



**SINTESIS DAN KARAKTERISASI SENYAWA
KOMPLEKS Fe(II) DENGAN LIGAN TURUNAN
TRIAZOL SEBAGAI SENSOR ALKOHOL**

Skripsi

Disusun sebagai salah satu syarat

Untuk memperoleh gelar Sarjana Sains

Oleh

Naily Nidhofatin

4311416027

JURUSAN KIMIA

FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM

UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

2020

PERSETUJUAN PEMBIMBING

Skripsi dengan judul “Sintesis dan Karakterisasi Senyawa Fe(II) dengan Ligan Turunan Triazol Sebagai Sensor Alkohol” telah disetujui oleh dosen pembimbing untuk diajukan ke sidang panitia ujian skripsi pada :

Hari : Selasa
Tanggal : 10 Maret 2020
Jam : 13.00 WIB

Semarang, 3 Maret 2020

Dosen Pembimbing



Cepi Kurniawan, S.Si., M.Si., Ph.D.

NIP. 198104112005011001

PERNYATAAN KEASLIAN SKRIPSI

Saya menyatakan bahwa skripsi yang berjudul “Sintesis dan Karakterisasi Senyawa Kompleks Fe(II) dengan Ligan Turunan Triazol Sebagai Sensor Alkohol” benar-benar saya sendiri, bebas plagiat, dan apabila dikemudian hari terbukti terdapat plagiat dalam skripsi ini, maka saya bersedia menerima sanksi sesuai ketentuan perundang-undangan.

Semarang, 3 Maret 2020


PETERAI
KEMPEL
5095AAHF-05700975
5000
LIMA RIBU RUPIAH
Naily Nidhofatin

4311416027

PENGESAHAN

Skripsi yang berjudul "Sintesis dan Karakterisasi Senyawa Kompleks Fe(II) dengan Ligan Turunan Triazol Sebagai Sensor Alkohol" Karya Nailly Nidhofatin 4311416027 ini telah dipertahankan dalam Ujian Skripsi Jurusan Kimia FMIPA UNNES pada tanggal 10 Maret 2020 dan disahkan oleh Panitia Ujian.

Semarang, 4 Maret 2020

Panitia



Ketua
Dr. Sugianto, M.Si.

NIP. 196102191993031001

Sekretaris,

Dr. Sigit Priatmoko, M.Si.

NIP. 196504291991031001

Penguji I,

Dr. Jumaeri, M.Si.

NIP. 196210051993031002

Penguji II,

Mohammad Alauhdin, S.Si., M.Si., Ph.D.

NIP. 198101082005011002

Penguji III/Pembimbing,

Cepi Kurniawan, S.Si., M.Si., Ph.D.

NIP. 198104112005011001

MOTTO DAN PERSEMBAHAN

MOTTO

- Segala sesuatu mungkin, yang membuat tidak mungkin adalah pikiranmu sendiri.
- Hidup seperti orang menyeberang jalan, ditengah kepadatan selalu ada celah.

PERSEMBAHAN

Karya ini saya persembahkan untuk:

- Bapak, ibu, dan adik saya yang selalu mendukung, mendoakan, dan menjadi motivasi dalam hidup saya.
- Kakak-kakak dan teman-teman FMG 2014, 2015, 2016, dan 2017 yang turut memberikan dukungan.
- Nurul Kholifati Faizah, Cici Arfian Istiqomah, dan Mohammad Reza Nugraha yang selalu memberikan dukungan dan mendengarkan keluhan saya.
- Teman-teman Kimia angkatan 2016.
- Teman-teman UKM Rekayasa Ilmu Pengetahuan dan Teknologi UNNES 2018 dan 2019.
- Almamater.

PRAKATA

Puji syukur kehadiran Allah SWT karena atas ridho-Nya peneliti dapat menyelesaikan skripsi yang berjudul “Sintesis dan Karakterisasi Senyawa Kompleks Fe(II) dengan Ligan Turunan Triazol Sebagai Sensor Alkohol”. Penulis menyadari bahwa dalam pembuatan skripsi ini tidak lepas dari peran serta berbagai pihak, oleh karena itu peneliti menyampaikan terima kasih dan penghargaan kepada :

1. Dekan FMIPA Universitas Negeri Semarang, yang telah memberikan kelancaran administrasi dalam menyelesaikan skripsi.
2. Ketua Jurusan Kimia, yang telah memberikan kemudahan pelayanan administrasi dalam penyusunan skripsi.
3. Dosen pembimbing yang telah membimbing peneliti dengan penuh kesabaran, memberikan dorongan dan saran-saran yang bermakna dalam penyusunan skripsi ini.
4. Dosen penguji yang telah memberikan kritik dan saran demi kesempurnaan skripsi ini.
5. *Lecturer* UiTM yang telah mengizinkan saya melakukan penelitian di Malaysia.
6. Kepala Laboratorium Kimia FMIPA yang telah memberikan kemudahan dalam melakukan penelitian.
7. Teknisi Laboratorium Kimia FMIPA yang telah memberikan kepercayaan penuh kepada saya dalam melakukan penelitian.
8. Orang tua, adik dan teman-teman atas segala doa, perhatian, kasih sayang, semangat serta motivasi kepada peneliti sehingga dapat menyelesaikan skripsi ini.

Semoga skripsi ini dapat memberikan manfaat kepada peneliti khususnya dan pembaca pada umumnya, serta dapat memberikan sumbangan pemikiran pada perkembangan pendidikan selanjutnya.

Semarang, 4 Maret 2020

Naily Nidhofatin
4311416027

ABSTRAK

Nidhofatin, Nailly. (2020). *Sintesis dan Karakterisasi Senyawa Kompleks Fe(II) dengan Ligan Turunan Triazol Sebagai Sensor Alkohol*. Skripsi, Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Negeri Semarang. Pembimbing Capi Kurniawan, S.Si., M.Si., Ph.D.

Kata Kunci: Triazol, Senyawa kompleks, *Spin Crossover*, alkohol

Fe(II) merupakan logam transisi yang menarik sebab memiliki konfigurasi elektron terluar d^6 sehingga dapat membentuk senyawa kompleks dengan sifat magnetik yang berbeda tergantung pada kekuatan medan ligannya. Perbedaan sifat magnetik pada suatu senyawa akibat perubahan spin disebut fenomena *Spin Crossover*. Fenomena ini dapat digunakan sebagai bahan sensor dengan penginderaan lebih dari satu parameter. Disisi lain, kasus minuman beralkohol telah menjadi permasalahan karena dampak negatifnya terhadap bidang kesehatan, ekonomi, dan sosial. Telah dilakukan penelitian tentang sintesis dan karakterisasi senyawa Fe(II) dengan ligan turunan triazol sebagai sensor alkohol. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui struktur dan sifat magnet senyawa kompleks Fe(II) dengan ligan turunan triazol yang disintesis dengan metode difusi larutan serta mengetahui selektivitas, sensitivitas, serta kinerja sensor pada alkohol. Sintesis senyawa kompleks Fe(II) dengan ligan turunan triazol dilakukan dengan metode difusi larutan selama 3 jam dengan variasi ligan dan pelarut sedangkan pembuatan stik sensor alkohol dilakukan dengan metode sol gel. Karakterisasi MSB menunjukkan bahwa senyawa kompleks yang dihasilkan bersifat diamagnetik. Hasil karakterisasi menggunakan FTIR diketahui bahwa senyawa hasil sintesis memiliki perbedaan spektra. Hasil karakterisasi XRD menunjukkan struktur kompleks $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{SO}_4$ dalam pelarut aquades adalah polikristalin dengan bentuk kristal ortorombik dan struktur $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]\text{SO}_4$ dalam pelarut aquades adalah amorf dengan bentuk kristal ortorombik. Hasil karakterisasi SAA diketahui bahwa dengan dilakukan proses sol gel maka luas permukaannya semakin besar. Uji termokromik menunjukkan bahwa hanya senyawa $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{SO}_4$ dalam pelarut aquades yang dapat bersifat *Spin Crossover*. Uji selektivitas, sensitivitas, dan uji RGB menunjukkan hasil respons yang sangat baik untuk sensor $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{SO}_4$ pada berbagai alkohol dan sampel minuman beralkohol.

ABSTRACT

Nidhofatin, Nailly. (2020). Synthesis and Characterization of Fe(II) Complex Compounds with Triazole Derived Ligands as Alcohol Sensors. Skripsi, Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Negeri Semarang. Supervisor Cepi Kurniawan, S.Si., M.Si., Ph.D.

Keywords: Triazole, Complex compound, Spin Crossover, alcohol

Fe(II) is an attractive transition metal because it has an outer electron configuration of d^6 so that it can form complex compounds with different magnetic properties depending on the strength of the ligand field. The difference in magnetic properties in a compound due to spin changes is called the Spin Crossover phenomenon. This phenomenon can be used as a sensor with sensing more than one parameter. On the other hand, the case of alcoholic drinks has become a problem due to its negative impact on the health, economic and social sectors. Research on the synthesis and characterization of Fe(II) compounds with triazole derivatives as alcohol sensors has been carried out. This study aims to determine the structure and magnetic properties of Fe(II) complex compounds with triazole derivative ligands synthesized by solution diffusion method as well as determine the selectivity, sensitivity, and sensor performance of alcohol. Synthesis of Fe(II) complex compounds with triazole derivative ligand was carried out by the 3-hour solution diffusion method with variations of ligands and solvents while the manufacture of alcohol sensor sticks was done by the sol gel method. MSB characterization showed that the complex compounds produced were diamagnetic. The results of the characterization using FTIR revealed that the synthesized compound had a spectral difference. The results of XRD characterization show that the complex structure of $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{SO}_4$ in aquades is polycrystalline in the form of orthorhombic crystals and the structure of $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]\text{SO}_4$ in aquades is amorphous in the form of orthorhombic crystals. The result of SAA characterization is known that by the sol gel process the surface area is getting bigger. Thermochromic tests show that only $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{SO}_4$ compounds in aquades solvents can be Spin Crossover. The selectivity, sensitivity, and RGB tests show excellent response results for $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{SO}_4$ sensors in various alcohols and alcoholic beverage samples.

DAFTAR ISI

COVER	i
PERSETUJUAN PEMBIMBING.....	ii
PERNYATAAN KEASLIAN SKRIPSI.....	iii
PENGESAHAN	iv
MOTTO DAN PERSEMBAHAN	v
PRAKATA.....	vi
ABSTRAK	vii
ABSTRACT	viii
DAFTAR ISI.....	ix
DAFTAR GAMBAR	xii
DAFTAR TABEL.....	xiv
DAFTAR LAMPIRAN	xv
BAB I PENDAHULUAN.....	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah	4
1.3 Tujuan Penelitian.....	5
1.4 Manfaat Penelitian.....	5
BAB II TINJAUAN PUSTAKA.....	7
2.1 Senyawa Kompleks	7
2.2 Teori Medan Kristal	9
2.3 Fenomena Spin Crossover.....	12
2.4 Warna pada Senyawa Kompleks	17
2.5 Ligan Triazol	19
2.6 Fenomena <i>Spin Crossover</i> (SCO) pada Senyawa Kompleks Fe(II) dengan Ligan Turunan Triazol.....	20
2.7 Alkohol.....	21
2.7.1 Metanol	23
2.7.2 Etanol	24

2.8 Sensor Kimia	25
2.9 Sol Gel	26
2.10 <i>Magnetic Susceptibility Balance</i> (MSB)	27
2.11 <i>Fourier Transform Infra Red</i> (FTIR)	28
2.12 <i>Surface Area Analyzer</i> (SAA)	31
2.13 <i>X-Ray Diffraction</i> (XRD)	31
BAB III METODE PENELITIAN	33
3.1 Lokasi Penelitian	33
3.2 Variabel Penelitian	33
3.3 Alat dan Bahan	33
3.3.1 Alat.....	33
3.3.2 Bahan	34
3.4 Prosedur Kerja.....	34
3.4.1 Sintesis Senyawa Kompleks Fe(II) dengan Ligan Triazol	35
3.4.2 Pembuatan Stik Sensor Alkohol	36
3.4.3 Karakterisasi Senyawa Kompleks	37
3.4.4 Pengujian Sensor.....	38
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN	40
4.1.1 Sintesis Senyawa Kompleks [Fe(NH ₂ trz) ₃]SO ₄ Pelarut Aquades	40
4.1.2 Sintesis Senyawa Kompleks [Fe(NH ₂ trz) ₃]SO ₄ dalam Pelarut Etanol:Aquades.....	41
4.1.3 Sintesis Senyawa Kompleks [Fe(Htrz) ₃]SO ₄ Pelarut Aquades.....	42
4.2. Sensor Alkohol Berbentuk Stik.....	43
4.2.1 Stik Sensor Kompleks [Fe(NH ₂ trz) ₃]SO ₄ dalam Pelarut Aquades	44
4.2.2 Stik Sensor Kompleks [Fe(Htrz) ₃]SO ₄ dalam Pelarut Aquades	45
4.3. Karakterisasi Senyawa Kompleks	46
4.3.1. Karakterisasi Menggunakan MSB	46
4.3.2. Karakterisasi Menggunakan FTIR.....	47
4.3.3. Karakterisasi Menggunakan XRD	60
4.3.4. Karakterisasi Menggunakan SAA	63
4.3.5 Uji Termokromik	65

4.4 Pengujian Sensor	67
4.4.1. Uji Selektivitas.....	67
4.4.2. Uji Waktu Respons	71
4.4.3. Uji Sensitivitas.....	72
BAB V PENUTUP.....	75
5.1 Simpulan.....	75
5.2 Saran	75
DAFTAR PUSTAKA	77

