

## Sintesis dan karakterisasi senyawa kompleks dari Besi(III) Klorida dengan Ligan Isokuinolina dan Kalium Tiosianat

Wicoyatul Mar'ah<sup>1</sup>, I Wayan Dasna<sup>1</sup>, Fariati<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Jurusan Kimia, FMIPA, Universitas Negeri Malang

Jalan Semarang 5, Malang 65145

E-mail: wico.yatulmarah@gmail.com; idasna@um.ac.id; f4riati@gmail.com

**Abstrak:** Reaksi antara besi(III) klorida dengan ligan isokuinolina dan kalium tiosianat menghasilkan kristal balok berwarna hitam kemerahan dengan titik lebur 217-219°C. Hal ini mengindikasikan senyawa baru, dan murni. Hasil uji DHL dan uji kualitatif ion klorida menunjukkan senyawa kompleks molekuler. Analisis EDX menunjukkan senyawa kompleks mengandung 12,06% atom N, 23,34% atom S, dan 12,90% atom Fe, serta memiliki rumus empiris  $C_{14}H_{13}FeN_4O_2S_3$ . Data spektrum IR menunjukkan tiga serapan kuat pada  $1639,49\text{ cm}^{-1}$  mengindikasikan vibrasi ulur C=N dari ligan isokuinolina, pada  $2040,69\text{ cm}^{-1}$  yang khas dengan vibrasi ulur C≡N dari ligan ion tiosianat, serta  $1278,81\text{ cm}^{-1}$  dan  $3080,32\text{ cm}^{-1}$  mengindikasikan vibrasi ulur C-O dan O-H. Prediksi rumus molekul kompleks hasil sintesis yang sesuai adalah  $[Fe(C_9H_7N)(CH_3OH)_2(NCS)_3]$  dengan energi bebas  $-3322,449\text{ kJ/mol}$ .

**Kata-kata kunci:** karakterisasi, isokuinolina, besi(III) klorida, sintesis.

**Abstract:** Reaction of iron(III) chloride with ligand isoquinoline and potassium thiocyanate give dark red cube crystals with melting point of 2017-219°C. This indicates that the compound is novel, pure, and stable. Electrical conductivity and qualitative chloride ions test show that the compound is a molecular one. EDX analysis proves that the complex compounds contain 12.06% N atoms, 23.34% S atoms, and 12.90% of Fe atoms, and have the empirical formula  $C_{14}H_{13}FeN_4O_2S_3$ . IR spectrum of compound shows three strong absorption bands at  $1639,49\text{ cm}^{-1}$  assigned as stretching vibration of C=N of isoquinoline,  $2040,69\text{ cm}^{-1}$  assigned as stretching vibration of C≡N of thiocyanate,  $1278,81\text{ cm}^{-1}$  and  $3080,32\text{ cm}^{-1}$  assigned as stretching vibration of (O-H) and (C-O). The predicted molecular formula of complex compounds of the synthesis is  $[Fe(C_9H_7N)(CH_3OH)_2(NCS)_3]$  with free energy  $-3322,449\text{ kJ/mol}$ .

**Keywords:** characterization, isoquinoline, iron(III) chloride, synthesis.

### PENDAHULUAN

Besi(III) klorida dapat membentuk senyawa kompleks dengan ligan dari unsur golongan 15 dan 16. Ligan tersebut dapat membentuk ikatan kovalen koordinasi melalui atom donor S (golongan 16), N (golongan 15), atau keduanya. Salah satu contoh ligan dengan atom donor N yaitu isokuinolina dan salah satu contoh ligan dengan atom donor N dan S yaitu ion tiosianat. Senyawa kompleks dari besi(III) klorida dengan ligan isokuinolina dan kalium tiosianat telah berhasil

disintesis dengan stoikiometri 1 : 2 : 4 dan dilaporkan sebagai kompleks ionik (BDH-TTP)[Fe(IQ)<sub>2</sub>(NCS)<sub>4</sub>] (IQ= isokuinolina) (BDH-TTP (C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>S<sub>8</sub>) = 2,5-bis(1',3'-dithiolan-2'-ylidene)-1,3,4,6-tetrathiapentalene) (Kudo *et al.*, 2006). Ion kompleks [Fe(IQ)<sub>2</sub>(NCS)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> memiliki geometri oktahedral terdistorsi di sekitar atom pusat besi(III).

