



**SINTESIS SENYAWA KOMPLEKS ERBIUM(III) DENGAN
LIGAN 1,10'-FENANTROLIN DAN 2,2'-BIPIRIDIN SERTA
KAJIAN FOTOLUMINESSENSINYA**

SKRIPSI

Diajukan untuk memenuhi salah satu syarat
untuk memperoleh gelar Sarjana Sains

Oleh:

Meyta Rahmatika

4311416011

**JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG**

2020

HALAMAN PENGESAHAN

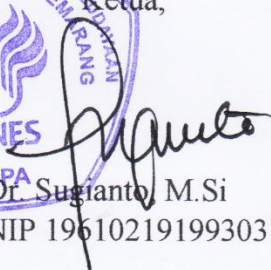
Skripsi ini yang berjudul “Sintesis Senyawa Kompleks Erbium(III) dengan Ligan 1,10'-Fenantrolin dan 2,2'-Bipiridin Serta Kajian Fotoluminesensinya” karya Meyta Rahmatika NIM 4311416011 telah dipertahankan dalam Ujian Skripsi Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Negeri Semarang pada tanggal 7 April, 2020 dan disahkan oleh Panitia Ujian.

Semarang, 16 Juni 2020

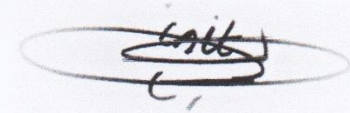
Panitia



Ketua,

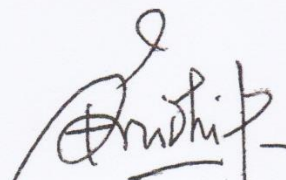

Dr. Sugianto, M.Si
NIP 196102191993031001

Sekretaris,

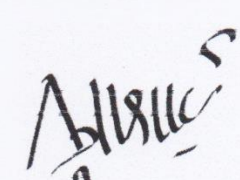


Dr. Sigit Priatmotko, M.Si
NIP 196504291991031001

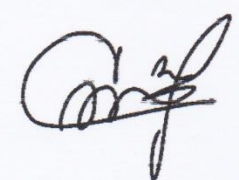
Penguji I,


Dr. F. Widhi Mahatmanti, S.Si, M.Si
NIP 196912171997022001

Penguji II,


Dr. Agung Tri Prasetya, S.Si, M.Si
NIP 196904041994021001

Penguji III/ Pembimbing,


Capi Kurniawan, S.Si, M.Si, Ph.D
NIP 198104112005011001

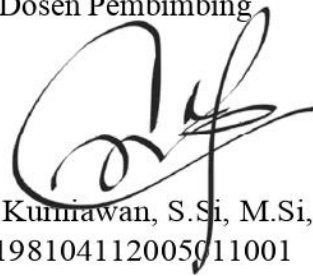
PERSETUJUAN PEMBIMBING

Skripsi yang berjudul “Sintesis Senyawa Kompleks Erbium(III) dengan Ligan 1,10'-Fenantrolin dan 2,2'-Bipiridin Serta Kajian Fotoluminesensinya” karya Meyta Rahmatika NIM 4311416011 telah disetujui oleh dosen pembimbing untuk diajukan ke sidang panitia ujian skripsi pada

hari : Selasa
tanggal : 7 April 2020
Jam : 10.00 WIB

Semarang, 30 Maret 2020

Dosen Pembimbing



Cepi Kurniawan, S.Si, M.Si, Ph.D
NIP 198104112005011001

PERNYATAAN

Yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama : Meyta Rahmatika
NIM : 4311416011
Program Studi : Kimia
Fakultas : Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam

menyatakan bahwa skripsi yang berjudul “Sintesis Senyawa Kompleks Erbium(III) Dengan Ligan 1,10'-Fenantrolin Dan 2,2'-Bipiridin serta Kajian Fotoluminesensinya” benar-benar merupakan hasil karya sendiri, bukan merupakan pengambil alihan tulisan atau pikiran orang lain yang saya akui sebagai tulisan atau pikiran saya sendiri, tidak terdapat karya yang pernah diajukan untuk memperoleh gelar kesarjanaan di suatu perguruan tinggi manapun. Jika dikemudian hari skripsi ini terbukti merupakan duplikat, tiruan, plagiat dari hasil karya penulis lain, maka saya bersedia menerima sanksi akademik dan atau sanksi hukum yang berlaku.

Demikian surat pernyataan ini saya buat sebagai pertanggungjawaban ilmiah tanpa ada paksaan maupun tekanan dari pihak manapun.

Semarang, 16 Juni 2020

Penulis,



Meyta Rahmatika

KATA PENGANTAR

Puji syukur penulis panjatkan kehadirat Allah Subhanahu wa ta'ala Tuhan semesta alam atas limpahan rahmat, karunia, dan hidayah-Nya. Sholawat dan salam selalu tercurahkan kepada Nabi besar Muhammad Salallahu alaihi wasalam yang dirindukan syafaatnya di yaumul qiyamah. Alhamdulillah atas berkat rahmat Allah Subhanahu wa ta'ala sehingga penulis mampu menyelesaikan skripsi ini dengan baik.

Skripsi berjudul "**Sintesis Senyawa Kompleks Erbium(III) dengan Ligan 1,10-Fenantrolin dan 2,2-Bipiridin serta Kajian Fotoluminesensinya**" dapat diselesaikan dengan baik sebagai persyaratan untuk memperoleh gelar sarjana sains yang telah ditetapkan oleh Jurusan Kimia di Universitas Negeri Semarang. Pada kesempatan ini perkenankanlah penulis mengucapkan terima kasih kepada:

1. Dekan Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Negeri Semarang
2. Ketua Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Negeri Semarang.
3. Ketua Prodi Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Negeri Semarang.
4. Bapak Cepi Kurniawan, S.Si., M.Si., Ph.D selaku dosen pembimbing skripsi yang telah memberikan bimbingan, saran, dukungan dan motivasi sehingga penulis dapat menyelesaikan skripsi ini dengan baik.
5. Ibu Dr. F. Widhi Mahatmanti, S.Si, M.Si selaku dosen penguji pertama yang telah memberikan bimbingan, dan saran sehingga penulis dapat menyelesaikan skripsi ini dengan baik.
6. Bapak Agung Tri Prasetya, S.Si, M.Si selaku dosen penguji kedua yang telah memberikan bimbingan, dan saran sehingga penulis dapat menyelesaikan skripsi ini dengan baik.
7. Kedua orang tuaku Bapak Susilo Utomo dan Ibu Mujayanah serta adikku Vinisa Shely Utami yang telah memberikan kasih sayang, motivasi dukungan sehingga penulis dapat menyelesaikan skripsi ini dengan baik.

8. Niko Parmana Putra, S.E., M.Pd yang telah memberikan cinta, kasih sayang, motivasi, dorongan, serta dukungan materiil dan imateriil sehingga penulis dapat menyelesaikan skripsi ini dengan baik.
9. Sahabatku Ina Oktafianingsih, Angrila Siti Wulandari dan Fadhilatul Rohma yang telah senantiasa menemani penulis selama masa studi.
10. Teman-temanku selama penelitian Nailly Nidhofatin, Fernanda Wahyu Saputri, Rani Rahmawati, dan Ekvand Candra Aji yang telah senantiasa menemani penulis selama masa studi dan penelitian.
11. Teman-teman, kakak-kakak, dan adik-adik di *Functional Material Group* (FMG) yang telah memberikan motivasi dan dorongan sehingga penulis dapat menyelesaikan skripsi ini dengan baik.
12. Teman-temanku di Grup Asisten Kimia Analitik yang telah memberikan motivasi dan dorongan sehingga penulis dapat menyelesaikan skripsi ini dengan baik.
13. Teman-teman mahasiswa Kimia angkatan 2016 yang tidak dapat disebutkan satu per satu.

Penulis berharap semoga skripsi ini dapat memberikan manfaat, baik sebagai sumber informasi maupun sumber inspirasi bagi para pembaca.

Semarang, 16 Juni 2020

Penulis

ABSTRAK

Rahmatika, Meyta. (2020). *Sintesis Senyawa Kompleks Erbium(III) dengan Ligan 1,10-Fenantrolin dan 2,2-Bipiridin serta Kajian Fotoluminesensinya*. Skripsi, Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam. Universitas Negeri Semarang. Pembimbing: Cipi Kurniawan, S.Si., M.Si., Ph.D.

Kata kunci : Senyawa Kompleks, Emisi, Erbium, 1,10-fenantrolin, 2,2-bipiridin.

Penelitian ini dilakukan untuk mengembangkan material luminesensi berbasis senyawa kompleks. Senyawa kompleks luminesen disintesis dengan menggunakan metode refluks dan rekristalisasi. Telah berhasil disintesis senyawa kompleks Erbium dengan ligan 1,10-fenantrolin dan 2,2-bipiridin dengan tiga variasi ligan yaitu $\text{Er}(\text{phen})_3\text{bipy}$, $\text{Er}(\text{bipy})_3$, dan $\text{Er}(\text{phen})_3$. Hasil penelitian komposisi senyawa kompleks menunjukkan komposisi yang mungkin adalah $[\text{Er}(\text{phen})(\text{bipy})](\text{NO}_3)_3$, $[\text{Er}(\text{bipy})](\text{NO}_3)_3$, dan $[\text{Er}(\text{phen})](\text{NO}_3)_3$. Hasil penelitian struktural menunjukkan bahwa senyawa $\text{Er}(\text{bipy})$ memiliki struktur kristal monoklin P M dengan $Z=3$, $R_p=8,823$ $R_{wp}=12,65$, $Gof=0,664\%$ dan pada senyawa $\text{Er}(\text{phen})(\text{bipy})$ memiliki struktur kristal monoklin P21/C dengan $Z=1$, $R_p=11,79$, $R_{wp}=20,74$ dan $Gof=3,434\%$. Terbentuknya senyawa $\text{Er}(\text{phen})\text{bipy}$, $\text{Er}(\text{bipy})$, dan $\text{Er}(\text{phen})$ ditunjukkan dengan adanya $\nu(\text{Er-N})$ pada 639,5, 638, dan 645 cm^{-1} . Fotostabilitas ketiga kompleks Erbium ketika terpapar sinar UV juga dipelajari. Tidak terlihat penurunan absorbansi atau degradasi yang ekstrem pada ketiga senyawa kompleks yang terpapar sinar selama 0 sampai 96 jam yang menunjukkan bahwa senyawa kompleks Erbium adalah senyawa yang stabil. λ_{maks} absorbansi pada senyawa $\text{Er}(\text{phen})\text{bipy}$, $\text{Er}(\text{bipy})$, dan $\text{Er}(\text{phen})$ muncul pada 359, 339 dan 387 nm yang menandakan adanya transisi elektronik $\pi-\pi^*$ dan senyawa kompleks erbium memiliki koefisien absorbtivitas molar yang lebih tinggi dibandingkan prekursornya. Ketiga senyawa tersebut memiliki emisi pada λ 436, 479, dan 413 nm dengan intensitas emisi $\text{Er}(\text{phen})\text{bipy}$ sebesar 976 i.u $\text{Er}(\text{phen})$ sebesar 570 i.u dan $\text{Er}(\text{bipy})$ sebesar 209 i.u. Emisi $\text{Er}(\text{phen})\text{bipy}$, $\text{Er}(\text{bipy})$, dan $\text{Er}(\text{phen})$ yang muncul pada 436, 413, dan 479 nm. Emisi $\text{Er}(\text{phen})\text{bipy}$, $\text{Er}(\text{bipy})$, dan $\text{Er}(\text{phen})$ yang muncul merupakan emisi ligan ke logam pusat Erbium. Emisi ligan berwarna biru muncul saat diamati dibawah cahaya UV 356 nm.

ABSTRACT

Rahmatika, Meyta. (2020). *Synthesis of Erbium (III) Complex Compounds with 1,10-Phenanthroline and 2,2-Bipyridine Ligands and their Photoluminescence Study*. Skripsi, Chemistry Department, Faculty of Mathematic and Natural Science. Universitas Negeri Semarang. Supervisor: Cegi Kurniawan, S.Si., M.Si., Ph.D.

Keywords : Complex compounds, Emission, Erbium, 1,10-phenanthroline, 2,2-bipyridine.

This research was conducted to develop luminescence materials based on complex compounds. Luminescent complex compounds are synthesized using reflux and recrystallization methods. It has been successfully synthesized Erbium complex compounds with 1,10-phenanthroline and 2,2-bipyridine ligands with three variations of the ligand, namely Er(phen)bipy, Er(bipy), and Er(phen). The composition research results show possible compositions are [Er(phen)(bipy)](NO₃)₃, [Er(bipy)] (NO₃)₃, dan [Er(phen)](NO₃)₃. The structural research results show that the compound Er(bipy) has a monoclin PM crystal structure with Z= 3, Rp= 8,823 Rwp= 12,65, Gof 0.664% and the Er(phen)(bipy) compound has a P21 / C monoclin crystal structure with Z= 1, Rp= 11.79, Rwp= 20,74 and Gof 3,434%. The formation of Er(phen)bipy, Er(bipy), and Er(phen) compounds is indicated by the presence of $\nu(\text{Er-N})$ at 639,5, 638, and 645 cm⁻¹. The photostability of the Erbium complexes when exposed to UV light was also studied. There is no extremely visible decrease in absorbance or degradation of the Erbium complexes exposed to light for 0 to 96 hours which indicates that the Erbium complexes is a stable compound. The λ_{max} absorbance of Er(phen)bipy, Er(bipy), and Er(phen) compounds appears at 359, 339 and 387 nm which indicates an electronic transition $\pi-\pi^*$ and erbium complex compounds have molar absorption coefficients higher than the precursor's. The three complexes have emissions at λ 436, 479, and 413 nm with an intensity of Er(phen)bipy at 976 i.u Er(phen) at 570 i.u and Er(bipy) at 209 i.u. This emissions which are ligand emissions to the Erbium central metal. Blue emissions ligands appear when observed under UV light of 356 nm.

DAFTAR ISI

| | |
|--------------------------------------------------------------|------|
| HALAMAN JUDUL..... | i |
| HALAMAN PENGESAHAN..... | ii |
| PERSETUJUAN PEMBIMBING..... | iii |
| HALAMAN PENYATAAN..... | iv |
| KATA PENGANTAR..... | v |
| ABSTRAK..... | vii |
| ABSTRACT..... | viii |
| DAFTAR ISI..... | ix |
| DAFTAR GAMBAR..... | xi |
| DAFTAR TABEL..... | xiii |
| DAFTAR LAMPIRAN..... | xiv |
| BAB I PENDAHULUAN..... | 1 |
| 1.1 Latar Belakang Masalah..... | 1 |
| 1.2 Masalah Penelitian..... | 4 |
| 1.3 Tujuan Penelitian..... | 5 |
| 1.4 Manfaat Penelitian..... | 5 |
| BAB II TINJAUAN PUSTAKA..... | 6 |
| 2.1 Senyawa Kompleks..... | 6 |
| 2.2 Logam Tanah Jarang (<i>Rare Earth Metals</i>)..... | 7 |
| 2.2.1 Erbium..... | 9 |
| 2.2.2 Aplikasi Senyawa Kompleks Erbium..... | 9 |
| 2.3 Ligan..... | 11 |
| 2.3.1 Senyawa 1,10'-fenantrolin..... | 11 |
| 2.3.2 Senyawa 2,2'-bipiridin..... | 12 |
| 2.4 Teori Ikatan Valensi (<i>Valence Bond Theory</i>)..... | 13 |
| 2.5 Teori Medan Kristal (<i>Crystal Field Theory</i>)..... | 15 |
| 2.6 Karakterisasi Senyawa Kompleks..... | 16 |
| 2.6.1 Kelarutan Senyawa Kompleks..... | 16 |
| 2.6.2 Komposisi Senyawa Kompleks..... | 17 |
| 2.6.3 <i>X Ray Diffraction (XRD)</i> | 19 |
| 2.6.4 Spektrofotometer FT-IR..... | 21 |
| 2.6.5 Spektrofotometer UV-Vis..... | 23 |
| 2.6.6 Spektrofotometer Fluorosensi (PL)..... | 25 |
| BAB III METODE PENELITIAN..... | 28 |
| 3.1 Lokasi Penelitian..... | 28 |
| 3.2 Variabel Penelitian..... | 28 |
| 3.3 Alat dan Bahan..... | 28 |
| 3.3.1 Alat Penelitian..... | 28 |
| 3.3.2 Bahan Penelitian..... | 28 |
| 3.4 Prosedur Kerja..... | 29 |
| 3.4.1 Sintesis Senyawa Kompleks..... | 29 |
| 3.4.2 Karakterisasi Senyawa Kompleks..... | 30 |
| 3.4.2.1 Kelarutan Senyawa Kompleks..... | 30 |
| 3.4.2.2 Komposisi Senyawa Kompleks..... | 30 |

| | |
|-------------------------------------------------|----|
| 3.4.2.3 <i>X Ray Diffraction (XRD)</i> | 32 |
| 3.4.2.4 Spektrofotometer FT-IR | 33 |
| 3.4.2.5 Spektrofotometer UV-Vis..... | 34 |
| 3.4.2.6 Spektrofotometer Fluorosensi (PL) | 36 |
| BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN | 37 |
| 4.1 Sintesis Senyawa Kompleks | 37 |
| 4.2 Karakterisasi Senyawa Kompleks..... | 39 |
| 4.2.1 Kelarutan Senyawa Kompleks..... | 39 |
| 4.2.2 Komposisi Senyawa Kompleks | 41 |
| 4.2.3 <i>X Ray Diffraction (XRD)</i> | 53 |
| 4.2.4 Spektrofotometer FT-IR | 56 |
| 4.2.5 Spektrofotometer UV-Vis..... | 67 |
| 4.2.6 Spektrofotometer Fluorosensi (PL) | 77 |
| BAB V PENUTUP..... | 89 |
| 5.1 Simpulan | 89 |
| 5.2 Saran | 90 |
| DAFTAR PUSTAKA RUJUKAN..... | 91 |

DAFTAR GAMBAR

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Gambar 2.1 Sistem periodik unsur golongan lantanida | 8 |
| Gambar 2.2 Struktur 1,10-fenantrolin | 12 |
| Gambar 2.3 Struktur 2,2'-bipiridin | 13 |
| Gambar 2.4 (a). Susunan atom kristal, (b). Susunan atom amorf | 20 |
| Gambar 2.5 Pola difraksi senyawa kompleks Er(III)(hd) ₃ (bipy) | 21 |
| Gambar 2.6 Spektrum FT-IR senyawa kompleks [Eu(III)(2-ap)(phen) ₃]Cl ₃ | 22 |
| Gambar 2.7 Spektrum UV-VIS senyawa kompleks Er(III)(hd) ₃ (bipy) | 24 |
| Gambar 2.8 Diagram Jablonski (a) absorbansi, (b) fluoresensi, (c) fosforesensi ... | 25 |
| Gambar 2.9 Spektrum Emisi Ligan senyawa kompleks Er(hd) ₃ (bipy)..... | 27 |
| Gambar 3.1 Pola Difraksi Kosong | 32 |
| Gambar 3.2 Spektrum FT-IR Kosong..... | 33 |
| Gambar 3.3 Spektrum Absorbansi Senyawa Kompleks dan Prekursor..... | 34 |
| Gambar 3.4 Hubungan antara Waktu dan Panjang Gelombang Senyawa Kompleks | 35 |
| Gambar 3.5 Spektrum Emisi Kosong..... | 36 |
| Gambar 4.1 Spektrum Absorbansi Er(bipy) Di Beberapa Fraksi Mol Erbium..... | 42 |
| Gambar 4.2 Hubungan Fraksi Mol Erbium dengan harga Y pada Er(bipy) | 43 |
| Gambar 4.3 Spektrum Absorbansi Er(phen) Di Beberapa Fraksi Mol Erbium | 45 |
| Gambar 4.4 Hubungan Fraksi Mol Erbium dengan harga Y pada Er(phen) | 46 |
| Gambar 4.5 Spektrum Absorbansi Er(phen)bipy 3:1 di Beberapa Fraksi Mol Erbium | 48 |
| Gambar 4.6 Spektrum Absorbansi Er(phen)bipy 1:1 di Beberapa Fraksi Mol Erbium | 49 |
| Gambar 4.7 Hubungan Fraksi Mol Erbium dengan harga Y pada Er(phen)bipy ... | 50 |
| Gambar 4.8 Hubungan Fraksi Mol Erbium dengan harga Y pada Er(phen)bipy ... | 50 |
| Gambar 4.9 Analisa kualitatif ion nitrat dalam senyawa kompleks..... | 52 |
| Gambar 4.10 Difraktogram Er(bipy) dengan metode Le Bail | 53 |
| Gambar 4.11 Difraktogram Er(phen)(bipy) dengan metode Le Bail | 55 |
| Gambar 4.12 Spektrum FT-IR Er(phen)bipy | 57 |
| Gambar 4.13 Er(phen)bipy serbuk (Hitam) dan Er(phen)bipy Kristal (Merah) | 58 |
| Gambar 4.14 Spektrum FT-IR Er(phen)bipy dan Prekursor..... | 59 |
| Gambar 4.15 Spektrum FT-IR Er(bipy)..... | 60 |
| Gambar 4.16 Er(bipy) serbuk (Hitam) dan Er(bipy) Kristal (Merah)..... | 62 |
| Gambar 4.17 Spektrum FT-IR Er(bipy) dan Prekursor | 63 |
| Gambar 4.18 Spektrum FT-IR Er(phen) | 64 |
| Gambar 4.19 Er(phen) serbuk (Hitam) dan Er(phen) Kristal (Merah) | 65 |
| Gambar 4.20 Spektrum FT-IR Er(phen) dan Prekursor..... | 66 |
| Gambar 4.21 Spektrum Absorbansi Er(phen)bipy 10 ⁻² M dalam pelarut DMSO ... | 66 |
| Gambar 4.22 Spektrum Absorbansi Er(bipy) 10 ⁻² M dalam pelarut DMSO | 68 |
| Gambar 4.23 Spektrum Absorbansi Er(phen) 10 ⁻² M dalam pelarut DMSO..... | 69 |
| Gambar 4.24 Spektrum Absorbansi Er(phen)bipy, Er(bipy), Er(phen) Er(NO ₃) ₃ , Er(NO ₃) ₃ , 2,2- bipyridin dan 1,10-fenantrolin..... | 71 |
| Gambar 4.25 Spektrum Absorbansi Er(phen)bipy 5 ppm dalam pelarut DMSO di berbagai waktu penyinaran lampu UV 356 nm | 72 |

