

DIPA-FMIPA

**LAPORAN AKHIR
PENELITIAN DIPA FAKULTAS MIPA**



**SINTESIS DAN KARAKTERISASI STRUKTUR SENYAWA KOMPLEKS
Cu(II) DAN Mn(II) DENGAN BASA SCHIFF TURUNAN ALDEHIDA
SEBAGAI INDIKATOR**

**PENELITI
Dr. Zipora Sembiring, M.Si
NIDN: 0006015902**

**Didanai Dengan No.Kontrak: 1028/UN2621/PN/2017, Agustus 2017
Tahun Anggaran 2017**

**FAKULTAS MATEMATIKADAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS LAMPUNG
November 2017**

HALAMAN PENGESAHAN

Judul : Sintesis dan Karakteristik Struktur Senyawa Kompleks Cu(II) dan Mn(II) dengan basa Schiff Turunan Aldehida Sebagai Indikator.

Penelitian : Mandiri

Tim Peneliti :

Oleh : Zipora Sembiring, Dr

NIP : 195901061986102001

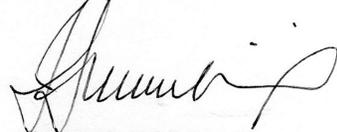
Jurusan / Fakultas : Kimia / FMIPA

Dimuat dalam : Seminar Nasional

Kategori : Laporan Penelitian

Bandar Lampung, 02-11-2017

Peneliti,



Zipora Sembiring, Dr

NIP. 195901061986102001

Menyetujui:

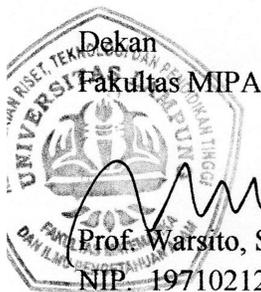
Ketua

Jurusan Kimia

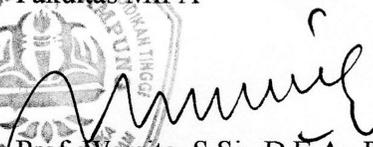


Dr. Eng. Suropto Dwi Yuwono, M.T

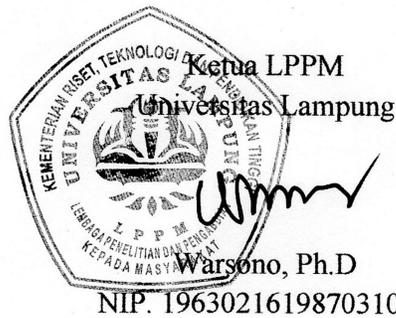
NIP. 197407052000031001



Dekan
Fakultas MIPA



Prof. Warsito, S.Si., D.E.A., Ph.D.
NIP. 197102121995121001



Ketua LPPM
Universitas Lampung



Warsono, Ph.D
NIP. 196302161987031003

ABSTRAK

Keberhasilan suatu sintesis senyawa kompleks sangat ditentukan oleh metode dan pelarut yang akan digunakan pada sintesis. Banyak peneliti melaporkan bahwa bahan-bahan persiapan awal yang akan dipakai untuk sintesis sangat berpengaruh terhadap metode dan pelarut yang digunakan saat sintesis. Tujuan penelitian ini adalah mendapatkan senyawa kompleks basa Schiff turunan aldehida yang dapat digunakan sebagai indikator pada beberapa pelarut. Sedangkan capaian target khusus pada penelitian ini adalah mempelajari karakteristik senyawa kompleks basa Schiff turunan aldehida berdasarkan sifat dan bentuk strukturnya. Sintesis dilakukan dengan menggunakan metode tak langsung, dimana ligan-ligan basa Schiff disintesis terlebih dahulu kemudian hasil sintesis ligan dipergunakan untuk sintesis senyawa kompleks. Pada metode tak langsung, sintesis ligan basa Schiff dilakukan dengan cara kondensasi, kemudian ligan basa Schiff yang diperoleh digunakan pada sintesis senyawa kompleks dengan Cu(II) dan Mn(II) berdasarkan variasi konsentrasi, waktu dan suhu dengan perbandingan mol dalam rangka mendapatkan data stoikiometri dan kondisi optimum. Hasil sintesis ligan basa Schiff maupun senyawa kompleks basa Schiff dianalisis dan dikarakterisasi strukturnya dengan menggunakan spektrofotometer UV-vis, IR. Kadar ion logam ditentukan dengan SSA, sifat termalnya ditentukan dengan DTA/TGA. Subsibilitas magnet (MSB) senyawa kompleks ditentukan dengan neraca metode Guoy. Berdasarkan data-data yang diperoleh baik data stoikiometri, kondisi optimum, hasil analisis dan karakterisasi struktur ligan basa Schiff dan senyawa kompleks dikaji berdasarkan aspek kemampuannya sebagai indikator pada beberapa pelarut aprotik dan protik berdasarkan *donor acceptor number*.

Kata Kunci: basa *Schiff*, indikator, senyawa kompleks, sintesis, karakterisasi

KATA PENGANTAR

Puji Syukur kehadirat Tuhan atas segala rahmat dan karunia-Nya laporan penelitian ini dapat diselesaikan sesuai dengan yang diharapkan. Laporan penelitian dengan judul: “Sintesis dan Karakterisasi Struktur Senyawa Kompleks Cu(II) dan Mn(II) dengan Basa Schiff Turunan Aldehida Sebagai Indikator” ini merupakan salah satu syarat yang harus dilakukan dan menjadi bagian dari rangkaian penelitian secara keseluruhan.

Pada kesempatan ini, penulis sampaikan terimakasih kepada:

1. Direktorat Riset dan Pengabdian Kepada Masyarakat Kementerian Riset , Teknologi , dan Pendidikan Tinggi atas dana habiah penelitian yang diberikan melalui dana DIPA BLU Universitas Lampung Tahun Anggaran 2017
2. LP2M Universitas Lampung yang telah memberkan dukungan serta fasilitas sehingga penelitian ini dapat terlaksana dengan baik.
3. Dekan FMIPA dan jajarannya atas segala bantuan yang diberikan untuk kelancaran dan selesainya penelitian ini.
4. Jurusan Kimia FMIPA Universitas Lampung atas semua fasilitas sarana dan prasarana yang diberikan sehingga terlaksananya penelitian ini.
5. Semua pihak yang tidak dapat dituliskan satu persatu yang telah memberi batuan, saran dan diskusi pada penulis sehingga penelitian ini dapat diselesaikan dengan baik.

Semoga seluruh bantuan yang diberikan oleh semua pihak pada penulis mendapat kebaikan dan berkat dari yang Maha Kuasa.

Penulis menyadari bahwa laporan ini mungkin masih ada kekurangan dan ketidak sempurnaannya, dalam hal ini penulis berharap masukan dan sarannya sehingga untuk waktu mendatang penelitian ini dapat dilengkapi lebih sempurna lagi.

Bandar Lampung, 10 November 2017

Penulis,

Dr. Zipora Sembiring, M.Si.

DAFTAR ISI

| | Halaman |
|---|----------------|
| PENGESAHAN | i |
| RINGKASAN | ii |
| DAFTAR ISI | iii |
| DAFTAR GAMBAR | v |
| DAFTAR LAMPIRAN | vi |
| BAB I. PENDAHULUAN | 1 |
| 1.1. Latar belakang | 1 |
| 1.2. Rumusan Masalah | 2 |
| 1.3. Tujuan Khusus Penelitian | 3 |
| 1.4. Urgensi dan Keutamaan Penelitian..... | 4 |
| 1.5. Kegunaan Penelitian | 5 |
| BAB II. TINJAUAN PUSTAKA..... | 7 |
| 2.1. Senyawa Kompleks..... | 7 |
| 2.1.1. Teori Ikatan pada Senyawa Kompleks..... | 8 |
| 2.1.2. Logam Transisi Pertama..... | 8 |
| 2.2. Ligan Basa Schiff | 9 |
| 2.3. Sintesis Basa Schiff..... | 10 |
| 2.4. Indikator..... | 10 |
| 2.5. Aplikasi Senyawa Kompleks..... | 11 |
| 2.6. Hasil yang Sudah Dicapai, Studi Pendahuluan..... | 11 |
| dan Peta Penelitian | |
| BAB III. METODE PENELITIAN | 15 |
| 3.1. Waktu dan Tempat Penelitian | 15 |
| 3.2. Alat dan Bahan Penelitian | 15 |
| 3.3. Metode Penelitian..... | 16 |
| 3.3.1. Pembuatan Larutan..... | 16 |
| 3.3.2. Tahap Proses Sintesis Senyawa Kompleks Karbazone.... | 16 |

| | |
|--|----|
| 3.4. Diagram Alir | 22 |
| 3.4.1 Skematis Sintesis Ligan dan Senyawa Kompleks | 22 |
| 3.4.2. Skematis Rancangan Pengerjaan Penelitian | 23 |
| BAB IV. HASIL DAN PEMBAHASAN..... | 29 |
| 4.1. Kelatutan Ligan Basa Schiff..... | 29 |
| 4.2. Hasil Penentuan Titik Lebur..... | 29 |
| 4.3. Karakterisasi hasil..... | 30 |
| BABA V. KESIMPULAN DAN SARAN..... | 32 |
| DAFTAR PUSTAKA | 33 |
| LAMPIRAN-LAMPIRAN | 34 |

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang.

Basa Schiff adalah salahsatu ligan multidentat yang memiliki gugus azometina $RCH=NR'$ dibentuk dari aldehida atau keton dengan amina primer yang dapat memberikan keistimewaan dalam berbagai hal seperti: sintesis, selektivitas dan aplikasinya. Selain hal tersebut, kepekaan basa Schiff terhadap berbagai ion logam khususnya ion logam transisi juga membuat basa Schiff akhir-akhir ini telah menjadi bahagian perhatian pengembangan dalam penelitian bidang kimia anorganik khususnya dalam kimia kompleks (Osohole A. A., 2008). Peneliti terdahulu melaporkan bahwa basa Schiff dengan berbagai ion logam transisi memiliki keistimewaan antara lain bentuk struktur geometris, stereokimia, elektronik dan pendonorannya sehingga dipergunakan dalam berbagai keperluan seperti: bidang farmasi, analisis, dan lain-lain (Gupta,*et al.*, 2008; Sedaghat, *et al.*, 2008; Kumar, *et al.*, 2009).

Logam-logam transisi seperti Mn(II) dan Cu(II) merupakan logam-logam yang baik dan stabil dalam pembentukan kompleks dengan ligan basa Schiff, prinsip reaksi yang digunakan adalah prinsip reaksi kondensasi. Bentuk struktur senyawa kompleks dari ligan basa Schiff turunan aldehida mempunyai beberapa kesamaan dari hasil kondensasi dengan ion logam transisi (Pouralimadan *et al.*, 2007; Osohole A., 2008; Sembiring Z., 2008; Yu *et al.*, 2009). Berdasarkan hasil laporan dari beberapa peneliti diatas, metode yang digunakan dalam sintesis digunakan dengan metode kondensasi. Pada penelitian ini akan dilakukan sintesis senyawa kompleks basa Schiff melalui metode kondensasi dalam rangka mengembangkan senyawa kompleks baru yang stabil ($R_2C=N-Y$) untuk mempelajari kemampuan senyawa kompleks hasil sintesis sebagai indikator pada pelarut protik dan aprotik. Ligan basa Schiff disintesis dari turunan aldehid dengan amina primer dari aniline. Salah satu tantangan dalam penelitian ini adalah bagaimana memperoleh senyawa kompleks yang stabil pada kondisi optimum berdasarkan variasi konsentrasi, waktu dan temperatur serta kestabilan senyawa kompleks dalam larutan.