DAFTAR GAMBAR

Gambar	Halaman
2.1 Struktur Kompleks yang Diusulkan oleh Werner	8
2.2 Pemisahan Degenerasi Parsial Orbital 3d Oktahedral	10
2.3 Diagram Pemisahan Orbital d pada Fe(II)	11
2.4 Peralihan Spin Kompleks Oktahedral Besi(II).....	12
2.5 Mekanisme <i>Spin Crossover</i>	13
2.6 Kurva SCO Termoduksi	14
2.7 Mekanisme transisi dan kurva transisi SCO	15
2.8 Hasil karakterisasi AP-XAS pada senyawa kompleks Fe(II).....	16
2.9 Struktur 1,2,4-triazol	19
2.10 Struktur 4-amino-1,2,4-triazol	20
2.11 Struktur Fe(II) dengan Ligan Triazol.....	21
2.12 Rangkaian Alat Sensor Metanol	23
2.13 Respons Konduktivitas Sensor.....	24
2.14 Spektrum GC-MS Penentuan Etanol	25
2.15 Rentang Frekuensi Vibrasi Senyawa Anorganik	30
2.16 Spektra FTIR pada Temperatur Ruang	30
2.17 Spektrum XRD Kompleks Fe(II).....	32
3.1 Diagram Alir Penelitian	34
4.1 Kompleks [Fe(NH ₂ trz) ₃]SO ₄ Pelarut Aquades Suhu Ruang.....	41
4.2 Kompleks [Fe(NH ₂ trz) ₃]SO ₄ Pelarut Etanol:Aquades	42
4.3 Kompleks [Fe(Htrz) ₃]SO ₄ Pelarut Aquades Suhu Ruang	43
4.4 Proses Stik Sensor [Fe(NH ₂ trz) ₃]SO ₄ Pelarut Aquades	44
4.5 Proses Stik Sensor [Fe(Htrz) ₃]SO ₄ Pelarut Aquades	45
4.6 Spektrum FTIR 4-amino-1,2,4-triazol	47
4.7 Spektrum FTIR Kompleks [Fe(NH ₂ trz) ₃]SO ₄ Pelarut Aquades	49
4.8 Spektra FTIR 4-amino-1,2,4-triazol dan Kompleks [Fe(NH ₂ trz) ₃]SO ₄ Pelarut Aquades.....	50
4.9 Spektra IR Jauh [Fe(Htrz) ₃](ClO ₄) ₂	51

4.10 Spektrum FTIR Sol Gel TEOS	52
4.11 Spektrum FTIR Sol Gel $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{SO}_4$ Pelarut Aquades.....	53
4.12 Spektra FTIR Kompleks $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{SO}_4$ Pelarut Aquades, Sol Gel TEOS, dan Sol Gel $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{SO}_4$	54
4.13 Spektrum FTIR 1,2,4-triazol	55
4.14 Spektrum FTIR Kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]\text{SO}_4$ Pelarut Aquades	56
4.15 Spektra FTIR 1,2,4-triazol dan Kompleks $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{trz})_3]\text{SO}_4$ dalam Pelarut Aquades.....	57
4.16 Spektrum FTIR Sol Gel $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]\text{SO}_4$ Pelarut Aquades.....	58
4.17 Spektra FTIR Kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]\text{SO}_4$ Pelarut Aquades, Sol Gel TEOS, dan Sol Gel $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]\text{SO}_4$	59
4.18 Hasil XRD Kompleks $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{SO}_4$ Pelarut Aquades.....	61
4.19 Hasil XRD Kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]\text{SO}_4$ Pelarut Aquades	62
4.20 Perkiraan posisi kompleks pada kerangka nanosilika.....	65
4.21 Perubahan Termokromik Kompleks $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{SO}_4$ Pelarut Aquades	66
4.22 Perbandingan Warna Kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]\text{SO}_4$ dalam Pelarut Aquades	66
4.23 Respons Perubahan Warna Stik Sensor $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{SO}_4$ terhadap Berbagai Konsentrasi Etanol	68
4.24 Respons Perubahan Warna Stik Sensor $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{SO}_4$ terhadap Berbagai Konsentrasi Metanol	68
4.25 Respons Perubahan Warna Stik Sensor $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{SO}_4$ terhadap Campuran Etanol:Metanol (1:1)	69
4.26 Respons Perubahan Warna Stik Sensor $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{SO}_4$ terhadap Sampel Royal Brew House, Chivas Regal, dan Hennessy	69
4.27 Respons Perubahan Warna Stik Sensor $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]\text{SO}_4$ terhadap Alkohol ...	70
4.28 Hasil Uji Nilai B Stik Sensor $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{SO}_4$ terhadap Berbagai Konsentrasi Etanol	73
4.29 Roda Warna.....	73
4.30 Hasil Uji Nilai B Stik Sensor $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{SO}_4$ terhadap Berbagai Konsentrasi Metanol	74

DAFTAR TABEL

Tabel	Halaman
2.1 Panjang Gelombang Warna Serapan dan Warna Komplementernya	18
2.2 Rentang Frekuensi Vibrasi Gugus Fungsi Senyawa Organik	29
4.1 Hasil Uji MSB.....	46
4.2 Waktu Respons Stik Sensor $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{SO}_4$ terhadap Berbagai Konsentrasi Etanol	71
4.3 Waktu Respons Stik Sensor $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{SO}_4$ terhadap Berbagai Konsentrasi Metanol	71

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1. Perhitungan Bahan yang Diperlukan	83
Lampiran 2. Rendemen Hasil Sintesis	85
Lampiran 3. Diagram Alir Penelitian	87
Lampiran 4. Hasil Karakterisasi	94

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Fe(II) merupakan salah satu logam transisi yang menarik sebab memiliki konfigurasi elektron terluar d^6 . Konfigurasi elektron Fe(II) tersebut dapat membentuk senyawa kompleks dengan sifat magnetik yang berbeda tergantung pada kekuatan medan ligan. Medan ligan kuat menyebabkan kompleks Fe(II) bersifat diamagnetik karena semua elektronnya berpasangan (spin rendah) sedangkan pada medan ligan lemah bersifat paramagnetik karena ada empat elektron yang tidak berpasangan (spin tinggi) (Scott *et al.*, 2018). Suatu senyawa kompleks yang dapat mengalami perubahan sifat magnetik sebagai akibat dari perubahan spin elektron dikenal dengan fenomena *Spin Crossover* (SCO) atau Transisi Spin (TS). Triazol merupakan salah satu jenis ligan yang dapat membawa ion logam pada medan intermediet, dimana SCO dapat terjadi (Feltham *et al.*, 2017). Fenomena SCO terjadi disertai dengan perbedaan sifat magnetik pada rangsangan eksternal seperti suhu, tekanan, medan magnet dan cahaya. Perbedaan sifat magnetik tersebut dapat digunakan sebagai bahan sensor.

Di sisi lain, permasalahan mengenai minuman beralkohol saat ini telah menjadi perbincangan masyarakat di Indonesia maupun di dunia. Kandungan total alkohol dalam minuman keras didefinisikan sebagai kekuatan alkohol, dan dinyatakan sebagai volume etanol pada 20°C (% v/v). Parameter ini digunakan untuk menguji komposisi minuman selama produksi dan menilai kualitas produk. Parameter penting lainnya dalam minuman alkohol adalah kandungan metanol karena toksisitasnya. Senyawa ini dapat menyebabkan penyakit berat seperti kebutaan, koma, dan kematian. Dosis konsumsi 30 mililiter metanol dapat menyebabkan kebutaan permanen karena kerusakan dari serat saraf mata, sedangkan dosis konsumsi 100 mililiter metanol dapat menyebabkan kematian (Paine & Dayan, 2014).

Dari segi ekonomis, metanol mempunyai kelebihan dibandingkan etanol karena harganya lebih murah sehingga menghemat biaya produksi dan daya memabukkan minuman tersebut lebih tinggi. Berdasarkan Peraturan Kepala Badan Pengawas Obat dan Makanan Republik Indonesia Nomor 14 Tahun 2016 Bab III Pasal 5 menyatakan bahwa batas maksimum kandungan metanol dalam minuman beralkohol tidak lebih dari 0,01 % v/v (dihitung terhadap volume produk). Namun, kandungan metanol antara 20-98% telah ditemukan di beberapa minuman yang diproduksi secara ilegal beredar di masyarakat (Gmel, 2007). Konsumsi produk tersebut telah diidentifikasi sebagai penyebab beberapa kasus keracunan dan kematian di seluruh dunia (Paine & Dayan, 2014).

Deteksi secara cepat terhadap minuman beralkohol sangat penting karena efek negatifnya terhadap kesehatan, ekonomi, dan lingkungan sosial masyarakat. Alkohol dikonsumsi oleh 2,3 miliar orang di dunia. Sebanyak 237 juta pria dan 46 juta wanita di dunia terkena dampak buruk dari kebiasaan mengonsumsi alkohol. Konsumsi alkohol di dunia dimulai sejak usia di bawah 15 tahun dan sebanyak 3,3 juta orang di dunia meninggal akibat konsumsi alkohol. Angka tersebut setara dengan 1 dari 20 kematian di dunia disebabkan oleh konsumsi alkohol (WHO, 2016).

Jumlah konsumsi alkohol oleh penduduk Indonesia di atas umur 15 tahun pada tahun 2014-2018 mengalami peningkatan rata-rata sebesar 0,2 % setiap tahunnya. Tahun 2018 pengonsumsi minuman beralkohol berjumlah 0,8 % dari jumlah penduduk di Indonesia atau setara dengan 2.000.000 penduduk Indonesia. Korban meninggal akibat minuman alkohol tersebut sebanyak 112 orang dan sisanya menderita beberapa penyakit berat seperti kebutaan dan koma pada tahun 2018 (Badan Pusat Statistik, 2018). Disisi lain, pergerakan indeks harga *Wine* (minuman beralkohol dengan kadar etanol 5-20%) di dunia mencapai 300 Pound sterling atau Rp 5.478.660/botol (WHO, 2017). Hal tersebut dapat menyebabkan efek negatif terhadap bidang perkonomian akibat konsumsi minuman beralkohol.

Beberapa metode yang digunakan untuk mendeteksi alkohol telah banyak dilakukan. Metode tradisional penentuan metanol dilakukan menggunakan

kromatografi gas dan kromatografi cair. Sedangkan penentuan etanol dilakukan dengan penyulingan etanol dari sampel dan pengukuran densitas distilat yang dikumpulkan menggunakan piknometer, densimetri elektronik, atau densimetri menggunakan hidrostatik (Stupak *et al.*, 2017). Metode lain yang digunakan yaitu menggunakan spektroskopi inframerah (Lachenmeier *et al.*, 2010) dan spektroskopi raman (Boyaci *et al.*, 2012), serta sensor listrik berdasarkan reaksi enzimatik (Svensson *et al.*, 2005). Beberapa metode yang digunakan tersebut memiliki kekurangan yaitu hanya dapat mendeteksi satu senyawa saja, pada metode penentuan metanol menggunakan kromatografi dan spektroskopi diperlukan operator khusus sedangkan metode penentuan etanol berbasis distilasi melibatkan analisis jangka panjang. Oleh karena itu, diperlukan metode cepat untuk deteksi alkohol dalam minuman keras.

Salah satu metode cepat deteksi alkohol adalah penggunaan sensor kolorimetri berdasarkan terjadinya perubahan warna. Pengembangan sensor untuk pengukuran kekuatan alkohol dikembangkan berdasarkan pembentukan bahan ionik supramolekul yang disintesis oleh *self-assembling ion* dari dikation berbasis imidazolium dan dianion 2,2-azino-bis-(3-etilbenzotiazolin-6-asam sulfonat) dengan rhodamin 6G (Rh6G) (Zhang *et al.*, 2014). Pengembangan polimer koordinasi yang dipreparasi dengan 1,4-bis-(imidazol-1-metil)-benzena dan Zn^{2+} dan rhodamin B sebagai *probe* penginderaan untuk alkohol juga telah dilakukan (Deng *et al.*, 2015). Prinsip yang sama diterapkan pada turunan senyawa yang disintesis dengan ligan 2,2-asam thiodiasetat dan Eu^{3+} serta Cu sebagai tag fluorimetri (Deng *et al.*, 2016). Namun penggunaan sensor kolorimetri ini juga memiliki kelemahan yaitu hanya dapat mendeteksi adanya metanol berdasarkan perubahan warna pada sensor. Sensor berbasis Polidimetilsiloksan (PDMS) juga dikembangkan untuk deteksi metanol dan etanol dalam sampel berdasarkan reaksi alkohol dengan reagen 4-(N,N-dioktilamino)-4-trifluoroasetilazobenzena (ETH^T 4001) (Jornet *et al.*, 2018). Sensor ini juga memiliki kelemahan karena reagen ETH^T 4001 sulit untuk didapatkan dan hanya dapat mendeteksi alkohol dengan satu parameter yaitu perubahan warna. Oleh karena itu, diperlukan sensor yang cepat dan mudah untuk mendeteksi alkohol lebih dari satu

parameter. Salah satu caranya yaitu dengan pembuatan stik sensor dengan pemanfaatan fenomena *Spin Crossover* (SCO) pada senyawa kompleks.

Sensor kimia berbentuk stik dibuat dengan metode sol gel karena metode ini dapat dilakukan pada suhu rendah dan menghasilkan suatu polimer yang berguna untuk menjebak reagen (Bogatu *et al.*, 2015). Fenomena SCO pada senyawa kompleks menawarkan peluang unik karena memiliki penginderaan multimodal yaitu kemampuan penginderaan yang diperoleh lebih dari satu parameter fisik yang dapat diukur seperti perubahan warna dan sifat magnetik (Liscio *et al.*, 2015). Selain dipengaruhi oleh ligan, fenomena SCO juga dipengaruhi oleh anion penyeimbang (*counter anion*). Penelitian terdahulu telah menggunakan anion bermuatan -1 yaitu ClO_4^- (Smit *et al.*, 2000), Cl^- (Sheludyakova *et al.*, 2003), dan BF_4^- (Diaconu *et al.*, 2017). Namun prekursor yang digunakan susah untuk didapatkan apabila menggunakan ion Fe(II) sebagai atom pusat. Penelitian ini digunakan anion sulfat (SO_4^{2-}) karena jika menggunakan ion Fe(II) sebagai atom pusat, prekursor dapat dengan mudah didapatkan. Penggunaan anion sulfat juga bertujuan untuk mengetahui pengaruh anion bermuatan -2 terhadap senyawa kompleks Fe(II) dengan ligan turunan triazol.

Sintesis, karakterisasi, serta aplikasi senyawa kompleks Fe(II) dengan ligan turunan triazol serta anion sulfat akan dilakukan, kompleks ini selanjutnya akan digunakan sebagai stik sensor alkohol. Penelitian ini dilakukan untuk menguji kemampuan penginderaan multimodal dari senyawa kompleks dengan fenomena SCO yang digunakan sebagai sensor selektif untuk etanol, metanol, dan campuran etanol-metanol.