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Gambar 4.26 Kurva Hubungan λ maksimum Er(phen)bipy 5 ppm dalam pelarut DMSO Terhadap Waktu Penyinaran Lampu UV 356 nm..... | 73 |
| Gambar 4.27 Spektrum Absorbansi Er(bipy) 5 ppm dalam pelarut DMSO Di berbagai waktu penyinaran lampu UV 356 nm | 74 |
| Gambar 4.28 Kurva Hubungan λ maksimum Er(bipy) 5 ppm dalam pelarut DMSO terhadap Waktu Penyinaran Lampu UV 356 nm..... | 75 |
| Gambar 4.29 Spektrum Absorbansi Er(phen) 5 ppm dalam pelarut DMSO di berbagai waktu penyinaran lampu UV 356 nm | 76 |
| Gambar 4.30 Kurva Hubungan λ maksimum Er(phen) 5 ppm dalam pelarut DMSO terhadap Waktu Penyinaran Lampu UV 356 nm..... | 77 |
| Gambar 4.31 Optimasi spektrum emisi senyawa kompleks Er(phen)bipy | 78 |
| Gambar 4.32 Hubungan antara Panjang Gelombang Dengan Intensitas Emisi..... | 79 |
| Gambar 4.33 Spektrum Emisi Senyawa Er(phen)bipy | 79 |
| Gambar 4.34 Spektrum Emisi Senyawa Er(bipy) | 80 |
| Gambar 4.35 Spektrum Emisi Senyawa Er(phen) | 81 |
| Gambar 4.36 Mekanisme Transfer Energi Pada Proses Fluorosensi Er ³⁺ | 82 |
| Gambar 4.37 Spektrum Emisi Senyawa Er(phen)bipy dan prekursor | 83 |
| Gambar 4.38 Spektrum Emisi Senyawa Er(bipy) dan prekursor..... | 83 |
| Gambar 4.39 Spektrum Emisi Senyawa Er(phen) dan prekursor | 84 |
| Gambar 4.40 Emisi senyawa Er(phen)bipy, Er(phen) dan Er(bipy) | 86 |
| Gambar 4.41 Er(phen)bipy pada (a) cahaya ruang (b) cahaya UV 356 nm..... | 87 |
| Gambar 4.42 Er(bipy) pada (a) cahaya ruang (b) cahaya UV 356 nm | 87 |
| Gambar 4.43 Er(phen) pada (a) cahaya ruang (b) cahaya UV 356 nm..... | 87 |

DAFTAR TABEL

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabel 2.1 Bentuk Hibridisasi dan konfigurasi Geometri | 7 |
| Tabel 2.2 Ciri-ciri Fisik dari Erbium..... | 9 |
| Tabel 2.3. Penelitian Mengenai Erbium dengan Berbagai Ligan | 10 |
| Tabel 3.1 Tabel Kerja Penentuan Komposisi Senyawa Er(bipy)..... | 31 |
| Tabel 3.2 Tabel Kerja Penentuan Komposisi Senyawa Er(phen) | 31 |
| Tabel 3.3 Tabel Kerja Penentuan Komposisi Senyawa Er(phen)(bipy) 3:1 | 31 |
| Tabel 3.4 Tabel Kerja Penentuan Komposisi Senyawa Er(phen)(bipy) 1:1 | 31 |
| Tabel 4.1 Kelarutan Senyawa Komplek Erbium..... | 39 |
| Tabel 4.2 Tetapan Dielektrik berbagai Pelarut | 40 |
| Tabel 4.3 Penentuan Harga Y pada Er(bipy)..... | 43 |
| Tabel 4.4 Penentuan Harga Y pada Er(phen) | 45 |
| Tabel 4.5 Penentuan Harga Y pada Er(phen)(bipy) 3:1..... | 49 |
| Tabel 4.6 Penentuan Harga Y pada Er(phen)(bipy) 1:1..... | 49 |
| Tabel 4.7 Parameter kristal senyawa Er(bipy) | 54 |
| Tabel 4.8 Parameter kristal senyawa Er(phen)bipy | 56 |
| Tabel 4.9 Intrepetasi Puncak Vibrasi Senyawa Hasil Sintesis serbuk dengan Literatur | 67 |
| Tabel 4.10 Absorbktivitas Molar Senyawa Hasil Sintesis dan Prekursor..... | 70 |

DAFTAR LAMPIRAN

| | |
|--------------------------------------------------------------|-----|
| Lampiran 1 Dokumentasi Sintesis Senyawa Kompleks Erbium..... | 96 |
| Lampiran 2 Bagan Alir Prosedur Kerja | 100 |
| Lampiran 3 Perhitungan Mol Reaksi | 107 |
| Lampiran 4 Data Karakterisasi XRD | 111 |
| Lampiran 5 Data Karakterisasi FTIR | 117 |

BAB I

PENDAHULUAN

1.1. Latar Belakang Masalah

Luminesensi merupakan suatu fenomena yang terjadi pada suatu material yang dapat menyerap cahaya dan dapat mengemisikan kembali cahaya tersebut (Ogi *et al.*, 2008). Apabila suatu material dikenai sejumlah energi maka material tersebut mengalami transisi atau loncatan elektron dari keadaan dasar (*ground state*) menuju keadaan tereksitasi (*excited state*). Akan tetapi, keadaan elektron yang tereksitasi ini tidak stabil sehingga akan segera kembali menuju keadaan dasar dengan melepaskan sejumlah energi yang sering disebut emisi. Material yang dapat menghasilkan luminesensi disebut *phosphor* (Smith, 1993). Material fosfor memiliki kemampuan mengabsorpsi energi tinggi, radiasi gelombang pendek, secara spontan mengemisikan energi yang lebih rendah, dan radiasi cahaya dengan panjang gelombang yang lebih panjang.

Saat ini banyak material luminesensi yang disintesis dan terus dikembangkan. Senyawa-senyawa tersebut diantaranya *Gallium Arsenic Phosphide* (GaAsP) yang diaplikasikan sebagai lampu *Light Emitting Diode* (LED), GaAsP ini dapat mengemisikan cahaya warna merah pada panjang gelombang 652 nm (Shima *et al.*, 1985). Senyawa lainnya adalah *Zinc Sulfide* (ZnS) yang diaplikasikan sebagai sensor, ZnS ini dapat mengemisikan cahaya warna biru pada panjang gelombang 360- 380 nm (Lin & Ho, 2017).

Senyawa di atas merupakan senyawa yang berasal dari golongan transisi, sedangkan untuk senyawa lain seperti senyawa kompleks, masih sedikit material yang dilaporkan dengan sifat luminesensi. Senyawa kompleks terdiri dari suatu ion logam pusat dan satu atau lebih ligan yang memberikan pasangan elektron bebasnya kepada ion logam pusat. Ion logam pusat pada golongan lantanida memiliki koefisien absorpsi yang lemah, penyerapan akan diperkuat dengan adanya ligan yang berperan sebagai pemanen energi (Lahoud *et al.*, 2013). Maka perlu adanya pengembangan material luminesensi salah satunya dengan menggunakan senyawa kompleks.

Ikatan pada senyawa kompleks terbentuk dari sumbangan pasangan elektron bebas dari ligan kepada ion logam pusat. Donasi pasangan elektron ligan kepada ion logam pusat menghasilkan ikatan kovalen koordinasi sehingga senyawa kompleks juga disebut senyawa koordinasi (Cotton & Wilkinson, 1984). Aplikasi senyawa kompleks sangat bervariasi diantaranya berguna untuk pemisahan logam dari bijinya (Sukardjo, 1992), senyawa pengontras *Magnetic Resonance Imaging (MRI)* yang dapat memperjelas visualisasi jaringan tubuh (Maulana, 2008), material magnet (Gomez *et al.*, 2007) dan dapat diaplikasikan sebagai katalis (Bauer, 2008).

Logam tanah jarang masih sedikit ditemui penggunaannya sebagai senyawa kompleks luminesensi dibandingkan logam golongan transisi, sangat diperlukan adanya penelitian lebih lanjut mengenai potensi logam tanah jarang sebagai prekursor senyawa kompleks luminesensi. Kompleks tanah jarang memiliki sifat yang dapat berpendar dengan baik (Gao *et al.*, 2012). Kompleks ini memiliki masa hidup luminesensi yang tinggi dan memiliki spektrum emisi yang tajam karena adanya transisi elektronik antara tingkat energi 4f. Kompleks tanah jarang telah banyak digunakan di bidang fotoluminesensi pada perangkat layar, *probe* dan label fluoresensi dalam sistem biologis (Bünzli & Piguet, 2005). Dalam sistem periodik unsur, logam tanah jarang berada pada golongan lantanida. Lantanida merupakan kelompok unsur kimia yang terdiri dari unsur lantanum (La) yang bernomor atom 57 sampai unsur lutetium (Lu) yang bernomor atom 71. Lantanida merupakan logam yang memiliki sifat luminesensi yang baik. Senyawa kompleks lantanida menunjukkan intensitas luminesensi yang tinggi, masa hidup yang panjang, dan spektrum emisi yang tajam (Gao *et al.*, 2012). Salah satu unsur logam dari golongan lantanida yang dikaji sifat luminesensinya adalah logam Erbium.

Erbium merupakan salah satu unsur dalam golongan lantanida yang memiliki nomor atom 68. Erbium merupakan logam padat berwarna putih keperakan ketika diisolasi secara buatan. Penggunaan utama Erbium melibatkan ion Er^{3+} berwarna merah muda, yang memiliki sifat fluoresen optik yang sangat berguna dalam aplikasi laser tertentu. Erbium saat ini sangat luas penggunaannya, salah satu aplikasi Erbium yang sangat terkenal adalah dalam pembuatan *Erbium Doped Fiber Amplifier (EDFA)* dimana ion Er^{3+} berperan sebagai penguat optik

dalam medium fiber (Qian *et al.*, 2010). Erbium memiliki spektrum emisi pada daerah dekat inframerah yakni pada panjang gelombang 1500 nm (Seshadri *et al.*, 2014), dan spektrum emisi pada daerah sinar tampak pada panjang gelombang 458 nm (Ramos *et al.*, 2013).

Telah dilaporkan beberapa kompleks erbium diantaranya [Er(hd)₃(bipy)], [Er(tfa)₃(bipy)], dan [Er(h)₃(bipy)] (Ramos *et al.*, 2013), Er(hbta)₃(bpy) dan Er(hbta)₃(phen) (Sun *et al.*, 2015). (Bpy = 2,2'-bipyridine, phen = 1,10'-phenantroline, dnm = 1,3-di(2-naphthyl)-1,3-propanedionate, h = 2,4-hexanedionate, hd = 3,5-heptanedionate, tfa = 4,4,4-trifluoro-1-(2-furyl)-1,3-butanedionate, hbta = **benzoyltrifluoroacetone**)

Beberapa peneliti telah mempelajari kompleks lantanida yang dikomplekskan dengan ligan heterosiklik seperti 1,10'-fenantrolin (phen) yang dapat menyerap cahaya ultraviolet dengan kuat dan kemudian mempengaruhi proses transfer energi intramolekul ke ion pusat lantanida. Ion logam pusat lantanida memiliki koefisien absorpsi yang lemah. Sedangkan ligan dapat berperan sebagai pengumpul atau pemanen energi, maka penyerapan akan diperkuat dengan adanya ligan yang berperan sebagai pemanen dan pengumpul energi. Energi yang diserap ligan kemudian ditransfer dari level energi keadaan dasar (*ground state*) menuju level resonansi dari ion logam pusat dan akan tereksitasi untuk membentuk kompleks luminesens yang stabil dan efisien (Lahoud *et al.*, 2013).

Pada penelitian sebelumnya telah dipelajari sifat optik senyawa kompleks luminesens yang terdiri dari atom pusat Eu(III) dengan ligan 1,10 fenantrolin (phen) dan ligan 2-aminopiridin (2-ap) yang menghasilkan kompleks [Eu(2-ap)(phen)₃]³⁺. Senyawa kompleks ini memancarkan spektrum emisi pada 615 nm dengan efisiensi kuantum (η) sebesar 10,33. Pada senyawa kompleks ini dihasilkan intensitas luminesen yang paling tinggi pada variasi ligan phen : 2-ap = 3 : 1, hal ini disebabkan karena phen merupakan ligan yang dikenal memiliki penyerapan dan transfer energi yang signifikan sehingga semakin banyak rasio mol phen semakin meningkat pula intensitas emisinya (Sharma & Narula, 2015). Senyawa phen juga telah dilaporkan memiliki penyerapan cahaya yang kuat (Gao *et al.*, 2012).

Selain ligan 1,10'-fenantrolin, ligan yang sering dikaji oleh para peneliti adalah turunan piridin yaitu 2,2'-bipiridin (bipy) , ligan organik ini dapat membentuk keanekaragaman struktur koordinasi termasuk polimer koordinasi dan juga memiliki banyak aplikasi dalam katalisis, optik, luminesensi, pertukaran ion, material kimia dan material magnet (Hnatejko, *et al* 2013). 2,2-bipiridin memiliki stabilitas redoks yang kuat (Kaes *et al.*, 2000). Apabila logam Er(III) dikomplekskan dengan ligan phen dan bipy, diharapkan membentuk senyawa kompleks yang memiliki sifat optik dan luminesensi yang jauh lebih baik dibandingkan kompleks Er(III) sebelumnya.

Sifat optik senyawa kompleks erbium (III) dengan ligan 3,5-heptanedionate (hd) dan 2,2-bipiridin (bpy) berupa fotoluminesensi telah dilaporkan. Senyawa kompleks ini memancarkan spektrum emisi pada panjang gelombang pada 386 nm dengan λ eksitasi 280 nm (Ramos *et al.*, 2013). Pada puncak ini menunjukkan adanya transisi elektronik yang terjadi pada ligan yang selanjutnya akan mengalami *intersystem crossing* menuju ke transisi elektronik pada Er(III). Emisi pada ion lantanida erbium terjadi pada panjang gelombang 1532 nm yang berada pada daerah dekat inframerah. Emisi pada ion lantanida ini menunjukkan adanya transisi elektronik $^4I_{13/2}$ - $^4I_{15/2}$ (Ramos *et al.*, 2013). Transisi elektronik tersebut didapatkan melalui diagram energi masing-masing unsur lantanida. Senyawa kompleks Erbium pada penelitian ini memiliki emisi ligan pada daerah UV dan emisi ion lantanida pada daerah dekat inframerah, yang keduanya merupakan daerah sinar tidak tampak yang tidak dapat dilihat oleh mata manusia. Maka perlu adanya penelitian lebih lanjut agar spektrum emisi pada senyawa kompleks erbium ini dapat bergeser ke daerah *visible* atau daerah sinar tampak dan dapat dilihat oleh mata manusia.

Penelitian ini akan memfokuskan pada sintesis senyawa kompleks Er(III) dengan ligan 1,10-fenantrolin (phen) dan 2,2'-bipiridin (bipy) serta diharapkan dapat menghasilkan kompleks erbium yang sifat optik yang lebih baik dibandingkan material luminesens sebelumnya.

1.1. Masalah Penelitian

Berdasarkan latar belakang yang telah disampaikan, maka dapat dirumuskan masalah sebagai berikut:

- 1.3.1 Bagaimana struktur senyawa kompleks yang disintesis dari senyawa garam Erbium (III) dengan ligan 1,10'-fenantrolin dan 2,2'-bipiridin?
- 1.2.1 Bagaimana fotostabilitas dan sifat luminesensi senyawa kompleks hasil sintesis senyawa garam Erbium (III) dengan ligan 1,10'-fenantrolin dan 2,2'-bipiridin?

1.2. Tujuan Penelitian

Berdasarkan masalah penelitian yang telah disampaikan, maka tujuan penelitian yang dilakukan adalah sebagai berikut:

- 1.3.2 Mengetahui struktur senyawa kompleks yang disintesis dari senyawa garam Erbium (III) dengan ligan 1,10'-fenantrolin dan 2,2'-bipiridin.
- 1.3.3 Mengetahui fotostabilitas dan sifat luminesensi senyawa kompleks hasil sintesis senyawa garam Erbium (III) dengan ligan 1,10'-fenantrolin dan 2,2'-bipiridin.

1.3. Manfaat Penelitian

Manfaat yang diperoleh dari penelitian ini adalah sebagai berikut.

- 1.4.1 Penelitian ini diharapkan dapat memberikan informasi ilmiah tentang sintesis senyawa kompleks yang dihasilkan dari sintesis senyawa Erbium(III) dengan ligan 1,10'-fenantrolin dan 2,2'-bipiridin.
- 1.4.2 Penelitian ini diharapkan dapat memberikan informasi ilmiah tentang struktur, fotostabilitas dan sifat luminesen senyawa kompleks [hasil sintesis senyawa garam Erbium (III) dengan ligan 1,10'-fenantrolin dan 2,2'-bipiridin.
- 1.4.3 Penelitian ini diharapkan dapat memberikan wawasan dan menambah khasanah pengetahuan tentang sintesis senyawa kompleks dengan menggunakan logam Erbium.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA


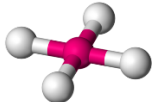
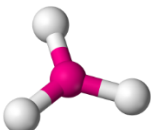
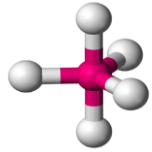
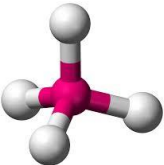
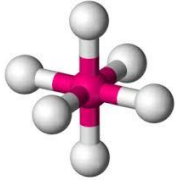
2.1 Senyawa Kompleks

Senyawa kompleks didefinisikan sebagai senyawa yang terdiri dari atom atau ion logam yang dikelilingi oleh molekul-molekul atau ion-ion yang disebut ligan yang menyumbangkan pasangan elektron bebasnya kepada ion logam pusat. (Cotton & Wilkinson, 1984). Semua senyawa kompleks atau senyawa koordinasi adalah senyawa yang terjadi karena adanya ikatan kovalen koordinasi antara logam dengan satu atau lebih ligan (Sukardjo, 1999). Logam yang membentuk senyawa kompleks dapat berasal dari logam golongan utama dan golongan transisi. Senyawa kompleks sangat berhubungan dengan asam dan basa Lewis dimana asam Lewis adalah senyawa yang dapat bertindak sebagai penerima pasangan elektron bebas sedangkan basa Lewis adalah senyawa yang bertindak sebagai penyumbang pasangan elektron (Shriver *et al.*, 1940). Senyawa kompleks dapat diuraikan menjadi kation dan anion kompleks. Ion kompleks adalah kompleks yang bermuatan positif atau bermuatan negatif yang terdiri atas sebuah logam atom pusat dan jumlah ligan yang mengelilingi logam atom pusat. Logam atom pusat memiliki bilangan oksida nol, positif atau negatif, sedangkan ligan bisa bermuatan netral atau anion pada umumnya.

Senyawa kompleks atau senyawa koordinasi telah berkembang pesat karena senyawa ini memegang peranan penting dalam kehidupan manusia terutama karena aplikasinya dalam berbagai bidang seperti dalam bidang kesehatan, farmasi, industri dan lingkungan. Senyawa kompleks dalam industri sangat dibutuhkan terutama dalam katalis. Dalam industri petrokimia kebutuhan katalis semakin meningkat karena setiap produk petrokimia diubah menjadi senyawa kimia lainnya selalu dibutuhkan katalis, misalnya pada reaksi hidrogenasi, karbonilasi, hidroformilasi. Dalam bidang kesehatan dan farmasi senyawa kompleks sangat penting juga dalam berupa obat-obatan seperti vitamin B₁₂ yang merupakan senyawa kompleks antara kobalt dengan porfirin, hemoglobin yang berfungsi untuk mengangkut oksigen (Sukardjo, 1985).

Menurut Pauling, ikatan kovalen koordinasi terjadi karena adanya tumpang tindih antara orbital kosong logam dengan orbital ligan yang berupa molekul atau ion yang mempunyai pasangan elektron bebas. Ikatan yang terjadi disebut ikatan kovalen koordinasi (Day & Selbin, 1985). Teori ikatan valensi membahas orbital atom logam dan ligan yang digunakan untuk berikatan. Berdasarkan teori ikatan valensi, ikatan pada ion kompleks terjadi karena ligan mempunyai pasangan elektron bebas dan atom logam mempunyai orbital yang masih kosong (Lee, 1994). Linus Pauling (1931) mengembangkan ikatan valensi modern untuk senyawa koordinasi, yang kemudian dikenal sebagai *Valence Bond Theory* (VBT), dengan mengenalkan konsep hibridisasi. Orbital hibridisasi dapat digunakan untuk meramalkan geometri suatu senyawa, sebagaimana yang ditunjukkan oleh Tabel 2.1 (Lee, 1994).