1.2 Perumusan Masalah

Berdasarkan uraian dari latar belakang, maka dikemukakan beberapa masalah agar penelitian ini bermanfaat sesuai dengan tujuan yang diharapkan yaitu:

1. Bagaimana mendapatkan kondisi optimum dari senyawa kompleks yang hendak disintesis berdasarkan variasi suhu, konsentrasi dan waktu.
2. Bagaimana mendapatkan senyawa ligan dari turunan aldehida dengan amina primer dan senyawa kompleks basa Schiff turunan aldehida dengan ion logam Cu(II) dan Mn(II) berdasarkan kondisi optimum.
3. Bagaimana menentukan senyawa kompleks yang paling baik dan stabil untuk digunakan sebagai indikator melalui variasi konsentrasi dari beberapa pelarut protik dan aprotik.

1.3 Maksud dan Tujuan Khusus Penelitian

Penelitian ini dimaksudkan untuk mendapatkan metode efektif dan efisien serta hasil optimum yang dipakai pada sintesis senyawa kompleks Fe(II) dengan basa Schiff variasi gugus fungsi. Senyawa kompleks basa Schiff hasil dari sintesis akan digunakan sebagai enansioselektivitas katalis epoksidasi olefin yang larut dalam media pelarut organik yang sesuai. Sedangkan tujuan umum adalah untuk menentukan metode yang efektif dan efisien melalui kondisi optimum pada sintesis senyawa kompleks ion logam Fe(II) dengan ligan basa Schiff berdasarkan pengaruh efek lingkungan struktur terhadap aspek termodinamik dan kinetik.

Melalui tahapan-tahapan pelaksanaan penelitian yang akan dilakukan, maka didapatkan beberapa tujuan khusus sebagai berikut:

1. Untuk menentukan perbandingan stoikiometri dan kondisi optimum melalui sintesis senyawa kompleks dari ion logam Cu(II) dan Mn(II) dengan ligan basa Schiff turunan aldehida.
2. Untuk mendapatkan senyawa ligan dari turunan aldehida dengan amina primer dan senyawa kompleks basa Schiff turunan aldehida dengan ion logam Cu(II) dan Mn(II) berdasarkan kondisi optimum.
3. Menentukan senyawa kompleks yang paling baik dan stabil untuk digunakan sebagai indikator melalui variasi konsentrasi dari beberapa pelarut protik dan aprotik

1.4 Urgensi (Keutamaan Penelitian)

Beberapa senyawa kompleks telah disintesis dengan menggunakan berbagai ligan dengan ion logam transisi deret I seperti Fe(II), Cu(II), Mn(II) menunjukkan bentuk struktur dan fungsi yang menarik. Penelitian tentang sintesis dan karakterisasi struktur yang telah dilakukan Zipora.S, (2008) pada sintesis senyawa kompleks dari ligan basa Schiff turunan karbazona dilaporkan bahwa prinsip yang digunakan pada sintesis ligan basa Schiff adalah prinsip reaksi kondensasi, sedangkan sintesis kompleks digunakan melalui prinsip perbandingan mol untuk mendapatkan data stoikiometri. Hasil sintesis ligan basa Schiff dari 1,5 difenilkarbazona dan anilina menunjukkan adanya gugus azometina. Gugus azometina memiliki pasangan elektron sunyi yang dapat berfungsi sebagai basa Lewis yang dapat dikhelatkan dengan ion logam transisi seperti Mn(II), Cu(II). Senyawa kompleks yang terbentuk stabil sehingga memungkinkan senyawa kompleks tersebut dapat digunakan sebagai senyawa indikator pada analisis kimia.

Selain itu hal tersebut, juga telah dilakukan penelitian sintesis senyawa kompleks dari beberapa ion logam transisi seperti Fe(II), Mn(II) Co(II) pada ligan tipe feroin kompleks koordinasi-6: $[\text{Fe}(\text{Fen})_2'(\text{CN})_2']$ dan $[\text{Fe}(\text{dmfen})_2'(\text{CN})_2']$ dapat dimanfaatkan sebagai indikator warna dalam berbagai variasi basa akseptor (Zipora.S, 1997). Senyawa kompleks yang dibentuk dari ligan basa Schiff AADP dengan ion logam transisi seperti Cu(II) memiliki aplikasi yang menarik dalam bidang biologi dan klinik (Raman, S dkk 2004). Kompleks basa Schiff dengan logam transisi (II) yang dibentuk dari turunan salisilaldehida dan diamina memiliki potensi sebagai katalis (Liu *et al*, 2005).

Logam transisi pertama terletak pada periode 4 memiliki konfigurasi elektronik $3d^0$ sampai $3d^{10}$, cenderung mengalami distorsi bila diletakkan dalam lingkungan simetri kubus yaitu oktahedral dan tetrahedral. Namun, keadaan ini menurut teorema Jahn-Teller struktur oktahedral harus terdistorsi sehingga kedua konfigurasi (e_g dan t_{2g}) tersebut tidak lagi sama energinya agar tercapai struktur yang stabil. Perbedaan ukuran dari ion logam transisi akan mempengaruhi tingkat energi yang ada di tiap sub-sub orbital pada kedudukan masing-masing elektron.

Dilatarbelakangi berbagai sifat dan potensi yang ada pada ion logam transisi biloks (II) dan sifat ligan antara lain: hibridisasi sp^2 , gugus azometina serta pasangan elektron bebas pada $\text{C}=\text{N}^-$, serta dapat memiliki lebih dari satu pasang elektron bebas pada ligan basa Schiff, maka ligan basa Schiff dapatdi gunakan sebagai pendonor pasangan elektron untuk mengikat ion-ion

logam transisi membentuk membentuk multidentat atau khelat serta dapat dipelajari penggunaannya sebagai indikator pada proses analisis kimia.

Dengan meninjau berbagai keistimewaan sifat, bentuk struktur dan potensi yang dimiliki oleh senyawa kompleks basa Schiff dari hasil studi pendahuluan dan studi literatur yang telah dilakukan maka perlu dilakukan penelitian sintesis dan karakteristik struktur dari senyawa kompleks Cu(II) dan Mn(II) dengan basa Schiff turunan aldehida sebagai indikator pada pelarut polar dan non polar ditinjau dari tingkat *donor acceptor number*.

1.5 Kegunaan Penelitian

Beberapa senyawa kompleks ion logam transisi telah disintesis dengan menggunakan berbagai ligan basa Schiff. Senyawa kompleks tersebut menunjukkan sifat, bentuk struktur dan fungsi yang bervariasi. Sifat-sifat khusus dari gugus azometina $-C=N-$ adalah kehadiran pasangan elektron dan atom karbon dalam orbital hibrida sp^2 dari atom nitrogen serta kepekaannya terhadap berbagai atom logam transisi menjadikan gugus fungsi azometina cukup penting pada sintesis dan aplikasi senyawa kompleks.

Basa Schiff merupakan basa Lewis adalah salah satu ligan multidentat yang baik sebagai agent pengkelat pada senyawa kompleks. Pengaruh sifat-sifat ion logam pusat dan ligan serta sifat-sifat ion penetral senyawa kompleks sangat menentukan aplikasi senyawa kompleks basa Schiff karena dapat mempengaruhi kemampuannya sebagai katalis maupun reagen analisis.

Dengan uraian latar belakang, tujuan serta studi pendahuluan dan studi literatur yang telah dilakukan, maka dalam penelitian ini dapat dikemukakan beberapa manfaat sebagai berikut:

1. Senyawa kompleks basa Schiff yang diperoleh dengan kondisi optimal, pelarut yang sesuai dapat dijadikan sebagai indikator.
2. Memberi solusi masalah akan kebutuhan analisis dalam penentuan konsentrasi atau kepekatan suatu senyawa pelarut berdasarkan warna.
3. Menambah referensi pengembangan reagen baru senyawa kompleks basa Schiff yang aplikatif sebagai indikator pada pelarut protik dan aprotik yang dapat dijadikan sebagai rujukan pengembangan selanjutnya.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Senyawa Kompleks

Senyawa kompleks atau senyawa koordinasi merupakan gabungan dari basa-asam Lewis, dimana basa (ligan) sebagai donor pasangan elektron dan asam (atom pusat) sebagai ekseptor pasangan elektron. Ikatan yang terbentuk antara ligan dan atom pusat merupakan ikatan koordinasi. Senyawa kompleks dapat dibedakan menjadi dua jenis yaitu: kompleks netral dan kompleks ion.

Unsur-unsur senyawa kompleks umumnya mempunyai dua jenis valensi yaitu: valensi primer atau bilangan oksidasi dan valensi sekunder atau bilangan koordinasi. Senyawa koordinasi dari tiap-tiap unsur cenderung untuk menjenuhkan baik valensi primernya maupun valensi sekundernya. Valensi sekunder umumnya diarahkan pada kedudukan tertentu di dalam ruang (Huheey, 2010). Sifat-sifat senyawa kompleks dapat dijelaskan melalui teori ikatan valensi, teori medan kristal dan teori orbital molekul.

Penelitian terkait tentang model koordinasi yang dipengaruhi oleh lingkungan ligan telah dilakukan oleh Jevtovic *et al.*, (2011) pada senyawa kompleks octahedral dari pyridoxal-semicarbazona (PLSC), pyridoxal-S-methylisothio-semicarbazone (PLITSC). Dalam laporan Jevtovic *et al.*, (2011) menyatakan bahwa, di dalam kimia koordinasi sangatlah penting mempelajari hubungan antar efek sterik dan elektronik dari basa Schiff pada stabilitas kompleks antara satu ligan dan transmisinya untuk ligan lain melalui ion logam. Interaksi antara ligan dengan ion logam dapat diamati melalui aspek termodinamika dan reaktivitas kinetika (Asadi *et al.*, 2010).

Selain efek sterik dan elektronik, kestabilan dan konstanta pembentukan senyawa kompleks juga dapat dipengaruhi oleh efek pelarut yang terkait dengan jumlah donor pelarut dan polaritas pelarut (Asadi *et al.*, 2010). Perbandingan spektra dan termodinamika beberapa senyawa kompleks dari kobalt(III) basa Schiff dengan berbagai ligan digunakan untuk menyelidiki efek dari sifat elektronik dan sterik senyawa kompleks seperti $[\text{Co}(\text{Salen})\text{X}] \text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dan

$[\text{Co}(\text{Salen})(\text{PR}_3)_2]^+$ (Smith W. *et al.*, 1976; Asadi *et al.*, (2001) dan (2002) dalam Asadi *et al.*, 2006) dalam dua pelarut yang berbeda yaitu di dalam asetonitril dan etanol 95%. Dalam laporannya mengatakan pembentukan konstan menurun dengan meningkatkan jumlah donor pelarut.

