fen) ₂ (NCS) ₂ Hg	2122 (sk) 2103 (sk)
Mn (Fen) ₂ (NCS) ₂	2058 (sk)
Mn (Dmfen) ₂ (NCS) ₂	2083 (sk)
Mn (Fen) ₂ (NCS) ₂ Hg	2111 (sk)

Ket. sk (sangat kuat), k (kuat)

Serapan ulur CS dalam kompleks $ML_2(NCS)_2$, sulit diidentifikasi oleh karena serapannya kemungkinan tertutup oleh vibrasi deformasi Ar-H yang menyerap pada daerah ν yang sama. Demikian juga dengan vibrasi ulur CS pada KNCS murni yang sulit diamati karena memiliki intensitas yang rendah.

Rodanida dapat mengikat ion pusat melalui dua sisi basa yaitu sisi N dan sisi S. Mode pengikatan yang dipilih akan mengubah frekuensi serapan CN dan CS relatif terhadap jenis vibrasi yang sama pada KNCS murni. Pada Tabel III terlihat bahwa frekuensi serapan vibrasi CN dalam kompleks $Co(Fen)_2(NCS)_2$ dan $Mn(Fen)_2(NCS)_2$ relatif tidak banyak berubah dari harga CN pada KNCS murni. Hal ini menunjuk pada mode pengikatan *isotiosianat*, M-NCS (sesuai dengan kriteria empiris yang dikembangkan oleh Nakamoto.^{11,12})

Menurut konsep asam-basa keras-lunak, sisi basa N merupakan sisi basa yang relatif bersifat basa keras. Jari-jari N yang kecil membuat kerapatan elektron N relatif sulit dipolarisasikan. Ion pusat Mn(II) dan Co(II) merupakan asam keras. Karenanya ion pusat akan memilih sisi pengikatan melalui N (komplek isotiosianat).

Sifat asam keras ion pusat diperkuat dengan adanya pengaruh dari ligan Fen. Ikatan koordinasi balik, yaitu ion pusat menyumbangkan kerapatan elektronnya ke N ligan Fen yang kosong, membuat kerapatan elektron ion pusat menurun. Ikatan koordinasi balik ion pusat ke N ligan NCS menjadi lebih sulit, atau dengan kata lain awan elektron ion pusat semakin sulit dipolarisasikan. Ion pusat semakin bersifat asam keras sehingga akan mengikat pada sisi N. Persyaratan sterik juga mendukung pola pengikatan isotiosianat (M-NCS). Mode ini membutuhkan ruang yang lebih sempit. Ikatan ganda M-N=C=S (Struktur VI & VII,) membuat kompleks tersebut berstruktur linier. Sedang mode tiosianat M-S-C=N, bersifat anguler oleh karena ikatan tunggal pada M-SCN. Persyaratan ruang M-SCN lebih besar (Struktur III & IV). Ligan Fen memiliki struktur molekul yang relatif besar. Dua buah ligan Fen yang mengelilingi ion pusat hanya menyisakan ruang yang sempit bagi NCS, sehingga mode pengikatan yang dipilih adalah M-NCS, isotiosianat.

Frekuensi serapan vibrasi CN pada $M(\text{Dmfen})_2(\text{NCS})_2$ terjadi pada yang lebih besar dibandingkan dengan ν CN pada $M(\text{Fen})_2(\text{NCS})_2$. Frekuensi ini masih dalam batas kriteria empiris untuk mode pengikatan M-SCN. (Sebagai perbandingan terlihat pada Tabel III ν CN kompleks $M(\text{Fen})_2(\text{NCS})_2$ Hg yang terjadi pada frekuensi lebih dari 2100 cm^{-1} , yang merupakan ciri khas ν CN mode pengikatan M-SCN).

Substituen CH_3 yang bersifat pendorong kerapatan elektron menaikkan kerapatan elektron pada ligan. Melalui pembentukan ikatan σ kompleks, $L \rightarrow M$, ligan menyumbangkan kerapatan elektronnya pada logam. Secara sinergis pengikatan s diikuti oleh pembentukan ikatan koordinasi balik, $M \rightarrow L$. Walaupun hal yang sama terjadi juga pada $M(\text{Fen})_2(\text{NCS})_2$, kerapatan elektron M pada $M(\text{Dmfen})_2(\text{NCS})_2$ relatif lebih besar. Ini memungkinkan terjadinya sumbangan kerapatan elektron M pada N. Orde ikatan CN meningkat sehingga frekuensi serapannya terjadi pada frekuensi yang lebih besar. Kedua substituen CH_3 pada posisi 4 dan 7 membuat halangan sterik yang lebih besar bagi pengikatan NCS. Dengan demikian ion pusat akan semakin menyukai mode pengikatan isotiosianat.

Aplikasi Pendahuluan : Penambahan Hg(II) pada Komplek $M(\text{Fen})_2(\text{NCS})_2$

Komplek campuran $M(\text{Fen})_2(\text{NCS})_2$ masih memiliki dua sisi basa, yaitu dua atom S yang bebas. Kedua sisi basa ini dipakai untuk berikatan koordinasi dengan

KOMPLEK CAMPURAN Co(II)

inti logam yang lain. Penambahan Hg(II) dimaksud untuk mempelajari sifat pengikatan Hg(II) pada sisi S ini.