1.2 Rumusan Masalah

Rumusan masalah dalam penelitian ini adalah:

1. Bagaimana struktur dan sifat magnet senyawa kompleks Fe(II) dengan ligan turunan triazol yang disintesis dengan metode difusi larutan ?

2. Bagaimana selektivitas dan sensitivitas senyawa kompleks Fe(II) dengan ligan turunan triazol untuk mengidentifikasi alkohol ditinjau dari perubahan warna dan waktu respon ?
3. Bagaimana kinerja senyawa kompleks Fe(II) dengan ligan turunan triazol dalam mendeteksi etanol, metanol, dan campuran etanol-metanol dalam minuman beralkohol ?

1.3 Tujuan Penelitian

Tujuan dalam penelitian ini adalah:

1. Mengetahui struktur dan sifat magnet senyawa kompleks Fe(II) dengan ligan turunan triazol yang disintesis dengan metode difusi larutan.
2. Mengetahui selektivitas dan sensitivitas senyawa kompleks Fe(II) dengan ligan turunan triazol untuk mengidentifikasi alkohol ditinjau dari perubahan warna dan waktu respon.
3. Mengetahui kinerja senyawa kompleks Fe(II) dengan ligan turunan triazol dalam mendeteksi etanol, metanol, dan campuran etanol-metanol dalam minuman beralkohol.

1.4 Manfaat Penelitian

Penelitian ini diharapkan dapat memberikan manfaat bagi peneliti, lembaga dan pemerintah yaitu:

1. Manfaat bagi peneliti
 - a. Menambah wawasan dan pengetahuan tentang fenomena *Spin Crossover* (SCO) pada senyawa kompleks.
 - b. Menambah pengalaman tentang cara sintesis, karakterisasi, serta aplikasi fenomena *Spin Crossover* (SCO) pada senyawa kompleks.
2. Manfaat bagi lembaga
 - a. Bahan pustaka di lingkungan Universitas Negeri Semarang khususnya di Program studi Kimia.

- b. Referensi metode mudah, murah, dan selektivitas tinggi dalam deteksi alkohol untuk penelitian selanjutnya.
3. Manfaat bagi pemerintah
- a. Memberikan inovasi suatu sensor alkohol yang mudah, murah, dan selektivitas tinggi.
 - b. Mengurangi dampak negatif yang ditimbulkan akibat konsumsi alkohol.

BAB II

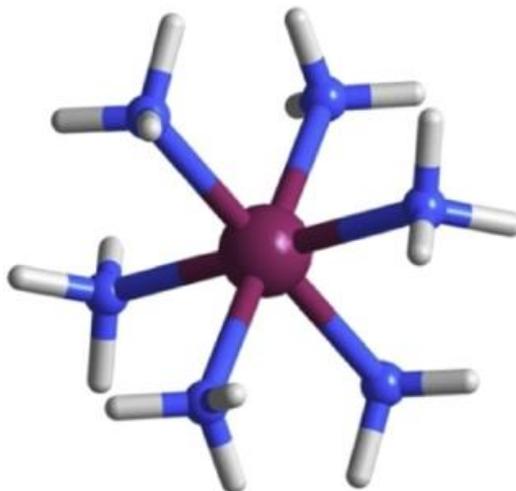
TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Senyawa Kompleks

Senyawa kompleks adalah senyawa yang pembentukannya melibatkan pembentukan ikatan kovalen koordinasi antara ion logam atau atom logam dengan atom nonlogam. Senyawa kompleks atau yang sering disebut senyawa koordinasi merupakan senyawa yang tersusun dari suatu ion logam pusat dengan satu atau lebih ligan yang menyumbangkan satu atau lebih pasangan elektron bebasnya (Effendy, 2007).

Menurut sejarah, sampai awal abad ke-20, senyawa kompleks masih dianggap sebagai senyawa yang belum dapat dipahami dengan benar, baik ikatan maupun strukturnya. Oleh karena itu, selama beberapa dekade muncul berbagai teori ikatan yang dikemukakan untuk menjelaskan ikatan yang terbentuk dalam senyawa kompleks. Teori-teori yang dianggap sebagai awal perkembangan senyawa kompleks diantaranya yaitu teori ammonium Graham, teori senyawa molekuler Kekule, dan teori rantai Bloomstrand-Jorgensen. Namun, masing-masing teori tersebut mempunyai kelemahan dalam mendeskripsikan ikatan yang mungkin terbentuk dan sifat-sifat senyawa yang sudah dapat diketahui pada saat itu, sehingga teori-teori tersebut tidak berkembang lama (Cahyana *et al.*, 2016).

Hadiah Nobel pertama di bidang kimia anorganik dianugerahkan kepada Alfred Werner pada tahun 1913 sebagai pengakuan atas karyanya tentang keterkaitan atom dalam molekul, dimana Werner telah mencetuskan hal baru pada penelitian sebelumnya dan membuka bidang penelitian baru terutama dalam kimia anorganik. Senyawa kompleks yang diteliti oleh Werner adalah $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$, $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$, dan $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ sebagai hasil dari mereaksikan garam CoCl_3 yang sifatnya stabil dengan berbagai perbandingan molekul ammonia NH_3 (Tong & Chen, 2017). Konsep dasar Werner digambarkan pada Gambar 2.1.



Gambar 2.1. Struktur yang diusulkan oleh Werner untuk kompleks amin kobalt(III) (Tong & Chen, 2017)

Kontribusi Werner untuk kimia koordinasi terutama senyawa kompleks, membuka bidang penelitian yang luas pada kimia anorganik modern termasuk stereokimia, katalisis, kimia *solid state*, kimia supramolekul dan nanoteknologi, kimia bioanorganik, farmasi berbasis logam, dan bahkan polimer koordinasi. Namun, teori Werner memiliki kelemahan yaitu tidak dapat menjelaskan mengapa senyawa-senyawa yang stabil dapat membentuk senyawa baru, serta tidak dapat menjelaskan bagaimana ikatan dan struktur dari logam dengan energi orbital d dan ligan tersebut (Cahyana *et al.*, 2016).

Penjelasan sifat pengikatan logam terhadap ligan, yaitu bagaimana ligan mempengaruhi tingkat-tingkat energi orbital d, para ahli senyawa koordinasi mengemukakan Teori Ikatan Valensi (*Valence Bond Theory*), Teori Medan Kristal (*Crystal Field Theory*), dan Teori Orbital Molekul (*Molecular Orbital Theory*). Ketiga teori ini saling melengkapi dalam menjelaskan struktur, sifat magnet, dan sifat spektroskopi senyawa koordinasi. Namun yang sangat terkait dalam penelitian ini adalah Teori Medan Kristal pada senyawa kompleks.

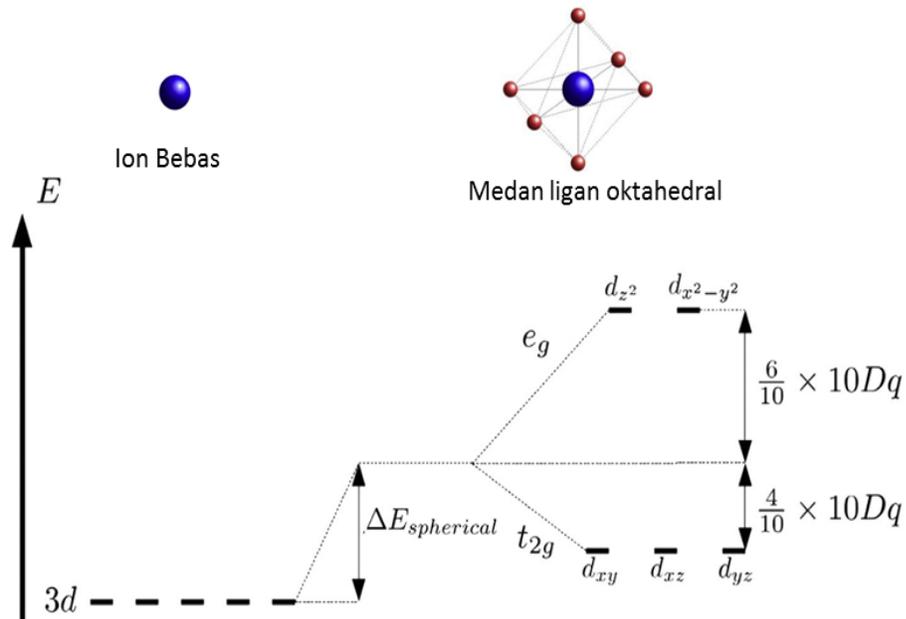
2.2 Teori Medan Kristal

Menurut beberapa ahli fisika, Teori Medan Kristal (*Crystal Field Theory*) telah dikemukakan oleh Hans Saahe pada tahun 1929. Awal perkembangan Teori Medan Kristal menganggap interaksi antara ion logam dengan ligan-ligan sepenuhnya interaksi elektrostatis (Cahyana *et al.*, 2016). Modifikasi ini dilakukan pada tahun 1935 oleh J.H. Van Vleck dengan memasukkan interaksi kovalen. Secara umum teori medan kristal yang telah dimodifikasi dengan memasukkan interaksi kovalen disebut Teori Medan Ligan (*Ligan Field Theory*). Meskipun munculnya Teori Medan Kristal dapat dianggap sama dengan munculnya Teori Ikatan Valensi, namun Teori Medan Kristal kurang dikenal oleh para pakar kimia koordinasi. Para pakar kimia koordinasi pada waktu itu tampaknya cukup puas dengan menggunakan Teori Ikatan Valensi untuk menjelaskan struktur dan kemagnetan senyawa-senyawa koordinasi, sehingga selama 20 tahun setelah dikemukakan oleh Hans Saahe, Teori Medan Kristal hanya digunakan dalam bidang fisika zat padat.

Teori Medan Kristal digunakan dan dikembangkan sekitar tahun 1951 serta dapat dipakai untuk mengatasi kelemahan-kelemahan yang terdapat pada Teori Ikatan Valensi, seperti bentuk geometris dan sifat magnet. Teori Medan Kristal terjadi interaksi antara ion logam dengan ligan yang bersifat elektrostatis atau ionis, dimana lima orbital d yang belum terisi penuh pada atom pusat dipengaruhi oleh medan elektrostatis. Medan elektrostatis ini dibangkitkan oleh ligan-ligan disekelilingnya. Dengan demikian, kekuatan dan simetri medan tertentu dapat ditentukan pada kelima orbital d ion pusat.

Ligan yang mempunyai ion negatif atau kutub negatif dari molekul mendekati atom pusat, maka kekuatan medan elektrostatis yang dihasilkan berbeda untuk struktur oktahedral, tetrahedral dan planar segi empat. Kekuatan gaya tolakan atau gaya tarikan tergantung pada letak ligan disekeliling atom pusat yang mempengaruhi kelima orbital d tersebut. Tolakan atau tarikan dapat menyebabkan bertambahnya energi orbital d pada ion pusat yang bersangkutan misalnya ion kompleks oktahedral.

Teori Medan Kristal sangat mudah untuk menggambarkan secara kualitatif struktur elektronik SCO dan fenomena konversi spin (Hauser, 2004). Ligan dianggap sebagai muatan listrik yang berinteraksi dengan kation logam. Simetri oktahedral mengarah pada pemisahan degenerasi parsial dari tingkat energi 3d kation logam. Sebagai contoh, kation Fe(II), lima orbital 3d terdegenerasi karena ketiadaan ligan. Ketika kation ini ditempatkan di bidang oktahedral yang dibentuk oleh enam ligan, elektron dari kation diserahkan ke gaya tolak dan pendudukan orbital d diatur oleh minimalisasi energi elektrostatik seperti tercantum pada Gambar 2.2.



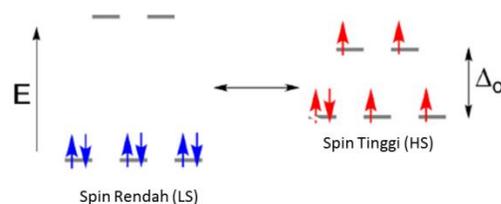
Gambar 2.2. Pemisahan degenerasi parsial orbital 3d dengan medan ligan oktahedral (Nicolazzi & Bousseksou, 2018)

Berdasarkan Gambar 2.2 dapat dijelaskan bahwa tingkat energi 3d terbagi menjadi dua tingkat yaitu tingkat energi yang lebih rendah t_{2g} , yang mengandung tiga orbital terdegradasi, d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , dan tingkat energi yang lebih tinggi, yaitu dibentuk oleh dua orbital d_{z^2} dan $d_{x^2-y^2}$. Perbedaan energi antara kedua tingkat ini dapat dinyatakan dalam hal gaya medan ligan atau pemisahan medan kristal menjadi $10Dq$,

di mana Dq berhubungan dengan parameter semiempiris yang terkait dengan medan gaya kristal. Tingkat energi t_{2g} dan e_g dapat dibagi menjadi dua kontribusi yaitu bagian bulat yang efeknya hanya menggeser tingkat elektronik ion bebas dan kontribusi lain yang berkaitan dengan penurunan simetri yang mengarah ke pemisahan parsial degenerasi (Nicolazzi & Bousseksou, 2018). Besarnya pembelahan energi ($10 Dq$) tergantung pada kuat medan ligan relatif terhadap energi pemasangan elektron. Bila $10 Dq$ lebih besar daripada energi yang diperlukan untuk memasang elektron maka ligan tersebut menghasilkan medan kuat. Sebaliknya bila $10 Dq$ lebih kecil daripada energi pemasangan elektron maka ligan tersebut menghasilkan medan lemah (Cahyana *et al.*, 2016).

Dua efek utama yang saling bersaing terdapat pada skala molekuler teori ini, yaitu di satu sisi, elektron cenderung menempati orbital d menurut aturan Hund karena pertukaran pasangan. Di sisi lain, elektron cenderung mengisi tingkat t_{2g} , yang merupakan tingkat energi terendah. Konsekuensi dari pertentangan efek ini adalah adanya dua keadaan dasar yang mungkin sesuai dengan kekuatan medan ligan yang sangat bergantung pada keadaan spin dibandingkan dengan energi dari pasangan elektron yang hampir tidak sensitif terhadap keadaan spin.