2.1.1 Teori Ikatan pada Senyawa Kompleks

Dasar teori kimia koordinasi adalah teori Werner, dimana teori Werner dapat menjelaskan sifat-sifat dan stereokimia dari banyak hasil sintesis kimia kompleks. Teori ini berkembang kepada teori modern dalam bidang koordinasi yaitu teori ikatan valensi, teori medan kristal dan teori orbital molekul.

Teori ikatan valensi dikemukakan oleh Linus Pauling 1931. Teori ini dapat menjelaskan tentang ikatan hibrida, memperkirakan bentuk geometris, dan sifat magnet dari suatu senyawa kompleks. Ikatan hibrida akan terbentuk jika orbital-orbital atom pusat menyediakan sejumlah orbital kosong. Teori medan Kristal menjelaskan terjadinya warna pada senyawa kompleks, pengaruh *crystal field stabilization energy* (CSFE) pada struktur, dan pengaruh medan ligan pada jarak ikatan

Teori orbital molekul menjelaskan adanya ikatan kovalen pada kombinasi orbital ion atom pusat dan orbital atom ligan pada senyawa kompleks, dimana teori ini melengkapi dari teori sebelumnya. Hal ini didasarkan pada pembentukan orbital molekul sederhana, dimana ikatan atom pusat dengan ligan akan membentuk kombinasi linier orbital atom (LCAO). Pada teori ini menunjukkan terbentuknya orbital bonding dan anti bonding dari gabungan dua orbital atom. Sebagai contoh orbital molekul Cu(II) dan ligan melibatkan orbital ikatan (bonding) dan orbital anti ikatan (antibonding) baik ikatan σ (sigma) dan π (pi). Adanya ikatan π dapat memperkuat ikatan logam dengan ligan sehingga memperbesar kestabilan kompleks.

2.1.2 Logam Transisi Pertama.

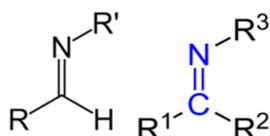
Logam transisi pertama terletak pada blok d periode 4 memiliki konfigurasi elektronik $3d^0$ sampai $3d^{10}$. Logam mangan terdapat pada group 7, besi pada group 8, dan tembaga pada group 11, memiliki konfigurasi elektronik $3d^5 4s^2$; $3d^6 4s^2$ dan $3d^{10} 4s^1$. Konfigurasi elektronik $3d^9$ dari

ion Cu(II) menyebabkan kompleks Cu(II) cenderung mengalami distorsi bila diletakkan dalam lingkungan simetri kubus yaitu oktahedral dan tetrahedral.

Secara oktahedral terdapat satu lowong dalam orbital e_g , baik dalam orbital $d_{x^2-y^2}$ atau d_z^2 . Bila koordinasi oktahedral, kedua konfigurasi orbital $d_{x^2-y^2}$ atau d_z^2 ada dalam energi yang sama. Namun keadaan ini menurut teorema John-Teller tidak stabil dan struktur oktahedral harus terdistorsi sehingga kedua konfigurasi tersebut tidak lagi sama energinya. Perbedaan ukuran dari ion logam Fe(II), Mn(II) dan Cu(II) akan mempengaruhi tingkat energi yang ada di tiap sub-sub orbital pada kedudukan masing-masing elektron (Housecroft *et al* 2005).

2.2 Ligan Basa Schiff.

Pertama sekali basa Schiff ditemukan oleh Hugo Schiff pada tahun 1864, bentuk struktural dari senyawa ini adalah kelompok azomethine dengan formula umum $RHC = NR'$, dimana R dan R' adalah alkil, aril, alkilsiklo atau kelompok heterosiklik yang dapat diganti. Senyawa ini juga dikenal sebagai anils, imines atau azomethines. Rumus umum dari basa Schiff dan gugus azometine adalah sebagai berikut:



Gambar 1: Struktur umum dari gugus azomethine dan basa Schiff.

Basa Schiff memiliki rumus umum $R^1R^2C=NR^3$, dimana R adalah gugus aryl atau alkil rantai samping. Dalam definisi ini, basa Schiff identik dengan azomethine. Jika gugus azometine dimana atom karbon terikat pada sebuah atom hydrogen pada posisi dimine sekunder dengan rumus umum $RCH = NR'$, maka rantai pada nitrogen akan membuat basa Schiff imina menjadi stabil. Basa Schiff yang berasal dari anilin, dimana R³ adalah fenil atau fenil tersubstitusi disebut anil (Dawood, *et al.*, 2009).

Berbagai jenis ligan basa Schiff telah disintesis dari turunan keton/aldehida dengan amina primer, salahsatunya adalah ligan basa Schiff turunan karbazona. Ligan basa Schiff karbazona

yang disintesis dari “azo” dan/”hidrazo” sangat menarik untuk dikaji karena struktur dan aplikasi dari ligan basa Schiff memiliki berbagai keistimewaan antara lain:

1. Ligan Basa Schiff $RCH=NR$, dimana atom C terikat pada atom H gugus azometina, maka rantai N yang terdapat pada gugus akan membuat basa Schiff imina menjadi stabil (Mirkhani, 2008).
2. Ligan Basa Schiff dapat memiliki donor elektron N,N,O atau N,O,X atau N,N,X tergantung awal ligan dipersiapkan (Pouralimadana *et. al.*, 2007; Dawood Z, 2009).
3. Basa Schiff asimetris dapat mengikat satu, dua atau lebih ion logam pusat yang melibatkan berbagai model koordinasi dan memungkinkan sintesis berhasil menjadi homo dan /atau heteronuklir logam kompleks dengan stereokimia menarik. Gugus R nitrogen imina dapat menyebabkan efek geometri pada kompleks basa Schiff jenis ON (Yildirim, 2002).
4. Ligan basa Schiff dapat membentuk senyawa kompleks kelat baik bidentat, tridentat maupun tetradentat karena ikatan pendek N-N seperti pada konformasi molekul benzhydrazone dimana atom-atom N yang dimiliki benzhydrazone bertindak sebagai ligan kelat tridentate atau tetradentat membuat senyawa kompleks makin stabil.

Hal lain, ligan memiliki kesamaan dalam atomdonor dan dapat diprediksi bahwa jenis kompleks basa Schiff hydrazone harus menunjukkan kemampuan katalitik pada oksidasi alkena. Dalam kimia analitik, aplikasi hidrazona dapat bertindak sebagai ligan multidentate dengan logam (biasanya dari kelompok transisi).Berbagai penelitian juga menunjukkan bahwa gugus azomethin memiliki pasangan e^- bebas pada hibridisasi orbital π atau sp^2 pada trigonal nitrogen yang cukup penting (Liu *et al.*, 2006; Thangaiyan *et al.*, 2002).

2.3 Sintesis Senyawa Kompleks

Metode sintesis yang sederhana dari beberapa kompleks ligan basa Schiff dengan ion-ion logam transisi telah dilaporkan menggunakan metode kondensasi antara lain: Martiez *et al.* (2006) menyintesis kompleks Ni(II) dan Co(II) dengan basa Schiff N,N' -bis(2 nitrobenzyl)etilendiamina, Khaledi *et al.* (2011) melaporkan sintesis kompleks ligan basa Schiff

s-benzylidithio karbazona dengan ion logam divalent nikel, zink dan cadmium, Bhowmik et al. (2011), dalam laporannya mengatakan kompleks Ni(II) dan Cu(II) dengan basa Schiff tetradentat (6-amino-3-methyl-1-phenyl-4-aza-2-hepten-1-one dan 6-amino-3,5-dimethyl-1-phenyl-4-aza-2-hexen-1-one).

2.4 Efek pelarut

Melalui studi yang dilakukan Asadi, *et al.*, (2006), pada konstanta pembentukan senyawa kompleks terkoordinasi lima dari kobalt(III) dengan variasiligan basa Schiff untuk menyelidiki efek pelarut terhadap sifat elektronik dan sterik di dalam dua pelarut yang berbeda menyatakan bahwa konstanta kesetimbangan menurun sesuai dengan urutan sebagai berikut: PPh₃ <PEtPh₂ <PBu₃. Formasi ditemukan bahwa lebih stabil dalam pelarut dengan bilangan donor yang lebih tinggi. Dengan kata lain, pelarut dengan bilangan donor tinggi dapat berkoordinasi dengan kompleks terkoordinasi lima dan menstabilkan itu menuju bilangan koordinasi lebih tinggi. seperti butanol, etanol, acetonitril dan tetrahidrofuran. Dalam hal ini, pengaruh gugus fungsi dari ligan basa Schiff khususnya pada senyawa karbazona dengan amina primer sebagai katalis pada senyawa kompleks yang larut dalam media pelarut organik yang sesuai belum begitu mendapat perhatian.

2.5 Aplikasi Senyawa Kompleks

Senyawa kompleks logam transisi dari karbazone yang memiliki gugus azo dan hidrazo sangat menarik untuk dipelajari terkait sifat kimianya yang dapat digunakan sebagai katalis atau zat perantara pada berbagai keperluan, antarlain: bidang pertanian, kimia farmasi dan kimia industri (Gupta,*et al.*, 2008; Sedaghat, *et al.*, 2008; Kumar, *et al.*, 2009). Ada 2 hal yang dapat mempengaruhi reaktifitas senyawa kompleks sebagai katalis yaitu, pertama: pengaruh sifat-sifat logam pusat dan ligan senyawa kompleks. Kedua: pengaruh sifat-sifat ion penetral senyawa kompleks.

Basa Schiff adalah produk kondensasi dari amina primer dengan senyawa karbonil. Beberapa studi (Sedaghat, *et al.*, 2008; Kumar, *et al.*, 2009) menunjukkan bahwa kehadiran pasangan elektron dari orbital atom nitrogen dalam bentuk hibrida sp² dari kelompok azomethine merupakan bahan kimia yang cukup besar dan penting dalam berbagai keperluan seperti: bidang

pertanian, kimia farmasi, aplikasi analitis dan kimia industry. Karena basa Schiff relatif mudah dalam persiapan, fleksibilitas sintesis, dan sifat-sifat khusus dari kelompok $-C=N-$, maka basa Schiff umumnya sangat baik sebagai agen pengkelat (Prakash, *et al.*, 2011) terutama ketika sebuah kelompok fungsional seperti-OH atau-SH hadir dekat dengan kelompok azomethine sehingga membentuk sebuah cincin beranggota lima atau enam dengan ion logam membentuk kompleks. Fleksibilitas kegunaan dari ligan basa Schiff kompleks membuat studi dan penelitian lebih lanjut tentang ini sangat diinginkan.