Ligan isokuinolina merupakan turunan dari kuinolina. Kedua ligan tersebut memiliki rumus molekul yang sama yaitu C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N namun memiliki posisi N yang berbeda. Ligan kuinolina memiliki posisi atom donor N yang terletak di bagian dalam dua cincin benzena, sedangkan isokuinolina memiliki posisi N di bagian luar cincin benzena. Hal ini yang menyebabkan efek sterik ligan kuinolina lebih besar dari ligan isokuinolina. Senyawa kompleks yang telah disintesis menggunakan ligan kuinolina adalah [CdI<sub>2</sub>(quin)<sub>2</sub>] (quin=kuinolina) (Bowmaker *et al.*, 2011) dengan geometri di sekitar atom pusat tetrahedral terdistorsi.

Senyawa kompleks lainnya yang pernah disintesis dengan ligan isokuinolina dan kalium tiosianat diantaranya [Zn(C<sub>9</sub>NH<sub>7</sub>)<sub>4</sub>(SCN)<sub>2</sub>] (Zhao *et al.*, 2014), [Ni(C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N)<sub>4</sub>(SCN)<sub>2</sub>] (Nelson and Shepherd, 1964), dan [Mn(C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N)<sub>4</sub>(SCN)<sub>2</sub>] (Arfianto, 2008). Ketiga senyawa kompleks tersebut memiliki geometri di sekitar atom pusat oktahedral terdistorsi.

Berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh Arfianto, (2008), senyawa kompleks [Mn(isokuinolina)<sub>4</sub>(SCN)<sub>2</sub>] merupakan kompleks molekuler. Letak ligan ion tiosianat pada posisi aksial yang merupakan ligan bidentat dapat menghubungkan satu atom pusat dengan atom pusat lainnya membentuk kompleks polimer. Atom pusat besi(III) dan mangan(II) memiliki jari-jari ion yang perbedaannya kecil (78,5 pm dan 81,0 pm), sehingga dengan menggunakan besi(III) klorida sebagai atom pusat, maka dapat membentuk senyawa kompleks polimer.

Senyawa kompleks dari atom pusat besi(III) klorida dengan ligan isokuinolina dan kalium tiosianat pada stoikiometri 1 : 4 : 2 belum ditemukan. Tujuan penelitian adalah mensintesis dan mengkarakterisasi senyawa kompleks dari besi(III) klorida dengan ligan isokuinolina dan kalium tiosianat pada

stoikiometri 1 : 4 : 2 serta memprediksi struktur senyawa kompleks hasil sintesis berdasarkan data hasil karakterisasi.

## **METODE**

Penelitian dilaksanakan pada bulan November 2016 sampai Juni 2017 di Laboratrium Penelitian Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Negeri Malang. Sintesis senyawa kompleks, uji kualitatif ion klorida dan pengukuran titik lebur, dan uji DHL dilaksanakan di Laboratorium Jurusan Kimia-FMIPA-UM. Penentuan presentase massa dan atom dalam senyawa kompleks menggunakan *SEM-EDX (FEI type INSPECT-50)* dan uji FT-IR dilaksanakan di Laboratorium Sentral-FMIPA-UM.

### ***Sintesis Senyawa Kompleks***

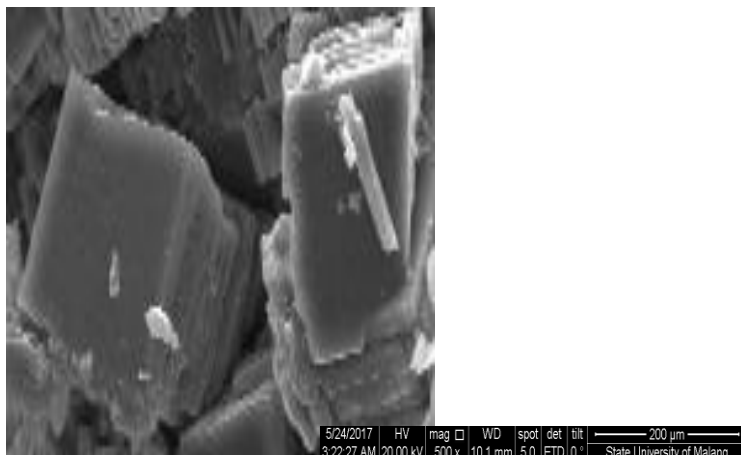
Senyawa kompleks disintesis dengan cara garam besi(III) klorida (0,162 g; 1 mmol) dan ligan isokuinolina (0,480 mL; 4 mmol) masing-masing dilarutkan dalam 5 mL metanol. Larutan garam besi(III) klorida direaksikan dengan ligan isokuinolina dan diperoleh larutan berwarna coklat. Larutan berwarna coklat selanjutnya direaksikan dengan ligan ion tiosianat (0,194 g; 2 mmol) yang telah dilarutkan dalam 5 mL metanol. Kristalisasi dilakukan dengan cara evaporasi lambat pada suhu kamar.