Tabel 2.1 Bentuk Hibridisasi dan Konfigurasi Geometri (Lee, 1994)

| Bilangan | Bentuk | Geometri | Bilangan | Bentuk | Geometri |
|----------|--------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|-------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 2 | sp |  Linear | 4 | dsp^2 |  Segiempat planar |
| 3 | sp^2 |  Trigonal planar | 5 | sp^3d |  Segitiga Bipiramida |
| 4 | sp^3 |  Tetrahedral | 6 | sp^3d^2 dan d^2sp^3 |  Oktahedral |

2.1 Logam Tanah Jarang (*Rare Earth*)

Logam tanah jarang, sesuai namanya merupakan unsur yang sangat langka keberadaannya yang ditemukan dalam bentuk senyawa kompleks fosfat dan karbonat. Berdasarkan hasil penelitian, di Indonesia mineral-mineral yang mengandung unsur tanah jarang terdapat sebagai mineral ikutan dari kegiatan

penambangan emas dan timah aluvial. Potensi endapan emas aluvial di Indonesia secara relatif melimpah yang tersebar di kepulauan Indonesia. Sedangkan pada Jalur Timah Asia Tenggara yang mengandung sebagian besar sumber daya dan cadangan timah dunia melewati wilayah Indonesia mulai dari Kepulauan Karimun, Singkep sampai Bangka dan Belitung merupakan potensi strategis yang dapat memberikan kontribusi besar pada pemenuhan kebutuhan bahan galian logam tanah jarang di dalam negeri pada masa yang akan datang Mineral monasit ((Ln,Th)PO₄) merupakan senyawa fosfat logam tanah jarang yang mengandung 50–70% oksida unsur tanah jarang serta sumber penting torium, lantanum, dan serium (Suprpto 2009). Monasit merupakan salah satu mineral ikutan pada proses penambangan timah. Di alam, monasit terdapat dalam campuran dengan mineral lain, seperti cassiterite (SnO₂), zirkon (ZrSiO₄), ilmenite (FeTiO₃), rutil (TiO₂), magnetit, dan garnet. Konsentrat monasit dapat diperoleh hingga 60% monasit. Mineral yang mengandung UTJ banyak ditemukan pada hasil samping penambangan timah, seperti di pulau Bangka, Belitung, Singkep, Riau, dan Kalimantan (Wasito dan Biyanto 2009).

Logam Tanah Jarang (LTJ) merupakan kelompok unsur yang terletak pada golongan lantanida (Nomor Atom 57 sampai 71) yaitu : La (Lantanum), Ce (Serium), Pr (Praseotimium), Nd (Neotimium), Pm (Prometium), Sm (Samarium), Eu (Europium), Gd (Gadolinium), Tb (Terbium), Dy (Disprosium), Ho (Holmium), Er (Erbium), Tm (Tulium), Yb (Itrium), dan Lu (Lutesium). Kalangan industri (pertambangan) juga mengelompokkan Y (Itrium) dan Sc (Skandium) yang masing-masing mempunyai nomor atom 39 dan 21, sehingga keseluruhannya berjumlah 17 unsur. Y (Itrium) dan Sc (Skandium) dikelompokkan ke dalam LTJ karena unsur-unsur tersebut sering terdapat bersama-sama dengan lantanida.

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|--|
| H | | | | | | | | | | | | | | | | | He | |
| Li | Be | | | | | | | | | | | B | C | N | O | F | Ne | |
| Na | Mg | Al | Si | P | S | Cl | Ar | | | | | | | | | | | |
| K | Ca | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr | |
| Rb | Sr | Y | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | I | Xe | |
| Cs | Ba | | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn | |
| Fr | Ra | | Rf | Db | Sg | Bh | Hs | Mt | | | | | | | | | | |
| LANTHANIDES | | La | Ce | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu | | |
| ACTINIDES | | Ac | | | | | | | | | | | | | | | Lr | |

Gambar 2.1 Sistem periodik unsur golongan lantanida (sumber : Wikipedia)

2.1.1 Erbium

Erbium merupakan salah satu logam dalam golongan lantanida Ln(III) pada sistem periodik unsur. Erbium merupakan logam padat berwarna putih keperakan ketika diisolasi secara buatan, Erbium alami selalu ditemukan dalam kombinasi kimia dengan unsur-unsur lainnya. Penggunaan utama Erbium melibatkan ion Er^{3+} berwarna merah muda, yang memiliki sifat fluoresen optik yang sangat berguna dalam aplikasi laser tertentu. Erbium saat ini sangat luas penggunaannya, salah satu aplikasi Erbium yang sangat terkenal adalah dalam pembuatan *Erbium Doped Fiber Amplifier* (EDFA) dimana ion Er^{3+} berperan sebagai penguat optik dalam medium fiber (Qian *et al.*, 2010). Erbium memiliki spektrum emisi yang lebar pada panjang gelombang 1500 nm (Seshadri *et al.*, 2014).

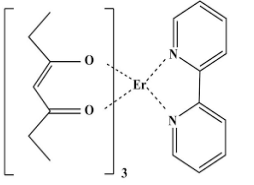
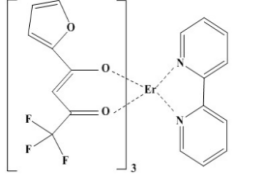
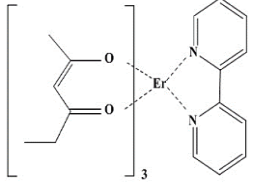
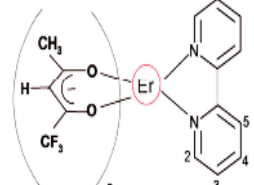
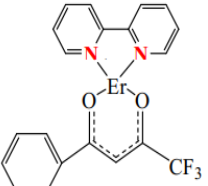
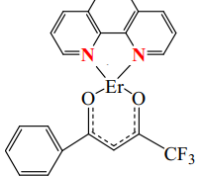
Tabel 2.2 Ciri-ciri Fisik dari Erbium (Sumber: *Ames Laboratory Safety Data Sheet*)

| Ciri- ciri Fisik | |
|----------------------------|---------------------------|
| Fase | Padatan |
| Warna | Abu- abu |
| Massa Jenis (suhu kamar) | 9,066 g/cm ³ |
| Titik Lebur | 1802 K (1529 °C, 2784 °F) |
| Titik Didih | 3141 K (2868 °C, 5194 °F) |

2.1.2 Aplikasi Senyawa Kompleks Erbium

Erbium saat ini sangat luas penggunaannya, salah satu aplikasi Er (III) yang sangat terkenal adalah dalam pembuatan *Erbium Doped Fiber Amplifier* (EDFA) dimana ion Er^{3+} berperan sebagai penguat optik dalam medium fiber (Qian *et al.*, 2010), Pelabelan, analisis biologis dan optoelektronika (Ramos *et al.*, 2015), laser up-konversi, perangkat optik, sensor optik (Seshadri *et al.*, 2014)

Tabel 2.3. Penelitian mengenai erbium dengan berbagai ligan

| Kompleks Er | Hasil Penelitian | Penulis |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
|  <p data-bbox="411 616 598 649">[Er(hd)₃(bipy)]</p>  <p data-bbox="411 840 598 873">[Er(tfa)₃(bipy)]</p>  <p data-bbox="411 1064 598 1097">[Er(h)₃(bipy)]</p> | <p data-bbox="694 432 1109 689">Telah berhasil disintesis senyawa kompleks erbium dalam aplikasi potensial sebagai perangkat OLED [Er(hd)₃(bipy)], [Er(tfa)₃(bipy)], dan [Er(h)₃(bipy)].</p> | <p data-bbox="1173 432 1428 465">(Ramos, <i>et al.</i>, 2013)</p> |
|  <p data-bbox="411 1355 598 1388">[Er(tfaa)₃(bipy)]</p> | <p data-bbox="694 1149 1109 1328">Telah senyawa kompleks erbium dengan ligan <i>Trifluoroacetylacetonate</i> and <i>2,2'-Bipyridyl</i> untuk dipelajari sifat kemagnetannya</p> | <p data-bbox="1173 1149 1428 1182">(Ilmi <i>et al.</i>, 2018)</p> |
|  <p data-bbox="411 1646 614 1680">[Er(Hbta)₃(bpy)]</p>  <p data-bbox="411 1870 614 1904">[Er(Hbta)₃(phen)]</p> | <p data-bbox="694 1440 1109 1697">Telah berhasil disintesis beberapa senyawa kompleks erbium untuk dipelajari sifat luminesensinya pada daerah serapan NIR yakni Er(Hbta)₃(bpy) dan Er(Hbta)₃(phen)</p> | <p data-bbox="1173 1440 1428 1473">(Sun <i>et al.</i>, 2015)</p> |

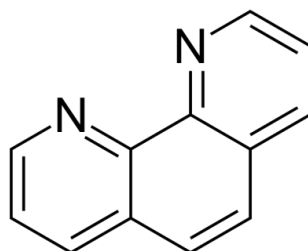
2.2 Ligan

Ligan adalah suatu ion atau molekul yang memiliki sepasang elektron atau lebih yang dapat disumbangkan. Ligan merupakan basa Lewis yang dapat terkoordinasi pada ion logam atau sebagai asam Lewis membentuk senyawa kompleks. Ligan dapat berupa anion atau molekul netral (Cotton & Wilkinson, 1984). Jika suatu logam transisi berikatan secara kovalen koordinasi dengan satu atau lebih ligan maka akan membentuk suatu senyawa kompleks, dimana logam transisi tersebut berfungsi sebagai atom pusat. Logam transisi memiliki orbital d dan f yang belum terisi penuh yang bersifat asam Lewis yang dapat menerima pasangan elektron bebas yang bersifat basa Lewis. Ligan pada senyawa kompleks dikelompokkan berdasarkan jumlah elektron yang dapat disumbangkan pada atom logam. Terdapat tiga macam ligan yaitu ligan monodentat, ligan bidentat, dan ligan polidentat. Ligan monodentat merupakan ligan yang terkoordinasi ke atom logam melalui satu atom saja (Jolly, 1991).

Ligan bidentat adalah ligan yang terkoordinasi pada logam melalui dua atom. Ligan ini terkenal diantara ligan polidentat. Ligan bidentat yang netral termasuk diantaranya anion diamin, difosfin, dan dieter. Sedangkan ligan polidentat merupakan ligan yang mengandung dua atau lebih atom, yang masing masing serempak membentuk ikatan dua donor elektron kepada ion logam yang sama. Ligan ini sering disebut ligan khelat karena ligan ini tampak mencengkeram kation di antara dua atau lebih atom donor (Cotton & Wilkinson, 1984).

2.2.1 Senyawa 1,10-Fenantrolin

Ligan 1,10-fenantrolin (phen) sering dijumpai dalam bentuk monohidratnya, dengan rumus molekul $C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$. Phen merupakan serbuk kristal berwarna putih, mempunyai titik leleh antara $98^{\circ}C$ - $100^{\circ}C$ dan massa molekul relatif 198,23 g/mol. Phen dapat membentuk molekul anhidratnya pada suhu $117^{\circ}C$. Phen larut dalam air, benzena, alkohol, aseton, kloroform (Ueno *et al.*, 1992). Struktur 1,10-fenantrolin dapat dilihat pada Gambar 2.2.



Gambar 2.2 Struktur 1,10-fenantrolin, atom N bertindak sebagai basa Lewis (sumber : Wikimedia Commons)

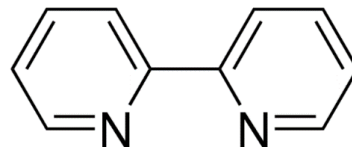
Fenantrolin dapat berfungsi sebagai ligan bidentat, hal ini disebabkan ligan fenantrolin merupakan ligan N-heterosiklik yang mempunyai dua atom donor N yang terikat pada cincin aromatisnya. Ligan fenantrolin bertindak sebagai basa Lewis karena merupakan spesi yang mendonorkan pasangan elektron bebasnya. Adanya cincin aromatis yang dimiliki oleh ligan tersebut akan meningkatkan kestabilan senyawa kompleks yang terbentuk. Keadaan ini terjadi karena cincin aromatis tersebut mempunyai orbital π sehingga elektron terdelokalisasi pada cincin aromatis sehingga akan semakin memperkaya elektron yang akan didonorkan oleh atom N ke atom logam pusat. 1,10-fenantrolin dipilih sebagai ligan karena senyawa ini dikenal memiliki penyerapan dan transfer energi yang signifikan (Sharma & Narula, 2015), senyawa fenantrolin memiliki penyerapan cahaya yang kuat (Gao *et al.*, 2012). Ketika ligan fenantrolin memberikan pasangan elektron bebas pada atom pusat besi, maka dapat membentuk Fe(III) fenantrolin $[\text{Fe}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3]^{3+}$ yang stabil. Panjang gelombang maksimum kompleks Besi(III) Fenantrolin dapat ditentukan dengan alat spektrofotometer UV-Vis (Lide, 2000).

2.2.2 Senyawa 2,2'-Bipiridin

Senyawa 2,2'-bipiridin adalah suatu senyawa organik dengan rumus molekul $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$ dan memiliki massa molekul sebesar 156,19. Senyawa ini juga biasa disebut dengan 2,2'-Dipyridyl, 2,2'-Dipyridin, atau 2,2'-Bipyridyl dan biasa dituliskan hanya dengan bipy. Senyawa ini berbentuk kristal dan mempunyai titik leleh $69,7^\circ\text{C}$, titik didih $272^\circ - 273^\circ\text{C}$. Senyawa 2,2'-bipiridin larut dalam air dan akan sangat larut dalam alkohol, eter, benzene, kloroform, atau petroleum eter (Budavari, 2001). Kompleks polipiridil dari tipe $[\text{M}(\text{bpy})_3]^{2+}$ telah dipelajari secara intensif sebagian karena kemungkinan aplikasi dari sifat keadaan tereksitasi mereka

untuk proses konversi energi. Mengacu pada sifat fotofisika dan fotokimia yang unik, kompleks logam – bipyridin telah dipelajari secara luas, dan mereka peneliti telah mengilhami desain fotosensitizer dan fotokatalis yang hemat biaya. Secara khusus, tris (2,2'-bipyridin) khelat logam, dilambangkan $[M(bpy)_3]^{n+}$ (Xu *et al.*, 2016).

Ligan 2,2'-bipyridin telah banyak digunakan sebagai ligan pengkhelet logam karena memiliki stabilitas redoks yang kuat dan kemudahan fungsionalisasi (Kaes *et al.*, 2000). Ligan organik ini dapat membentuk keanekaragaman struktur koordinasi termasuk polimer koordinasi dan juga memiliki banyak aplikasi dalam katalisis, optik non linier, luminesensi, pertukaran ion, material kimia dan material magnet (Hnatejko *et al.*, 2013). Struktur 2,2'-bipyridin dapat dilihat pada Gambar 2.3.



Gambar 2.3 Struktur 2,2'-bipyridin (Sumber : Sigmaaldrich)

2.3 Teori Ikatan Valensi (*Valence Bond Theory*)

Teori Ikatan Valensi dikembangkan oleh Linus Pauling yang memperkenalkan dua konsep utama dalam teori ikatan, yaitu hibridisasi orbital dan resonansi, yang merupakan kelemahan dari teori sebelumnya. Menurut teori ini, ion-ion logam dianggap sebagai asam Lewis yang ditandai oleh ketersediaan orbital-orbital kosong, yang cocok untuk menampung elektron yang diterima. Ligan dianggap sebagai basa Lewis, ditandai dengan ketersediaan pasangan elektron bebas yang dapat dengan mudah disumbangkan, sehingga menghasilkan pembentukan ikatan kovalen koordinasi.

Ikatan kovalen koordinasi terjadi karena adanya tumpang tindih antara orbital kosong logam dengan orbital ligan yang berupa molekul atau ion yang mempunyai pasangan elektron bebas. Ikatan yang terjadi disebut ikatan kovalen koordinasi (Day & Selbin, 1985). Teori ikatan valensi membahas orbital atom logam dan ligan yang digunakan untuk berikatan. Berdasarkan teori ikatan valensi, ikatan pada ion kompleks terjadi karena ligan mempunyai pasangan elektron bebas dan atom logam mempunyai orbital yang masih kosong (Lee, 1994). Sidgwick

mempertimbangkan bahwa proses pembentukan ikatan kovalen koordinat sebagai suatu kesempatan bagi ion pusat untuk mencapai konfigurasi *inert* gas mulia yang kemudian dikenal sebagai Nomor Atom Efektif (NAE). Dalam pembentukan kompleks, Er(III) harus menyediakan orbital kosong sebanyak ligan yang terkoordinasi pada ion pusat untuk ditempati pasangan elektron bebas dari ligan. Ligan yang terkoordinasi berperan sebagai basa Lewis dan membentuk koordinasi dengan Er(III) yang berperan sebagai asam Lewis. Logam Er(III) memiliki kecenderungan untuk memperluas ruang koordinasi dengan menerima bilangan koordinasi lebih dari enam (Ramos et al., 2013). Lebih lanjut Linus Pauling mengembangkan ikatan valensi modern untuk senyawa koordinasi, yang kemudian dikenal sebagai *VBT*, dengan mengenalkan konsep hibridisasi.

Sampai sekitar tahun 1943 teori ikatan valensi merupakan satu-satunya teori yang digunakan oleh para pakar kimia anorganik dalam menerangkan struktur geometri dan kemagnetan senyawa kompleks. Berikut ini merupakan kelebihan teori ikatan valensi, yaitu:

- a. Dapat menjelaskan mengapa energi ikatan dan panjang ikatan dalam beberapa molekul diatomik berbeda, sesuatu yang tidak dapat dijelaskan dengan teori Lewis.
- b. Berlaku dengan baik pada molekul diatomik.
- c. Dapat menjelaskan perubahan energi potensial ketika jarak antar atom yang bereaksi berubah.

Meskipun demikian, teori ikatan valensi ini memiliki beberapa kelemahan, yaitu:

- a. Tidak dapat menjelaskan gejala perubahan kemagnetan senyawa kompleks akibat kenaikan temperatur.
- b. Tidak dapat menjelaskan fenomena terjadinya warna atau spektra elektronik dari senyawa kompleks.
- c. Tidak dapat menjelaskan kestabilan senyawa kompleks.
- d. Tidak dapat menjelaskan mengapa sejumlah kompleks berada dalam bentuk kompleks orbital luar.
- e. Tidak dapat menjelaskan adanya sifat low spin dan high spin yang dimiliki oleh kompleks oktahedral.

- f. Tidak dapat menjelaskan secara pasti struktur dari kompleks dengan bilangan koordinasi 4, akankah membentuk kompleks tetrahedral atau segiempat planar.

Adanya kelemahan dari teori ikatan valensi memungkinkan penggunaan teori lain yang dapat menjelaskan kelemahan-kelemahan tersebut. Salah satu teori yang dapat menjelaskan kelemahan-kelemahan teori ikatan valensi adalah Teori Medan Kristal (Sukardjo, 1989)

2.4 Teori Medan Kristal

Teori yang berkaitan dengan senyawa kompleks adalah teori medan kristal. Bethe dan Van Vleck mengembangkan teori medan kristal (TMK) pada awal 1930-an (Burns, 1977). TMK menganggap senyawa koordinasi sebagai senyawa ionik sederhana. Ikatan dalam senyawa koordinasi terjadi karena gaya elektrostatik antara ion logam bermuatan positif dan ligan bermuatan negatif sedangkan dalam kasus ligan netral, dipol. Teori ini cocok untuk kompleks ion logam dengan ligan kecil dan sangat elektronegatif, seperti F, Cl dan OH₂, tetapi tidak bekerja dengan baik dengan ligan yang kurang polaritasnya, seperti karbon monoksida. TMK juga perlu modifikasi untuk menjelaskan perbedaan antara spektrum ion logam bebas dari kompleks. Hal ini didasarkan pada deskripsi ionik pada ikatan logam ligan. Teori medan kristal yang dikemukakan Bethe dan Van Vleck dilandasi oleh tiga asumsi yaitu:

- a. Ligan-ligan diperlakukan sebagai titik-titik bermuatan.
- b. Interaksi antara ion logam dengan ligan-ligan dianggap sepenuhnya sebagai interaksi elektrostatik (ionik). Apabila ligan yang ada merupakan ligan netral seperti NH₃, dan H₂O, maka dalam interaksi tersebut ujung negatif dari dipol dalam molekul-molekul netral diarahkan terhadap ion logam.
- c. Tidak terjadi interaksi antara orbital-orbital dari ion logam dengan orbital-orbital dari ligan .

Menurut teori medan kristal atau *Crystal Field Theory* (CFT), ikatan antar atom pusat dan ligan dalam kompleks berupa ikatan ion, hingga gaya-gaya yang ada hanya berupa gaya elektrostatik dari percobaan-percobaan yang diperoleh bahwa ada ligan-ligan yang menghasilkan medan listrik yang kuat dan yang disebut medan

ligan kuat, ada ligan yang sebaliknya dan disebut medan ligan lemah

Menurut medan kristal atau *Crystal Field Theory* (CFT), ikatan antara atom pusat dan ligan dalam kompleks berupa ikatan ion, hingga gaya yang ada hanya berupa gaya elektrostatik. Ion kompleks tersusun dari ion pusat yang dikelilingi oleh ion-ion lawan atau molekul-molekul yang mempunyai momen dipol permanen. Medan listrik dari ion pusat akan mempengaruhi ligan-ligan sekelilingnya, sedang medan gabungan dari ligan-ligan akan mempengaruhi elektron-elektron dari ion pusat. Pengaruh ligan ini terutama mengenai elektron d dari ion pusat dan ion kompleks dari logam-logam transisi (Effendy, 2007).

2.5 Karakterisasi Senyawa Kompleks

2.5.1 Kelarutan Senyawa Kompleks

Kelarutan suatu senyawa didefinisikan sebagai jumlah terbanyak (yang dinyatakan baik dalam gram atau dalam mol) yang akan larut dalam kesetimbangan dalam volume pelarut tertentu pada suhu tertentu (Oxtoby, 2003). Faktor-faktor yang mempengaruhi kelarutan suatu senyawa sebagai berikut:

a. Sifat pelarut

Setiap pelarut memiliki kapasitas yang berbeda dalam melarutkan suatu zat, begitu juga dengan zat yang berbeda memiliki kelarutan yang berbeda pada pelarut tertentu. Contohnya garam anorganik lebih mudah larut dalam air dibandingkan dengan pelarut organik seperti alkohol atau asam asetat.

a. pH

Suatu zat asam lemah atau basa lemah akan sukar terlarut, karena tidak mudah terionisasi. Semakin kecil pKa nya maka suatu zat semakin sukar larut, sedangkan semakin besar pKa maka suatu zat akan mudah larut (Lund, 1994).

b. Suhu

Suatu zat telarut akan lebih mudah larut pada suhu yang tinggi daripada dilarutkan pada suhu yang rendah. Contohnya gula yang dilarutkan dalam air panas akan lebih mudah larut dibandingkan saat dilarutkan dalam air biasa.

c. Konsentrasi

Semakin besar konsentrasi ion-ion yang terdapat dalam larutan akan memperbesar hasil perkalian konsentrasi ion-ion dalam larutan. Hasil perkalian konsentrasi ion-ion ini apabila mampu melewati harga K_{sp} , elektrolit tersebut akan mudah mengendap dan sukar larut.

d. Ion Senama

Ion senama akan mempengaruhi kelarutan zat yang sukar larut. Misalnya adanya ion Cl^- dari $NaCl$ akan mempengaruhi kelarutan $AgCl$ menurut proses berikut.