Medan ligan lemah, elektronnya menempati orbital t_{2g} dan momentum spin total bernilai minimal ($S = 0$ untuk Fe(II)) sesuai dengan keadaan LS ($^1A_{1g}$). Sebaliknya, ketika medan ligan kuat dibandingkan dengan energi pasangan elektron, elektron menempati jumlah orbital maksimum, sesuai dengan aturan Hund, dan nilai momentum spin maksimum, ($S = 2$ untuk Fe(II)) sesuai ke tingkat HS ($^5T_{2g}$) seperti yang ditunjukkan oleh Gambar 2.3.

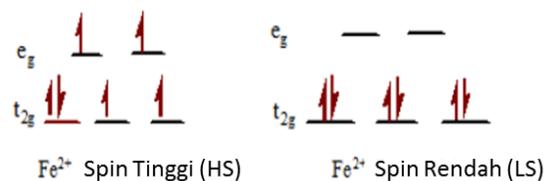


Gambar 2.3. Diagram pemisahan orbital d pada Fe(II) (Feltham *et al.*, 2017)

Ketika gaya medan ligan memiliki urutan yang sama besarnya dengan energi pasangan elektron, setiap gangguan eksternal kecil dapat mengubah molekul dari satu spin ke keadaan spin lainnya dengan cara yang dapat dibalikkan (Paulsen & Trautwein, 2004). Fenomena tersebut disebut *Spin Crossover (SCO)*, *Spin Equilibrium*, konversi spin atau biasanya transisi spin.

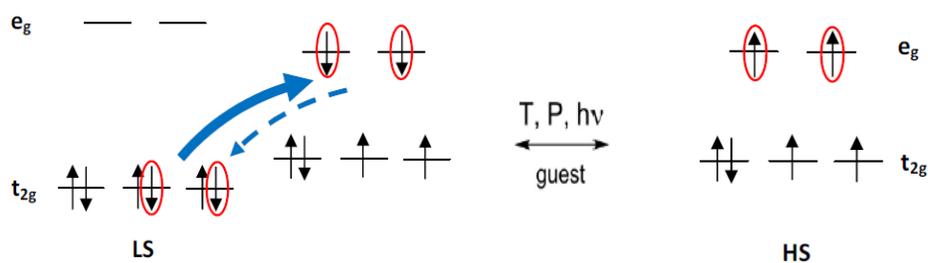
2.3 Fenomena Spin Crossover

Spin Crossover (SCO) adalah fenomena yang terjadi pada kompleks logam transisi yang mampu beralih secara reversibel dari keadaan elektronik spin rendah (LS) ke keadaan elektronik spin tinggi (HS) (Nicolazzi & Bousseksou, 2018). Perubahan kondisi spin ini dapat disebabkan oleh berbagai rangsangan eksternal seperti suhu (Gudyma & Maksymov, 2019), tekanan (Rotaru *et al.*, 2018), iradiasi cahaya (Chastanet *et al.*, 2018), medan magnet (Ribeiro *et al.*, 2019), listrik (Lefter *et al.*, 2016), dan sebagainya. Dari sudut pandang termodinamika, peralihan dari spin rendah (LS) ke spin tinggi (HS) dikarenakan persaingan antara entalpi yang cenderung mendukung keadaan fundamental energi yang lebih rendah pada suhu rendah dan entropi yang mendukung fase termodinamika yang paling tidak teratur pada suhu tinggi (Feltham *et al.*, 2017). SCO biasanya dibentuk oleh logam transisi dengan konfigurasi $3d^4-3d^7$. Hal tersebut dikarenakan pada konfigurasi tersebut elektron dapat didistribusikan, dipasangkan, atau tidak berpasangan, tergantung pada perbedaan energi antara orbital d t_{2g} dan e_g (Liscio *et al.*, 2015). Mekanisme terjadinya transisi spin contohnya pada senyawa kompleks oktahedral Fe(II). Medan oktahedral konfigurasi ion Fe(II), d^6 , terbelah menjadi $t_{2g}^4 e_g^2$ pada keadaan HS dan $t_{2g}^6 e_g^0$ pada keadaan LS seperti terlihat pada Gambar 2.4.



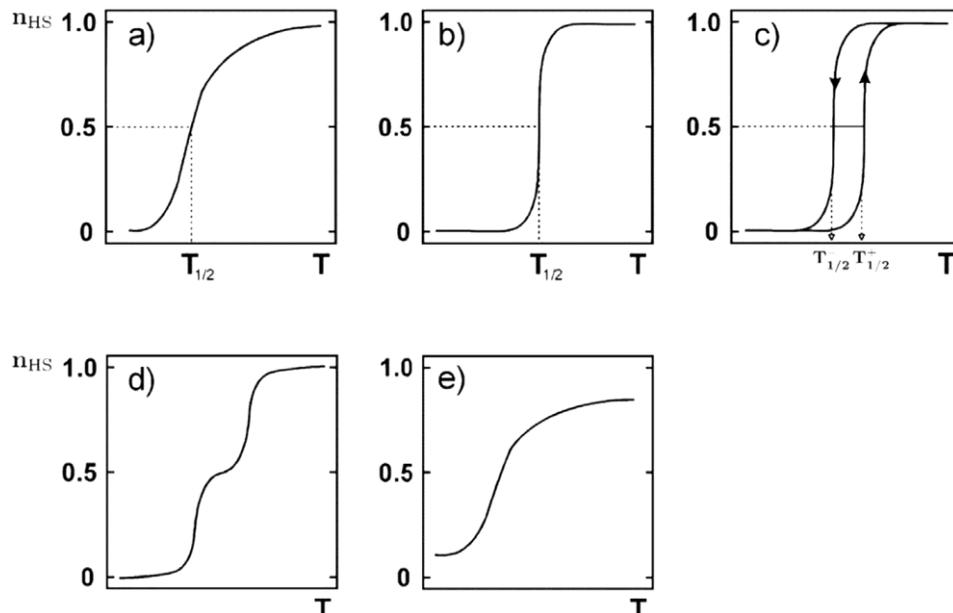
Gambar 2.4. Peralihan spin kompleks oktahedral Fe(II) (Ibrahim *et al.*, 2019)

Transisi LS \leftrightarrow HS menyebabkan dua elektron berbalik arah spin (*Spin Crossover*) sehingga fenomena transisi elektron ini disebut *Spin Crossover* (SCO) atau Transisi Spin (TS). Mekanisme SCO tersebut terjadi apabila temperatur dinaikkan terjadi eksitasi dua elektron dari orbital t_{2g} ke e_g dengan arah berlawanan dengan arah medan magnet eksternal. Setelah itu terjadi pembalikan arah spin elektron menjadi searah medan magnetik tersebut sehingga dihasilkan keadaan spin tinggi seperti yang terlihat pada Gambar 2.5.



Gambar 2.5. Mekanisme *Spin Crossover* pada senyawa kompleks oktahedral Fe(II) (Jahro, 2007)

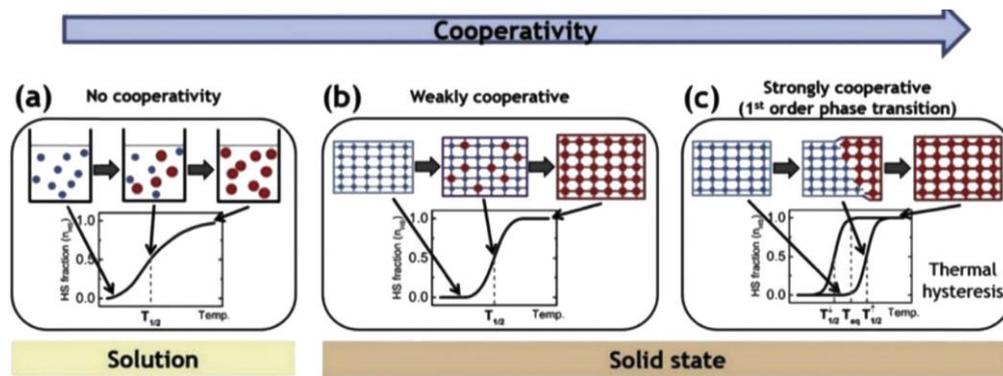
Transisi spin secara serentak dan fenomena bistabilitas terjadi ketika interaksi molekul antara senyawa SCO cukup kuat. Interaksi antar molekul memiliki sifat reversibel, terutama karena perbedaan volume, bentuk, dan elastisitas antara fase HS dan LS. Molekul HS dikelilingi oleh molekul LS menghasilkan medan regangan elastis dan tekanan elastis yang menumpuk di seluruh kristal (Slimani *et al.*, 2013). Perilaku kolektif yang elastis dapat dilihat sebagai kombinasi dari interaksi jangka pendek dan jangka panjang disebut kooperativitas. Kompleksitas yang kuat dari mekanisme interaksi ditambah dengan sifat molekuler yang sangat sensitif terhadap rangsangan kecil dari luar yang dapat dikontrol menimbulkan keragaman fenomena yang diamati secara eksperimental yang diilustrasikan oleh berbagai kemungkinan kurva SCO termoinduksi yang terlihat pada Gambar 2.6.



Gambar 2.6. Kurva SCO termoinduksi. Perubahan keadaan spin diikuti oleh evolusi termal dari fraksi molekul dalam keadaan HS yang disebut fraksi HS (n_{HS}). (a) Konversi putaran spin, (b) transisi spin serentak, (c) transisi spin serentak dengan spin histeresis, (d) transisi dua langkah, dan (e) konversi spin tidak lengkap (Nicolazzi & Bousseksou, 2018)

Gambar 2.6 menunjukkan suhu transisi ($T_{1/2}$), yaitu suhu dimana 50% fraksi mol keadaan LS sama dengan fraksi mol keadaan HS, sehingga perbandingan mol kedua keadaan spin dalam senyawa kompleks adalah 1 : 1. Suhu transisi merupakan sifat natural atau khas dari setiap senyawa SCO. Jenis transisi spin yang baik untuk aplikasi adalah yang serentak disertai histeresis (gambar 7 c). Transisi spin yang serentak menimbulkan dua keadaan yang stabil (bistabilitas), yaitu keadaan LS dan HS, dimana masing-masing keadaan spin ini dapat berfungsi sebagai posisi “ON” dan “OFF” pada rentang temperatur tertentu. Apabila temperatur di bawah temperatur transisi maka posisi “ON” adalah keadaan LS sedangkan keadaan HS sebagai posisi “OFF”. Posisi tersebut akan berbalik jika temperatur berada di atas temperatur transisi. Sedangkan histeresis merupakan keadaan dimana jalur transisi dari LS ke HS berbeda dengan jalur

arah sebaliknya. Hal tersebut menyebabkan temperatur transisi dari LS ke HS lebih tinggi daripada temperatur transisi dari HS ke LS. Perbedaan suhu transisi tersebut dapat dimanfaatkan untuk aplikasi. Semakin lebar perbedaan suhu transisi maka semakin besar potensi untuk aplikasi (Yenita, 2012). Hubungan kasus SCO secara serentak dan efek kooperativitas ditunjukkan oleh Gambar 2.7.

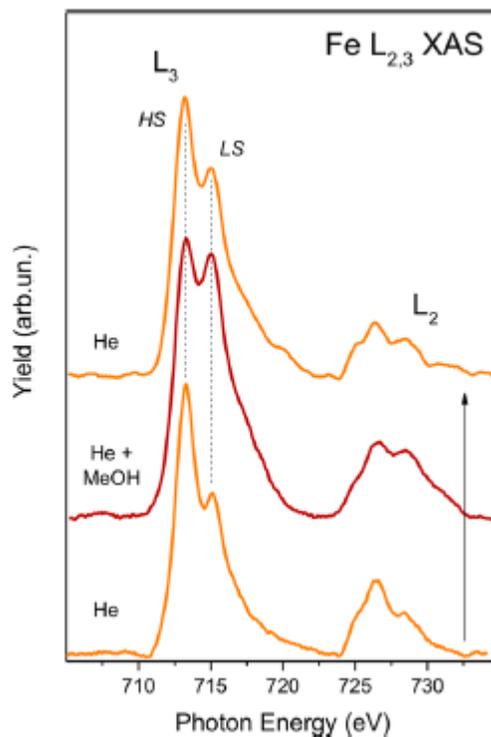


Gambar 2.7. Representasi skematis dari mekanisme transisi dan kurva transisi spin termal terkait dalam tiga sistem karakteristik SCO yang memiliki derajat kooperativitas yang berbeda (Nicolazzi & Bousseksou, 2018)

Gambar 2.7 menunjukkan bahwa: (a) dalam larutan (tanpa kooperativitas, konversi bertahap), (b) dalam padatan menunjukkan konversi spin kooperatif lemah (kooperativitas menengah, transisi yang lebih serentak), dan (c) dalam padatan yang memperlihatkan transisi spin orde pertama (kooperativitas tinggi, transisi mendadak dengan putaran histeresis termal). Molekul LS dan HS masing-masing digambarkan oleh lingkaran biru dan merah. Kasus SCO secara serentak menunjukkan bahwa karakter orde pertama dari transisi spin dalam material yang sangat kooperatif menimbulkan transformasi fase heterogen, sedangkan transformasi fase homogen diamati dalam sistem kooperatif atau pengenceran yang lemah.

Fenomena SCO pada suatu senyawa dapat dideteksi dari perubahan fisik yang menyertainya, seperti perubahan sifat magnetik, panjang ikatan ion logam-ligan, dan

perubahan warna. Perubahan sifat magnetik dapat diketahui dari hasil karakterisasi menggunakan MSB (*Magnetic Susceptibility Balance*). Sedangkan perubahan panjang ikatan ion logam-ligan diketahui dari hasil karakterisasi menggunakan XRD. Perubahan warna pada kompleks SCO dapat dimanfaatkan sebagai sensor alkohol (Liscio *et al.*, 2015). Mekanisme perubahan warna dalam kompleks SCO dapat disebabkan adanya efek solvatokromik yaitu apabila molekul pelarut dimasukkan ke dalam struktur kristal maka akan menyebabkan pemisahan orbital 3d dari atom logam sehingga akan menggeser suhu transisi spinnya (Borgatti *et al.*, 2018). Hal ini dibuktikan dengan karakterisasi menggunakan *Ambient Pressure X-ray Absorption Spectroscopy* (AP-XAS). AP-XAS digunakan untuk mengetahui pergantian keadaan spin dari kompleks SCO sehingga dapat diketahui energi pemisahan orbital 3d atom logam. Hasil karakterisasi dari senyawa kompleks Fe(II) sebagai sensor menggunakan AP-XAS ditunjukkan Gambar 2.8.