Di dalam penelitian Kumar *et al.*, (2009); Khalil *et al.*, (2009) dan Kianfar *et al.*, (2010). menyatakan bahwa kompleks logam transisi dari basa Schiff telah muncul sebagai katalis yang sangat efisien dalam berbagai bidang sintesis dan reaksi lain yang bermanfaat. Gulya *et al.* (2009) melaporkan hasil sintesis, struktur dan sifat-sifat senyawa kompleks kobalt, nikel, copper dan zink dengan 2-formylpyridine semicarbazone bahwa gugusazomethine (L) bertindak sebagai ligan tridentat N,N,O. Struktur kompleks yang terbentuk merupakan $CuL(NO_3)_2$ *polynuclear*, $CuLX_2 \cdot 0.5H_2O$ (dimana X = Cl, Br) *binuclear*, dan senyawa lainnya memiliki struktur *mononuclear*.

2.6 Hasil yang Sudah Dicapai, Studi Pendahuluan dan Peta Penelitian

Telah dilakukan penelusuran beberapa literatur yang dapat menunjang dan menguatkan penyelesaian disertasi, baik melalui jurnal-jurnal, buku maupun website yang terkait dengan rencana dan rancangan penelitian. Namun, penelusuran jurnal-jurnal sampai saat ini masih terus dilakukan.

Penelitian dilakukan dengan metode kondensasi, uji kelarutan dilakukan dengan beberapa pelarut yaitu: metanol, etanol, n-heksan, methanol:n-heksan, etanol:n-heksan dan methanol:ethanol serta analisis struktur dengan spektroskopi Uv-vis dan IR. Karakterisasi struktur telah dilakukan untuk ligan basa Schiff dengan menggunakan spektroskopi IR. Senyawa ligan ditandai dengan adanya gugus azometine. Data inframerah menunjukkan adanya pita spektra gugus imino ($-N-H$) pada daerah $3250-3500\text{ cm}^{-1}$. Penelitian ini dilakukan untuk melihat bentuk struktur kompleks sebagai dasar untuk sintesis senyawa kompleks ion Logam Cu(II) dan Mn(II) dengan ligan turunan aldehida.

Salahsatu penelitian yang menjadi acuan pada penelitian selanjutnya adalah penelitian yang telah dilakukan Zipora. S., *et al.*, (2010) tentang sintesis dan karakterisasi kompleks Cu(II),

Zn(II), Cd(II) dan Mn(II) dengan basa Schiff 1,5-difenilkarbazone dan aniline. Pada penelitian tersebut menunjukkan perbandingan mol antara ion logam Cu(II) dan Mn(II) dengan ligan basa Schiff adalah 1 : 3, Cd(II) dengan ligan basa Schiff adalah 1 : 2 dan Zn(II) dengan ligan basa Schiff adalah 1 : 1. Kompleks yang dihasilkan dalam bentuk khelat serta pita serapan dengan logam kelat ditandai dengan adanya gugus imino. Hasil analisis struktur kristal dari data-data spektra elektronik uv-vis pada M-L menunjukkan adanya pergeseran pita serapan yang signifikan terjadi pada transisi gugus imino (-NH-) dari $\pi - \pi^*$, dimana pita serapan bergeser ke panjang gelombang yang lebih panjang sekitar 200 – 235 nm sebanding dengan penambahan intensitasnya. Pergeseran ini berkaitan dengan sumbangan pasangan elektron dari nitrogen basa Schiff kepada ion logam (N-M) baik untuk ion Cu^{+2} , Cd^{+2} , Zn^{2+} maupun ion Mn^{+2} . Analisis inframerah yang karakteristik yakni munculnya gugus amin (-N-H) pada 3250-3500 cm^{-1} , serta gugus imino dari ligan mengalami penurunan intensitas pada daerah 3000-3250 cm^{-1} secara drastis setelah diinteraksikan terhadap M. Sedangkan gugus-gugus lainnya tidak mengalami perubahan yang signifikan.

Dari data yang telah diuraikan, maka data tersebut merupakan data awal yang diperlukan untuk mengetahui bahwa senyawa kompleks dapat disintesis dari ion-ion logam transisi seperti Fe(II) dengan ligan basa Schiff 1,5-difenilkarbazon. Karakterisasi bentuk struktur senyawa kompleks menunjukkan struktur ligan basa Schiff merupakan ligan multidentat atau ligan khelat, karena ligan basa Schiff karbazone memiliki atom N pada gugus azomethine yang dapat mendonorkan "*lone pair electrone*" kepada atom pusat atau ion-ion logam transisi. Ditinjau dari bentuk struktur, ligan basa Schiff karbazone perlu dilakukan variasi gugus fungsi R dari amina primer dengan 1,5-difenilkarbazone untuk meningkatkan kemampuan donor "*lone pair electrone*" dari atom N, O, S maupun pengaruh lingkungan struktur pada sifat elektronik dan sterik pada senyawa kompleks seperti: -OH atau -SH, sehingga dapat digunakan sebagai pengkhelat untuk keperluan aktifitas katalis pada proses epoksidasi pembukaan cincin sikloalkena dan polimerisasi dalam substrat organik berdasarkan aspek termodinamika dan kinetika.

Dengan menindaklanjuti penelitian pendahuluan yang telah dilakukan, maka selanjutnya tahapan-tahapan penelitian yang akan dilakukan adalah:

1. Sintesis senyawa kompleks melalui perbandingan mol dengan metode kondensasi dari ion logam Cu(II) dan Mn(II) dengan ligan basa Schiff dengan anilin.
2. Sintesis senyawa kompleks basa Schiff aldehida dengan mol yang sudah diperoleh variasi suhu dan waktu untuk mendapatkan kondisi optimum sintesis.
3. Ligan basa Schiff karbazone dan senyawa kompleks basa Schiff karbazona yang diperoleh berdasarkan hasil sintesis pada kondisi optimum, mol yang tepat dan pelarut yang sesuai dianalisis dan dikarakterisasi dengan serangkaian alat instrument yaitu: spektrofotometer Uv-vis, IR, AAS, DTA/TGA.
4. Uji indikator melalui variasi pelarut agar didapat pelarut yang sesuai untuk senyawa kompleks.

BAB III

METODE PENELITIAN

3.1 Waktu dan Tempat Penelitian

Penelitian ini akan dilakukan mulai bulan April 2016 sampai Oktober 2016 di beberapa laboratorium sesuai dengan keberadaan alat instrumen yang akan digunakan. Spektrofotometer UV-vis dan IR, DTA/TG dan AAS di Laboratorium Biomassa FMIPA Unila.

Kegiatan penelitian akan difokuskan pada sintesis senyawa kompleks dengan metode kondensasi berdasarkan variasi mol dari ion logam Cu(II) dan Mn(II) dengan basa Schiff turunan aldehida. Sintesis senyawa kompleks dilakukan dengan memvariasikan konsentrasi, suhu, waktu dan pelarut. Hasil sintesis dianalisis dan dikarakterisasi dengan serangkaian alat instrument untuk mendapatkan data stoikiometri, kondisi optimum, pelarut yang sesuai dan bentuk struktur geometris dan struktur elektron yang akan digunakan sebagai acuan pada perlakuan penelitian berikutnya sebagai indikator.

3.2 Alat dan Bahan

Alat-alat yang digunakan pada penelitian ini adalah alat-alat gelas yang lazim digunakan di laboratorium, desikator, pengaduk magnetik, neraca analitis, penangas air, labu hisap Buchner, vakum desikator, spektrofotometer ultraungu-tampak (Uv-vis) merek Hitachi model 150/20, spektrometer IR, DTA/TG dan AAS.

Bahan-bahan yang digunakan berasal dari Merk dalam bentuk p.a: CuCl₂, MnCl₂, anilina, serta pelarut-pelarut yang digunakan adalah asam asetat (pH=6), methanol, n-heksana, asetonitril, butanol, etanol dan N,N-dimetilformamida, H₂SO_{4(p)}, akuades dan akuabides.

3.3 Metode Penelitian

Pada penelitian ini, ada beberapa tahap prosedur yang akan dilakukan dalam rangka mendapatkan solusi dari masalah yang telah dikemukakan, tujuan, dan manfaat dari penelitian.

Langkah-langkah tersebut meliputi: persiapan lokasi, bahan dan alat, pembuatan larutan, sintesis ligan basa Schiff, sintesis kompleks, rekristalisasi, karakterisasi dan analisis struktur ligan basa Schiff serta karakterisasi dan analisis struktur senyawa kompleks.

3.3.1 Pembuatan Larutan :

Larutan yang akan dibuat pada penelitian ini adalah : larutan dari ligan serta larutan dari ion logam Cu(II) dari CuCl₂, larutan Mn(II) dari MnCl₂, anilina,. Adapun pelarut yang digunakan untuk membuat larutan tersebut adalah aquabidest, methanol dan etanol.

3.3.2 Tahapan Proses Sintesis Senyawa Kompleks Basa Schiff.

1. Sintesis Senyawa Kompleks Ion Cu(II) dengan Ligan Basa Schiff aldehida dengan

Sintesis senyawa kompleks dari ion logam Cu(II) dengan ligan basa Schiff aldehida dilakukan dengan mencampur ligan basa Schiff (L₁) dan ion logam Cu(II) dengan variasi perbandingan mol yaitu 1:1; 1:2; 1:3. Kemudian campuran diaduk dengan pengaduk magnetik sambil direfluks selama 2 jam pada suhu 75-80⁰C, lalu disaring. Setelah itu, hasil residu dicuci dengan aquabidest beberapa kali untuk mendapatkan kompleks yang murni. Kristal kemudian dikeringkan dalam vakum desikator pada temperatur ruang dan setelah itu ditimbang beratnya sampai diperoleh berat konstan. Prosedur yang sama dilakukan terhadap ion logam Mn(II).

2. Sintesis Senyawa Kompleks Ion Fe(II) dengan Ligan Basa Schiff aldehida dengan Kondisi Optimum

Timbang masing-masing senyawa ion logam Cu(II), variasi aldehida dan anilina berdasarkan perbandingan mol. Kemudian masukkan setiap campuran perbandingan mol ke dalam labu leher tiga, lalu diaduk dengan pengaduk magnetik sambil direfluks pada suhu dan waktu optimum dari perlakuan di atas, lalu disaring. Setelah itu, hasil residu dicuci dengan aquabidest beberapa kali untuk mendapatkan kompleks yang murni. Kemudian kristal dikeringkan dalam vakum desikator pada temperatur ruang dan setelah itu ditimbang beratnya sampai diperoleh berat konstan. Prosedur yang sama dilakukan untuk ion logam Mn(II).

3. Uji Indikator Senyawa Kompleks Ligan Basa Schiff Aldehida

Uji indikator dilakukan pada ligan basa Schiff dan senyawa kompleks M-L melalui variasi pelarut. Absorbansi diukur dengan spektrofotometer UV-vis dari pembentukan campuran kompleks dalam beberapa pelarut (metanol, n-heksana, asetonitril, tetrahidrofur, butanol, etanol dan N, N-dimetilformamida) dan struktur dianalisis agar didapat pengaruh pelarut pada efek elektronik dan sterik senyawa kompleks.

4. Analisis dan Karakterisasi Struktur Senyawa Kompleks Ligan Basa Schiff Karbazona.

Penentuan Panjang Gelombang maksimum (λ_{\max}) Ligan Basa Schiff dan Senyawa Kompleks Mn(II) dan Cu(II) Dengan Spektrofotometer UV-vis.