Jika kedalam elektrolit tersebut ditambahkan suatu larutan yang mempunyai ion senama dengan ion Cl^- , misalnya $NaCl$, konsentrasi ion Cl^- akan bertambah. Berdasarkan prinsip Le-Chatelier, kesetimbangan tersebut akan bergeser ke arah pembentukan molekul $AgCl$ yang sukar larut. Adanya penambahan ion senama kedalam larutan elektrolit tersebut akan mengakibatkan terjadinya pergeseran kesetimbangan ion-ion di dalam larutan ke arah pembentukan molekulnya kembali. Pergeseran ini akan mengakibatkan berkurangnya ion-ion dalam larutan tersebut, sehingga akan semakin sukar larut.

e. Pengaruh Hidrolisis

Jika garam dari asam lemah dilarutkan dalam air maka akan dihasilkan perubahan konsentrasi H^+ dimana hal ini akan menyebabkan kation garam tersebut mengalami hidrolisis dan hal ini akan meningkatkan kelarutan garam tersebut.

f. Pengaruh kompleks

Kelarutan garam yang tidak mudah larut akan semakin meningkat dengan adanya pembentukan kompleks antara ligan dengan kation garam tersebut. Sebagai contoh $AgCl$ akan naik kelarutannya jika ditambahkan larutan NH_3 , hal ini disebabkan karena terbentuknya kompleks $Ag(NH_3)_2Cl$. (Voigt, 1984)

2.6.2 Penentuan Komposisi, Struktur dan Kristalinitas Senyawa Kompleks

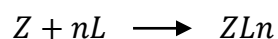
2.6.2.1 Komposisi Senyawa Kompleks

Penentuan komposisi senyawa kompleks dapat ditentukan secara spektrofotometri dengan menggunakan metode JOB. Prinsip kerja spektrofotometer UV-Vis adalah interaksi yang terjadi antara energi yang berupa

sinar monokromatis dari sumber sinar dengan materi yang berupa molekul. Prinsip kerja spektrofotometer berdasarkan hukum Lambert Beer, yaitu bila cahaya monokromatik (I_0) melalui suatu media (larutan), maka sebagian cahaya tersebut diserap (I_a), sebagian dipantulkan (I_r), dan sebagian lagi diteruskan (I_t). Cahaya yang diteruskan akan di baca oleh detektor, sehingga apabila diketahui sumber cahaya awal dan cahaya yang di teruskan akan didapatkan sejumlah cahaya yang diserap oleh materi.

Variasi kontinyu merupakan suatu cabang ilmu kimia yang sangat penting karena dapat menentukan dan melakukan suatu proses perubahan-perubahan secara fisika maupun kimia yang dapat kita amati melalui variasi kontinyu. Metode variasi kontinyu yang dikemukakan oleh Job dapat menimbulkan kondisi optimum pembentukan dan konstanta kestabilan senyawa kompleks yang mengandung konsentrasi ion logam maupun konsentrasi ligan divariasikan (Ewing, 1985). Metode Job dilakukan dengan pengamatan terhadap kuantitas molar pereaksi yang berubah-ubah, namun molar totalnya sama. Sifat fisika (massa, volume, suhu, daya serap) diperiksa dan perubahannya digunakan untuk meramal stoikiometri sistem. Dari grafik aliran sifat fisik terhadap kuantitas pereaksi, akan diperoleh titik maksimal atau minimal yang sesuai dengan titik stoikiometri sistem yang menyatakan perbandingan pereaksi dalam senyawa.

Secara umum metode JOB menjelaskan cara mengevaluasi harga n untuk kesetimbangan :



Harga n dari persamaan (1) di atas dapat ditentukan melalui pengukuran serapan dengan spektrofotometer pada sederetan larutan yang mengandung berbagai konsentrasi Z dan L yang setiap larutan itu mempunyai konsentrasi total ($Z + L$) sama. Jika dari data serapan setiap larutan pada panjang gelombang tertentu dibuat kurva hubungan antara serapan dengan fraksi mol L (X) dalam larutan, maka kurva maksimum akan tercapai pada fraksi mol dimana komposisi untuk dihasilkannya kompleks ZLn terpenuhi.

Pada metode JOB sederetan larutan dari berbagai pereaksi logam m/m+R atau pereaksi R/m+R dimana jumlah antara keduanya tetap, diukur absorbansinya secara spektrofotometri. Secara umum metode ini menjelaskan cara mengevaluasi harga n, harga n ditentukan menggunakan rumus :

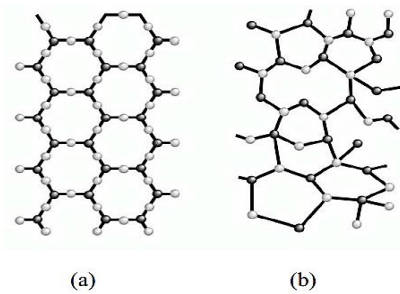
$$n = x/1-x$$

dimana x merupakan fraksi mol (Khopkar, 1990).

2.6.2.2 X Ray Diffraction (XRD)

Kristal didefinisikan sebagai komposisi atom-atom zat padat yang memiliki susunan teratur dan periodik dalam pola tiga dimensi. Keteraturan susunan tersebut terjadi karena kondisi geometris yang harus memenuhi adanya ikatan atom yang berarah dan susunan yang rapat. Atom-atom bergabung membentuk padatan, atom-atom itu mengatur dirinya sendiri dalam pola tatanan tertentu yang disebut kristal (Malvino, 1981). Susunan khas atom-atom dalam kristal disebut struktur kristal. Struktur kristal terbentuk dari gabungan sel satuan yang merupakan sekumpulan atom yang tersusun secara khusus dan periodik berulang dalam tiga dimensi pada suatu kisi kristal. Kumpulan atom penyusun kristal sering juga disebut dengan basis dan kedudukan atom-atom di dalam ruang dinyatakan oleh kisi. Ditinjau dari strukturnya, zat padat dibagi menjadi tiga yaitu monokristal, polikristal, dan amorf.

Pada kristal tunggal monokristal, atom atau penyusunnya mempunyai struktur tetap karena atom-atom penyusunnya tersusun secara teratur dalam pola tiga dimensi dan pola-pola ini berulang secara periodik dalam rentang yang panjang tak berhingga. Polikristal adalah kumpulan dari kristal-kristal tunggal yang memiliki ukuran sangat kecil dan saling menumpuk yang membentuk benda padat. *Amorf* memiliki pola susunan atom-atom atau molekul-molekul yang acak dan tidak teratur secara berulang. *Amorf* terbentuk karena proses pendinginan yang terlalu cepat sehingga atom-atom tidak dapat dengan tepat menempati lokasi kisinya. Untuk mengetahui susunan atom kristal dan *amorf* ditunjukkan pada Gambar 2.4



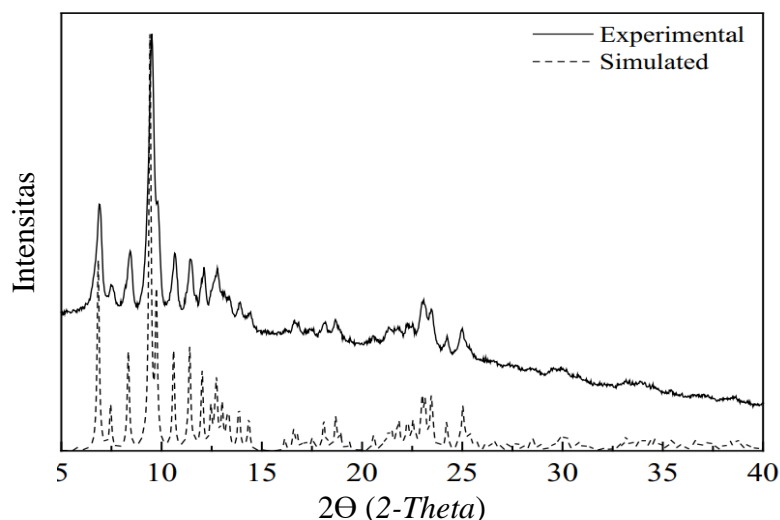
Gambar 2.4 (a). Susunan atom kristal, (b). Susunan atom amorf (Smallman dan Bishop, 2000).

Prinsip dasar dari difraksi adalah hasil dari pantulan yang terjadi ketika sebuah sinar berbenturan dengan sasaran. Difraksi sinar X terjadi pada hamburan elastis foton-foton sinar X oleh atom dalam sebuah kisi periodik. Hamburan monokromatis sinar-X dalam fasa tersebut memberikan interferensi yang konstruktif.

Apabila seberkas sinar-X di jatuhkan pada sampel kristal, maka bidang kristal itu akan membiaskan sinar-X yang memiliki panjang gelombang sama dengan jarak antar kisi dalam kristal tersebut. Sinar yang dibiaskan akan ditangkap oleh detektor kemudian diterjemahkan sebagai sebuah puncak difraksi. Makin banyak bidang kristal yang terdapat dalam sampel, makin kuat intensitas pembiasan yang dihasilkannya. Tiap puncak yang muncul pada pola XRD mewakili satu bidang kristal yang memiliki orientasi tertentu dalam sumbu tiga dimensi. Puncak-puncak yang didapatkan dari data pengukuran ini kemudian dicocokkan dengan standar difraksi sinar-X untuk hampir semua jenis material. Standar ini disebut JCPDS.

Dari data XRD dapat ditentukan struktur dan ukuran kristal berdasarkan hasil perhitungan dengan persamaan Debye-Scherrer ditinjau dari perubahan nilai *Full Width at Half Maximum* (FWHM) puncak intensitas difraksi sinar-X untuk bidang orientasi tertentu dan perubahan ukuran butir kristal.

Pengukuran dilakukan dengan menggunakan instrumen *X-ray Diffraction*. Berikut dibawah ini pola difraksi senyawa kompleks $[\text{Er}(\text{hd})_3(\text{bipy})]$ yang hampir mirip dengan senyawa target yang ingin dihasilkan yaitu $[\text{Er}(\text{phen})(\text{bipy})]$ karena memiliki kesamaan yaitu menggunakan logam pusat Erbium dan ligan 2,2'-bipiridin (Gambar 2.5)



Gambar 2.5 Pola difraksi senyawa kompleks $\text{Er(III)(hd)}_3(\text{bipy})$ (Ramos *et al.*, 2013)

2.6.3 Spektrofotometer FT-IR

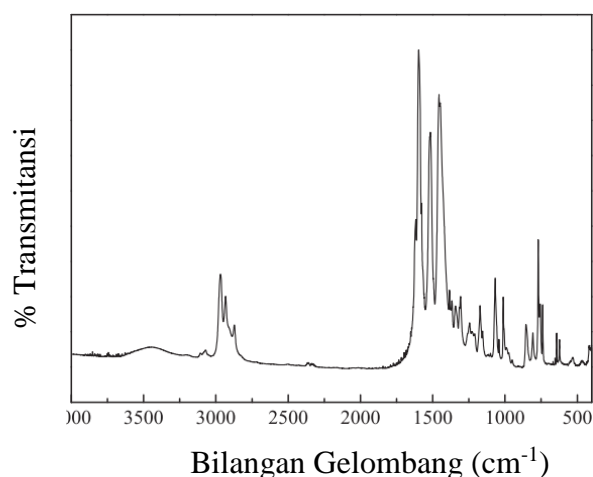
Senyawa kompleks hasil sintesis dikarakterisasi menggunakan FT-IR untuk mengetahui vibrasi gugus fungsi pada senyawa kompleks. Vibrasi gugus fungsi juga akan menunjukkan ikatan yang terjadi antara logam dengan ligan, sehingga dengan dikarakterisasi menggunakan FT-IR dapat diketahui bahwa senyawa kompleks baru telah terbentuk.

Prinsip dasar pengukuran FT-IR adalah adanya interaksi antara energi dan materi. Analisis FT-IR bertujuan untuk mengetahui gugus fungsi yang terdapat pada senyawa kompleks dengan adanya pergeseran serapan gugus fungsi tertentu yang mengindikasikan gugus fungsi tersebut telah terkoordinasi pada ion pusat. Interaksi antara materi berupa molekul senyawa kompleks dengan energi berupa sinar inframerah mengakibatkan molekul-molekul bervibrasi dimana besarnya energi vibrasi tiap komponen molekul berbeda-beda tergantung pada atom-atom dan kekuatan ikatan yang menghubungkannya sehingga akan dihasilkan frekuensi yang berbeda (Thermo, 2001).

Dasar spektroskopi inframerah dikemukakan oleh Hooke dan didasarkan atas senyawa yang terdiri atas dua atom atau diatom yang digambarkan dengan dua buah bola yang saling terikat oleh pegas. Jika pegas direntangkan atau ditekan pada jarak keseimbangan tersebut maka energi potensial dari sistem tersebut akan naik. Setiap senyawa pada keadaan tertentu telah mempunyai tiga macam gerak, yaitu

gerak translasi, gerak rotasi dan gerak vibrasi. Bila ikatan bergetar, maka energi vibrasi secara terus menerus dan secara periodik berubah dari energi kinetik ke energi potensial dan sebaliknya. Energi yang dimiliki oleh sinar infra merah hanya cukup kuat untuk mengadakan perubahan vibrasi.

Pengukuran spektrum inframerah dilakukan menggunakan instrumen spektrofotometer FT-IR. Berikut dibawah ini spektrum FT-IR senyawa kompleks $\text{Er}(\text{hd})_3(\text{bipy})$ yang sedikit mirip dengan senyawa target yang ingin dihasilkan yaitu $[\text{Er}(\text{phen})_3(\text{bipy})]$ karena memiliki kesamaan yaitu menggunakan ligan turunan piridin. Menurut Ramos (2013) terbentuknya ikatan koordinasi antara logam erbium dan atom donor N pada ligan ditunjukkan dengan adanya vibrasi Er-N pada bilangan gelombang 623 cm^{-1} (Gambar 2.6)



Gambar 2.6 Spektrum FTIR senyawa kompleks $\text{Er}(\text{hd})_3(\text{bipy})$ (Ramos *et al.*, 2013)

2.6.3 Spektrofotometer UV-Vis

Spektrofotometri adalah suatu metode analisis yang berdasarkan pada pengukuran serapan sinar monokromatis oleh suatu larutan berwarna pada panjang gelombang yang spesifik dengan menggunakan monokromator prisma atau kisi difraksi dan detektor vacuum phototube. Alat yang digunakan adalah spektrofotometer. Spektrofotometer ini digunakan untuk menentukan senyawa baik secara kuantitatif maupun kualitatif dengan mengukur transmittan atau absorbansi dari suatu cuplikan sebagai fungsi konsentrasi (Harjadi, 1986). Salah satu contoh alat instrumentasi analisis yang lebih kompleks adalah spektrofotometer UV-Vis. Spektrofotometer UV-Vis merupakan alat banyak dimanfaatkan untuk penentuan konsentrasi senyawa-senyawa. Alat ini memakai sumber radiasi elektromagnetik pada daerah ultraviolet dekat (190-380 nm) dan sinar tampak (380-780 nm), juga melibatkan energi elektronik yang cukup besar pada molekul yang dianalisis (Mulja, 1998). Spektrofotometer terdiri atas spectrometer dan fotometer. Spectrometer menghasilkan sinar dari spectrum dengan panjang gelombang tertentu, dan fotometer adalah alat pengukur intensitas cahaya yang ditransmisikan atau yang diabsorpsi. Spektrofotometer tersusun atas sumber spektrum yang kontinyu, monokromator, sel pengabsorpsi untuk larutan sampel atau blanko dan pembandingan yaitu alat untuk mengukur perbedaan absorpsi antara sampel dan blanko (Khopkar, 1990). Spektrofotometri UV-Vis merupakan salah satu teknik analisis spektroskopi yang memakai sumber radiasi elektromagnetik ultraviolet dekat (190-380 nm) dan sinar tampak (380-780 nm) dengan memakai instrumen spektrofotometer (Mulja dan Suharman, 1995; Cazes, 2005).

Spektrofotometri UV-Vis melibatkan energi elektronik yang cukup besar pada molekul yang dianalisis, sehingga spektrofotometri UV-Vis lebih banyak dipakai untuk analisis kuantitatif (Skoog *et al.*, 2007; Mulja dan Suharman, 1995). Prinsip kerja spektrofotometer UV-Vis adalah interaksi yang terjadi antara energi yang berupa sinar monokromatis dari sumber sinar dengan materi yang berupa molekul. Prinsip kerja spektrofotometer berdasarkan hukum Lambert Beer, yaitu bila cahaya monokromatik (I_0) melalui suatu media (larutan), maka sebagian cahaya tersebut diserap (I_a), sebagian dipantulkan (I_r), dan sebagian lagi diteruskan

(It). Cahaya yang diteruskan akan di baca oleh detektor, sehingga apabila diketahui sumber cahaya awal dan cahaya yang di teruskan akan didapatkan sejumlah cahaya yang diserap oleh materi.

Hukum *Lambert-Beer* menyatakan bahwa jumlah radiasi cahaya tampak, ultra-violet dan cahaya-cahaya lain yang diserap atau ditransmisikan oleh suatu larutan merupakan suatu fungsi eksponen dari konsentrasi zat dan tebal larutan. Hukum ini secara sederhana dapat dinyatakan dalam rumus berikut (Skoog *et al.*, 2007):

$$A = -\log T = \log \frac{I_0}{I_t}$$

$$A = \epsilon \cdot b \cdot c$$

Keterangan:

A : absorbansi/ serapan

T : transmitan

I_0 : intensitas radiasi yang datang

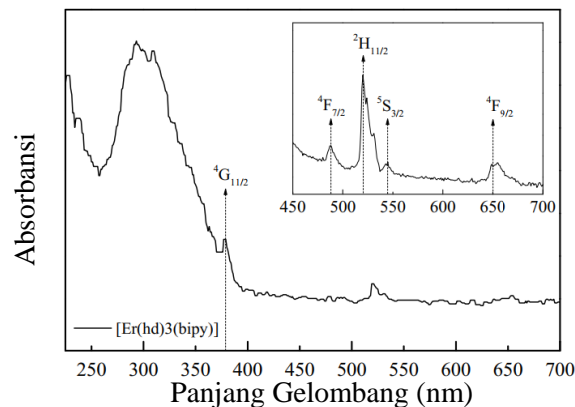
I_t : intensitas radiasi yang diteruskan

ϵ : absorbansi molar ($M \text{ cm}^{-1}$)

b : tebal kuvet (cm)

c : konsentrasi (M)

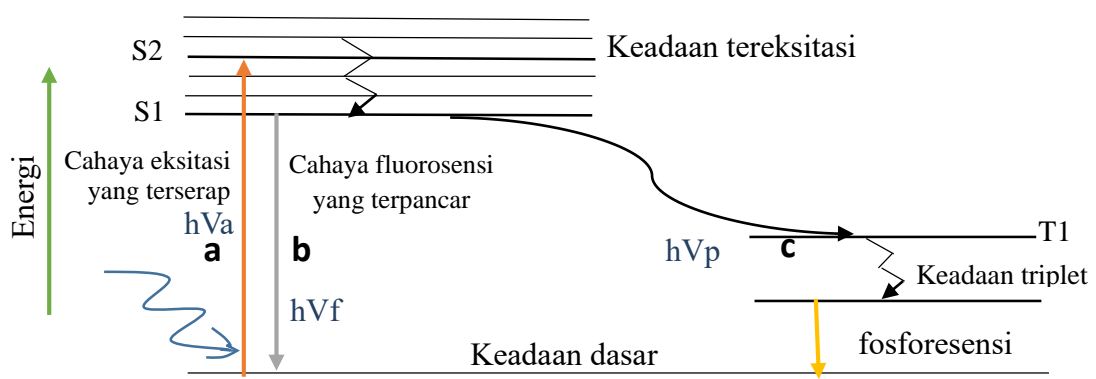
Berikut dibawah ini spektrum UV-Vis senyawa kompleks $[\text{Er(III)(hd)}_3(\text{bipy})]^{3+}$ yang hampir mirip dengan senyawa target yang ingin dihasilkan yaitu $[\text{Er(III)(phen)}_3(\text{bipy})]^{3+}$ karena memiliki kesamaan yaitu menggunakan logam pusat erbijum dan menggunakan ligan 2,2'-bipiridin (Gambar 2.7).