Hg(II) memiliki konfigurasi elektron $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^0$. Hg(II) merupakan asam yang lebih lunak daripada Co(II), $[\text{Ar}] 3d^7 4s^0$. Hg(II) memiliki konfigurasi elektron dengan jumlah sub-subkulit yang lebih banyak. Elektron-elektron pada subkulit yang lebih dalam akan memberi efek perlindungan atau *shielding* terhadap elektron-elektron yang lebih luar dari pengaruh gaya tarik inti. Subkulit 5d terletak relatif lebih jauh dari inti. Karena jumlah subkulit yang relatif lebih banyak, elektron-elektron pada orbital 5d merasakan efek perlindungan yang relatif kecil. Akibatnya elektron pada $5d^{10}$ akan mudah terdistorsi apabila berinteraksi dengan yang lain. Co(II) dan Mn(II) yang terletak pada periode 3 memiliki konfigurasi elektron dengan jumlah sub-subkulit yang lebih sedikit. Efek perlindungan terhadap elektron-elektron pada orbital 3d relatif lebih kecil, sehingga elektron-elektron ini relatif lebih sulit terdeformasi.

Sisi S merupakan sisi basa yang lebih lunak daripada N. Jari-jari atom S lebih besar dari atom N membuat awan elektron pada S mudah terdeformasi.

Interaksi lunak-lunak mendorong Hg(II) secara spesifik memilih pengikatan pada sisi basa S. Pada pengikatan ini, kestabilan terjadi akibat interaksi kovalen antara Hg (II) dan S.

Pada Tabel III terlihat pergeseran frekuensi serapan vibrasi CN akibat pengomplekan dengan Hg (II) Vibrasi CN dalam kompleks $\text{Co}(\text{Fen})_2(\text{NCS})_2$, terjadi pada 2072 cm^{-1} , sedangkan setelah dilakukan pengomplekan dengan Hg(II), CN-nya bergeser ke frekuensi 2122 cm^{-1} dan 2103 cm^{-1} , puncak *doublet*.

Pergeseran ν serapan CN juga diamati jelas pada kompleks $\text{Mn}(\text{Fen})_2(\text{NCS})_2$. Frekuensi serapan CN dalam kompleks ini adalah 2058 cm^{-1} dan bergeser ke 2111 cm^{-1} setelah ditambahkan Hg(II).

Frekuensi serapan CN yang terjadi disekitar 2100 cm^{-1} mengindikasikan terjadinya peningkatan pada sisi S dari ligan NCS, Nakamoto¹¹. Ligan S memiliki orbital 3d kosong yang dapat menerima kerapan elektron dari orbital $5d^{10}$ dari Hg(II). Ikatan koordinasi balik, $M \rightarrow L$, secara tidak langsung menaikkan kerapan elektron pada CN. Orde ikatan CN meningkat sehingga frekuensi serapan bergeser ke ν yang lebih besar. Pengomplekan Hg (II) tidak begitu mempengaruhi serapan vibrasi-vibrasi gugus fungsi pada ligan Fen. Frekuensinya tidak banyak berubah, Tabel II.

Kesimpulan

Pengomplekan dapat diikuti melalui studi spektra inframerah senyawaan kompleks. Pada kompleks campuran Co(II) dan Mn(II) dengan ligan-ligan α -diimin dan rodanida terjadi ikatan koordinasi balik. Ikatan koordinasi balik menyebabkan kerapan elektron ligan meningkat, yang ditunjukkan oleh pergeseran frekuensi serapan ke daerah frekuensi yang lebih tinggi.

Mode pengikatan rodanida pada ion pusat dapat ditentukan melalui posisi serapan vibrasi CCCN kompleks. Pada kompleks $\text{Co}(\text{Fen})_2(\text{NCS})_2$, $\text{Mn}(\text{Fen})_2(\text{NCS})_2$, $\text{Co}(\text{Dmfen})_2(\text{NCS})_2$, dan $\text{Mn}(\text{Dmfen})_2(\text{NCS})_2$, NCS mengikat pada ion pusat melalui sisi N. Sedangkan dalam kompleks inti ganda $\text{Co}(\text{Fen})_2(\text{NCS})_2\text{Hg}$ dan $\text{Mn}(\text{Fen})_2(\text{NCS})_2\text{Hg}$, Hg(II) mengikat sisi S yang masih bebas.

Kepustakaan

1. Busch, D. H., and Bailar, J. C., (1956), "The Iron (II)-methine Chromophore", *J. Am. Chem. Soc.* 78, 1137.
2. Trzebiatowska, B. J., *Theory and Structure of Complex Compounds*. Pergamon Press, Paris (1964).
3. Schilt, A. A., (1960), "Mixed Ligan Complexes of Iron(III) with Cyanide and aromatic Di-imines", *J. Am. Chem. Soc.* 82, 3000.
4. Schilt, A. A., (1960), "Unusual Proton Affinities of Some Mixed Ligan Iron (II) Complexes," *ibid.* 82, 5779.
5. Dockum, B. W., *et al.*, (1983), "NCS-Bridge Transition-metal Polymers", *Inorg. Chem.* 22, 150.
6. Huheey, J. E., *Inorganic Chemistry : Principles of Structure and reactivity*, Harper International, New York (1978).
7. Butles, I. S., and Harrod J. F., *Inorganic Chemistry : Principles and Applications*, Benjamin/Curney Publishing Co., California (1989).
8. Burger K., *Coordination Chemistry : Experimental Methods*. Akademiao Kiado, Budapest (1973).
9. Coper, J. W., *Spectroscopic Techniques of Organic Chemistry*. Wiley Interscience Publications, Medford (1980).

KOMPLEK CAMPURAN Co(II)

10. Silverstein, R. M., Bassler, G. C., and Morrill, T. C., *Spectroscopic Identification of Organic Compounds*, John Wiley and Sons Inc. California (1974).
11. Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley and Sons Inc., Milwaukee (1978).
12. Nathan, L. C., (1974) "The Characterization of A Coordination Complex Using Infrared Spectroscopy", *J. Chem. Ed.* 51 (285).