Gambar 2.8. Hasil karakterisasi AP-XAS pada senyawa kompleks Fe(II)

Gambar 2.8 menunjukkan bahwa senyawa kompleks Fe(II) apabila berada dalam atmosfer He berada pada keadaan HS (garis jingga) sedangkan saat kompleks Fe(II) berada dalam atmosfer metanol berada pada keadaan LS (garis coklat) dan apabila metanol menguap maka Fe(II) berada pada keadaan HS secara reversibel (garis jingga). Penggantian keadaan spin pada kompleks Fe(II) tersebut dapat diketahui besarnya energi pemisahan antara dua puncak yaitu sebesar 1,7–1,8 eV.

2.4 Warna pada Senyawa Kompleks

Senyawa kompleks dapat menyerap cahaya dengan baik pada daerah sinar infra merah, ultra violet dan sinar tampak (*visible*). Larutan ion kompleks logam transisi yang memberikan warna adalah ion kompleks yang memiliki atom pusat dengan konfigurasi d^1 - d^9 , sedangkan untuk konfigurasi d^0 atau d^{10} tidak. Secara makroskopik, pembentukan warna ion kompleks terjadi apabila atom pusat dengan konfigurasi d^1 - d^9 mengikat ligan. Sedangkan secara mikroskopik, pembentukan warna pada ion kompleks disebabkan apabila atom pusat dengan konfigurasi d^1 - d^9 mengalami transisi elektron d-d, disertai pembelahan orbital menjadi kelompok t_{2g} dan e_g . Energi yang diserap senyawa kompleks antara senyawa yang satu dengan yang lain mengikuti persamaan :

$$\Delta E = h \cdot \nu$$

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda}$$

Keterangan

ΔE = perbedaan tingkat energi (J)

h = konstanta Planck ($6,6261 \times 10^{-34}$ J s)

ν = frekuensi (s^{-1})

c = kecepatan cahaya (3×10^8 m s^{-1})

λ = panjang gelombang (m)

Bagian warna dari cahaya putih yang diserap larutan ion kompleks penyerap warna disebut warna serapan. Warna serapan berfungsi untuk menaikkan elektron dari

kelompok orbital d berenergi rendah ke kelompok orbital d berenergi tinggi. Warna serapan menentukan energi pembelahan orbital d atom pusat. Bagian warna yang ditransmisikan disebut warna komplementer, yaitu warna larutan yang terlihat oleh mata (Cahyana *et al.*, 2016). Hubungan warna serapan dan warna komplementer ditunjukkan oleh Tabel 2.1.

Tabel 2.1. Panjang gelombang warna serapan dan warna komplementernya

Panjang Gelombang (nm)	Warna Serapan	Warna Komplementer
400-435	Violet	Hijau kekuningan
435-480	Biru kehijauan	Kuning
480-490	Biru	Jingga
490-500	Hijau kebiruan	Merah
500-560	Hijau	Ungu
560-595	Hijau kekuningan	Biru tua
595-610	Jingga	Biru
610-680	Merah	Hijau
680-700	Ungu kemerahan	Hijau kebiruan

Faktor-faktor yang mempengaruhi timbulnya warna senyawa kompleks adalah jenis ligan, bilangan oksidasi atom pusat, dan bilangan koordinasi atom pusat (bentuk geometri) (Cahyana *et al.*, 2016).

1. Jenis Ligan

Ligan spesifik yang dikoordinasikan dengan atom pusat memengaruhi warna kompleks koordinasi karena energi foton cahaya berbanding terbalik dengan panjang gelombangnya, warna kompleks bergantung pada besarnya Δ_o , yang tergantung pada struktur kompleks. Ligan yang memberikan daya medan listrik kuat, pembelahan orbital d atom pusat dengan energi *gap* relatif besar sehingga menyerap warna dengan panjang gelombang yang pendek. Ligan yang memberikan daya medan listrik lemah, pembelahan orbital d atom pusat dengan energi *gap* relatif kecil sehingga menyerap warna dengan panjang gelombang yang panjang.

2. Bilangan Oksidasi Atom Pusat

Larutan dengan atom pusat yang memiliki bilangan oksidasi tinggi, akan menyerap warna dengan panjang gelombang pendek atau mengakibatkan pembelahan

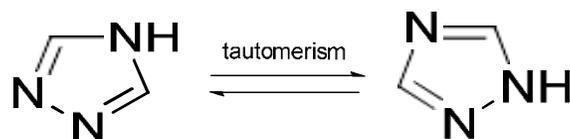
orbital d relatif besar karena meningkatnya polaritas ion yang memperpendek jarak logam-ligan sehingga tolakan-tolakan elektronnya besar. Sebaliknya, larutan dengan atom pusat yang memiliki bilangan oksidasi rendah, akan menyerap warna dengan panjang gelombang yang panjang atau mengakibatkan pembelahan orbital d relatif kecil.

3. Bilangan Koordinasi Atom Pusat (Bentuk Geometri)

Ion kompleks yang memiliki bilangan koordinasi tinggi, menyebabkan warna serapan pada panjang gelombang rendah atau menyebabkan energi pembelahan orbital d menjadi besar karena semakin banyak jumlah ligan yang diikat maka tolakan elektron ligan dengan atom pusat akan semakin besar sehingga energi pembelahannya juga semakin besar. Sebaliknya, ion kompleks yang memiliki bilangan koordinasi rendah, menyebabkan warna serapan pada panjang gelombang tinggi atau menyebabkan energi pembelahan orbital d menjadi kecil.

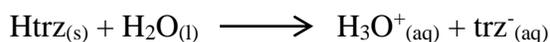
2.5 Ligan Triazol

Ligan adalah satu kesatuan atau spesi yang terikat pada atom atau molekul lain (Cahyana *et al.*, 2016). Berdasarkan jumlah atom donor yang dimiliki, ligan-ligan dalam senyawa kompleks dapat dibedakan menjadi ligan monodentat (satu atom donor), bidentat (dua atom donor), tridentat (tiga atom donor), dan polidentat (lebih dari 3 atom donor) (Male *et al.*, 2013). Triazol adalah salah satu jenis ligan yang dapat membawa ion logam pada medan intermediet, dimana SCO dapat terjadi (Koningsbruggen, 2004). Turunan ligan triazol dalam penelitian ini adalah 1,2,4-triazol dan 4-amino-1,2,4-triazol. Ligan 1,2,4-triazol (Htrz) merupakan ligan jembatan (bidentat) pada nitrogen posisi 1 dan 2 (N1,N2) atau pada posisi 2 atau 4 (N2,N4). Struktur dari 1,2,4-triazol ditunjukkan pada Gambar 2.9.

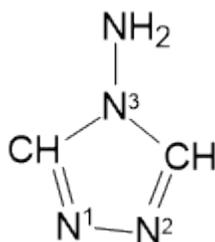


Gambar 2.9. Struktur 1,2,4-triazol (Gao *et al.*, 2019)

Ligan 1,2,4-triazol merupakan asam lemah dimana dalam air mengalami reaksi ionisasi seperti berikut:



1,2,4-triazol merupakan ligan yang dapat menunjukkan kurva SCO histeresis termal yang luas. Preparasi yang mudah dari bahan yang tersedia dengan kombinasi transisi termal yang kuat dan serentak pada atau di atas suhu kamar menjadikannya bahan yang unik sebagai sensor. Sifat bistabilitas dan magnetik dari ligan ini dapat disesuaikan dengan modifikasi gugus fungsi triazol pada posisi N4, dengan anion mengkompensasi muatan kationik keseluruhan (ligan biasanya netral) (Aromí *et al.*, 2018). Salah satu modifikasi gugus fungsi dengan gugus amino membentuk turunan triazol yaitu ligan 4-amino-1,2,4-triazol (NH_2trz). Ligan 4-amino-1,2,4-triazol (NH_2trz) merupakan ligan jembatan (bidentat) pada nitrogen posisi 1 dan 2 (N1,N2). Struktur dari 4-amino-1,2,4-triazol ditunjukkan oleh Gambar 2.10.

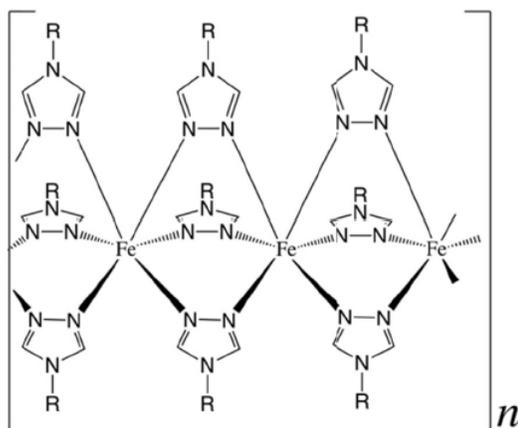


Gambar 2.10. Struktur 4-amino-1,2,4-triazol (Valle, 2013)

2.6 Fenomena *Spin Crossover* (SCO) pada Senyawa Kompleks Fe(II) dengan Ligan Turunan Triazol

Kompleks Fe(II) dengan ligan turunan triazol merupakan salah satu kompleks yang dapat mengalami SCO akibat temperatur. Fenomena SCO pada senyawa tersebut disertai efek termokromik yang jelas dapat dilihat dari perubahan warna pada kompleks. Kompleks Fe(II) dengan ligan 4-amino-1,2,4-triazol yaitu berwarna merah muda adalah spin rendah (diamagnetik) dan putih adalah spin tinggi (empat elektron

tidak berpasangan) (Smit *et al.*, 2000). Struktur dari kompleks Fe(II) dengan ligan turunan triazol ditunjukkan pada Gambar 2.11.



Gambar 2.11. Struktur Fe(II) dengan ligan triazol (Aromí *et al.*, 2018)

Beberapa penentuan struktur yang telah dilakukan terhadap kompleks Fe(II) dengan ligan triazol menggunakan X-ray menunjukkan bahwa ikatan koordinasi terjadi di posisi N1,N2 ligan yang menjembatani antar ion logam. Sedangkan kompleks dengan ikatan koordinasi di N2,N4 belum ditemukan memiliki fenomena SCO (Koningsbruggen, 2004).

2.7 Alkohol

Alkohol adalah salah satu dari sekelompok senyawa organik yang dibentuk dari hidrokarbon-hidrokarbon oleh pertukaran satu atau lebih gugus hidroksil dengan atom-atom hidrogen dalam jumlah yang sama (Dorland, 2002). Alkohol dapat membentuk ikatan hidrogen antara molekul-molekulnya maupun dengan air. Hal ini mengakibatkan titik didih maupun kelarutan alkohol dalam air cukup tinggi. Titik didih alkohol meningkat seiring dengan meningkatnya panjang gugus alkil, banyak cabang dan banyak gugus hidroksil yang terikat pada atom karbon. Seperti air, alkohol adalah asam atau basa sangat lemah. Alkohol pada larutan encer dalam air, mempunyai pKa yang kira-kira sama dengan pKa air. Namun dalam keadaan murni keasaman alkohol

jauh lebih lemah daripada air. Hal ini disebabkan karena alkohol mempunyai tetapan elektrik yang rendah (Syabatini, 2008).

Gugus fungsional alkohol adalah hidroksil yang terikat pada karbon hibridisasi sp^3 . Berdasarkan letak gugus OH yang terikat pada atom C, alkohol dibagi menjadi tiga jenis yaitu alkohol primer, alkohol sekunder, dan alkohol tersier. Alkohol primer, atom karbon yang membawa gugus -OH hanya terikat pada satu gugus alkil. Contoh alkohol primer adalah metanol dan etanol. Alkohol sekunder, atom karbon yang mengikat gugus -OH berikatan langsung dengan dua gugus alkil, kedua gugus alkil ini bisa sama atau berbeda. Contoh alkohol sekunder adalah 2-propanol. Sedangkan pada alkohol tersier, atom karbon yang mengikat gugus -OH berikatan langsung dengan tiga gugus alkil, yang bisa merupakan kombinasi dari alkil yang sama atau berbeda. Contoh alkohol tersier adalah 2-metil-2-propanol.

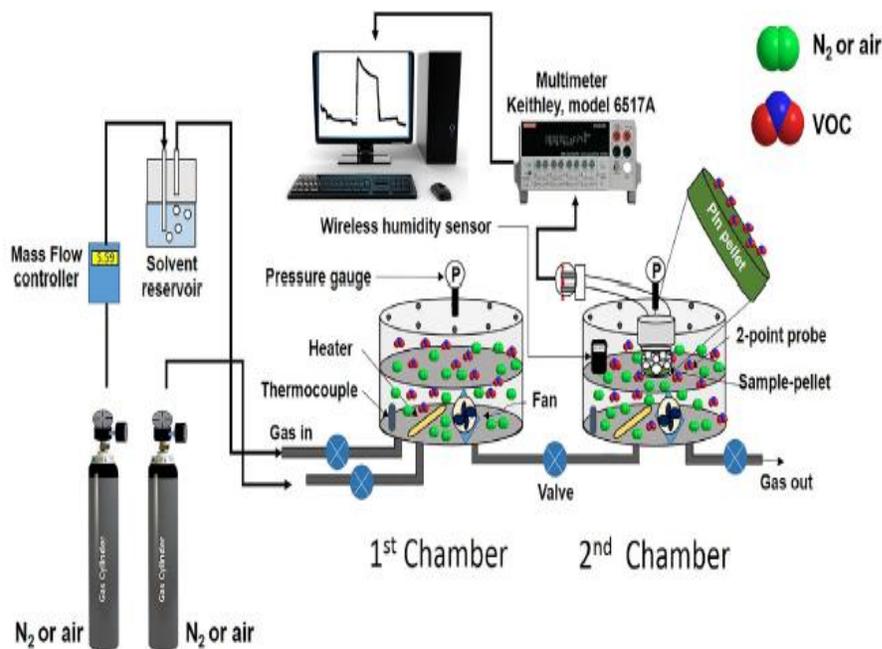
Berdasarkan Peraturan Menteri Kesehatan RI No. 86/Men.Kes/Per/IV/1977 tanggal 29 April 1977 yang mengatur produksi dan peredaran minuman keras, yang dimaksud dengan minuman keras adalah semua jenis minuman beralkohol, tetapi bukan obat yang meliputi 3 golongan yaitu Golongan A, Golongan B, Golongan C. Golongan A (Bir), dengan kadar etanol 1% sampai dengan 5%. Golongan ini dapat menyebabkan mabuk emosional dan bicara tidak jelas. Golongan B (Champagne, Wine), dengan kadar etanol 5% sampai dengan 20%. Golongan ini dapat menyebabkan gangguan penglihatan, kehilangan sesorik, ataksia, dan waktu reaksi yang lambat. Golongan C (Wiski), dengan kadar etanol lebih dari 20 sampai 50%. Golongan ini dapat menyebabkan gejala ataksia parah, penglihatan ganda atau kabur, pingsan dan kadang terjadi konvulsi.