Gambar 2.7 Spektrum UV-Vis senyawa kompleks $\text{Er(III)(hd)}_3(\text{bipy})$ (Ramos *et al.*, 2013)

2.6.4 Spektrofotometer Fluorosensi (PL)

Luminesensi didefinisikan sebagai fenomena emisi cahaya oleh suatu zat. Pada keadaan tereksitasi elektron akan mengalami banyak peristiwa. Apabila elektron naik menuju level energi yang lebih tinggi akibat menyerap energi lagi maka energi emisinya memungkinkan menjadi lebih besar. Sebaliknya apabila elektron pada keadaan ini digunakan untuk getaran kristal energi emisinya akan lebih rendah yang disebut dengan relaksasi. Jika getaran kristal sangat besar maka emisi foton tidak dapat terjadi. Apabila energi yang diemisikan oleh material luminesensi lebih besar, maka kita menyebutnya material *up-converter*, sedangkan apabila energinya lebih rendah material tersebut kita namai material *down-converter*. Peristiwa luminesensi dapat dijelaskan melalui diagram Jablonski pada Gambar 2.8



Gambar 2.8 Diagram Jablonski (a) absorpsi, (b) fluoresensi, (c) fosforesensi (Iyer *et al.*, 2019)

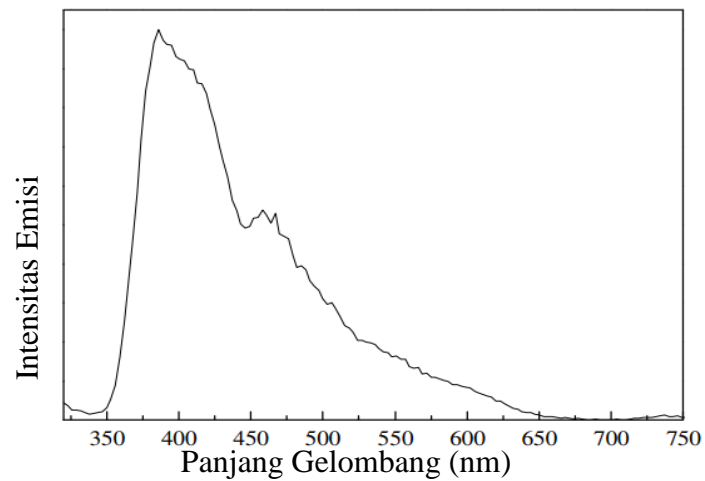
Fotoluminesensi merupakan peristiwa berpendarnya suatu cahaya emisi yang disebabkan oleh adanya cahaya sebagai sumber energinya. Terdapat dua jenis fotoluminesensi yang berbeda yakni fluoresensi dan fosforesensi. Peristiwa fluoresensi dan fosforesensi dapat dijelaskan oleh Gambar 2.8 yakni pada diagram Jablonski. Ketika suatu material dikenai sejumlah energi maka material tersebut mengalami transisi atau loncatan elektron dari keadaan dasar (*ground state*) menuju keadaan tereksitasi (*excited state*). Akan tetapi, keadaan elektron yang tereksitasi ini tidak stabil sehingga akan segera kembali menuju keadaan dasar dengan melepaskan sejumlah energi yang sering disebut emisi. Pada senyawa fluoresensi

(b) , setelah dikenai sejumlah energi, elektron akan meloncat menuju keadaan tereksitasi, karena pada energi yang lebih tinggi mengakibatkan elektron tersebut tidak stabil dan akan segera kembali menuju keadaan dasar dengan melepas energi yang dapat kita lihat sebagai pendaran cahaya fluorosensi. Berbeda dengan fluorosensi, peristiwa fosforesensi (c) mengalami mekanisme yang sedikit panjang yakni dengan berpindahnya elektron pada keadaan tereksitasi tunggal menuju keadaan tereksitasi triplet, karena elektron berpindah ke sistem yang berbeda, elektron pada peristiwa fosforesensi mengalami *intersystem crossing* (persimpangan antar sistem) kemudian akan kembali menuju keadaan dasar dengan melepas energi yang dapat kita lihat sebagai pendaran cahaya fosforesensi.

Pengukuran spektrum emisi dilakukan dengan menggunakan instrumen Spektrofotometer Fluorosensi (PL). Fluorosensi adalah proses pemancaran radiasi cahaya oleh suatu materi setelah tereksitasi oleh berkas cahaya berenergi tinggi. Emisi cahaya terjadi karena proses absorpsi cahaya oleh atom yang mengakibatkan keadaan atom tereksitasi. Keadaan atom yang tereksitasi akan kembali keadaan semula dengan melepaskan energi yang berupa cahaya (de-eksitasi). Fluoresensi merupakan proses perpindahan tingkat energi dari keadaan atom tereksitasi (S_1 atau S_2) menuju ke keadaan stabil (*ground states*). Proses fluoresensi berlangsung kurang lebih 1 nano detik sedangkan proses fosforesensi berlangsung lebih lama, sekitar 1 sampai dengan 1000 mili detik (Rhys-Williams, 2011).

Atom akan mengalami konversi internal atau relaksasi pada kondisi S_1 dalam waktu yang sangat singkat sekitar 10^{-1} ns, kemudian atom tersebut akan melepaskan sejumlah energi sebesar $h\nu$ yang berupa cahaya karena energi atom semakin lama semakin berkurang dan akan kembali menuju ke tingkat energi dasar S_0 untuk mencapai keadaan yang setimbang (Hankiewicz, 2012).

Berikut dibawah ini spektrum emisi senyawa kompleks $[Er(hd)_3(bipy)]$ yang hampir mirip dengan senyawa target yang ingin dihasilkan yaitu $[Er(phen)_3(bipy)]$ karena memiliki kesamaan yaitu menggunakan logam pusat erbium ligan 2,2'-bipiridin yang ditunjukkan pada Gambar 2.9



Gambar 2.9 Spektrum Emisi Ligan Senyawa Kompleks Er(hd)₃(bipy) (Ramos *et al.*, 2013)

Senyawa kompleks ini memancarkan spektrum emisi pada panjang gelombang pada 386 nm pada λ eksitasi 280 nm. Pada puncak ini menunjukkan adanya transisi elektronik yang terjadi pada ligan yang selanjutnya akan mengalami *intersystem crossing* menuju ke transisi elektronik pada logam pusat Er(III) (Ramos *et al.*, 2013).

BAB III

METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Lokasi Penelitian

Penelitian sintesis dan karakterisasi senyawa kompleks erbium(III) dengan ligan 1,10'-fenantrolin dan 2,2'-bipiridin dilakukan di Laboratorium Kimia Koordinasi, Fakultas Sains Gunaan, Universiti Teknologi Mara (UiTM) Shah Alam, Malaysia dan Laboratorium Kimia Universitas Negeri Semarang.

3.2 Variabel Penelitian

3.2.1 Variabel Bebas

Variabel bebas dalam penelitian ini adalah perbandingan mol $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$, 1,10'-fenantrolin, 2,2'-bipiridin dan sumber sinar eksitasi pada uji luminesensi.

3.2.2 Variabel Terikat

Variabel terikat dalam penelitian ini adalah struktur kristal, kelarutan, spektrum dan warna luminesensi senyawa kompleks.

3.2.3 Variabel Kontrol

Variabel kontrol dalam penelitian ini adalah pelarut, suhu pengadukan, suhu refluks, waktu pengadukan, waktu refluks, dan waktu rekristalisasi.

3.3 Alat dan Bahan Penelitian

3.3.1 Alat Penelitian

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah Spektrofotometer FTIR, Spektrofotometer UV-Vis, Spektrofotometer *X-ray diffraction Xpert MPD CuK α (1.54Å)*, *Magnetic stirrer with hot plate*, Spektrofotometer *Fluorosensi Perkin Elmer LS55*, neraca analitik A&D HR250 AZ, set refluks, spatula, kertas saring *filters fioroni 125mm*, dan alat-alat gelas.

3.3.2 Bahan Penelitian

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 1,10'-fenantrolin (phen), 2,2'-bipiridin (bipy), metanol, etanol, toluen, n-

heksana, aseton, kloroform, dimetil formamida, dimetil sulfoksida, dan aquadest

3.1 Prosedur Kerja

3.1.1 Sintesis Senyawa Kompleks

Sintesis senyawa kompleks $[\text{Er}(\text{bipy})_n(\text{phen})_m]$ dilakukan menurut Sharma & Narula (2012) dengan modifikasi. Terdapat 3 variasi yang dilakukan yakni dengan perbandingan prekursor; $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 : \text{phen} = 1 : 3$, $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 : \text{phen} : \text{bipy} = 1 : 3 : 1$, dan $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 : \text{bipy} = 1 : 3$.

3.4.1.1 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 : \text{Phen} = 1 : 3$

Sebanyak (2,027 gram, 0,00341 mol) 1,10 fenantrolin dilarutkan ke dalam 10 mL metanol. Di tempat lain serbuk $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ sebanyak 1,512 gram dilarutkan ke dalam 10 mL metanol. Setelah homogen, larutan $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ dalam metanol ditambahkan tetes demi tetes ke dalam larutan 1,10 fenantrolin. Refluk campuran tersebut selama 3 jam pada suhu 64°C kemudian campuran didinginkan pada suhu ruang. Campuran dikristalisasi selama 96 jam dalam suhu ruang. $\text{Er}(\text{phen})$ yang terbentuk kemudian disaring dan dikeringkan dengan oven. Filtrat yang didapatkan dijenuhkan kembali kemudian dikristalisasi kembali. Kristal yang terbentuk kemudian disaring dan dikeringkan dengan oven.

3.4.1.2 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 : \text{Phen} : \text{Bipy} = 1 : 3 : 1$

Sebanyak (0,44 gram, 0,00283 mol) 2,2 bipyridin dan (1,68 gram, 0,00849 mol) 1,10 fenantrolin masing-masing dilarutkan kedalam 10 mL metanol. Kedua larutan tersebut dicampur dan diaduk selama 30 menit menggunakan *magnetic stirrer*. Di tempat lain serbuk $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ sebanyak (1,25 gram, 0,002831 mol) dilarutkan kedalam 10 mL metanol. Setelah homogen, larutan $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ dalam metanol ditambahkan tetes demi tetes kedalam campuran 2,2 bipyridin dan 1,10 fenantrolin. Refluk campuran tersebut selama 3 jam pada suhu 64°C kemudian campuran didinginkan pada suhu ruang. Campuran dikristalisasi selama 96 jam dalam suhu ruang. $\text{Er}(\text{phen})\text{bipy}$ yang terbentuk kemudian disaring dan dikeringkan dengan oven. Filtrat yang didapatkan dijenuhkan kembali kemudian dikristalisasi kembali. Kristal yang terbentuk kemudian disaring dan dikeringkan dengan oven.

3.4.1.2.1 Er(NO₃)₃ : bipy = 1: 3

Sebanyak (2,027 gram, 0,00341 mol) 2-2'bipiridin dilarutkan ke dalam 10 mL metanol. Di tempat lain serbuk Er(NO₃)₃ sebanyak 1,512 gram dilarutkan ke dalam 10 mL metanol. Setelah homogen, larutan Er(NO₃)₃ dalam metanol ditambahkan tetes demi tetes ke dalam larutan 1,10 fenantrolin. Refluk campuran tersebut selama 3 jam pada suhu 64⁰C kemudian campuran didinginkan pada suhu ruang. Campuran dikristalisasi selama 96 jam dalam suhu ruang. Er(bipy) yang terbentuk kemudian disaring dan dikeringkan dengan oven. Filtrat yang didapatkan dijenuhkan kembali kemudian dikristalisasi kembali. Kristal yang terbentuk kemudian disaring dan dikeringkan dengan oven.

3.4.2 Karakterisasi Senyawa Kompleks

3.4.2.1 Kelarutan Senyawa Kompleks

Senyawa kompleks hasil sintesis diuji kelarutannya dalam berbagai pelarut diantaranya metanol, etanol, aquades, toluen, n-heksana, acetone, kloroform, Dimetil sulfoksida dan Dimetil formamida. Masing- masing pelarut sebanyak 2 mL pelarut diletakkan dalam vial. Tambahkan masing masing kristal sebanyak 0,01 gram ke dalam tabung vial. Kelarutannya diamati dalam masing masing pelarut.

3.4.2.2 Komposisi Senyawa Kompleks

3.4.2.2.1 Prosedur Karakterisasi

Disiapkan larutan Er³⁺ 100 ppm dan tiga larutan ligan yakni phen, bipy, phen:bipy 3:1, dan phen:bipy 1:1 dengan masing-masing konsentrasi 75 ppm. Larutan Er³⁺ 100 ppm diencerkan menjadi 6 larutan dengan konsentrasi 5, 10, 25, 50, 75 dan 100 ppm. Penentuan komposisi dilakukan dengan penambahan larutan Er³⁺ kedalam larutan ligan dengan volume yang sama dan konsentrasi yang berbeda. Penambahan larutan Er³⁺ ke dalam larutan ligan dijelaskan pada Tabel 3.1, 3.2, 3.3 dan 3.4.

Tabel 3.1 Tabel Kerja Penentuan Komposisi Senyawa Er(bipy)

| 5 mL Er ³⁺ (ppm) | 5 mL bipy (ppm) | Fraksi bipy (x) | Fraksi Er ³⁺ (1-x) | λ_{maks} | Abs |
|--------------------------------|--------------------|--------------------|----------------------------------|------------------|-----|
| 5 ppm | 75 ppm | 0,9375 | 0,0625 | | |
| 10 ppm | 75 ppm | 0,8823 | 0,1177 | | |
| 25 ppm | 75 ppm | 0,7500 | 0,2500 | | |
| 50 ppm | 75 ppm | 0,6000 | 0,4000 | | |
| 75 ppm | 75 ppm | 0,5000 | 0,5000 | | |
| 100 ppm | 75 ppm | 0,4285 | 0,5715 | | |

Tabel 3.2 Tabel Kerja Penentuan Komposisi Senyawa Er(phen)

| 5 mL Er ³⁺ (ppm) | 5 mL phen (ppm) | Fraksi phen (x) | Fraksi Er ³⁺ (1-x) | λ_{maks} | Abs |
|--------------------------------|--------------------|--------------------|----------------------------------|------------------|-----|
| 5 ppm | 75 ppm | 0,9375 | 0,0625 | | |
| 10 ppm | 75 ppm | 0,8823 | 0,1177 | | |
| 25 ppm | 75 ppm | 0,7500 | 0,2500 | | |
| 50 ppm | 75 ppm | 0,6000 | 0,4000 | | |
| 75 ppm | 75 ppm | 0,5000 | 0,5000 | | |
| 100 ppm | 75 ppm | 0,4285 | 0,5715 | | |

Tabel 3.3 Tabel Kerja Penentuan Komposisi Senyawa Er(phen)bipy 3:1

| 5 mL Er ³⁺ (ppm) | 5 mL phen+bipy (ppm) | Fraksi phen+bipy (x) | Fraksi Er ³⁺ (1-x) | λ_{maks} | Abs |
|--------------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------------|------------------|-----|
| 5 ppm | 75 ppm | 0,9375 | 0,0625 | | |
| 10 ppm | 75 ppm | 0,8823 | 0,1177 | | |
| 25 ppm | 75 ppm | 0,7500 | 0,2500 | | |
| 50 ppm | 75 ppm | 0,6000 | 0,4000 | | |
| 75 ppm | 75 ppm | 0,5000 | 0,5000 | | |
| 100 ppm | 75 ppm | 0,4285 | 0,5715 | | |

Tabel 3.4 Tabel Kerja Penentuan Komposisi Senyawa Er(phen)bipy 1:1

| 5 mL Er ³⁺ (ppm) | 5 mL phen:bipy (ppm) | Fraksi phen:bipy (x) | Fraksi Er ³⁺ (1-x) | λ_{maks} | Abs |
|--------------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------------|------------------|-----|
| 5 ppm | 75 ppm | 0,9375 | 0,0625 | | |
| 10 ppm | 75 ppm | 0,8823 | 0,1177 | | |
| 25 ppm | 75 ppm | 0,7500 | 0,2500 | | |
| 50 ppm | 75 ppm | 0,6000 | 0,4000 | | |
| 75 ppm | 75 ppm | 0,5000 | 0,5000 | | |
| 100 ppm | 75 ppm | 0,4285 | 0,5715 | | |

Selain dilakukan analisis komposisi dengan metode JOB, keberadaan anion penyeimbang (*counter ion*) dalam senyawa kompleks diuji dengan identifikasi anion nitrat (NO_3^-). Identifikasi anion dilakukan dengan penambahan reagen H_2SO_4 pekat dan larutan FeSO_4 .

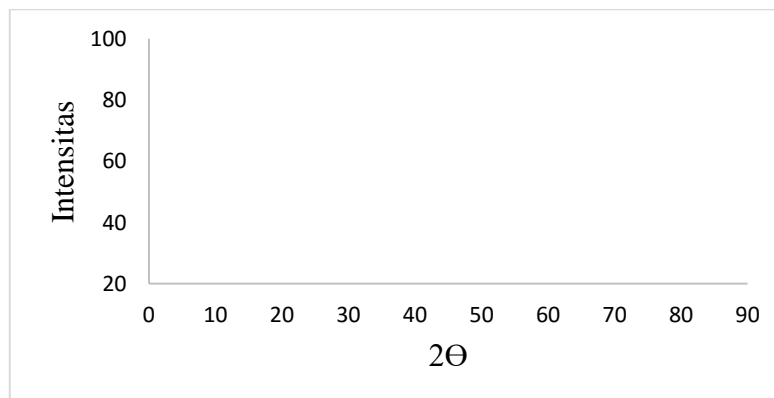
3.4.2.2 Analisis Komposisi Senyawa Kompleks

Untuk keperluan analisis spektrofotometer UV-Vis, masing-masing sample dimasukkan kedalam kuvet selanjutnya diukur serapannya pada panjang gelombang 350-700 nm. Dari hasil analisis UV-Vis dihitung harga Y pada setiap panjang gelombang untuk semua larutan menggunakan persamaan $Y = Abs - (1 - x)AZ$ dan dibuat kurva hubungan antara Y dengan X untuk setiap panjang gelombang yang diberikan. Berdasarkan harga X yang memberikan kurva maksimum, dapat ditentukan harga n untuk kompleks $[\text{M}(\text{L})_n]^{3+}$ yang ada dalam larutan menggunakan persamaan $n = \frac{x}{1-x}$. Pada identifikasi anion nitrat (NO_3^-), hasil positif ditunjukkan dengan adanya cincin cokelat gelap yang merupakan senyawa $[\text{Fe}(\text{NO})]^{2+}$. Kemunculan cincin cokelat ini menandakan bahwa dalam senyawa kompleks memiliki anion nitrat sebagai anion penyeimbang (*counter ion*).

3.4.2.3 X Ray Diffraction (XRD)

3.4.2.3.1 Prosedur Karakterisasi

Senyawa hasil sintesis sebanyak 0,1 gram diletakkan pada pelat aluminium berukuran 2×2 cm kemudian dikarakterisasi dengan instrumen dengan *X Ray Diffraction* dan menggunakan sumber sinar $\text{Cu K}\alpha$ pada $2\theta = 0^\circ-90^\circ$



Gambar 3.1 Pola Difraksi Kosong

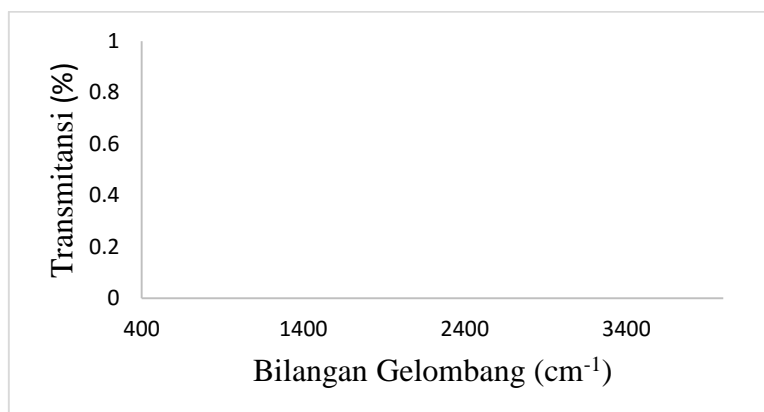
3.4.2.3.2 Analisis Difraktogram

Pola difraksi sinar-X dapat dianalisis dengan cara dengan cara kualitatif dan kuantitatif. Analisis kualitatif difraksi sinar-X serbuk dapat dilakukan dengan menggunakan database yang ada pada PCPDFWIN (*Powder diffraction file*). Sedangkan untuk pendahuluan analisis dilakukan dengan menggunakan program komputer yaitu dengan menggunakan metode Le Bail pada program Rietica

3.4.2.4 Spektrofotometer FT-IR

3.4.2.4.1 Prosedur Karakterisasi

Pengukuran spektrum inframerah dilakukan menggunakan instrumen spektrofotometer FTIR. Senyawa hasil sintesis di campur dengan KBr sebanyak 1 : 10 kemudian di press menjadi bentuk pelet. Kemudian diamati spektrumnya pada bilangan gelombang 400-4000 cm^{-1}



Gambar 3.2 Spektrum FT-IR Kosong

3.4.2.4.2 Analisis Spektrum FT-IR

Spektrum infra merah merupakan plot antara transmittans dengan frekuensi atau bilangan gelombang. Spektrum ini juga menunjukkan banyaknya puncak absorpsi pada frekuensi atau bilangan gelombang. Untuk menginterpretasikan sebuah spektrum infra merah dapat dilakukan pemeriksaan adanya puncak absorpsi dari gugus fungsional utama pada senyawa kompleks Pada senyawa kompleks ini terdapat beberapa puncak absorpsi yang menjadi ciri khas yakni:

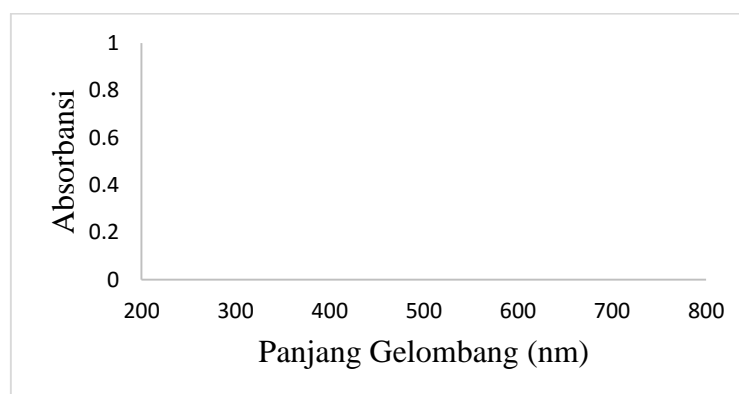
1. Vibrasi C-H yang muncul pada bilangan gelombang 3200-2800 cm^{-1} (Sigma Aldrich)

2. Vibrasi C-N yang muncul pada bilangan gelombang 1360-1266 cm^{-1} (Sigma Aldrich)
3. Vibrasi C=N yang muncul pada bilangan gelombang 1700-1550 cm^{-1} (Sigma Aldrich)
4. Vibrasi N=O yang muncul pada bilangan gelombang 1600-1400 cm^{-1} (Sigma Aldrich)
5. Vibrasi Er-O yang muncul pada bilangan gelombang 995-665 cm^{-1} (Sigma Aldrich)
6. Vibrasi Er-N yang muncul pada bilangan gelombang 400-700 cm^{-1} (Ramos, *et al* 2013)

3.4.2.5 Spektrofotometer UV-Vis

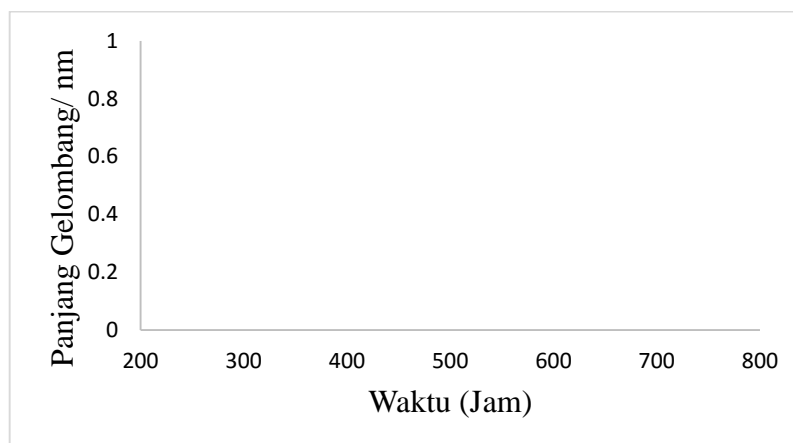
3.4.2.5.1 Prosedur Karakterisasi

Senyawa kompleks hasil sintesis dilarutkan dalam DMSO kemudian dilakukan perekaman spektrum elektronik larutan menggunakan instrumen Spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 200-800 nm kemudian diukur panjang gelombang maksimumnya.