### ***Karakterisasi Senyawa Kompleks AgNO<sub>2</sub> dengan detu***

Karakterisasi kristal hasil sintesis dilakukan dengan pengujian titik lebur, daya hantar listrik (DHL), kualitatif ion klorida, FT-IR, dan *SEM-EDX*. Kemungkinan struktur yang diperoleh berdasarkan hasil karakterisasi, dioptimasi dan dihitung energi bebasnya menggunakan program Gaussian 09W.

## **HASIL DAN PEMBAHASAN**

Kompleks hasil sintesis dari besi(III) klorida dengan ligan isokuinolina dan kalium tiosianat berupa kristal berwarna hitam kemerahan berbentuk balok yang diberikan pada Gambar 1. Uji titik lebur bertujuan untuk menentukan senyawa kompleks yang terbentuk merupakan senyawa baru atau bukan. Hasil uji titik lebur dari reaktan dan senyawa hasil sintesis dapat dibaca pada Tabel 1.



**Gambar 1. Hasil SEM Senyawa Kompleks Hasil Sintesis.**

**Tabel 1. Titik lebur Senyawa Kompleks**

Senyawa	Titik Lebur ( $^{\circ}\text{C}$ ) Eksperimen	berdasarkan Titik Lebur ( $^{\circ}\text{C}$ ) berdasarkan <i>Merck</i>
$\text{FeCl}_3$	309	307
Isokuinolina	-	21
KSCN	175	173
Kompleks Hasil Sintesis	217-219	-

Data titik lebur senyawa kompleks hasil sintesis pada suhu 217-219 $^{\circ}\text{C}$  merupakan senyawa baru dan murni. Hal tersebut menunjukkan bahwa sintesis senyawa kompleks telah berhasil dilakukan. Daya hantar listrik (DHL) bertujuan untuk mengetahui senyawa kompleks hasil sintesis merupakan senyawa ionik atau molekuler. Hasil uji daya hantar listrik pelarut, larutan garam  $\text{FeCl}_3$ , dan larutan senyawa kompleks hasil sintesis diberikan pada Tabel 2. Hasil daya hantar listrik tersebut menunjukkan bahwa DHL kompleks sebesar 22,1  $\mu\text{S}$  mendekati DHL pelarutnya, sehingga senyawa kompleks hasil sintesis adalah molekuler.

**Tabel 2. Hasil Uji Daya Hantar Listrik (DHL)**

Larutan	Konsentrasi (M)	Harga DHL ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )
Metanol	-	20,1
Besi(III) klorida, $\text{FeCl}_3$	$1,00 \times 10^{-3}$	136,0
Kompleks hasil sintesis	$1,00 \times 10^{-3}$	22,1

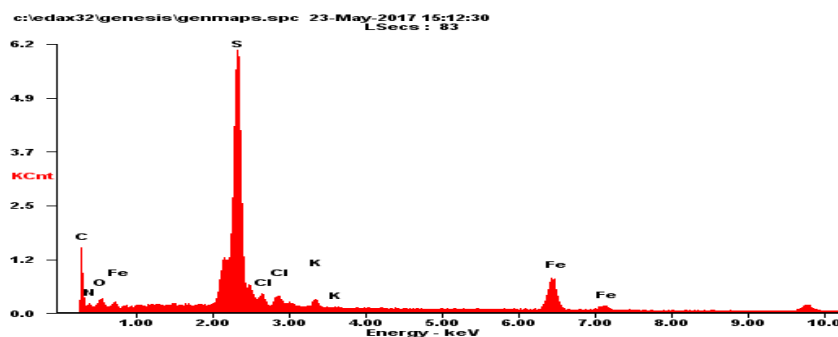
Berdasarkan pengujian kualitatif ion klorida, senyawa kompleks hasil

sintesis tergolong sebagai senyawa molekuler. Hal ini dibuktikan dengan mereaksikan larutan kompleks dengan larutan  $\text{AgNO}_3$  dan menghasilkan larutan berwarna merah dan tidak terbentuk endapan putih  $\text{AgCl}$  (Svehla, 1990). Hasil pengujian ditunjukkan pada Gambar 2.