Alkohol dimanfaatkan di beberapa bidang seperti bidang kimia, farmasi dan kedokteran. Alkohol juga digunakan sebagai pelarut. Alkohol merupakan pelarut yang paling bermanfaat dalam bidang farmasi, digunakan sebagai pelarut utama untuk banyak senyawa organik, serta sebagai bakterisida (pembasmi bakteri) terutama sebagai pembersih kulit sebelum injeksi.

2.7.1 Metanol

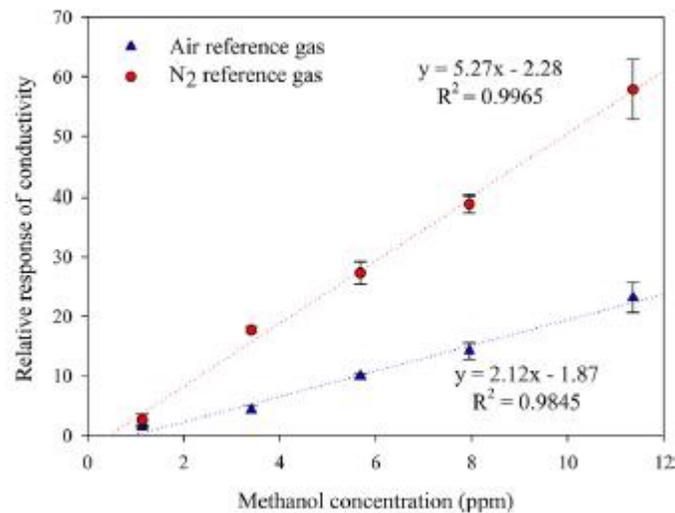
Metanol adalah senyawa golongan alkohol dengan rumus kimia CH_3OH . Metanol merupakan bentuk alkohol paling sederhana. Senyawa ini pada keadaan atmosfer berbentuk cairan yang ringan, mudah menguap, tidak berwarna, mudah terbakar, dan beracun dengan bau yang khas. Metanol digunakan sebagai bahan pendingin anti beku, pelarut, bahan bakar dan sebagai bahan aditif bagi industri etanol (Khaled *et al.*, 2016).

Penelitian tentang sensor metanol telah dilakukan. Salah satunya melalui pengamatan respons konduktivitas listrik berdasarkan pada poliindol konduktif didoping FeCl_3 (Phasuksom *et al.*, 2018). Skema penelitian tersebut ditunjukkan pada Gambar 2.12.



Gambar 2.12. Rangkaian alat sensor metanol (Phasuksom *et al.*, 2018)

Hasil yang diperoleh pada penelitian sensor metanol tersebut ditunjukkan oleh Gambar 2.13.



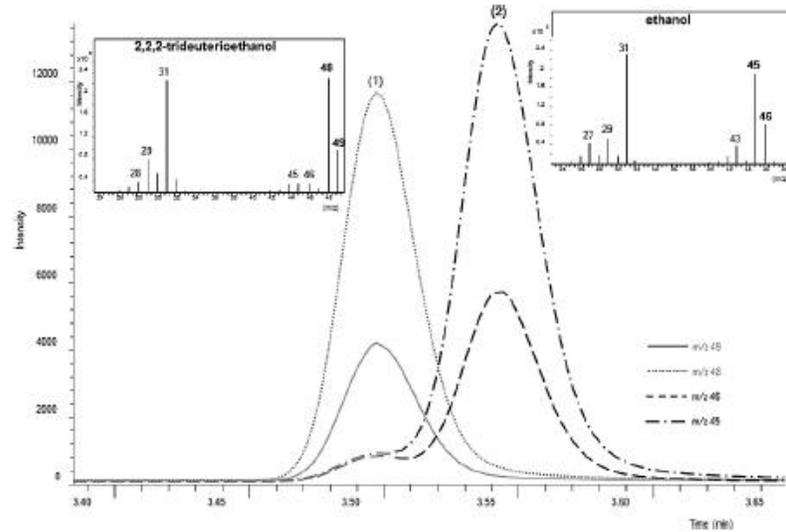
Gambar 2.13. Respons konduktivitas sensor pada beberapa konsentrasi metanol (Phasuksum *et al.*, 2018)

Gambar 2.13 menunjukkan respons relatif dari konduktivitas sensor vs konsentrasi metanol di udara dan nitrogen. Hubungan linear dalam konsentrasi berkisar antara 1,14–11,36 ppm dapat dilihat. Respons relatif konduktivitas meningkat dengan meningkatnya konsentrasi metanol karena sejumlah besar molekul metanol dapat berinteraksi dengan sensor. Kemiringan menunjukkan sensitivitas sensor, sensitivitas sensor menggunakan gas nitrogen adalah $5,27 \text{ ppm}^{-1}$ dengan koefisien korelasi (R^2) = 0,9965. Sedangkan sensitivitas sensor yang menggunakan udara sebagai gas dasar adalah $2,12 \text{ ppm}^{-1}$, $R^2 = 0,9845$.

2.7.2 Etanol

Etanol merupakan alkohol rantai tunggal dengan rumus kimia $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ dan rumus empiris $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$. Etanol merupakan isomer konstitusional dari dimetil eter. Senyawa ini mudah menguap, mudah terbakar, tak berwarna, dan merupakan alkohol yang paling sering digunakan dalam kehidupan sehari-hari. Etanol digunakan pada parfum, perasa, pewarna makanan, dan obat-obatan. Etanol juga telah lama digunakan sebagai bahan bakar. Etanol adalah pelarut yang penting dalam sintesis senyawa kimia lainnya (Khaled *et al.*, 2016).

Penelitian tentang sensor etanol telah dilakukan. Salah satunya menggunakan GC-MS. Kuantifikasi etanol dilakukan dengan pengenceran isotop menggunakan 2,2,2-trideuterioetanol sebagai standar internal (Stupak *et al.*, 2018). Hasil yang diperoleh pada penelitian tersebut ditunjukkan Gambar 2.14.



Gambar 2.14. Spektrum GC-MS penentuan etanol (Phasuksom *et al.*, 2018)

2.8 Sensor Kimia

Sensor kimia merupakan alat yang mampu menangkap fenomena berupa zat kimia (baik gas maupun cairan). Secara umum model sensor kimia meliputi bagian penerima yang memiliki sensitivitas terhadap zat yang akan dideteksi dan dikenal sebagai hidungnya sensor (*sensitive layer/nose parts/chemical interface*) (Wolfbeis, 2008). Karakteristik sensor ditentukan dari sejauh mana sensor tersebut memiliki kemampuan yang baik dalam mengenali zat yang ingin dideteksinya. Kemampuan mendeteksi zat tersebut meliputi:

1. Selektivitas

Selektivitas yaitu sejauh mana sensor memiliki kemampuan menyeleksi zat yang ingin dideteksinya. Sifat ini sangat penting karena zat yang dideteksi akan bercampur dengan zat lain yang ada di sekelilingnya.

2. Waktu Respon

Waktu respon sensor kimia dinyatakan sebagai waktu antara pertama kali sensor direaksikan dengan sampel dan waktu pertama kali sensor menghasilkan sinyal yang stabil.

2.9 Sol Gel

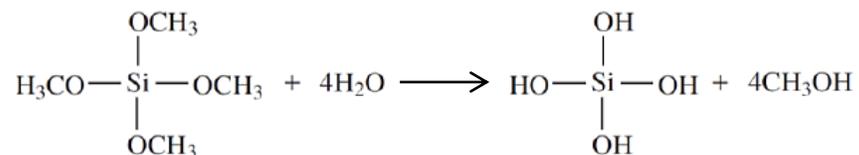
Metode sol gel yaitu pembentukan senyawa anorganik melalui reaksi kimia dalam larutan pada suhu yang rendah dan terjadi perubahan senyawa dari suspensi koloid (sol) membentuk fase cair (gel). Prekursor yang biasa digunakan adalah logam organik dan logam anorganik yang dikelilingi oleh ligan yang reaktif seperti alkoksida yang banyak digunakan karena sifatnya yang mudah bereaksi dengan air (Yanuar, 2014).

Metode sol gel banyak digunakan karena memiliki keuntungan antara lain proses berlangsung pada suhu rendah, prosesnya relatif lebih mudah, dapat diaplikasikan dalam segala kondisi, kemurnian yang dihasilkan tinggi dan kehomogenitasan yang tinggi. Keuntungan lainnya yaitu apabila parameter divariasikan maka ukuran dan pendistribusian pori dapat terkontrol, kemudian biaya yang diperlukan dalam proses sol-gel relatif lebih murah dan menghasilkan produk yang tidak beracun (Eddy *et al.*, 2016).

Menurut Yanuar (2014) dalam proses sol gel ada beberapa tahap yaitu :

a. Hidrolisis

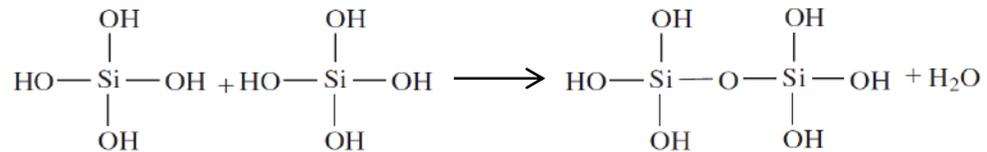
Tahap hidrolisis akan terjadi reaksi penggantian gugus alkoksida –OR oleh gugus karboksil –OH. Hidrolisis ini dapat terjadi dalam kondisi asam dan basa. Namun, pada kondisi asam, gugus alkoksida akan terprotonasi dengan cepat. Reaksi hidrolisis alkoksasilan yaitu:



(Sumber : Bae *et al.*, 2010)

b. Kondensasi

Tahap kondensasi akan terjadi proses transisi dari sol gel menjadi gel yang melibatkan hidroksil untuk menghasilkan polimer dengan ikatan M-O-M. Reaksi kondensasi yaitu:



(Sumber : Bae *et al.*, 2010)

c. *Aging* (Pematangan)

Tahap *aging* akan terjadi reaksi pembentukan jaringan gel yang lebih kaku, kuat dan menyusut didalam larutan. Fase cair yang masih mengandung partikel padat dan menggumpal akan terus bereaksi dan akan mengembun saat gelnya mengering. Gel yang dihasilkan akan menjadi semakin kental akibat cabang-cabang kelompoknya yang mengembun. Kemudian, cairan yang terdapat didalam gel akan diserap oleh kelompok-kelompok cabang yang menyebabkan gel mengalami penyusutan. Proses ini akan berlangsung, selama didalam gel masih terdapat fleksibilitas.

d. *Drying* (Pengeringan)

Tahap *drying* terjadi proses penguapan larutan dan cairan yang tidak diinginkan mendapatkan struktur sol gel yang memiliki luas permukaan tinggi. Peningkatan sifat mekanik serta stabilitas struktur sol gel dilakukan proses pembakaran melalui tahap sintering akhir, densifikasi dan pertumbuhan butir.

2.10 *Magnetic Susceptibility Balance* (MSB)

MSB merupakan alat yang digunakan untuk menentukan momen magnet dan analisis sifat kemagnetan. Prinsip kerja MSB adalah adanya elektron tidak berpasangan pada orbital molekul sampel yang mengakibatkan adanya momen magnet apabila diberikan induksi magnet dari luar. Sifat magnet pada sampel terdapat tiga yaitu feromagnetik, paramagnetik, dan diamagnetik.

Paramagnetik adalah senyawa yang dapat tertarik lemah oleh medan magnet dan mempunyai nilai kerentanan magnetik bernilai positif. Diamagnetik adalah senyawa yang tidak dapat ditarik oleh magnet dan mempunyai nilai kerentanan magnetik bernilai negatif. Sedangkan feromagnetik adalah senyawa yang dapat ditarik dengan kuat oleh medan magnet dan mempunyai nilai kerentanan magnetik bernilai positif dan besar. Feromagnetik mampu mempertahankan medan magnet permanen karena elektron bebasnya berada dalam jarak dekat dan tetap sejajar bahkan setelah medan magnet luar dihilangkan. Sedangkan sifat magnetik bahan diamagnetik atau paramagnetik hanya dapat diamati dan diukur ketika sampel ini disimpan dalam medan magnet yang diterapkan secara eksternal. Kekuatan sifat magnet dapat ditentukan dari besarnya momen magnet. Momen magnet dipengaruhi oleh adanya elektron tidak berpasangan pada orbital molekul (Matthey *et al.*, 2004).

2.11 *Fourier Transform Infra Red (FTIR)*

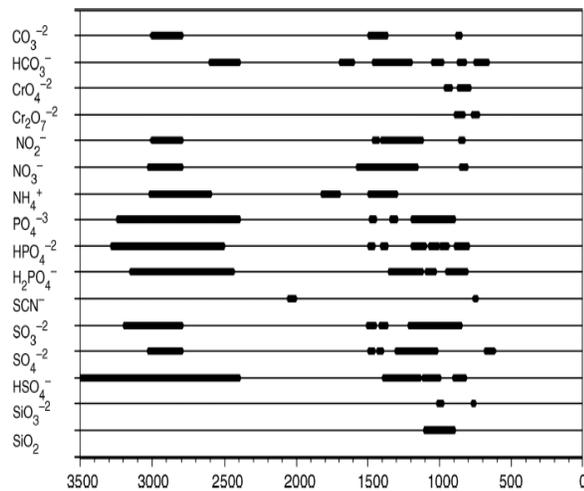
FTIR merupakan salah satu instrumen yang menggunakan prinsip spektroskopi. FTIR menggunakan spektroskopi inframerah yang dilengkapi dengan transformasi *fourier* untuk deteksi dan analisis hasil spektrumnya (Anam & Firdausi, 2007). Selain itu, masing-masing gugus fungsi menyerap sinar inframerah pada frekuensi yang unik (Sazonova *et al.*, 2019). Aplikasi FTIR sering digunakan untuk penentuan gugus fungsi utama dalam polimer organik. FTIR juga digunakan untuk identifikasi semua jenis bahan organik dan banyak jenis bahan anorganik, penentuan kuantitatif spesies dalam campuran kompleks, penentuan komposisi molekul spesies permukaan, diferensiasi isomer struktural dan geometri, dan penentuan molekul dalam polimer dan larutan, dalam industri makanan dan minuman untuk menentukan kadar gula dan karbonasi (Ones, 2012).