Gambar 3.3 Spektrum Absorbansi Senyawa Kompleks dan Prekursor

Uji fotostabilitas pada penelitian ini dilakukan dengan mengukur absorbansi larutan senyawa kompleks dengan konsentrasi 5 ppm di berbagai variasi waktu penyinaran dengan lampu UV. Waktu penyinaran dengan lampu UV diantaranya 0, 1, 3, 5, 10, 24, 48, 72, dan 96 jam. Lampu UV yang digunakan memiliki panjang gelombang panjang (*Long Wavelength*) 356 nm.



Grafik 3.4 Hubungan antara Waktu dan Panjang Gelombang Senyawa Kompleks

3.4.2.5.2 Analisis Spektrum UV-Vis

Spektrum absorbansi merupakan plot antara intensitas absorbansi dengan panjang gelombang. Spektrum ini juga menunjukkan banyaknya puncak absorpsi (pita) pada panjang gelombang. Pada spektrum ini terdapat puncak absorbansi tertinggi pada suatu panjang gelombang tertentu yang dapat disebut sebagai lambda (λ) maksimum yang dapat menunjukkan adanya transisi elektronik π - π^* . Untuk mendapatkan lambda (λ) maksimum ini dicari pada panjang gelombang berapa senyawa hasil sintesis memiliki intensitas absorpsi yang paling tinggi.

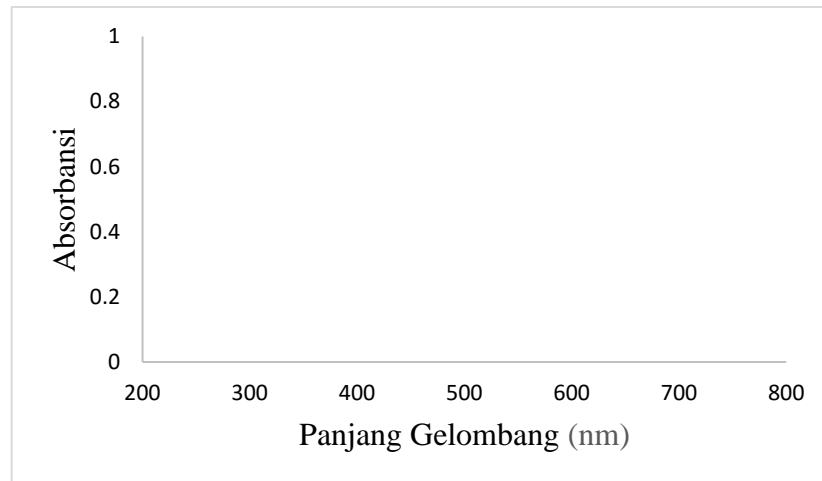
Pada uji fotostabilitas, masing-masing variasi waktu diukur absorbansinya dan dipelajari kestabilannya melalui grafik hubungan antara waktu dan absorbansi senyawa kompleks sehingga dapat dipelajari pengaruh penyinaran lampu UV pada absorbansi senyawa kompleks. Senyawa kompleks yang stabil merupakan senyawa yang apabila telah terpapar sinar UV cukup lama dalam penelitian ini adalah 96 jam, dapat dikatakan bahwa senyawa kompleks yang dihasilkan merupakan senyawa kompleks yang stabil.

3.4.2.6 Spektrofotometer Fluorosensi (PL)

3.4.2.6.1 Prosedur Karakterisasi

Analisis spektrum emisi dilakukan dengan menggunakan instrumen Spektrofotometer Fluorosensi (PL) Perkin Elmer LS 55 dan program FL Winlab Sampel sebanyak 0,005 gram dilarutkan ke dalam 10 mL methanol, kemudian diukur spektrum emisinya di panjang gelombang 200-800 nm. Untuk mengukur

spektra emisi, terlebih dahulu dimasukkan λ eksitasi perkiraan. Kemudian setelah spektra emisi muncul, dicari pada λ berapa terdapat puncak emisi. Puncak emisi ini akan digunakan untuk mencari λ eksitasi kembali sampai ditemukan eksitasi dan emisi yang optimal.



Gambar 3.5 Spektrum Emisi Kosong

3.4.2.6.2 Analisis Spektrum Emisi

Spektrum emisi merupakan plot antara intensitas emisi dengan panjang gelombang. Spektrum ini akan menunjukkan beberapa puncak emisi (pita) pada panjang gelombang tertentu yang menandakan adanya transisi elektronik emisi.

BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada penelitian ini telah dilakukan sintesis 3 senyawa kompleks Erbium(III) dengan menggunakan variasi ligan yakni Er(phen)bipy, Er(phen), dan Er(bipy). Sintesis ini menggunakan prekursor berupa Er(NO₃)₃, 1,10'-fenantrolin (phen), dan 2,2'-bipiridin (bipy). Hasil sintesis dikarakterisasi sifat fisiknya yaitu kelarutan, komposisi senyawa kompleksnya dengan menggunakan metode JOB dan analisa kualitatif anion, struktur senyawa kompleksnya dengan menggunakan *Diffractionmeter*, Spektrofotometer FT-IR, fotostabilitas senyawa kompleks dengan menggunakan Spektrofotometer UV-Vis, dan sifat luminesen dengan menggunakan Spektrofotometer Fluorosensi.

4.1 Sintesis Senyawa Kompleks Erbium

Sintesis senyawa kompleks erbium dilakukan menurut Sharma & Narula (2012) dengan modifikasi. Terdapat 3 variasi ligan yang dilakukan yakni dengan perbandingan mol ; Er(NO₃)₃ : phen = 1 : 3, Er(NO₃)₃ : phen : bipy = 1 : 3 : 1, dan Er(NO₃)₃ : bipy = 1 : 3.

4.1.1 Er(phen)(bipy)

Pada senyawa kompleks Er(phen)(bipy), 1,10'-fenantrolin dan 2,2'-bipiridin terlebih dahulu dicampur dengan pengadukan pada suhu ruang dengan *magnetic stirrer*. Hal ini bertujuan untuk menghomogenkan phen dan bipy sebelum direaksikan dengan Er(NO₃)₃. Senyawa kompleks disintesis dengan pemanasan pada suhu 64°C dikarenakan suhu tersebut merupakan titik didih metanol. Pemanasan pada proses ini menggunakan jenis pemanasan balik atau refluks yang bertujuan untuk menambah tumbukan antar molekul sehingga dengan adanya pemanasan dan kondensasi pelarut dapat mempercepat reaksi.

Setelah reaksi selesai terbentuk endapan berwarna merah muda. Endapan dan filtrat didinginkan dengan meletakkannya di dalam *icebath* dengan suhu 1- 2°C selama 30 menit. Pendinginan dengan menggunakan *icebath* bertujuan untuk memaksimalkan pembentukan endapan agar meningkatkan rendemen yang

dihasilkan. Setelah pendinginan, dilakukan penyaringan endapan dengan kertas saring dan telah didapatkan endapan Er(phen)bipy sebanyak 0,7291 gram.

4.1.2 Er(bipy)₃

Sintesis senyawa kompleks Er(bipy) dijalankan menggunakan set alat refluks selama 3 jam pada suhu 64°C. Senyawa kompleks disintesis dengan pemanasan pada suhu 64°C dikarenakan suhu tersebut merupakan titik didih metanol. Pemanasan pada proses ini menggunakan jenis pemanasan balik atau refluks yang bertujuan untuk menambah tumbukan antar molekul sehingga dengan adanya pemanasan dan kondensasi pelarut dapat mempercepat reaksi.

Setelah reaksi selesai terbentuk endapan berwarna merah muda. Endapan dan filtrat didinginkan dengan meletakkannya di dalam *icebath* dengan suhu 1- 2°C selama 30 menit. Pendinginan dengan menggunakan *icebath* bertujuan untuk memaksimalkan pembentukan endapan agar meningkatkan rendemen yang dihasilkan. Setelah pendinginan, dilakukan penyaringan endapan dengan kertas saring dan telah didapatkan endapan Er(bipy) sebanyak 0,4032 gram.

4.13 Er(phen)₃

Sintesis senyawa kompleks Er(phen) dijalankan menggunakan set alat refluks selama 3 jam pada suhu 64°C. Senyawa kompleks disintesis dengan pemanasan pada suhu 64°C dikarenakan suhu tersebut merupakan titik didih metanol. Pemanasan pada proses ini menggunakan jenis pemanasan balik atau refluks yang bertujuan untuk menambah tumbukan antar molekul sehingga dengan adanya pemanasan dan kondensasi pelarut dapat mempercepat reaksi.

Setelah reaksi selesai terbentuk endapan berwarna merah muda. Endapan dan filtrat didinginkan dengan meletakkannya di dalam *icebath* dengan suhu 1- 2°C selama 30 menit. Pendinginan dengan menggunakan *icebath* bertujuan untuk memaksimalkan pembentukan endapan agar meningkatkan rendemen yang dihasilkan. Setelah pendinginan, dilakukan penyaringan endapan dengan kertas saring dan telah didapatkan endapan Er(phen) sebanyak 0,2540 gram.

4.2 Karakterisasi Senyawa Kompleks

4.2.1 Kelarutan Senyawa Kompleks Erbium

Pengujian kelarutan senyawa kompleks hasil sintesis dari logam erbium dengan ligan 1,10'-fenantrolin dan 2,2'-bipiridin dilakukan untuk menentukan pelarut yang tepat untuk digunakan pada karakterisasi selanjutnya yaitu perekaman spektrum absorbansi, emisi dan penentuan kadar Erbium. Senyawa hasil sintesis diuji kelarutannya di berbagai pelarut diantaranya metanol, etanol, air, dimetil sulfoksida, dimetil formamida, toluen, aseton, kloroform, dan n-heksana. Hasil uji kelarutan ditunjukkan pada Tabel 4.1

Tabel 4.1 Kelarutan Senyawa Komplek Erbium

| Pelarut/ senyawa | Er(bipy) | Er(phen)bipy | Er(phen) |
|--------------------|----------|--------------|----------|
| Metanol | (++) | (++) | (++) |
| Etanol | (++) | (++) | (++) |
| Air | (+++) | (+++) | (+++) |
| Aceton | (++) | (++) | (-) |
| Kloroform | (++) | (++) | (-) |
| Toluen | (-) | (-) | (-) |
| <i>n</i> -heksana | (-) | (-) | (-) |
| Dimetil sulfoksida | (+++) | (+++) | (+++) |
| Dimetil formamida | (+++) | (+++) | (+++) |

Keterangan:

- (-) = Tidak Larut
- (++) = Larut Sebagian
- (+++)= Larut

Senyawa kompleks Er(phen)bipy, Er(bipy), dan Er(phen) larut sempurna dalam pelarut polar dimetil sulfoksida (DMSO), dimetil formamida (DMF) dan air. Senyawa hasil hanya larut dalam DMSO, DMF dan air karena dipengaruhi oleh kepolaran dan tetapan dielektrik dari pelarut yang digunakan. Tabel 4.2 merupakan tabel tetapan dielektrik dari pelarut yang digunakan dalam penelitian ini.

Tabel 4.2 Tetapan Dielektrik berbagai Pelarut

| Pelarut/ senyawa | Tetapan dielektrik |
|---------------------------|--------------------|
| Metanol | 32,6 |
| Etanol | 24,6 |
| Air | 80,4 |
| Aceton | 21,0 |
| Kloroform | 4,8 |
| Toluen | 2,3 |
| n-heksana | 1,8 |
| Dimetil sulfoksida (DMSO) | 47 |
| Dimetil formamida (DMF) | 38,2 |

Sumber: *Division of Organic Chemistry American Chemical Society*

Pelarut DMSO, DMF, dan air memiliki tetapan dielektrik yang besar dengan urutan $DMF < DMSO < air$. Semakin tinggi tetapan dielektrik yang dimiliki suatu pelarut maka sifat pelarutnya akan semakin polar. Pada senyawa hasil, kelarutan ditunjukkan pada pelarut yang memiliki sifat polar. Menurut teori *like dissolved like*, suatu senyawa akan larut dalam pelarut yang memiliki sifat kepolaran yang sama, karena senyawa hasil penelitian ini larut sempurna pada pelarut polar, maka sifat kepolaran senyawa hasil merupakan senyawa polar pula.

Selain untuk menentukan pelarut yang tepat dan sifat kepolaran senyawa, pengujian kelarutan ini juga dapat digunakan sebagai penanda terbentuknya senyawa baru dengan melihat sifat fisik prekursor dan senyawa hasilnya. Seluruh prekursor pada sintesis ini larut sempurna dalam metanol, namun senyawa hasil Er(phen)bipy, Er(bipy), dan Er(phen) hanya larut sebagian dalam metanol yakni dapat mengendap kembali setelah beberapa menit dan larut sempurna dalam pelarut DMSO, DMF, dan air. Hal ini menunjukkan bahwa telah terbentuk senyawa baru yang kelarutannya berbeda dari sifat fisika dari prekursornya.

Kelarutan suatu zat juga dipengaruhi oleh struktur molekul senyawa, yakni adanya gugus polar atau nonpolar dalam molekul. Gugus polar atau nonpolar dalam molekul dapat diketahui, salah satunya dari perbedaan keelektronegativitasnya. Menurut teori Pauling (polaritas ikatan biasanya dibagi menjadi tiga kelompok berdasarkan perbedaan elektronegativitas antara kedua atom yang berikatan. Ikatan nonpolar memiliki perbedaan elektronegativitas antara kedua atom kurang dari 0,5, ikatan polar memiliki perbedaan elektronegativitas antara kedua atom antara 0,5-

2,0, dan ikatan ionik memiliki perbedaan elektronegativitas antara kedua atom lebih dari 2,0. Pada penelitian ini, senyawa hasil Er(phen)bipy, Er(phen), dan Er(bipy) memiliki ikatan Er – N yang memiliki perbedaan elektronegativitas sebesar 1,8. Menurut pembagian kelompok kepolaran diatas, senyawa senyawa yang dihasilkan dalam sintesis ini merupakan senyawa polar.

Dalam sebuah ikatan, terjadi pembagian elektron yang mengarah keatom dengan elektronegativitas yang lebih tinggi, karena jumlah muatan yang dipisahkan dalam dipol tersebut biasanya lebih kecil daripada muatan elementer, maka disebut muatan parsial dengan dilambangkan δ^+ (parsial positif) dan δ^- (parsial negatif). Perbedaan dipol didalam molekul dapat berinteraksi dengan dipol pada molekul lain (Pauling, 1960). Dalam hal ini, senyawa terlarut dan pelarut memiliki δ^+ (parsial positif) dan δ^- (parsial negatif). Muatan δ^+ pada senyawa terlarut akan berinteraksi dengan δ^- pada pelarut, begitu sebaliknya δ^- pada senyawa terlarut akan berinteraksi dengan δ^+ pada pelarut sehingga terjadi gaya antarmolekul dipol-dipol.

4.2.2 Komposisi Senyawa Kompleks

Senyawa hasil sintesis ditentukan komposisi kompleksnya dengan menggunakan metode perbandingan mol dan analisa kualitatif identifikasi anion. Dalam senyawa kompleks terbagi menjadi dua sistem yakni sistem kompleks dalam (*innersphere*) dan sistem kompleks luar (*outersphere*). Sistem kompleks dalam (*innersphere*) merupakan ikatan koordinasi yang secara langsung terjadi antara logam dan ligan. Sedangkan sistem kompleks luar (*outersphere*) merupakan ikatan ionik yang terjadi antara logam dengan anion dalam rangka mencapai keseimbangan muatan. Kedua sistem kompleks ini dipelajari untuk menentukan komposisi senyawa kompleks yang telah disintesis.

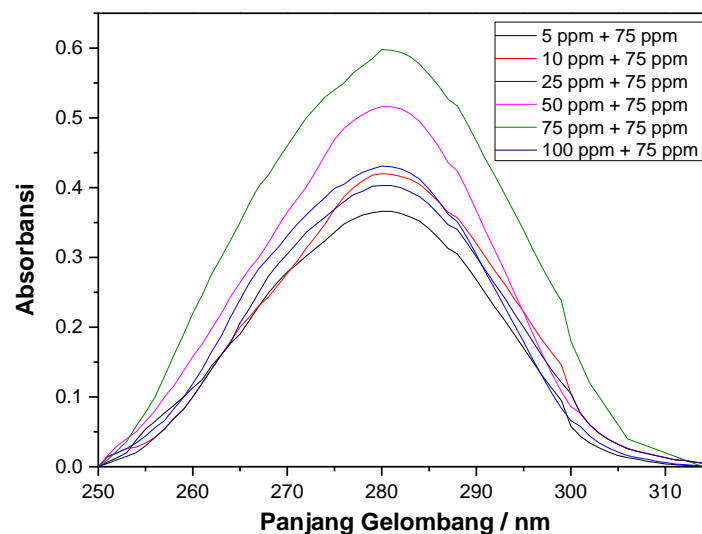
4.2.2.1 Sistem Kompleks Dalam (*Innersphere*)

Senyawa hasil sintesis ditentukan komposisi kompleksnya dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Larutan kompleks Erbium direaksikan dengan larutan 1,10-fenantrolin (fenantrolin) dan 2,2-bipiridin (bipy) dengan volume yang sama dan konsentrasi yang berbeda.

4.2.2.1.1 Senyawa Er(bipy)

Komposisi Er^{3+} dan 2,2-bipiridin dapat ditentukan dengan membuat perbandingan konsentrasi Er^{3+} : bipy dengan volume Er^{3+} dan bipy sama yaitu 5 mL. Konsentrasi Er^{3+} yang digunakan adalah 5, 10, 25, 50, 75, dan 100 ppm sedangkan konsentrasi bipiridin yang digunakan adalah 75 ppm. Digunakan variasi konsentrasi yang berbeda bertujuan agar komposisi antara jumlah molar Er^{3+} dan bipy dapat bervariasi dan menunjukkan komposisi yang tepat ketika memiliki harga Y yang paling tinggi. Jika konsentrasi ligan semakin tinggi maka komposisi logam semakin rendah dan sebaliknya jika komposisi ligan semakin rendah maka komposisi logam semakin tinggi.

Senyawa $\text{Er}(\text{bipy})$ dipelajari komposisinya dengan menggunakan variasi perbandingan mol dan didapatkan spektrum absorbansi dari beberapa variasi komposisi pada gambar 4.1



Gambar 4.1 Spektrum Absorbansi $\text{Er}(\text{bipy})$ Di Beberapa Fraksi Mol Erbium

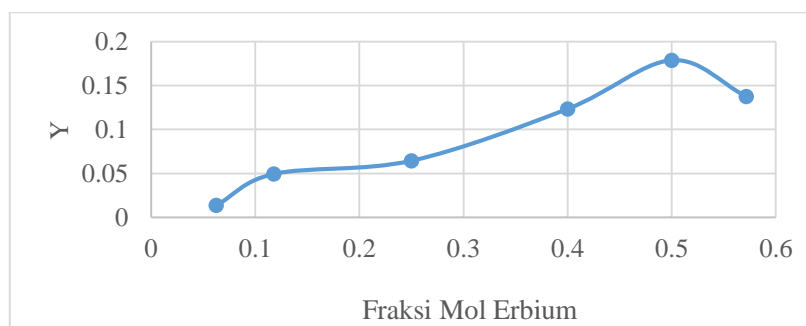
Setelah didapatkan masing-masing absorbansi pada tiap komposisi, selanjutnya adalah memasukkannya ke dalam rumus $Y = A_{\text{meas}}(1-x)A_z$. Nilai Y maksimum dapat dilihat pada Tabel 4.3.