Penentuan spektrum serapan dilakukan pada daerah 200-800 nm untuk larutan ligan basa Schiff (L) dan senyawa kompleks [ML] pada konsentrasi, temperatur dan waktu tertentu. Adapun pengukuran spektrum serapan bertujuan untuk mendapatkan panjang gelombang maksimum (λ_{\max}) dan melihat perbedaan antara larutan-larutan tersebut ditinjau dari absorbansinya. Pengukuran dilakukan dengan menggunakan spektrofotometer UV-vis berkas ganda, alat diatur daerah panjang gelombang (λ), kecepatan scanning serta absorbansinya.

Pengolahan Data

Berdasarkan data yang diperoleh dari perlakuan serta alat-alat instrument yang dipakai pada penelitian ini, maka beberapa informasi dan data dapat dikaji, diolah dan digunakan untuk berbagai keperluan dalam rangka menjawab permasalahan dan pencapaian tujuan dari penelitian ini. Adapun cara pengolahan dan penggunaan data dari tiap-tiap perlakuan dan penggunaan alat dijelaskan berikut ini.

Spektrum yang diperoleh dari masing-masing senyawa kompleks dengan variasi konsentrasi dan suhu dan kondisi optimum menggunakan spektrofotometer UV-vis dan DTA/TG akan dipakai untuk menghitung dan menentukan data termodinamik, konstanta laju dan mekanisme

reaksi sintesis senyawa kompleks. Data akan di olah dengan cara: k_{obs} dihitung menggunakan program computer dasar (Q1345 atau QPRO), ΔH dan ΔS , konstanta laju pada variasi suhu dihitung dengan persamaan Fitting (misal, $\ln(k_1/T)$ vs $1/T$) atau $\ln k/T$) diperoleh k_{obs} . Berdasarkan slop linier pada k_{obs} vs konsentrasi dari masing-masing senyawa $k_{obs} = k_1 + k_2 [B]$

DTA/TG digunakan untuk mendapatkan data analisis dekomposisi termal senyawa kompleks. Pengolahan data DTA/TG menggunakan metode *Differential Thermal Analysis – Thermogravimetric* (DTA/TG) dengan pemanasan. Berdasarkan analisis DTA/TG dapat menentukan formula senyawa kompleks hasil sintesis yaitu dengan menghitung persen kehilangan berat dari masing-masing molekul dan membandingkannya dengan perhitungan hasil secara teoritis. Berdasarkan data DTA-TG serta suhu optimum yang diperoleh, data dihitung berdasarkan persamaan “Coats-Redfen” untuk mendapatkan aktivitas entropinya dengan persamaan:

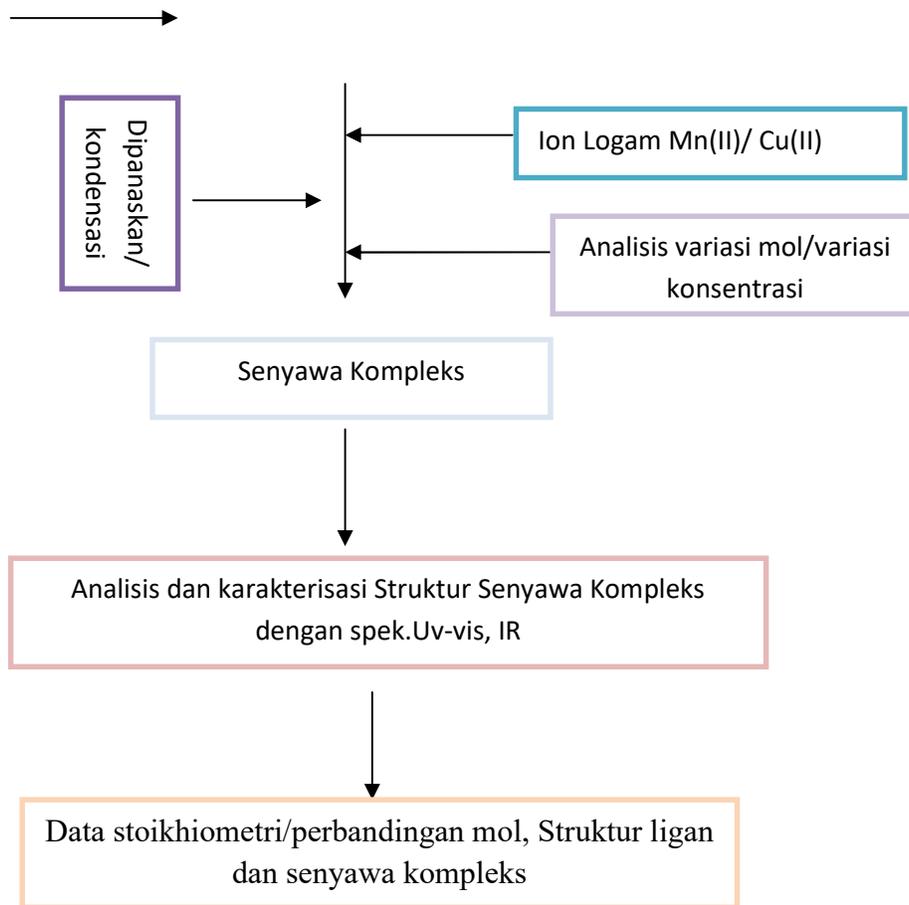
$$\Delta S = \frac{R \ln Ah}{kTs}$$

dimana: R= konstanta gas, A= factor pra ekponensial, k= tetapan Boltzman, Ts= DTG puncak suhu, h= konstanta Plank

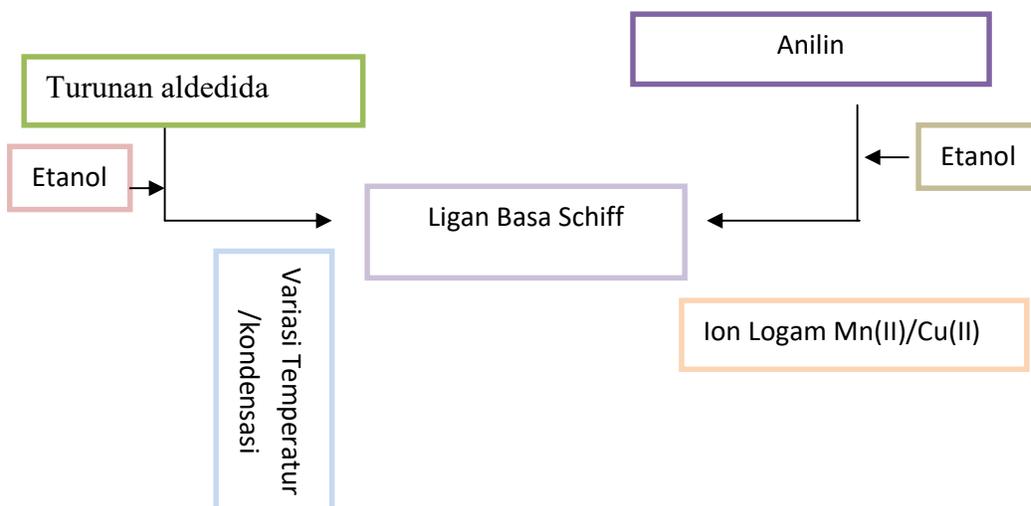
3.4 Diagram Alir

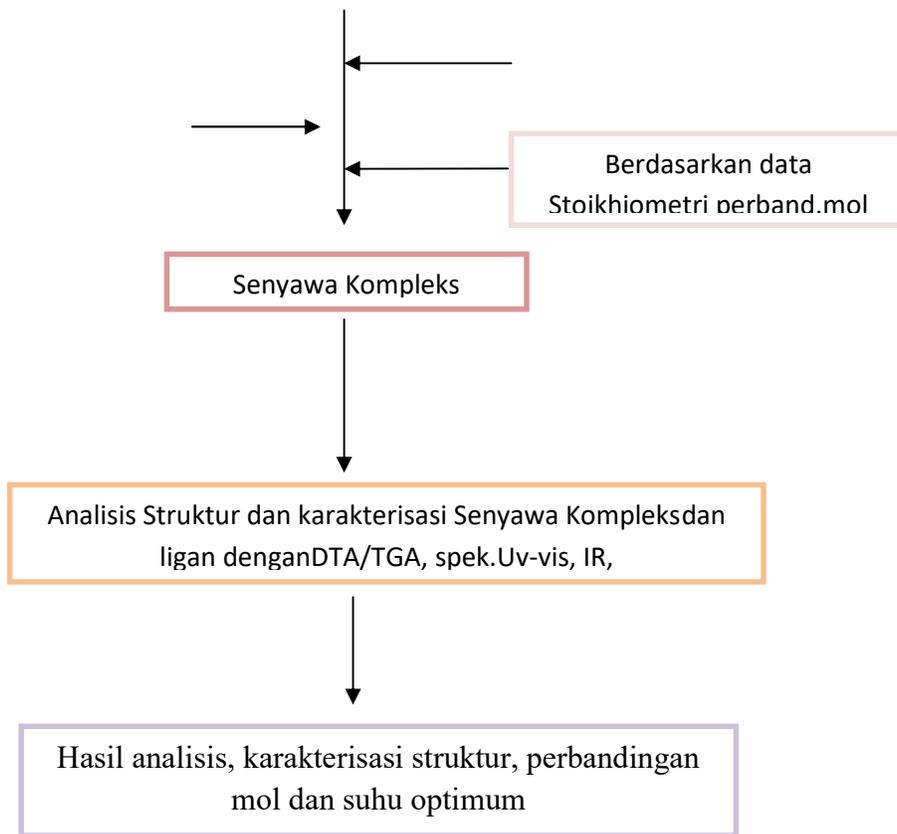
Skematis Sintesis Ligan dan Senyawa Kompleks.