Prinsip kerja alat ini adalah apabila radiasi IR dilewatkan melalui suatu cuplikan sampel, maka molekul-molekulnya dapat menyerap energi dan terjadilah transisi di antara tingkat vibrasi dasar (*ground state*) dan tingkat vibrasi tereksitasi (*excited state*). Transisi aktif inframerah menyebabkan momen dipol listrik dari gugus fungsi yang

bergetar mengalami perubahan ketika mereka berinteraksi dengan cahaya inframerah yang masuk. Penyerapan radiasi IR oleh gugus-gugus fungsi yang berbeda dalam sampel diplot sebagai fungsi satuan bilangan gelombang atau cm^{-1} yaitu pada rentang sebesar $13.000\text{-}10\text{ cm}^{-1}$ (Petit & Puskar, 2018). Perbedaan rentang frekuensi vibrasi karakteristik dari beberapa gugus fungsi senyawa organik dan anorganik ditunjukkan oleh Tabel 2.2 dan Gambar 2.15 (Ones, 2012).

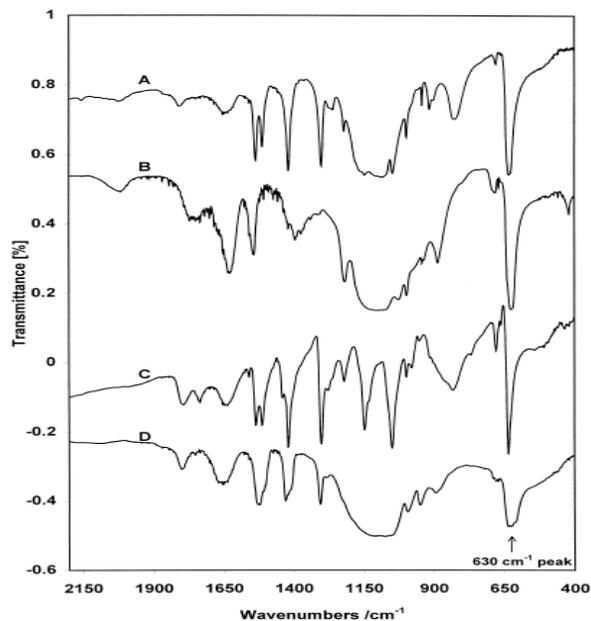
Tabel 2.2. Rentang frekuensi vibrasi gugus fungsi senyawa organik

Rentang (cm^{-1})	Gugus Fungsi	Vibrasi	Jenis
3700-3250	-OH	O-H str	alkohol, fenol amina
3520-3320	-NH ₂	N-H str	primer/aromatik, amida
3360-3340	-NH ₂	NH ₂ asym str	amida primer
3300-3250	$\equiv\text{CH}$	$\equiv\text{C-H}$ str	Asetilen
3300-3280	-NH	N-H str	amida sekunder
3200-3180	-NH ₂	NH ₂ str	amida primer
3100-2400	-OH	H terikat O-H str	asam karboksilat
3100-3000	$=\text{CH}$	$=\text{CH}$ str	aromatik, tidak jenuh
2990-2850	-CH ₃ , -CH ₂	C-H str	Alifatik
2750-2650	-CHO	C-H ikatan rentangan	Aldehid
2285-2250	-N=C=O	N=C=O asym str	Isosianat
2260-2200	-C \equiv N	C \equiv N str	Nitril
1870-1790	-C=O	C=O asym str	Anhidrida
1780-1760	-C=O	C=O str	Lakton
1750-1740	-C=O	C=O str	Ester
1740-1720	-C=O	C=O str	Aldehid
1720-1700	-C=O	C=O str	Keton
1710-1690	-C=O	C=O str	asam karboksilat
1670-1650	-C=O	C=O str	amida primer
1550-1490	-NO ₂	NO ₂ asym str	nitro aromatik
1400-1310	-COO ⁻	COO ⁻ sym str	garam asam karboksilat
1000-950	-CH=CH ₂	$=\text{CH}$ bnd	Vinil
980-960	-CH=CH-	$=\text{CH}$ bnd	Alkena trans
950-900	-CH=CH ₂	$=\text{CH}$ bnd	Vinil



Gambar 2.15. Rentang frekuensi vibrasi senyawa anorganik (Ones, 2012)

Karakterisasi FTIR tentang fenomena SCO pada senyawa kompleks Fe(II) dengan ligan triazol telah dilakukan. Berikut adalah hasil dari FTIR untuk senyawa kompleks Fe(II) dan ligan triazol dengan berbagai anion yang ditunjukkan oleh Gambar 2.16.



Gambar 2.16. Spektra FTIR pada temperatur ruang (A) $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{ClO}_4)_2$, (B) $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{ClO}_4)_2$, (C) $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]\text{Cl}_2$, dan (D) $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]\text{SO}_4$

Gambar 2.16 menunjukkan bahwa pita vibrasi yang diamati pada masing-masing kompleks berbeda. Hal tersebut terutama disebabkan oleh vibrasi ligan dan jenis anion. Spektra tersebut juga menunjukkan bahwa vibrasi di luar bidang ligan triazol pada 630 cm^{-1} merupakan vibrasi dari masing-masing anion (Smit *et al.*, 2000).

2.12 *Surface Area Analyzer (SAA)*

SAA merupakan alat yang berfungsi untuk menentukan luas permukaan material, distribusi pori dari material dan isotherm adsorpsi suatu gas pada suatu bahan. Alat ini prinsip kerjanya menggunakan mekanisme adsorpsi gas, umumnya nitrogen, argon dan helium, pada permukaan suatu bahan padat yang akan dikarakterisasi pada suhu konstan biasanya suhu didih dari gas tersebut. Alat tersebut pada dasarnya hanya mengukur jumlah gas yang dapat dijerap oleh suatu permukaan padatan pada tekanan dan suhu tertentu. Secara sederhana, alat ini dapat mengetahui berapa volume gas spesifik yang dapat dijerap oleh suatu permukaan padatan pada suhu dan tekanan tertentu dan kita mengetahui secara teoritis ukuran porositas dari satu molekul gas yang diserap, maka ukuran porositas padatan tersebut dapat dihitung (Shaji & Zachariah, 2017).

2.13 *X-Ray Diffraction (XRD)*

XRD merupakan alat yang digunakan untuk mempelajari struktur kristal dan jarak atom. XRD dimanfaatkan dalam bidang farmasi, geologi, maupun forensik (Bunaciu *et al.*, 2015). Difraksi sinar-X didasarkan pada interferensi konstruktif sinar-X monokromatik dan sampel kristal. Sinar-X ini dihasilkan oleh tabung sinar *acathode*, disaring untuk menghasilkan radiasi monokromatik, terkumpul untuk berkonsentrasi, dan diarahkan ke sampel. Prinsip dari alat XRD adalah sinar-X yang dihasilkan dari suatu logam tertentu memiliki panjang gelombang tertentu, sehingga dengan memvariasi besar sudut pantulan terjadi pantulan elastis yang dapat dideteksi.

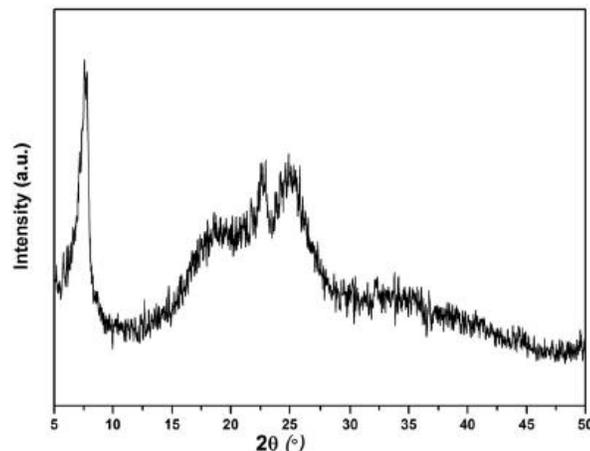
Prinsip kerja alat ini mengikut persamaan Hukum Bragg yaitu:

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

Keterangan:

- n = orde sinar (bilangan bulat mulai dari 1)
- λ = panjang gelombang dari berkas sinar (nm)
- d = jarak antar bidang pemantul (nm)
- θ = sudut pantulan ($^{\circ}$)

Karakterisasi fenomena SCO menggunakan XRD telah dilakukan, yaitu pada senyawa kompleks Fe(II) dengan ligan triazol termodifikasi PGMA pada 296 K (Wang *et al.*, 2015). Hasil spektrum XRD senyawa tersebut ditunjukkan pada Gambar 2.17.



Gambar 2.17. Spektrum XRD Kompleks Fe(II) dengan Ligan Triazol Termodifikasi PGMA pada 296 K (Wang *et al.*, 2015)

Gambar 2.17 menunjukkan bahwa terdapat puncak difraksi yang tajam pada sudut $7,5^{\circ}$. Sudut tersebut berkaitan dengan ikatan koordinasi antara ligan organik dan atom pusat, yaitu menunjukkan polimer rantai Fe(II) polinuklir yang tidak teratur. Puncak difraksi yang luas yaitu dari sudut 10° – 30° yang berkaitan dengan struktur PGMA amorf.

BAB V

PENUTUP

5.1 Simpulan

Berdasarkan hasil penelitian Sintesis dan Karakterisasi Senyawa Kompleks Fe(II) dengan Ligan Turunan Triazol Sebagai Sensor Alkohol, dapat disimpulkan hal-hal sebagai berikut:

1. Struktur kompleks $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{SO}_4$ dalam pelarut aquades adalah polikristalin dengan bentuk kristal ortorombik dan struktur $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]\text{SO}_4$ dalam pelarut aquades adalah amorf dengan bentuk kristal ortorombik. Sedangkan sifat magnet kompleks $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{SO}_4$ dalam pelarut aquades dan $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]\text{SO}_4$ dalam pelarut aquades yang disintesis dengan metode difusi larutan adalah diamagnetik.
2. Hasil uji selektivitas stik sensor kompleks $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{SO}_4$ menunjukkan respons perubahan warna yang berbeda terhadap berbagai sampel analit alkohol dan uji sensitivitas nilai B stik sensor kompleks $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{SO}_4$ terhadap etanol diperoleh nilai LoD sebesar 10,2474001 % dan LoQ sebesar 34,15800032 % sedangkan nilai uji B sensor terhadap metanol diperoleh nilai LoD sebesar 8,229318309 % dan LoQ sebesar 27,43106103 %. Namun, stik sensor kompleks $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]\text{SO}_4$ tidak dapat berfungsi sebagai sensor alkohol.
3. Pengujian kinerja stik sensor kompleks $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{SO}_4$ terhadap beberapa merk minuman keras yaitu Royal Brew House, Chivas Regal, dan Hennessy hasilnya hampir sama dengan etanol 50 %.

5.2 Saran

Berdasarkan simpulan di atas, saran yang dapat diberikan terkait dengan hasil penelitian ini sebagai berikut:

1. Harus dilakukan pengukuran *single crystal* XRD untuk mengetahui karakteristik senyawa kompleks hasil sintesis lebih detail dan data lebih akurat.

2. Harus dilakukan pengujian variasi penambahan konsentrasi masing-masing etanol, metanol, dan campuran etanol:metanol supaya didapatkan tambahan data uji kualitatif dan kuantitatif data sensor.

DAFTAR PUSTAKA

- Ahkam, Q. M., Khan, E. U., Iqbal, J., Murtaza, A., & Tahir, M. (2019). Synthesis and Characterization of Cobalt-Doped SiO₂ Nanoparticles. *Physica B: Physics of Condensed Matter* 572: 161–167.
- Anam, C., & Firdausi, K. S. (2007). Analisis Gugus Fungsi pada Sampel Uji, Bensin dan Spiritus Menggunakan Metode Spektroskopi FTIR. *Berkala Fisika* 10 (1): 79-85.
- Aromí, G., Darawsheh, M., & Ram, J. (2018). Polynuclear Fe(II) Complexes : Di / Trinuclear Molecules and Coordination Networks. *J. Comptes Rendus Chimie* 7(5): 1-21.
- Badan Pusat Statistik. (2018). *Konsumsi Alkohol oleh Penduduk Umur 15 Tahun*. <http://www.bps.go.id> diakses pada tanggal 6 Mei 2019 pukul 15.00 WIB.
- Bae, S., Kim, J.S. & Yang, S.C. (2010). Thermal Stability of Sol-Gel Derived Methacrylate Oligosiloxane-Based Hybrids for LED Encapsulant. *J. Sol-Gel Sci Technol* 53: 434-440.
- Bogatu, C., Brasov, U. T., Duta, A., & Brasov, U. T. (2015). The Influence Of Parameters In Silica Sol-Gel Process. *J. Engineering Sciences* 4(53): 59-66.
- Borgatti, F., Torelli, P., Brucale, M., Gentili, D., Panaccione, G., Guerrero, C. C., Cavallini, M. (2018). Opposite Surface and Bulk Solvatochromic Effects in a Molecular Spin-Crossover Compound Revealed by Ambient Pressure X-ray Absorption Spectroscopy. *ACS Publication Langmuir* 34: 3604-3609.
- Boyaci, I. H., Genis, E., & Guven, B. (2012). A Novel Method For Quantification Of Ethanol And Methanol In Distilled Alcoholic Beverages Using Raman Spectroscopy. *J. Raman Spectrosc* (43): 1171-1176.
- Buckle, A.M. 1994. The Sol Gel Preparation of Silica Gels. *Journal of Chemical Education* 71 (7): 599-602.
- Bunaciu, A. A., Udriștioiu, E., Aboul-enein, H. Y., Bunaciu, A. A., Udriștioiu, E., Aboul-enein, H. Y., S, E. G. U. (2015). X-Ray Diffraction : Instrumentation and Applications. *Critical Reviews in Analytical Chemistry* (45): 289-299.
- Cahyana, U., Budi, S., & Rosbiono, M. (2016). *Kimia Anorganik 3*. Tangerang Selatan: Universitas Terbuka.
- Chastanet, G., Lorenc, M., & Bertoni, R. (2018). Light-Induced Spin Crossover Solution and Solid-State Processes. *Comptes Rendus Chimie* 2 (11): 1-20.
- Cudzilo, S., & Nita, M. (2010). Synthesis and Explosive Properties of Copper(II)