Tabel 4.3 Penentuan Harga Y pada Er(bipy)

| Sampel | Fraksi Bipy (x) | Fraksi Er ³⁺ (1-x) | λ_{maks} | Ameas | Az | Y= Ameas (1-x)Az |
|----------------|-----------------|-------------------------------|------------------|-------|-------|------------------|
| 5 ppm+75 ppm | 0,9375 | 0,0625 | 280 | 0,366 | 0,598 | 0,0136 |
| 10 ppm+75 ppm | 0,8823 | 0,1177 | 280 | 0,420 | 0,598 | 0,0494 |
| 25 ppm+75 ppm | 0,75 | 0,25 | 280 | 0,431 | 0,598 | 0,0644 |
| 50 ppm+75 ppm | 0,6 | 0,4 | 280 | 0,516 | 0,598 | 0,1234 |
| 75 ppm+75 ppm | 0,5 | 0,5 | 280 | 0,598 | 0,598 | 0,1788 |
| 100 ppm+75 ppm | 0,4285 | 0,5715 | 280 | 0,403 | 0,598 | 0,1377 |

Pada percobaan ini, digunakan variasi fraksi mol bipyridin (X) yaitu 0,4283 ; 0,5000 ; 0,6000 ; 0,7500 ; 0,8823, dan 0,9375. Campuran bipyridin dengan Er³⁺ menghasilkan larutan yang tidak berwarna karena konsentrasi kedua senyawa sangat kecil yakni ppm sehingga tidak memperlihatkan perubahan warna yang dapat diamati oleh mata. Larutan yang tidak berwarna tidak dapat menyerap cahaya tampak melainkan dapat menyerap cahaya UV, sehingga spektrum absorbansi berada pada daerah UV.

Analisis dengan spektrofotometri UV-Vis diawali dengan penentuan panjang gelombang maksimum (λ_{max}). Hal ini sangat penting dilakukan dalam analisis secara spektrofotometri UV-Vis karena pada panjang gelombang maksimum dihasilkan absorbansi tertinggi yang menunjukkan kepekaan suatu pengukuran sehingga dapat digunakan untuk analisis suatu larutan dengan konsentrasi rendah. λ_{maks} pada campuran Er³⁺ dan bipyridin berada pada panjang gelombang 280 nm. Hubungan antara variasi konsentrasi terhadap nilai Y dapat dilihat pada Gambar 4.2



Gambar 4.2 Hubungan Fraksi Mol Erbium dengan harga Y pada Er(bipy)

Dari hasil analisis menggunakan spektrofotometer UV-Vis tersebut, dapat diketahui bahwa semakin besar fraksi mol bipyridin, maka absorbansinya pada

panjang gelombang yang sama juga semakin besar. Akan tetapi pada fraksi mol tertentu, absorbansinya menurun, hal ini dapat dilihat terdapat penurunan absorbansi pada fraksi mol (X) 0,5715. Selain itu, pada panjang gelombang yang semakin panjang juga terjadi peningkatan besarnya absorbansi. Akan tetapi pada panjang gelombang tertentu, absorbansinya semakin menurun. Panjang gelombang yang absorbansinya mencapai absorbansi tertinggi ini yang disebut dengan panjang gelombang maksimum. Besarnya absorbansi pada sampel tidak selalu naik tetapi mengalami kenaikan hingga absorbansi optimal kemudian mengalami penurunan, hal ini diakibatkan karena reaksi yang terjadi pada campuran sudah melampaui kesetimbangan.

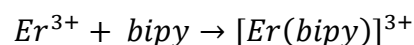
Dari perhitungan diketahui harga Y dan Gambar 4.10, harga Y maksimal berada pada fraksi mol 0,5 maka nilai n adalah sebagai berikut:

$$n = \frac{X}{1 - X}$$

$$n = \frac{0,5}{1 - 0,5}$$

$$n = 1$$

Dari hasil perhitungan nilai Y, didapatkan nilai Y maks sebesar 0,1788 pada fraksi mol (X) 0,5. Sehingga dapat diketahui nilai X maks sebesar 0,5 dan dengan menggunakan persamaan $n = \frac{x}{1-x}$, diperoleh besarnya $n = 1$. Sehingga dapat disimpulkan bahwa pada percobaan ini, komposisi ligan bipy yang terikat dalam kompleks yang terbentuk adalah sebanyak 1 buah ligan. Sehingga rumus senyawa dari kompleks Erbium(III) bipyridin yang terbentuk adalah $[Er(bipy)]^{3+}$. Reaksi yang terjadi antara larutan Er^{3+} dan bipyridin sebagai berikut.

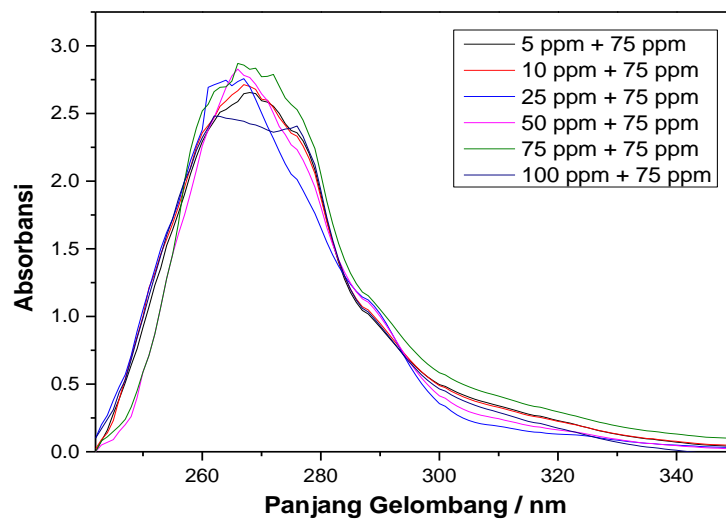


4.2.2.1.2 Senyawa Er(phen)

Komposisi Er^{3+} dan 1,10-fenantrolin dapat ditentukan dengan membuat perbandingan konsentrasi Er^{3+} : phen dengan volume Er^{3+} dan phen sama yaitu 5 mL. Konsentrasi Er^{3+} yang digunakan adalah 5, 10, 25, 50, 75, dan 100 ppm sedangkan konsentrasi fenantrolin yang digunakan adalah 75 ppm. Digunakan variasi konsentrasi yang berbeda bertujuan agar komposisi antara jumlah molar Er^{3+} dan phen dapat bervariasi dan menunjukkan komposisi yang tepat ketika memiliki

harga Y yang paling tinggi. Jika konsentrasi ligan semakin tinggi maka komposisi logam semakin rendah dan sebaliknya jika komposisi ligan semakin rendah maka komposisi logam semakin tinggi.

Senyawa Er(phen) dipelajari komposisinya dengan menggunakan variasi perbandingan mol dan didapatkan spektrum absorbansi dari beberapa variasi komposisi pada Gambar 4.3



Gambar 4.3 Spektrum Absorbansi Er(phen) Di Beberapa Fraksi Mol Erbium

Setelah didapatkan masing-masing absorbansi pada tiap komposisi, selanjutnya adalah memasukkannya ke dalam rumus $Y = A_{meas}(1-x)A_z$. Nilai Y maksimum dapat dilihat pada Tabel 4.4.

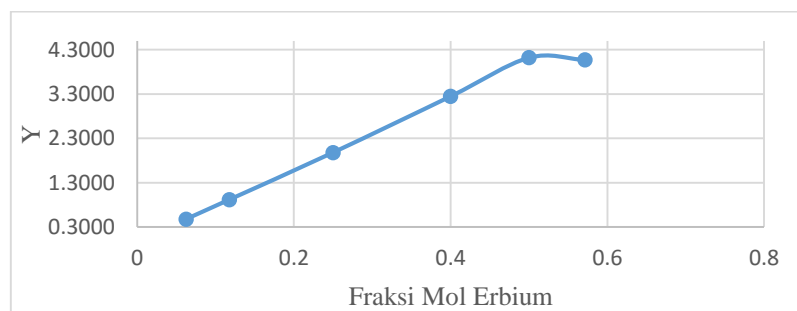
Tabel 4.4 Penentuan Harga Y pada Er(phen)

| Sampel | Fraksi Phen (x) | Fraksi Er ³⁺ (1-x) | λ_{maks} | A_{meas} | A_z | $Y = A_{meas}(1-x)A_z$ |
|----------------|-----------------|-------------------------------|------------------|------------|-------|------------------------|
| 5 ppm+75 ppm | 0,9375 | 0,0625 | 268 | 2,655 | 2,87 | 0,4762 |
| 10 ppm+75 ppm | 0,8823 | 0,1177 | 267 | 2,713 | 2,87 | 0,9164 |
| 25 ppm+75 ppm | 0,75 | 0,25 | 267 | 2,758 | 2,87 | 1,9788 |
| 50 ppm+75 ppm | 0,6 | 0,4 | 266 | 2,828 | 2,87 | 3,2465 |
| 75 ppm+75 ppm | 0,5 | 0,5 | 266 | 2,87 | 2,87 | 4,1184 |
| 100 ppm+75 ppm | 0,4285 | 0,5715 | 262 | 2,481 | 2,87 | 4,069 |

Pada percobaan ini, digunakan variasi fraksi mol fenantrolin (X) yaitu 0,4283 ; 0,5000 ; 0,6000 ; 0,7500 ; 0,8823, dan 0,9375. Campuran fenantrolin dengan Er³⁺

menghasilkan larutan yang tidak berwarna karena konsentrasi kedua senyawa sangat kecil yakni ppm sehingga tidak memperlihatkan perubahan warna yang dapat diamati oleh mata. Larutan yang tidak berwarna tidak dapat menyerap cahaya tampak melainkan dapat menyerap cahaya UV, sehingga spektrum absorbansi berada pada daerah UV.

Analisis dengan spektrofotometri UV-Vis diawali dengan penentuan panjang gelombang maksimum (λ_{maks}). Hal ini sangat penting dilakukan dalam analisis secara spektrofotometri UV-Vis karena pada panjang gelombang maksimum dihasilkan absorbansi tertinggi yang menunjukkan kepekaan suatu pengukuran sehingga dapat digunakan untuk analisis suatu larutan dengan konsentrasi rendah. λ_{maks} pada campuran Er^{3+} dan fenantrolin berada pada panjang gelombang 268 nm. Hubungan antara variasi konsentrasi terhadap harga Y dapat dilihat pada Gambar 4.4



Gambar 4.4 Hubungan Fraksi Mol Erbium dengan harga Y pada Er(phen)

Dari hasil analisis menggunakan spektrofotometer UV-Vis tersebut, dapat diketahui bahwa semakin besar fraksi mol fenantrolin, maka absorbansinya pada panjang gelombang yang sama juga semakin besar. Akan tetapi pada fraksi mol tertentu, absorbansinya menurun, hal ini dapat dilihat terdapat penurunan absorbansi pada fraksi mol (X) 0,5715. Selain itu, pada panjang gelombang yang semakin panjang juga terjadi peningkatan besarnya absorbansi, akan tetapi pada panjang gelombang tertentu, absorbansinya semakin menurun. Panjang gelombang dimana absorbansinya mencapai absorbansi tertinggi ini yang disebut dengan panjang gelombang maksimum. Besarnya absorbansi pada sampel tidak selalu naik tetapi mengalami kenaikan hingga absorbansi optimal kemudian mengalami

penurunan, hal ini diakibatkan karena reaksi yang terjadi pada campuran sudah melampaui kesetimbangan.

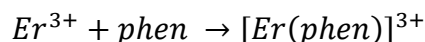
Dari perhitungan diketahui harga Y dan Gambar 4.11, harga Y maksimal berada pada fraksi mol 0,5 maka nilai n adalah sebagai berikut:

$$n = \frac{X}{1 - X}$$

$$n = \frac{0,5}{1 - 0,5}$$

$$n = 1$$

Dari hasil perhitungan nilai Y, didapatkan nilai Y maks sebesar 0,1788 pada fraksi mol (X) 0,5. Sehingga dapat diketahui nilai X maks sebesar 0,5 dan dengan menggunakan persamaan $n = \frac{x}{1-x}$, diperoleh besarnya $n = 1$. Sehingga dapat disimpulkan bahwa pada percobaan ini, komposisi ligan phen yang terikat dalam kompleks yang terbentuk adalah sebanyak 1 buah ligan. Sehingga rumus senyawa dari kompleks Erbium(III)-fenantrolin yang terbentuk adalah $[Er(phen)]^{3+}$. Reaksi yang terjadi antara larutan Er^{3+} dan fenantrolin sebagai berikut :

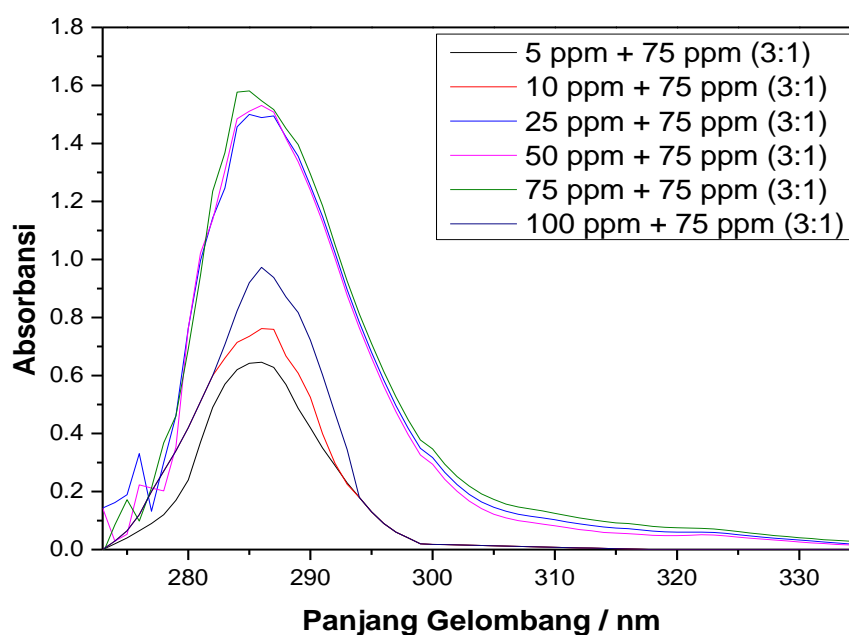


4.2.2.1.3 Senyawa $Er(phen)bipy$ (Perbandingan 3:1 dan 1:1)

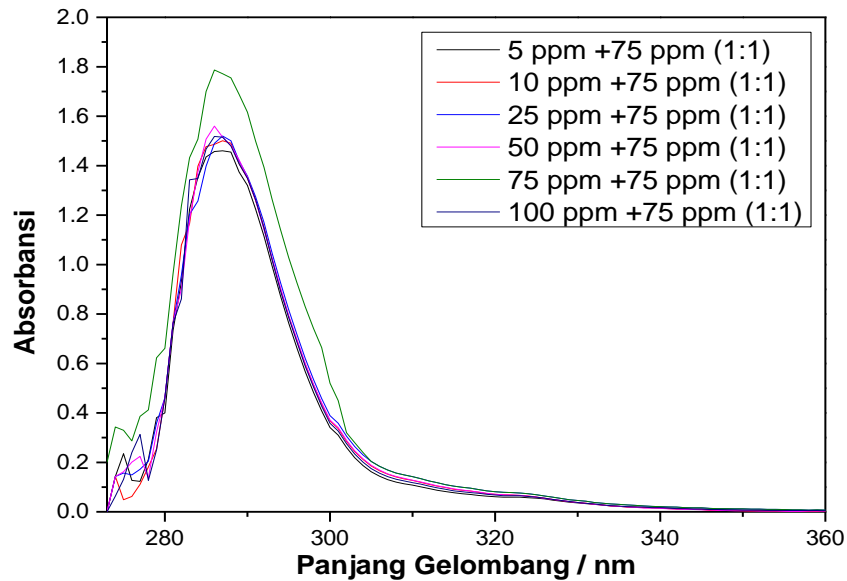
Komposisi Er^{3+} dengan 2,2-bipiridin dan 1,10-fenantrolin dapat ditentukan dengan membuat perbandingan konsentrasi Er^{3+} : phen+bipy dengan volume Er^{3+} dan bipy sama yaitu 5 mL. Konsentrasi Er^{3+} yang digunakan adalah 5, 10, 25, 50, 75, dan 100 ppm sedangkan konsentrasi 1,10-fenantrolin + 2,2-bipiridin yang digunakan adalah 75 ppm. Pada penentuan komposisi $Er(phen)bipy$ digunakan 2 jenis variasi phen:bipy yakni 3:1 dan 1:1. Variasi perbandingan phen:bipy ini dilakukan untuk menentukan pada variasi phen:bipy mana yang memiliki harga Y yang paling tinggi. Pada stoikiometri teoritis, $Er(phen)bipy$ memiliki perbandingan phen:bipy 3:1, namun pada penentuan komposisi sebelumnya yakni $Er(phen)$ dan $Er(bipy)$ didapatkan harga n sebesar 1 yang menunjukkan bahwa hanya terdapat satu ligan yang terkoordinasi pada atom pusat. Maka pada penentuan komposisi $Er(phen)bipy$ kemungkinan juga akan menunjukkan komposisi yang sama seperti $Er(phen)$ dan $Er(bipy)$. Pada metode ini digunakan variasi konsentrasi yang berbeda antara Er^{3+} dan phen:bipy bertujuan agar komposisi antara jumlah molar Er^{3+} dan

phen:bipy dapat bervariasi dan menunjukkan komposisi yang tepat ketika memiliki harga Y yang paling tinggi. Jika konsentrasi ligan semakin tinggi maka komposisi logam semakin rendah dan sebaliknya jika komposisi ligan semakin rendah maka komposisi logam semakin tinggi.

Senyawa Er(phen)bipy dipelajari komposisinya dengan menggunakan variasi perbandingan mol dan didapatkan spektrum absorbansi dari beberapa variasi komposisi pada Gambar 4.5 dan Gambar 4.6



Gambar 4.5 Spektrum Absorbansi Er(phen)bipy 3:1 di Beberapa Fraksi Mol Erbium



Gambar 4.6 Spektrum Absorbansi Er(phen)bipy di Beberapa Fraksi Mol Erbium dan fraksi mol phen:bipy 1:1

Setelah didapatkan masing-masing absorbansi pada tiap komposisi, selanjutnya adalah memasukkannya ke dalam rumus $Y = A_{meas}(1-x)A_z$. Nilai Y maksimum dapat dilihat pada Tabel 4.4 dan Tabel 4.5

Tabel 4.5 Penentuan Harga Y pada Er(phen)bipy dengan fraksi mol phen:bipy 3:1

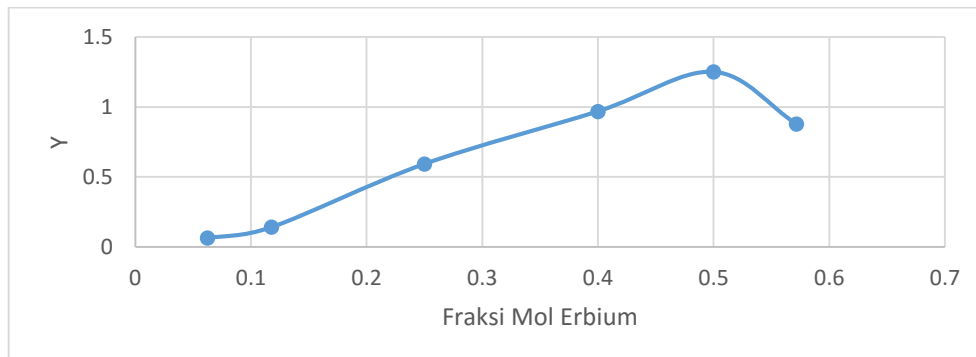
| Sampel | Fraksi Phen (x) | Fraksi Er ³⁺ (1-x) | λ_{maks} | A _{meas} | A _z | Y = A _{meas} (1-x)A _z |
|----------------|-----------------|-------------------------------|------------------|-------------------|----------------|-------------------------------------------|
| 5 ppm+75 ppm | 0,9375 | 0,0625 | 286 | 0,646 | 1,581 | 0,0638329 |
| 10 ppm+75 ppm | 0,8823 | 0,1177 | 287 | 0,762 | 1,581 | 0,1417958 |
| 25 ppm+75 ppm | 0,75 | 0,25 | 286 | 1,5 | 1,581 | 0,592875 |
| 50 ppm+75 ppm | 0,6 | 0,4 | 287 | 1,531 | 1,581 | 0,9682044 |
| 75 ppm+75 ppm | 0,5 | 0,5 | 287 | 1,581 | 1,581 | 1,2497805 |
| 100 ppm+75 ppm | 0,4285 | 0,5715 | 287 | 0,973 | 1,581 | 0,8791459 |

Tabel 4.6 Penentuan Harga Y pada Er(phen)bipy dengan fraksi mol phen:bipy 1:1

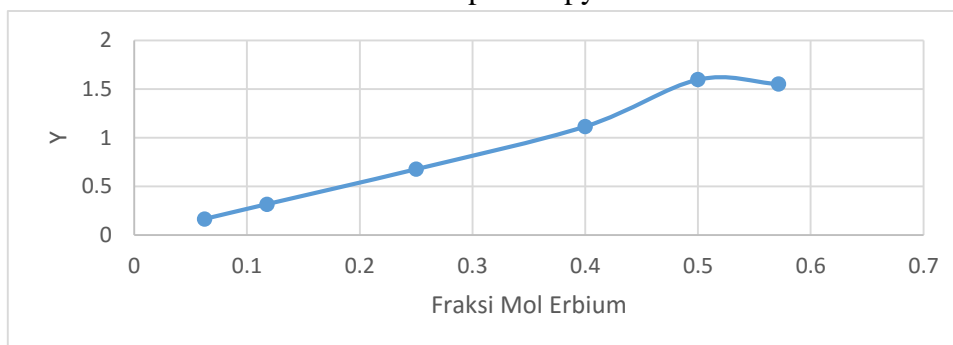
| Sampel | Fraksi Phen (x) | Fraksi Er ³⁺ (1-x) | λ_{maks} | A _{meas} | A _z | Y = A _{meas} (1-x)A _z |
|----------------|-----------------|-------------------------------|------------------|-------------------|----------------|-------------------------------------------|
| 5 ppm+75 ppm | 0,9375 | 0,0625 | 286 | 1,467 | 1,787 | 0,16384556 |
| 10 ppm+75 ppm | 0,8823 | 0,1177 | 287 | 1,501 | 1,787 | 0,31570518 |
| 25 ppm+75 ppm | 0,75 | 0,25 | 286 | 1,512 | 1,787 | 0,675486 |
| 50 ppm+75 ppm | 0,6 | 0,4 | 287 | 1,56 | 1,787 | 1,115088 |
| 75 ppm+75 ppm | 0,5 | 0,5 | 287 | 1,787 | 1,787 | 1,5966845 |
| 100 ppm+75 ppm | 0,4285 | 0,5715 | 287 | 1,518 | 1,787 | 1,55028861 |

Pada percobaan ini, digunakan variasi fraksi mol bipyridin (X) yaitu 0,4283 ; 0,5000 ; 0,6000 ; 0,7500 ; 0,8823, dan 0,9375. Campuran phen:bipy dengan Er^{3+} menghasilkan larutan yang tidak berwarna karena konsentrasi kedua senyawa sangat kecil yakni ppm sehingga tidak memperlihatkan perubahan warna yang dapat diamati oleh mata. Larutan yang tidak berwarna tidak dapat menyerap cahaya tampak melainkan dapat menyerap cahaya UV, sehingga spektrum absorbansi berada pada daerah UV.