**Gambar 2.** Hasil Uji Kualitatif Ion Klorida pada Kompleks Hasil Sintesis.

Analisis *EDX* berguna untuk menentukan rumus empiris senyawa kompleks. Melalui analisis *EDX*, diperoleh data kualitatif berupa spektrum yang menunjukkan komposisi atom dalam kristal hasil sintesis yang ditunjukkan melalui spektrum *EDX* (Gambar 3). Dari spektrum *EDX* dapat diketahui bahwa atom-atom penyusun kristal hasil sintesis ialah Fe, S, O, N, dan C. Perbandingan terkecil antara jumlah atom Fe sebagai atom pusat dan atom N dan S sebagai atom donor sebesar 03,96 : 14,77 : 12,49 dibulatkan 1 : 4 : 3. Prediksi struktur senyawa kompleks hasil sintesis dapat diketahui melalui perbandingan persentase atom-atom penyusun senyawa kompleks hasil analisis *EDX* yang dinyatakan dengan persentase massa (%*Wt*) dan persentase atom (%*At*) (Tabel 3).

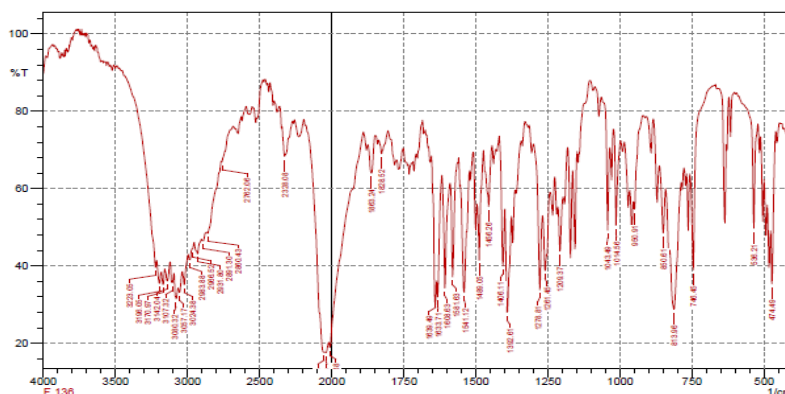


**Gambar 3.** Spektrum *EDX* Senyawa Kompleks Hasil Sintesis.

**Tabel 3.** Komposisi Atom-Atom Penyusun Senyawa Kompleks Hasil Analisis *EDX* dan Secara Teoritis.

Unsur	Wt%		At%	
	EDX	Teoritik	EDX	Teoritik
N	12.06	13,73	14.77	16,67
S	23.34	23,56	12.49	12,50
Fe	12.90	13,68	03.96	04,16

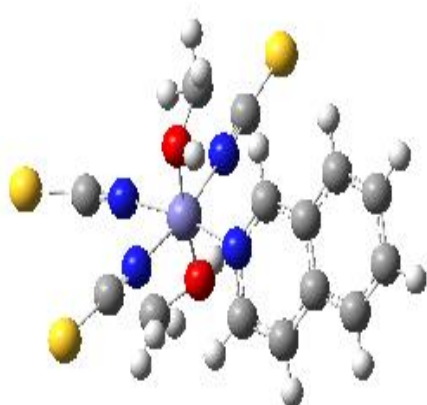
Analisis *FT-IR* untuk mengidentifikasi gugus fungsi dan mengetahui adanya ikatan yang terbentuk antara atom pusat dan ligan yang terdapat pada senyawa kompleks. Hasil analisis FT-IR berupa spektrum yang menunjukkan bilangan gelombang dan puncak khas dari masing-masing gugus fungsi yang terdeteksi dan dibandingkan dengan bilangan gelombang teori yang khas untuk gugus fungsi dari ligan isokuinolina dan ion tiosianat. Data spektrum IR menunjukkan tiga serapan kuat pada  $1639,49\text{ cm}^{-1}$  mengindikasikan vibrasi ulur C=N dari ligan isokuinolina, pada  $2040,69\text{ cm}^{-1}$  yang khas dengan vibrasi ulur C≡N dari ligan ion tiosianat, serta  $1278,81\text{ cm}^{-1}$  dan  $3080,32\text{ cm}^{-1}$  mengindikasikan vibrasi ulur C-O dan O-H. Spektrum *FT-IR* ditunjukkan pada Gambar 4.