- Chlorate(VII) Coordination Polymer with 4-amino-1,2,4-triazole Bridging Ligand. *Journal of Hazardous Materials* 177: 146–149.
- Deng, J., Yu, P., & Mao, L. (2015). Colorimetric and Fluorescent Dual Mode Sensing of Alcoholic Strength in Spirit Samples with Stimuli-Responsive Infinite Coordination Polymers. *J. Analytical Chemistry* 10 (2): 1-8.
- Deng, J., Shi, G., & Zhou, T. (2016). Colorimetric Assay For On-The-Spot Alcoholic Strength Sensing In Spirit Samples Based On Dual-Responsive Lanthanide Coordination Polymer Particles With Ratiometric Fluorescence. *Analytica Chimica Acta* 9 (2): 1–8.
- Diaconu, A., Lupu, S., Rusu, I., Risca, I., Molnár, G., Bousseksou, A., Rotaru, A. (2017). Piezoresistive Effect in the [Fe(Htrz)(trz)(BF₄) Spin Crossover Complex Piezoresistive Effect in the [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄) Spin Crossover Complex. *J. Physical Chemistry Letters* (5): 1-7.
- Dorland W. A. N. (2002). *Kamus Kedokteran Dorland. Terjemahan Huriawati Hartanto Edisi pertama*. Jakarta: EGC.
- Eddy, D. R., Rostika, A., & Janati, D. (2016). Sintesis Silika Metode Sol-Gel Sebagai Penyangga Fotokatalisis TiO₂ Terhadap Penurunan Kadar Kromium dan Besi. *Jurnal Sains Materi Indonesia* 17 (2), 82–89.
- Effendy. (2007). *Perspektif Baru Kimia Koordinasi*. Malang. Universitas Malang.
- Feltham, H. L. C., Barltrop, A. S., & Brooker, S. (2017). Spin Crossover in Iron(II) Complexes of 3,4,5-tri-substituted-1,2,4-triazole (Rdpt), 3,5-di-substituted-1,2,4-triazolate (dpt₋), and Related Ligands. *Coordination Chemistry Reviews* (344) : 26–53.
- Gao, F., Wang, T., Xiao, J., & Huang, G. (2019). Antibacterial Activity Study Of 1,2,4-Triazole Derivatives. *European Journal of Medicinal Chemistry* (4): 1-26.
- Gmel, G. (2007). Surrogate Alcohol : What Do We Know and Where Do We Go ?. *Clinical and Experimental Researc* 31 (10): 1613–1624.
- Gudyma, I., & Maksymov, A. (2019). The Cooperativity In 3D Spin-Crossover Nanocrystals with Ferromagnetic and Antiferromagnetic Surface. *Applied Surface Science* (00): 1-9.
- Handayani. (2018). Aplikasi Kompleks Besi(II)-1,2,4-Triazol Untuk Senyawa Sensor Suhu Pada Display Fenomena Spin Crossover. *Jurnal Penelitian dan Pembelajaran MIPA* 3 (2): 1-10.
- Hauser, A. (2004). Ligand Field Theoretical Considerations. *Adv Polym Sci* 233: 49–58.
- <https://www.mirasori.com/product-163-chivas+regal+12+yo.html> diakses pada

tanggal 22 Februari 2020 pukul 09.00 WIB.

<https://www.mirasori.com/product-329-hennessy+vsop.html> diakses pada tanggal 22 Februari 2020 pukul 09.05 WIB.

<https://www.winespiritshop.com/product-698-royal+brewhouse+red.html> diakses pada tanggal 22 Februari 2020 pukul 08.00 WIB.

Ibrahim, N. M. J. N., Said, S. M., Hasnan, M. M. I. M., Sabri, M. F. M., Abdullah, N., Mainal, & A., Izam, T. F. T. M. N. (2019). Optimisation of Octahedral Iron(II) and Cobalt(II) Spin Crossover Metal Complex for Thermoelectric Application. *Materials Chemistry and Physics 2: 1-40*.

Islam, S., Bidin, N., Riaz, S., Krishnan, G., & Naseem, S. (2016). Sensors and Actuators A : Physical Sol – gel based Fiber Optic pH Nanosensor : Structural and Sensing Properties. *Sensors & Actuators 238: 8-18*.

Jahro, I. S. (2007). Fenomena Transisi Spin Kompleks Fe(II) pada Kompleks Mn(II) Cr(II)–Oksalat. *Disertasi Program Doktor*. Bandung: Institut Teknologi Bandung.

Jornet, N., Tom, O., Herr, R., & Camp, P. (2018). Colorimetric Determination of Alcohols in Spirit Drinks Using A Reversible Solid Sensor. *Food Control 94: 7-16*.

Khaled, D. El, Novas, N., Gázquez, J. A., García, R. M., & Manzano-agugliaro, F. (2016). Alcohols and Alcohols Mixtures as Liquid Biofuels : A Review of Dielectric Properties. *Renewable and Sustainable Energy Reviews 66: 556-571*.

Koningsbruggen, P. J. Van. (2004). Special Classes of Iron(II) Azole Spin Crossover Compounds. *Top Curr Chem 233: 123-149*.

Labchem MSDS, 2014. <http://www.labchem.com/tools/msds/msds/VT230.pdf> diakses pada tanggal 31 Januari 2020 pukul 23.00 WIB.

Lachenmeier, D.W., Rolf Godelmann, Markus Steiner, Bob Ansay, Jürgen Weigel & Gunther Krieg. (2010). Rapid and Mobile Determination of Alcoholic Strength in Wine , Beer and Spirits Using A Flow-Through Infrared Sensor. *Chemistry Central Journal 4 (5): 1-10*.

Lavrenova G.L., O. G. Shakirova, V. N. Ikorskii, V. A. Varnek, L. A. Sheludyakova, and S. V. Larionov. (2003). $^1A_1 \rightarrow ^5T_2$ Spin Transition in New Thermochromic Iron(II) Complexes with 1,2,4-Triazole and 4-Amino-1,2,4-Triazole. *Russian Journal of Coordination Chemistry 29 (1): 22-27*.

Lefter, C., Davesne, V., Salmon, L., Molnár, G., Demont, P., Rotaru, A., & Bousseksou, A. (2016). Charge Transport and Electrical Properties of Spin Crossover Materials : Towards Nanoelectronic and Spintronic Devices.

Magnetochemistry Review 2 (18): 1-19.

- Liscio, F., Bergenti, I., Ruani, G., Ruben, M., & Cavallini, M. (2015). Multi Modal Sensing in Spin Crossover Compounds. *Journal of Materials Chemistry C 14 : 1-9.*
- Long, G. X., Changyun, D., Yun, L., Pi-hui, P., Jian, H., & Zhuoru, Y. (2011). Preparation and Characterization of Raspberry-like SiO₂ Particles by the Sol-gel Method. *Nanomaterials and Nanotechnology 1 (1): 79-83.*
- Male, Y. T., Tehubijuluw, H., & Pelata, P. M. (2013). Synthesis of Binuclear Complex Compound of {[Fe(L)(NCS)₂]₂oks} (L = 1,10-phenantrolin and 2,2'-bypiridine). *Ind. J. Chem. Res 1: 15 - 22.*
- Matthey, J. (2004). *Introductin Manual Magnetic Susceptibility Balance (MSB) Fabricated Equipment.* United States: Devon Park Drive Wayne.
- Nadeem, M., Yunus, U., Bhatti, M. H., Ayub, K., & Saif, M. J. (2017). Crystal structure, spectroscopic, electronic, luminescent and nonlinear optical properties of (s)-4-Amino-5-(1-hydroxy-ethyl)-2,4-dihydro-[1,2,4]triazole-3-thione: A combined experimental and DFT study. *Journal of Physics and Chemistry of Solids.*
- Nicolazzi, W., & Bousseksou, A. (2018). Thermodynamical Aspects of The Spin Crossover Phenomenon. *C. R. Chimie Review 10: 1-15.*
- Ones, D. A. E. J. (2012). *Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy.* USA: University of Arkansas.
- Paine, A. J., & Dayan, A. D. (2014). Defining A Tolerable Concentration of Methanol In Alcoholic Drinks. *Human & Experimental Toxicology Journal 20: 563-568.*
- Paulsen, H., & Trautwein, A. X. (2004). Density Functional Theory Calculations for Spin Crossover Complexes. *Top Curr Chem 235: 197-219.*
- Petit, T., & Puskar, L. (2018). FTIR spectroscopy Of Nanodiamonds : Methods And Interpretation. *J. Diamond & Related Materials 89: 52-66.*
- Phasukom, K., Prissanaroon-ouajai, W., & Sirivat, A. (2018). Electrical Conductivity Response of Methanol Sensor Based on Conductive Polyindole. *J. Sensors & Actuators 262: 1013-1023.*
- Ribeiro, P. O., Alho, B. P., Ribas, R. M., Nóbrega, E. P., Sousa, V. S. R. De, & Ranke, P. J. Von. (2019). Influence of Magnetic Field On A Spin-Crossover Material. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials 489: 1-4.*
- Rotaru, A., Shepherd, H. J., & Gaspar, A. B. (2018). Pressure Effect Investigations On Spin-Crossover Coordination Compounds. *Comptes Rendus Chimie Review xxx: 1-26.*

- Rusli, Rolan. (2011). *Analisis Pola Difraksi Sinar-X Serbuk Menggunakan Metode Le Bail Pada Program Rietica*. Bandung: Institut Teknologi Bandung.
- Sazonova, S., Grube, M., Shvirksts, K., Galoburda, R., & Gramatina, I. (2019). FTIR Spectroscopy Studies Of High Pressure-Induced Changes In Pork Macromolecular Structure. *Journal of Molecular Structure* 19: 1-17.
- Scott, H. S., Staniland, R. W., & Kruger, P. E. (2018). Spin Crossover In Homoleptic Fe(II) Imidazolylimine Complexes. *Coordination Chemistry Reviews* 362: 24-43.
- Shaji, A., & Zachariah, A. K. (2017). Chapter 9-Surface Area Analysis of Nanomaterials. In *Thermal and Rheological Measurement Techniques for Nanomaterials Characterization* 197-231.
- Sheludyakova, L. A., & Larionov, S. V. (2003). Spin Transition in New Thermochromic Iron(II). *Russian Journal* 29 (1): 22-27.
- Slimani, A., Boukheddaden, K., & Oubouchou, H. (2013). Microscopic Spin-Distortion Model For Switchable Molecular Solids : Spatiotemporal Study Of The Deformation Field And Local Stress At The Thermal Spin Transition. *Physical Review* 87: 1-10.
- Smit, E., Waal, D. De, & Heyns, A. M. (2000). The Spin Transition Complexes [Fe(Htrz)₃(ClO₄)₂] and Low Temperature Phase Transition. *Material Research Bulletin* 35: 1697-1707.
- Stupak, M., Kocourek, V., Kolouchova, I., & Hajslova, J. (2017). Rapid Approach For The Determination Of Alcoholic Strength And Overall Quality Check Of Various Spirit Drinks And Wines Using GCMS. *J. Food Control* 80: 307-313.
- Susila, Kristianingrum. (2016). *Handout Spektroskopi Infra Merah*. Yogyakarta: Univeritas Negeri Yogyakarta.
- Svensson, K., Leif, B., Kriz, D., & Krook, M. (2005). Investigation And Evaluation Of A Method For Determination Of Ethanol With The SIRE Biosensor P100 Using Alcohol Dehydrogenase As Recognition Element. *Biosensors and Bioelectronics* 21 : 705-711.
- Syabatini, A. (2008). *Alkohol, Fenol, Aldehid dan Keton*. Banjarbaru: Universitas Lambung Mangkurat.
- Taylor, P. (2014). Sol-Gel Nanomaterials with Algal Heteropolysaccharide for Immobilization of Microbial Cells , Producing A- Galactosidase and Nitrilase. *Biotechnology & Biotechnological Equipment* 23 (2): 1260-1274.
- Tong, M., & Chen, X. (2017). Synthesis of Coordination Compounds and Coordination Polymers. *Modern Inorganic Synthetic Chemistry* 8: 189-207.
- Valle, A. (2013). Synthesis and Properties of a Thermochromic Spin Crossover Fe (II).

Journal of Chemical Education 68: 1-6.

- Wang, W., Zhang, Z., Ji, B., Zhao, H., Li, G., Ma, L., & Zhao, H. (2015). Synthesis And Characterization Of Novel Coordination Spin Crossover Poly (Glycidyl Methacrylate) With Pendant Iron(II)-4-amino-1,2,4-triazole Groups. *Inorganic Chemistry Communications* 56: 125–128.
- Wolfbeis, O. S. (2008). Fiber Optic Chemical Sensors and Biosensors. *J. Anal. Chem.* 80: 4269–4283.
- World Health Organization. (2016). Information Note. *Methanol poisoning outbreaks*.
- World Health Organization. (2017). *Pergerakan Indeks Harga Wine Mei 2011-Januari 2017*.
- Yanuar, Firda. (2014). Pemanfaatan Nanoteknologi dalam Pengembangan Pupuk dan Pestisida Organik. *Litbang Kesehatan* 22: 53-58.
- Yenita. 2012. Aplikasi Kompleks Besi(II)-1,2,4-Triazol untuk Senyawa Sensor Suhu pada Display Fenomena Spin Crossover. *Tesis*. Jakarta: Universitas Indonesia.
- Zhang, L., Qi, H., Wang, Y., Yang, L., Yu, P., & Mao, L. (2014). Effective Visualization Assay for Alcohol Content Sensing and Methanol Differentiation with Solvent Stimuli Responsive Supramolecular Ionic Materials. *J. Analytical Chemistry* 86: 7280-7285.