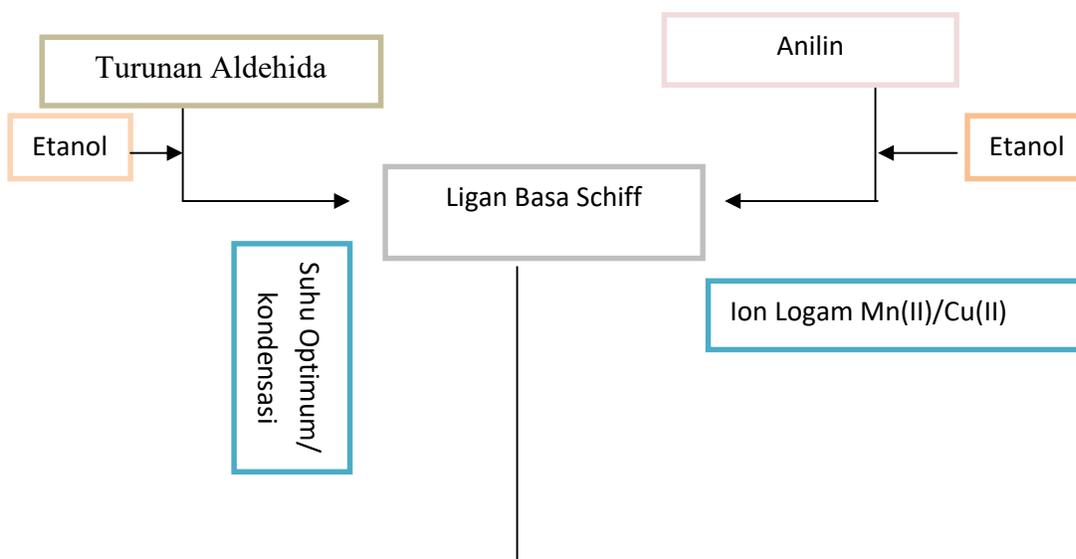


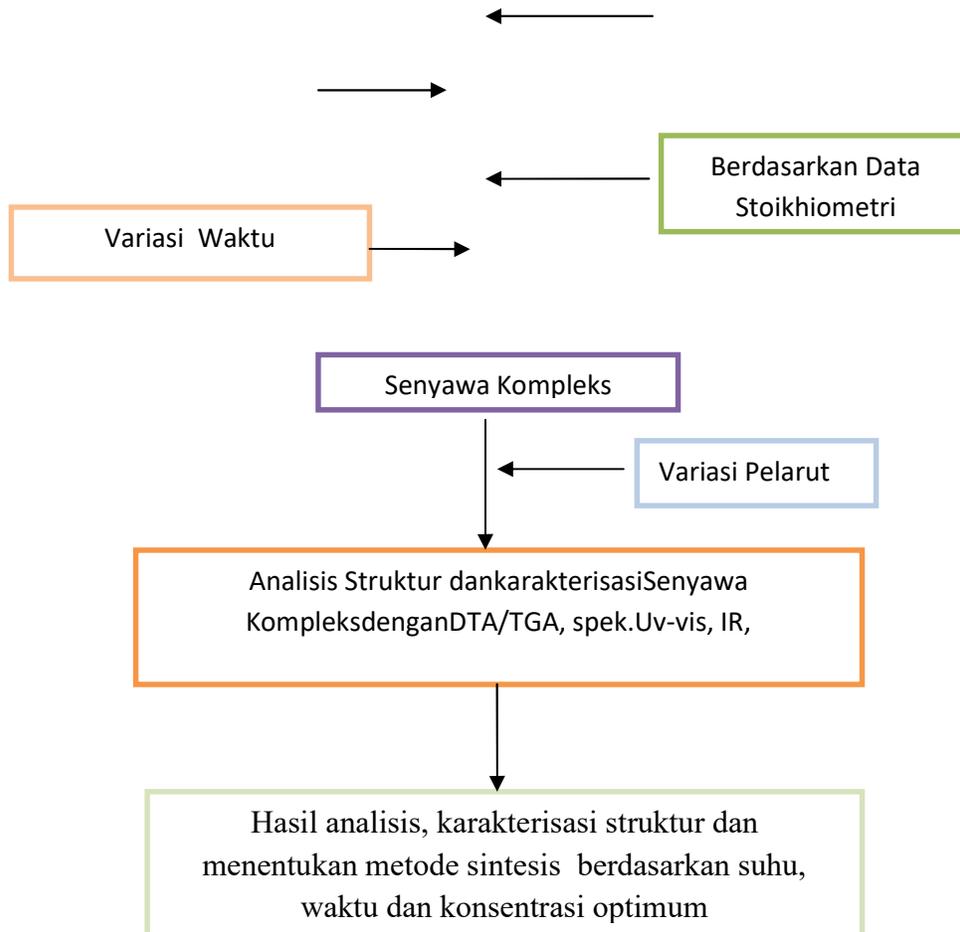
a. Metode tak Langsung Variasi Temperatur





b. Metode tak Langsung Variasi Waktu





BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Uji Kelarutan Ligan Basa Schiff (L₁₋₇)

Kelarutan dari senyawa ligan basa Schiff hasil sintesis dengan variasi gugus fungsi diuji kelarutannya dengan menggunakan beberapa variasi pelarut yaitu: metanol, etanol, n-heksana, n-heksana:metanol, n-heksana:etanol dan metanol:etanol. Tujuan uji kelarutan adalah memelajari sifat kepolaran serta pelarut yang sesuai untuk digunakan pada sintesis senyawa kompleks.

Tabel 4.1: Uji Kelarutan Ligan Basa Schiff (L₁₋₇) Variasi Pelarut

| No. | Kristal | Pelarut | | | | | |
|-----|----------------|---------|------|----------|-------------------------|------------------------|---------------------|
| | | MeOH | EtOH | n-Hexana | Hexana : MeOH (4:1)* | Hexana : EtOH (4:1) | MeOH : EtOH(1:1) |
| 1 | L ₁ | +++ | - | - | +++ | + | ++ |
| 2 | L ₂ | ++ | + | - | - | - | + |
| 3 | L ₃ | +++ | ++ | - | +++ | ++ | +++ |
| 4 | L ₄ | +++ | +++ | - | +++ | ++ | +++ |
| 5 | L ₅ | ++ | ++ | - | ++ | ++ | +++ |
| 6 | L ₆ | ++ | ++ | - | + | + | ++ |
| 7 | L ₇ | +++ | +++ | +++ | +++ | +++ | +++ |

Ket :

+++ : larut sempurna

++ : larut sebagian

+

- : tidak larut

* : terbentuk 2 lapisan

Catatan: Untuk kristal Sulfanilamid dengan salicilaldehida agak sukar larut. Kalau pun larut, hanya sedikit dan larutannya jadi keruh

Kelarutan ligan dalam pelarut tergantung pada dua faktor yaitu faktor jumlah donor dan polaritas pelarut. Dalam penelitian ini, ligan basa Schiff karbazon dari dyfcan, dyfcen dan dyfcsam menggunakan pelarut metanol, etanol, n-heksan, methanol : n-heksan, etanol : n-heksan dan methanol : ethanol. Adapun urutan kepolaran dari pelarut yang digunakan adalah n-heksan > n-heksana : etanol > n.-heksana : metanol > etanol > methanol : etanol > methanol.

Berdasarkan uji kelarutan dari data yang tertera pada Tabel 5.1 menunjukkan bahwa, semua senyawa ligan (L₁₋₇) merupakan senyawa polar yang tidak larut di dalam pelarut n-heksan yang bersifat nonpolar, juga dapat dilihat hampir semua senyawa ligan larut di dalam pelarut methanol : etanol, kurang larut di dalam pelarut n-heksan : etanol kecuali salisilaldehid dengan anilin (L₇) larut sedangkan salisilaldehyde dengan sulfanilamide (L₂) tidak larut.

Juga pada Tabel 4.1, untuk senyawa ligan 1,5-difenilkarbazona dengan etilendiamina (L₅) hanya larut sempurna pada pelarut methanol : etanol. Berdasarkan sifat kelarutannya maka kepolaran senyawa ligan dapat diurutkan sebagai berikut: L₇> L₄> L₃>L₁> L₅> L₆> L₂. Sedangkan untuk ligan karbazona dapat diurutkan sebagai berikut: L₄> L₃> L₅.

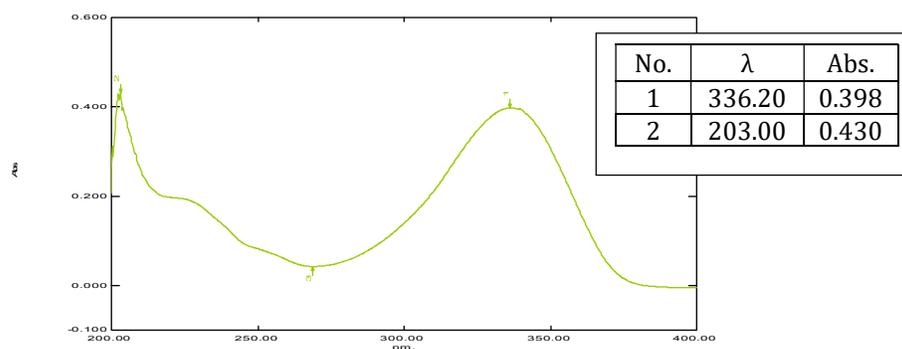
Jumlah perbandingan pembentukan ligan dan sifat kepolaran ligan dari senyawa ligan terutama karbazona sangat membantu dalam persiapan awal pembentukan senyawa kompleks yang akan dilakukan pada berbagai ion logam transisi. Selain itu, jumlah dan jenis pendonoran pasangan elektron yang berada disekitar struktur ligan basa Schiff sangat berpengaruh terhadap bentuk struktur dan sifat kepolaran senyawa kompleks.

4.2. Hasil Penentuan Titik Lebur

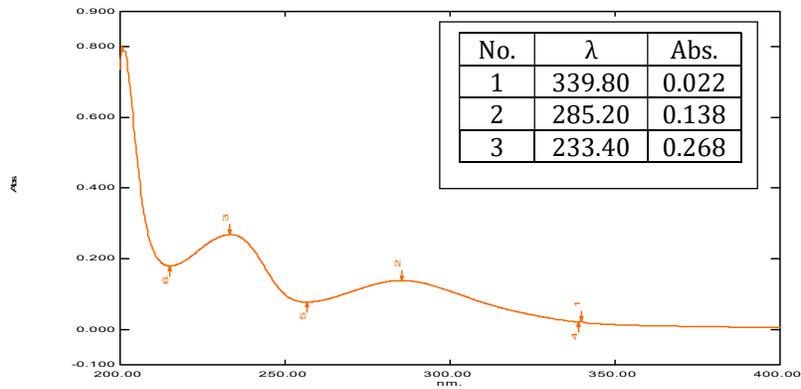
Dari hasil pengukuran TL untuk senyawa ligan dan senyawa kompleks diperoleh TL untuk ligan basa Schiff (L₁₋₇) berkisar antara 155-160⁰C, sedangkan TL untuk senyawa kompleks M₁₋₇ (II)-basa Schiff bervariasi di sekitar: 158-170⁰C kecuali untuk Fe(II)-L pada suhu 270⁰C. Hal ini disebabkan sifat kemagnetikan dari ion logam Fe(II) membuat interaksi ion Fe^{II} dengan ligan lebih kuat.