Gambar 4. Spektrum FT-IR Senyawa Kompleks Hasil Sintesis

Berdasarkan hasil karakterisasi, prediksi kompleks yang dapat terbentuk adalah senyawa kompleks molekuler  $[\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{NCS})_3]$  dan kompleks polimer  $[\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{NCS})_3]_n$ . Energi bebas dua prediksi tersebut berturut-turut adalah  $-3322.449$ , dan  $-6160.308\text{ kJ/mol}$  dengan energi bebas per-ikatan berturut-turut sebesar  $-58,289$  dan  $-56,003\text{ kJ/mol}$ . Struktur yang mungkin adalah kompleks  $[\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{NCS})_3]$  karena memiliki energi bebas per-ikatan lebih rendah dibandingkan kompleks polimer

$[\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{NCS})_3]_n$ . Berdasarkan hal tersebut,  $[\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{NCS})_3]$  adalah struktur yang diterima. Hasil optimasi prediksi struktur  $[\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{NCS})_3]$  diberikan pada Gambar 5.



**Gambar 4. Struktur Senyawa Kompleks  $[\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{NCS})_3]$  dengan BK 6**

## **PENUTUP**

### ***Kesimpulan***

Senyawa kompleks dari besi(III) klorida dengan ligan isokuinolina dan kalium tiosianat pada stoikiometri sebesar 1 : 4 : 2 dalam pelarut metanol diperoleh senyawa kompleks molekuler. Senyawa kompleks tersebut memiliki rumus kimia  $[\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{NCS})_3]$  dengan bilangan koordinasi 6. Energi bebas senyawa kompleks sebesar -3322.449 kJ/mol.

### ***Saran***

Untuk melengkapi data senyawa kompleks dari besi(III) klorida dengan ligan isokuinolina dan kalium tiosianat maka disarankan menggunakan Difraksi Sinar-X Kristal Tunggal untuk memprediksi rumus struktur yang lebih tepat. Untuk mengetahui ikatan antara Fe – S disarankan menggunakan IR dekat. Untuk menambah ragam senyawa kompleks dari besi(III) klorida dengan ligan isokuinolina dan kalium tiosianat perlu mensintesis kompleks serupa dengan perbandingan stoikiometri yang berbeda.

## DAFTAR RUJUKAN

- Arfianto, F. 2008. *Sintesis, karakterisasi, dan penentuan struktur melalui difraksi sinar-X kristal tunggal senyawa kompleks dari Mn(II) dengan ligan ion tiosianat dan isokuinolina*. Skripsi, Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Malang.
- Bowmaker, G. A., Effendy., Fariati., Rahadjoe, S. I., Skelton, B. W., White, A. H. 2011. Structural and Infrared Spectroscopic Studies of Some Adducts of Divalent Metal Dihalides ( $MX_2$ ,  $M = Zn, Cd$ ;  $X = Cl, Br, I$ ) with Variously Hindered Monodentate Nitrogen (Pyridine) Base Ligands ( $L = Pyridine, 2-Methylpyridine, and Quinoline$ ) of 1:2 Stoichiometry. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, (2011) 637, 1361–1370.
- Kudo, S., Miyazaki, A., Enoki, T., Golhen, S., Ouahab, L., Toita, T., & Yamada, J. 2006. Pressure Effect on Bulk Weak Ferromagnets: (BDH-TTP)  $[M(isoq)_2(NCS)_4]$  ( $M = Cr(III), Fe(III)$ ; isoq = Isoquinoline). *Inorganic Chemistry Article*. (2006) 45, 3718- 3725.
- Nelson, M. S., & T. M. Shepherd. 1964. Metal- to-Ligand  $\sigma$ -Bonding in Some Nickel(II) Pseudo - Halide Complexes with Heterocyclic Aromatic Amines. *Journal of the Chemical Society*. (1952) 3570.
- Svehla, G. 1990. *Buku Teks Analisis Anorganik Kualitatif Makro dan Semimikro Bagian II, Edisi ke-5*. Jakarta: PT. Kalman Media Pustaka.
- Zhao, D., En-Xiao, Z., & Chang-an, H. 2014. Syntheses and Characterizations of Three New Coordination Compounds:  $[M(C_9NH_7)_4(SCN)_2]$  ( $M = Zn, Cd$ ) and  $[Zn(C_9NH_7)_2(SCN)_2]$  With a Pseudo-merohedral Twinning Structure. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*. (2014) 44:1390–1397.