4.3. Karakterisasi Hasil dengan Spektrofotometer UV-Vis

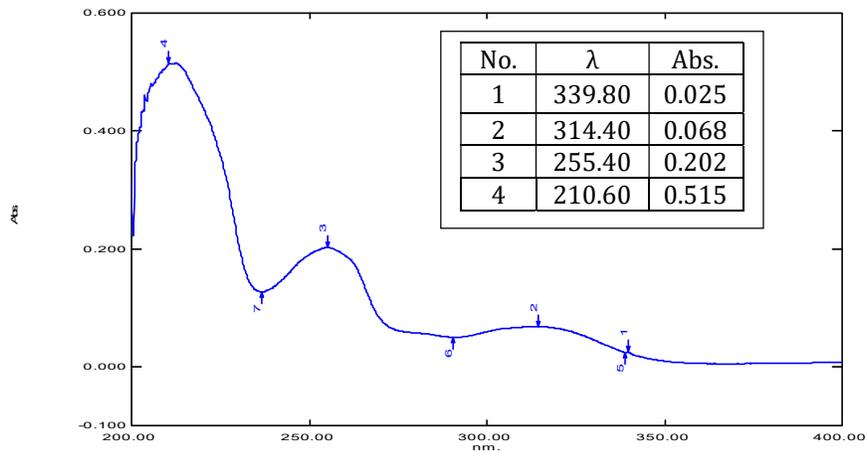
Analisis struktur dilakukan pada hasil sintesis ligan basa Schiff dan hasil sintesis senyawa kompleks ion-ion logam dengan ligan basa Schiff menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Hasil spektrum ditunjukkan melalui gambar berikut:



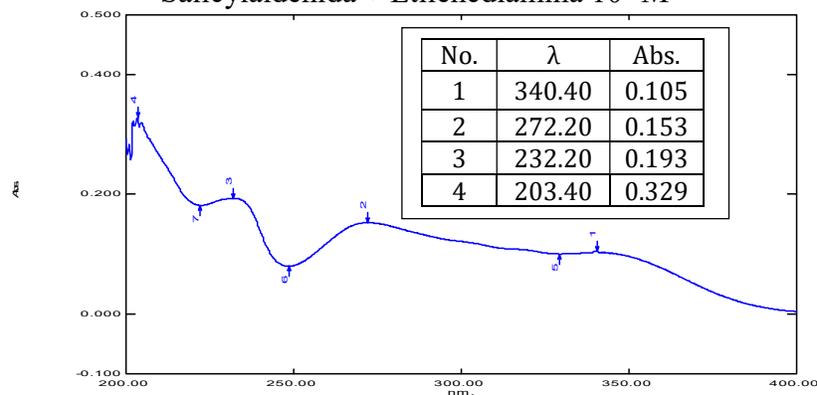
Gambar 4.1: Spektrum UV-Vis senyawa basa Schiff dari Acetilaseton + Sulfanilamida 10⁻⁵M



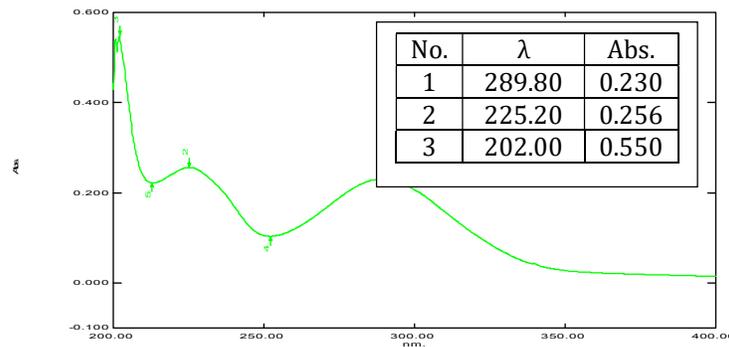
Gambar 4.2: Spektrum UV-Vis senyawa basa Schiff dari 1,5-difenikarbazona-Anilina $10^{-5}M$



Gambar 4.3: Spektrum UV-Vis basa Schiff dari Salicylaldehida + Etilenediamina $10^{-5}M$



Gambar 4.4: Spektrum UV-Vis basa Schiff dari Salicylaldehida + Sulfanilamid $10^{-5}M$



Gambar 4.5: Spektrum UV-Vis basa Schiff 1,5-difenilkarbazona + Ethylenediamina $10^{-5}M$

Dari hasil pengukuran diperoleh λ_{maks} ligan basa Schiff (L_{1-7}) berkisar antara $\lambda_{maks} = 265,40 - 340$ nm dan λ_{maks} untuk ligan basa Schiff $L_2; L_4; L_6; L_7$ berada pada daerah yang sama yaitu pada $\lambda_{maks} = 340$ nm. Sedangkan untuk L_1 pada daerah $\lambda_{maks} = 336,20$ nm, $L_3 = 265,40$ nm dan $L_5 = 289,80$ nm (Tabel 5.2).

Tabel 4.2: Data Hasil Sintesis Ligan Basa Schiff (L_{1-7}) dengan Spektrofotometer UV-Vis

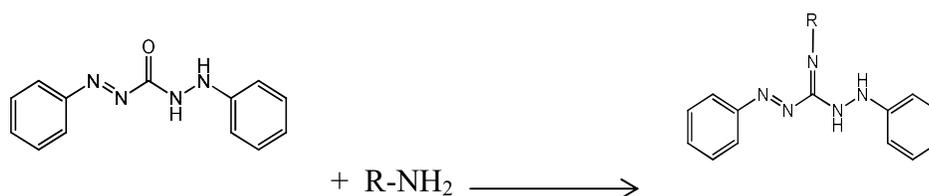
| No. | Sampel | λ_{maks} (nm) | ϵ_{maks} | Warna kristal | %hasil |
|-----|--------|-----------------------|-------------------|---------------|--------|
| 1 | L_1 | 336,20 | 39800 | Putih tulang | 78 |
| 2 | L_2 | 340,40 | 10500 | Kuning muda | 80 |
| 3 | L_3 | 265,40 | 19800 | Oranye | 83 |
| 4 | L_4 | 339,80 | 2200 | Oranye | 76 |
| 5 | L_5 | 289,80 | 23000 | Merah tua | 80 |
| 6 | L_6 | 339,80 | 2500 | Kuning terang | 85 |
| 7 | L_7 | 340,00 | 11100 | Kuning tua | 82 |

Data Tabel 4.2: Spektra elektronik dari basa Schiff menunjukkan bahwa λ_{maks} untuk ligan pada daerah berkisar 335-340 nm. Pita serapan pada ligan menunjukkan adanya kromofor dan transisi imino (-NH-) yang menyebabkan terjadinya transisi $\pi - \pi^*$ dan $n - \pi^*$. Pita serapan sangat dipengaruhi oleh pelarut yang digunakan membuat letak dan intensitas suatu serapan dapat bergeser. Pengaruh pelarut sangat berhubungan langsung dengan transisi $n - \pi^*$ dan $\pi - \pi^*$,

dimana pita serapan ini bergeser ke arah panjang gelombang batokromik sebanding dengan penambahan intensitasnya. Pergeseran ini berkaitan dengan adanya pasangan elektron dari nitrogen basa Schiff dan pengaruh pasangan elektron sunyi yang ada pada gugus azometin dan azo.

Juga terlihat dengan adanya pita serapan pada daerah sekitar $\lambda_{\text{maks}} = 340 \text{ nm}$ dengan intensitas pita dengan nilai absorptivitas molar untuk semua ligan pada rentang $1000 < \epsilon < 100.000$, menunjukkan senyawa ligan memiliki transisi yang diizinkan, serta memiliki elektron baik pada orbital molekul tak mengikat n (bebas) maupun pada π . Senyawa yang mempunyai orbital molekul n maupun π ialah senyawa yang mengandung atom yang mempunyai pasangan elektron sunyi dan orbital π atau atom yang mempunyai pasangan electron sunyi terkonjugasi dengan atom lain yang mempunyai orbital π .

Untuk ligan yang mengabsorpsi cahaya tidak terlalu jauh berbeda pada daerah $\lambda_{\text{maks}} = 265,40\text{-}289,80 \text{ nm}$ juga menunjukkan adanya eksitasi dari n ke π^* . Senyawa yang mempunyai transisi $n \rightarrow \pi^*$ mengabsorpsi cahaya pada daerah ultra violet kuarsa (200- 400 nm). Molekul yang mempunyai elektron bebas (tidak terikat) dapat berinteraksi dengan pelarut membentuk ikatan hidrogen secara lebih baik dalam keadaan dasar dari pada dalam keadaan tereksitasi. Akibatnya, absorpsi transisi $n \rightarrow \pi^*$ akan bergerak ke panjang gelombang yang lebih kecil dalam pelarut polar, yang disebut dengan pergeseran hipsokromik (pergeseran biru).

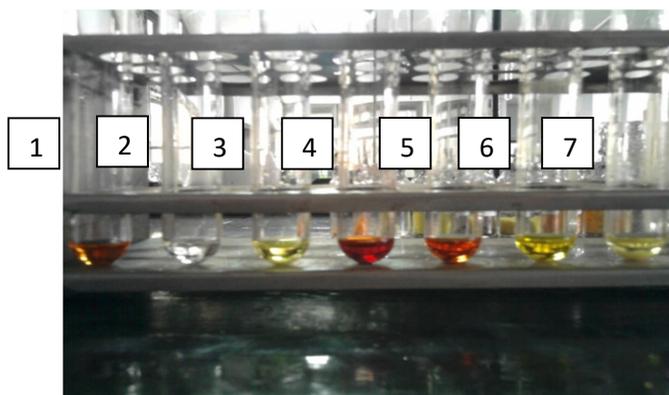


Gambar 4.6: Skema Sintesis Reaksi dari Ligan Basa Schiff.

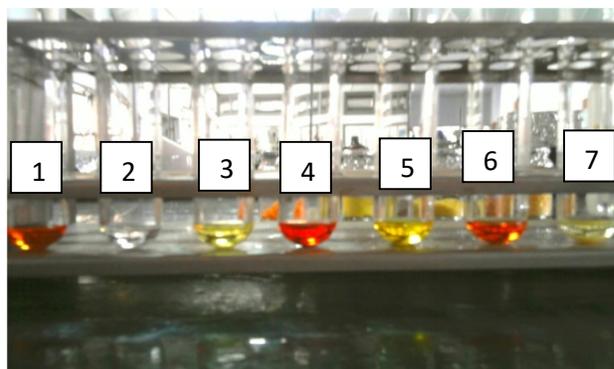
4.5 Uji Indikator

Indikator diuji pada senyawa ligan basa Schiff hasil sintesis dengan variasi gugus fungsi dengan menggunakan beberapa variasi pelarut yaitu: metanol, dan etanol. Tujuan uji indikator

adalah mempelajari sifat kemampuannya untuk dapat digunakan sebagai indikator variasi konsentrasi dengan beberapa pelarut yang sesuai untuk digunakan pada sintesis senyawa kompleks.



Gambar 4.7: Uji Indikator ligan basa Schiff dengan pelarut metanol



Gambar 4.8: Uji Indikator ligan basa Schiff dengan pelarut etanol

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Dari hasil penelitian yang telah dilakukan maka dapat disimpulkan bahwa:

1. Ligan basa Schiff L₁₋₇ mengabsorpsi cahaya pada daerah ultra violet kuarsa (200- 400nm), absorpsi transisi $n \rightarrow \pi^*$, merupakan pergeseran hipsokromik (pergeseran biru)
2. Untuk semua ligan basa Schiff larut di dalam pelarut methanol:ethanol, tidak larut dalam pelarut n-heksana serta kurang larut di dalam pelarut n-heksana:etanol.

3. Struktur senyawa ligan basa Schiff yang dihasilkan stabil, memiliki gugus imino atau azometine dimana terdapat pasangan elektron bebas (*pair electron*) pada atom O serta membentuk struktur khelat.
4. Senyawa kompleks basa Schiff mengabsorpsi pada daerah visibel $\lambda_{maks} = 434-516$ nm merupakan pergeseran batokromik (pergeseran merah) sebesar 99-176 nm. Dalam hal ini pergeseran pita serapan menunjukkan adanya kromofor dan transisi imino (-NH-) yang menyebabkan terjadinya transisi $n - \pi^*$.
5. Senyawa ligan Basa Schiff dapat digunakan sebagai indikator pada pelarut etanol dan metanol dengan variasi konsentrasi.

5.2 Saran

Untuk mencapai tujuan akhir dari manfaat penelitian ini, maka disarankan agar kondisi optimum ditentukan melalui pengaruh suhu, waktu dan konsentrasi pada saat sintesis kompleks. Setelah kondisi optimum diperoleh, langkah-langkah berikutnya menginteraksikannya terhadap substrat organik dan ditinjau hasilnya berdasarkan aspek laju, kapasitas dan energi aktivasinya.

DAFTAR PUSTAKA

- Angelici, R. J., (1997), *Synthesis and Technique in Inorganic Chemistry*, W.B. Saunder Company, Philadelphia.
- Asadi M., Mohammadi K., dan Kiyanfar A. H., (2006), *Donor Ligand, Basal Ligand and Solvent Effects on the Equilibrium Constants of Triphenylphosphine cobalt(III) Schiff Base Complexes with Phosphite Ligands*, Journal of the Iranian Chemical Society, Vol. 3, No. 3, pp.247-252.
- Asadi M., Setoodeh Khah M., dan Kianfar A.H., (2010), *Thermodynamic of Cobalt(III) Schiff Base Complexes in Various Solvents*, J.Iran.Chem. Soc., Vol. 7, No. 1, March, pp. 38-44

- Bhowmik P., Daew M. G. B., Shouvik, (2011), *Synthesis and characterization of nickel(II) and copper(II) complexes with tetradentate Schiff base ligands*, Inorg. Chim. Acta 366 (1): 62-67.
- Drozdak R., Allaert B., Ledoux N., Draguta I., Draguta V., Verpoort F., (2005), *Synthesis of Schiff Base-Ruthenium Complexes and Their Applications in Catalytic Processes*. Wiley on line Library Advanced Synthesis & Catalysis.
- Dadfarnia, S., A. M. Salmazadeh and A. M. Haji Shabani.(2002). *Immobilized 1,5-diphenylcarbazone as a Complexing Agent for On-line Trace Enrichment and Determination of Copper by Flow injection-atomic Absorption Spectroscopy*. J. Anal. At.Spectrom.**17**: 1434-1438.
- El Halabi, N. M. and A. M. Awadallah. (2005). *Synthesis and Characterization of Ni(II), Pd(II), and Cu(II) Complexes of Schiff Base Derived from Amino-1,2,3,6-Oxatriazine and Salicylaldehyde*. Jurnal of The Islamic University of Gaza. Vol **13**, No 2: 85-90.
- Elzahany, E.A. (2008). *Synthesis, Characterization, and Biological Activity of Some Transition Metal Complexes with Schiff Bases Derived From 2-Formylindole, Salicylaldehyde, and N-amino Rhodanine*. Australian Journal of Basic and Applied Sciences, **2(2)**: 210-220.
- Eze-Dueke C. U., M. T. Fasina and N. Idika, (2011). *Synthesis, electronic spectra and inhibitory study of some Salicylaldehyde Schiff bases of 2-aminopyridine*. African J. Pure and Applied Chem. 5(2): 13-18.
- Gulya A. P., Gynzhu D., Bairak N. N., Poirier D., and Tsapkov V. I., (2009), *Synthesis, structure and properties of complex compounds of cobalt, nickel, copper and zinc with 2-formylpyridine semicarbazone*, Russian J. General Chem. 79, No. 7: 1499-1503.
- Gupta C. K., Sutar K. A., (2008), *Catalytic Activities of Schiff Base Transition Metal Complexes*. Elsevier-Science Direct.Coord.Chem. Rev. 252: 1420-1450.
- Kumar S., Dhar N. D. and Saxena N. P., (2009), *Application of Metal Complexes of Schiff Base-A Review*. J. Sci. & Indust. Research, 68: 181-187.
- Hamad B. F., Mubofu B. E and Makame M. M. Y., (2011). *Wet oxidation of maleic acid by copper(II) Schiff base catalysts prepared using cashew nut shell liquid templates*. Catal. Sci. Technol. 1: 444-452.
- Housecroft, C. E., and Sharpe, A. G., (2005). *Inorganic Chemistry*, Second Edition. Pearson Education Limited. England. 862 hlm + Appendix
- Huheey, J. E., E. A. Keiter (2010). *Inorganic Chemistry : Principles of structure and Reactivity*. Fourth Edition.Harper Collins College Publishers. USA. 964 hlm + Appendix
- Liu, Jian-ning., Bo-Wan-Wu., Bing Zhang., and Yongchun Liu.(2006). *Synthesis and Characterization of Metal Complex of Cu(II), Ni(II), Zn(II), Co(II), Mn(II) and Cd(II) with Tetradentate Schiff Bases*. Turk. J. Chem. **30**: 41-48
- Pouralimadan,O.,Anne-Chamayon, C., Janiak, C., Hosseini, H-Monfered. (2007). *Hydrazone Schiff base – Manganese(II) Complexes, Synthesis Crystal Structure and Catalytic reactivity*. Inorg.Chimica Acta.**360**: 1599-1608
- Raman,N., Ravichandran, S, Thangraja, C. (2004). *Cooper(II), Cobalt(II) and Zinc(II) complex of Schiff base derived from benzil-2,4-dinitrophenylhydrazone with aniline*, J. Chem. Sci., **116**: 215-291.
- Reddy, V., N. Patil., T. Reddy.,and S. D. Angadi. (2008). *Synthesis, Characterization and*

- Biological Activities of Cu(II), Co(II), Ni(II), Mn(II), and Fe(III) Complexes with Schiff Base Derived from 3-(4-Chloro-phenoxyethyl)-4-amino-5-mercapto-1,2,4-triazole.* J. Chem. Vol. **5**, No. 3, pp. 529-538.
- Tai, Xichi, Xianhong Yin, Qiang Chen., dan Minyu Tan. (2003). *Synthesis of Some Transition Metaln Complexes of a Novel Schiff Base Ligand Derived from 2,2'-bis(p-Methoxyphenylamine) and Salicylaldehyde.* Molecules.**28**: 439-443
- Thankamony, M., Kumari, S. B., Rijulal, G.,and Mohanan, K., (2009). *Lanthanum(III) Chloride Complexes With Heterocyclic Schiff Bases.* J. Therm. Anal. Cal., **95**: 259-266
- Yu, Y. Y., H. D. Xian., J. F. Liu., and G. L. Zhao, (2009).*Synthesis, Characterization, Crystal Structure and Antibacterial Activities of Transition Metal(II) Complexes of the Schiff Base 2-[(4-Methylphenylimino)methyl]-6-methoxyphenol.* Molecules, **14**: 1747-1754.
- Zipora,S., Studi Pengompleksan 1,10-Fenantroline dan Derivatnya pada Ion Besi(II) dan Sianida, Efek Pelarut, Tesis Magister Ilmu Kimia, Universitas Indonesia.
- Zipora, S., (2004), Sintesis Ligan Campuran Bidentat dengan ion Logam Cu(II), karakterisasi Magnet dan Identifikasi Struktur Kompleks secara Difraksi Sinar-X.Prosiding Seminar Nasional Kimia LP Unila.
- Zzhou M. D., J. Zhao, J. Li, S. Yue , N. C. Bao, J. Mink, S. L. Zang, E. F. Kühn,(2007), *MTO Schiff-base complexes: synthesis, structures and catalytic applications in olefin epoxidation.*Department of Chemistry, Liaoning University, Chongshan, Middle Road, No. 66, 110036 Shenyang, P.R. China. Chemistry 13(1): 158-166.

LAMPIRAN

LAMPIRAN 1: ABSTRAK SEMINAR NASIONAL

**Karakterisasi spektroskopi dan studi sifat termal Senyawa kompleks
Fe(II)-Basa Schiff difenilkarbazon-p-toluidin**

*Zipora Sembiring
Jurusan Kimia FMIPA-Unila
E-mail: zipora_sembiring@yahoo.com*

ABSTRAK

Telah dilakukan sintesis, karakterisasi dan analisis termal senyawa kompleks dari ion Fe(II) dengan ligan basa Schiff DPCO-*p*-T. Sintesis senyawa kompleks dilakukan dengan menggunakan metode variasi kontinyu dari Job berdasarkan perbandingan mol. Hasil perbandingan mol antara ion Fe(II) dengan ligan basa Schiff diperoleh 1 : 3. Berdasarkan perbandingan mol tersebut, senyawa kompleks $[\text{Fe}(\text{DPCO-}p\text{-T})_3]\text{SO}_4$ disintesis dan diperoleh kristal murni berwarna coklat terang, titik leleh: 167 -168 °C dengan rendemen hasil 77.68%. Berdasarkan identifikasi dan karakterisasi struktur, senyawa kompleks $[\text{Fe}(\text{DPCO-}p\text{-T})_3]\text{SO}_4$ memiliki gugus-gugus azometin, azo dan metil. Analisis termal dengan DTA-TG menunjukkan perubahan struktur pertama terjadi pada suhu 150-200°C, reaksi endotermik dengan kehilangan massa sebesar 9,4% yang menandakan lepasnya 1 mol ion SO_4^{2-} sebagai ion penetral senyawa kompleks. Perubahan kedua terjadi reaksi eksotermik pada suhu 200-275°C kehilangan massa sebesar 83,5% ekuivalen dengan kehilangan massa 3 mol ligan yang terkoordinasi pada senyawa kompleks. Perubahan massa berikutnya terjadi pada suhu 300-400°C menunjukkan kehilangan massa sebesar 6,7% merupakan residu dari senyawa kompleks yaitu metal oksida. Nilai entropi aktivasi ditemukan dalam bentuk negatif menunjukkan bahwa proses dekomposisi dengan laju reaksi lebih rendah dari yang normal dan kompleks teraktifkan memiliki sifat yang lebih menentukan dari pada reaktan hal ini disebabkan karena *chemisorptions* dari hasil dekomposisi.

Kata kunci: *basa Schiff, p-toluidina, senyawa kompleks, sifat termal*

LAMPIRAN 2: SERTIFIKAT SEMINAR



SEMINAR NASIONAL KIMIA 2017

SNK 2017

"Green Chemistry dan Energi Terbarukan
untuk Kehidupan Masa Depan"



SERTIFIKAT

Diberikan kepada :

ZIPORA SEMBIRING

Atas partisipasinya sebagai

PEMAKALAH

pada

SEMINAR NASIONAL KIMIA

Jurusan Kimia, Fakultas MIPA, Universitas Andalas
The Axana Hotel, 11 September 2017



Dekan Fakultas MIPA
Prof. Dr. Mansyuridin

Ketua Jurusan Kimia

Dr. Afrizal

Ketua Panitia SNK 2017

Dr. Yulita Septiani

SNK 2017

LAMPIRAN 3: FOTO KEGIATAN SEMINAR NASIONAL