Analisis dengan spektrofotometri UV-Vis diawali dengan penentuan panjang gelombang maksimum (λ_{max}). Hal ini sangat penting dilakukan dalam analisis secara spektrofotometri UV-Vis karena pada panjang gelombang maksimum dihasilkan absorbansi tertinggi yang menunjukkan kepekaan suatu pengukuran sehingga dapat digunakan untuk analisis suatu larutan dengan konsentrasi rendah. λ_{maks} pada campuran Er^{3+} dan bipyridin berada pada panjang gelombang 287 nm. Hubungan antara variasi konsentrasi terhadap nilai Y dapat dilihat pada Gambar 4.7 dan Gambar 4.8



Gambar 4.7 Hubungan Fraksi Mol Erbium dengan harga Y pada $\text{Er}(\text{phen})\text{bipy}$ dengan fraksi mol phen:bipy 3:1



Gambar 4.8 Hubungan Fraksi Mol Erbium dengan harga Y pada $\text{Er}(\text{phen})\text{bipy}$ dengan fraksi mol phen:bipy 1:1

Dari hasil analisis menggunakan spektrofotometer UV-Vis tersebut, dapat diketahui bahwa semakin besar fraksi mol phen:bipy, maka absorbansinya pada panjang gelombang yang sama juga semakin besar. Akan tetapi pada fraksi mol tertentu, absorbansinya menurun, hal ini dapat dilihat terdapat penurunan absorbansi pada fraksi mol (X) 0,5715. Selain itu, pada panjang gelombang yang semakin panjang juga terjadi peningkatan besarnya absorbansi. Akan tetapi pada panjang gelombang tertentu, absorbansinya semakin menurun. Panjang gelombang yang absorbansinya mencapai absorbansi tertinggi ini yang disebut dengan panjang gelombang maksimum. Besarnya absorbansi pada sampel tidak selalu naik tetapi mengalami kenaikan hingga absorbansi optimal kemudian mengalami penurunan, hal ini diakibatkan karena reaksi yang terjadi pada campuran sudah melampaui kesetimbangan.

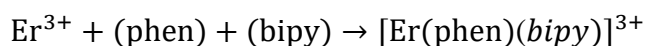
Dari kedua tabel perhitungan pada Gambar 4.5 dan 4.6, harga Y maksimal berada pada fraksi mol 0,5 maka nilai n adalah sebagai berikut:

$$n = \frac{X}{1 - X}$$

$$n = \frac{0,5}{1 - 0,5}$$

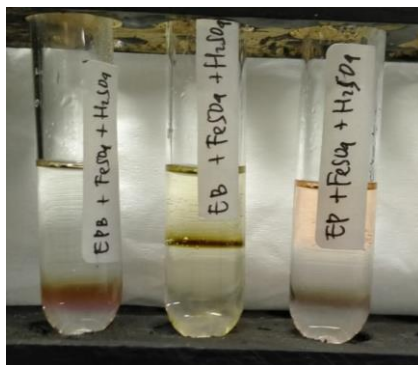
$$n = 1$$

Berdasarkan perhitungan, ligan yang terkoordinasi pada atom pusat adalah sebanyak satu. Kedua variasi komposisi phen:bipy (3:1 dan 1:1) menunjukkan perbedaan harga Y. Harga Y maksimal pada variasi 3:1 sebesar 1.2497805 sedangkan Harga Y maksimal pada variasi 1:1 sebesar 1.5966845. Harga Y pada variasi 1:1 lebih tinggi dibandingkan variasi 3:1. Menurut prinsip dasar metode JOB, absorbansi maksimal berada pada komposisi senyawa yang tepat. Sehingga dapat disimpulkan bahwa pada percobaan ini, komposisi ligan phen:bipy yang terikat dalam kompleks yang terbentuk adalah sebanyak 1 buah, dengan perbandingan phen:bipy 1:1. Sehingga rumus senyawa dari kompleks Erbium(III) bipyridin yang terbentuk adalah $[\text{Er}(\text{phen})(\text{bipy})]^{3+}$. Reaksi yang terjadi antara larutan Er^{3+} dan bipyridin tersebut adalah



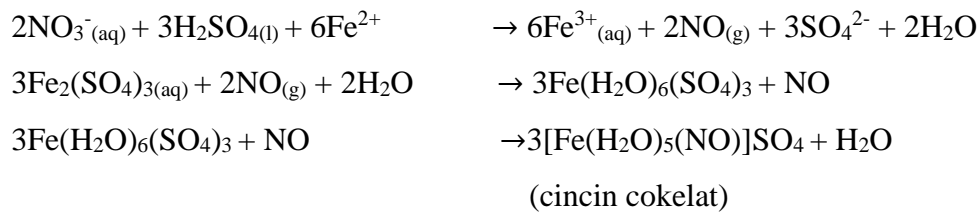
Dari ketiga senyawa yang telah disintesis, menunjukkan perbedaan komposisi antara stoikiometri teoritis dan eksperimen. Sesuai variasi perbandingan mol yang telah dilakukan, senyawa kompleks diharapkan memiliki komposisi $\text{Er}(\text{phen})_3\text{bipy}$, $\text{Er}(\text{bipy})_3$, dan $\text{Er}(\text{phen})_3$, sedangkan pada eksperimen melalui metode JOB didapatkan bahwa komposisi yang tepat adalah $\text{Er}(\text{phen})\text{bipy}$, $\text{Er}(\text{bipy})$, dan $\text{Er}(\text{phen})$.

Setelah mengetahui komposisi ligan yang terkoordinasi dalam senyawa kompleks, dilakukan analisa kualitatif untuk mengidentifikasi adanya ion penyeimbang muatan (*counter ion*) dalam senyawa kompleks. Senyawa-senyawa kompleks dalam penelitian ini disintesis menggunakan prekursor yang memiliki ion nitrat (NO_3^-) pada $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$. Maka dari itu perlu analisa yang bertujuan untuk mengidentifikasi keberadaan ion-ion tersebut dalam senyawa kompleks hasil sintesis. Gambar 4.9 merupakan hasil identifikasi analisa kuantitatif ion nitrat dalam senyawa kompleks Erbium



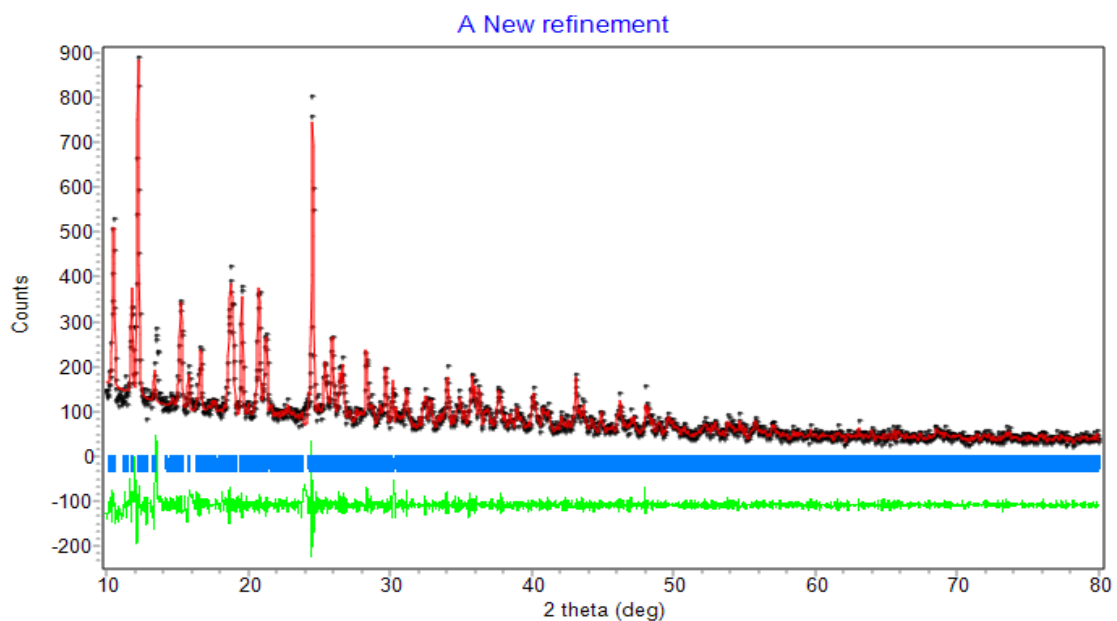
Gambar 4.9 Analisa kualitatif ion nitrat dalam senyawa kompleks Erbium

Ion nitrat dalam senyawa kompleks dapat dideteksi dengan penambahan besi sulfat (FeSO_4) dan asam sulfat (H_2SO_4) pekat. Hasil positif adanya ion nitrat dalam senyawa ditunjukkan dengan terbentuknya cincin cokelat. Cincin cokelat ini merupakan senyawa $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NO})]^{2+}$ yang berasal dari reaksi antara ion nitrat dalam senyawa kompleks dan Fe dalam FeSO_4 (Mascetta, 2002). Asam sulfat pekat dalam analisa ini berperan sebagai agen pereduksi ion nitrat menjadi NO sehingga dapat bereaksi dengan Fe membentuk $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NO})]^{2+}$ yang diamati sebagai cincin cokelat. Menurut Jana (2019) reaksi pembentukan cincin cokelat dapat ditulis sebagai berikut.



Gambar 4.9 menunjukkan hasil identifikasi kualitatif keberadaan ion nitrat dalam ketiga senyawa kompleks. Dengan terbentuknya cincin coklat dapat senyawa kompleks erbium mengandung ion nitrat dengan munculnya cincin berwarna coklat, senyawa kompleks memiliki rumus kimia $[\text{Er}(\text{phen})(\text{bipy})](\text{NO}_3)_3$, $[\text{Er}(\text{bipy})](\text{NO}_3)_3$, dan $[\text{Er}(\text{phen})](\text{NO}_3)_3$

4.2.3 X Ray Diffraction (XRD)



Gambar 4.10. Difraktogram Er(bipy) dengan menggunakan metode Le Bail

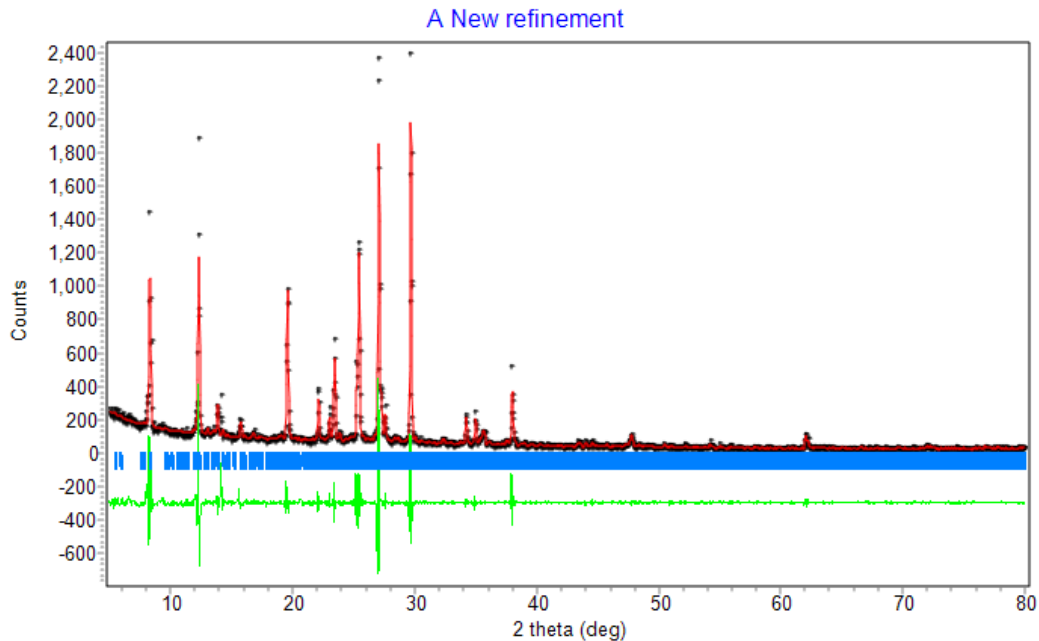
Gambar 4.10 menunjukkan bidang difraksi Er(bipy) dengan menggunakan metode penghalusan Rietveld pada program Rietica. Pola difraksi terhitung ditunjukkan oleh garis berwarna merah dan pola difraksi terukur ditunjukkan oleh garis berwarna titik-titik hitam yang merupakan data hasil difraksi sinar-X senyawa hasil sintesis. Garis berwarna biru menunjukkan posisi puncak-puncak yang cocok, sedangkan garis hijau merupakan selisih antara difraksi terhitung dan difraksi

terukur (*Godness of Fit / Gof*). Hasil lain dari refinemen Rietica adalah informasi keluaran yang berisi informasi parameter struktur kristal.

Puncak-puncak difraktogram senyawa Er(bipy) muncul pada 2-teta 10,5313°, 12,2556°, 13,5465°, 15,2518°, 18,6555°, 19,5741°, 20,8014°, 21,2364°, 22,9023°, dan 24,5237°. Kristal kompleks Er(bipy) memiliki sistem kristal monoklin dengan *spacegroup* P M, Z=3, memiliki parameter sel $a=10,804(12)\text{\AA}$, $b=18,073(12)\text{\AA}$, $c=22,429(20)\text{\AA}$, $\beta=88,9455(69)^\circ$ dan volume kristal $3.639,37(69)\text{\AA}^3$. Terdapat kecocokan antara difraksi eksperimental dengan difraksi terukur yang ditunjukkan dengan $R_p=8,823$, $R_{wp}=12,65$ dan $Gof = 0,664$ %. Pencocokan (*fitting*) dengan metode Rietveld bisa dinyatakan selesai dengan mengikuti dua kriteria utama yakni plot selisih antara pola terhitung dan pola terukur memiliki fluktuasi yang relatif kecil dan Nilai *Gof (Godness of Fit)* kurang dari 4% (Kisi, 1994). Parameter-parameter kristal hasil penghalusan ditunjukkan pada Tabel 4.7

Tabel 4.7 Parameter kristal senyawa Er(bipy)

| Senyawa | Er(bipy) |
|-----------------------|--------------|
| Metode Penghalusan | Le Bail |
| Sistem Kristal | Monoklin |
| <i>Spacegroup</i> | P M |
| Z | 3 |
| $a(\text{\AA})$ | 10,804(12) |
| $b(\text{\AA})$ | 18,073(12) |
| $c(\text{\AA})$ | 22,429(20) |
| $\beta(^\circ)$ | 88,9455(69) |
| $V(\text{\AA}^3)$ | 3.639,37(69) |
| R_p | 8,823 |
| R_{wp} | 12,65 |
| <i>Godness of Fit</i> | 0,664 |



Gambar 4.11. Difraktogram Er(phen)(bipy) dengan menggunakan metode Le Bail

Gambar 4.11 menunjukkan bidang difraksi Er(phen)(bipy) dengan menggunakan metode penghalusan Rietveld pada program Rietica. Pola difraksi terhitung ditunjukkan oleh garis berwarna merah dan pola difraksi terukur ditunjukkan oleh garis berwarna titik-titik hitam yang merupakan data hasil difraksi sinar-X senyawa hasil sintesis. Garis berwarna biru menunjukkan posisi puncak-puncak yang cocok, sedangkan garis hijau merupakan selisih antara difraksi terhitung dan difraksi terukur (*Godness of Fit / Gof*). Hasil lain dari refinemen Rietica adalah informasi keluaran yang berisi informasi parameter struktur kristal.

Puncak-puncak difraktogram senyawa Er(phen)(bipy) muncul pada 2-teta 8,2952, 12,3446°, 14,1815°, 15,6479°, 19,6136°, 22,1298°, 23,4535°, 25,2427°, 25,4389°, 27,0175°, 27,3000°, 29,6936°, 29,7890°, 37,9843°, dan 38,0933°. Kristal kompleks Er(phen)(bipy) memiliki sistem kristal monoklin dengan *spacegroup* P 21/C, Z=1 memiliki parameter sel $a=11,224(85)\text{\AA}$, $b=32,15(25)\text{\AA}$, $c=16,892(84)\text{\AA}$, $\beta=88,371(41)^\circ$ dan volume kristal $2.234,61(41)\text{\AA}^3$. Terdapat kecocokan antara difraksi eksperimental dengan difraksi terukur yang ditunjukkan dengan $R_p=11,79$, $R_{wp}=20,74$ dan Gof 3,434 %. Pencocokan (*fitting*) dengan metode Rietveld bisa dinyatakan selesai dengan mengikuti dua kriteria utama yakni plot selisih antara

pola terhitung dan pola terukur memiliki fluktuasi yang relatif kecil dan Nilai Gof (*Godness of Fit*) kurang dari 4% (Kisi, 1994). Parameter-parameter kristal hasil penghalusan ditunjukkan pada Tabel 4.8

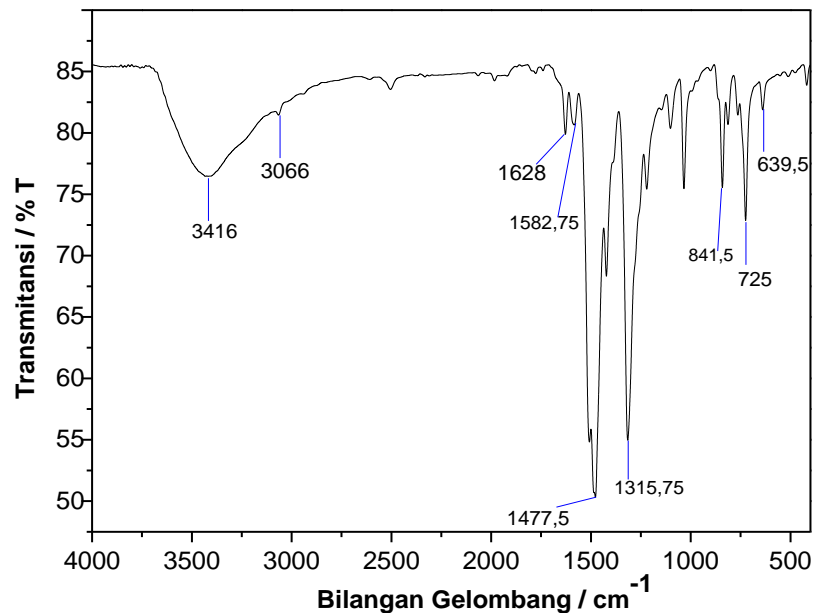
Tabel 4.8 Parameter kristal senyawa Er(phen)(bipy)

| Senyawa | Er(phen)(bipy) |
|-----------------------|----------------|
| Metode Penghalusan | Le Bail |
| Sistem Kristal | Monoklin |
| <i>Spacegroup</i> | P 21/C |
| Z | 1 |
| $a(\text{Å})$ | 11,224(85) |
| $b(\text{Å})$ | 32,15(25) |
| $c(\text{Å})$ | 16,892(84) |
| $\beta(^{\circ})$ | 88,371(41) |
| $V(\text{Å}^3)$ | 2.234,61(41) |
| Rp | 11,79 |
| Rwp | 20,74 |
| <i>Godness of Fit</i> | 3,434 |

4.2.4 Spektrofotometer FT-IR

Identifikasi gugus fungsi senyawa kompleks dilakukan dengan menggunakan spektrofotometer FT-IR. Analisis ini dilakukan untuk mengidentifikasi gugus fungsi yang khas pada senyawa kompleks. Preparasi sampel senyawa kompleks dilakukan dengan cara senyawa dihaluskan dengan lumpang dan alu kemudian dikeringkan. Penghalusan sampel dilakukan untuk memperkecil ukuran molekul-molekul sehingga ketika ditembak dengan sinar inframerah, energi sinar inframerah dapat diserap langsung oleh gugus fungsi yang ada didalam senyawa dengan mudah. Jika suatu molekul yang memiliki ukuran besar ditembak dengan sinar inframerah, maka sinar akan terhamburkan dan penyerapan yang terjadi tidak maksimal. Pengeringan dilakukan supaya menghilangkan pelarut yang masih ada didalam senyawa kompleks. Sebelum sampel dikarakterisasi dengan instrumen FT-IR, sampel terlebih dahulu dijadikan pelet. Pelet yang dibuat harus tidak berwarna agar tidak menerima berkas dan tidak menimbulkan interaksi dengan sinar inframerah. Salah satu senyawa yang sering dicampurkan dengan sampel untuk karakterisasi ini adalah KBr. Sampel dan KBr dihomogenkan lalu di tekan

hingga terbentuk pelet tipis yang rata, transparan, tidak bergelombang, dan tidak pecah untuk memaksimalkan penembakan sinar inframerah.



Gambar 4.12 Spektrum FT-IR Er(phen)bipy

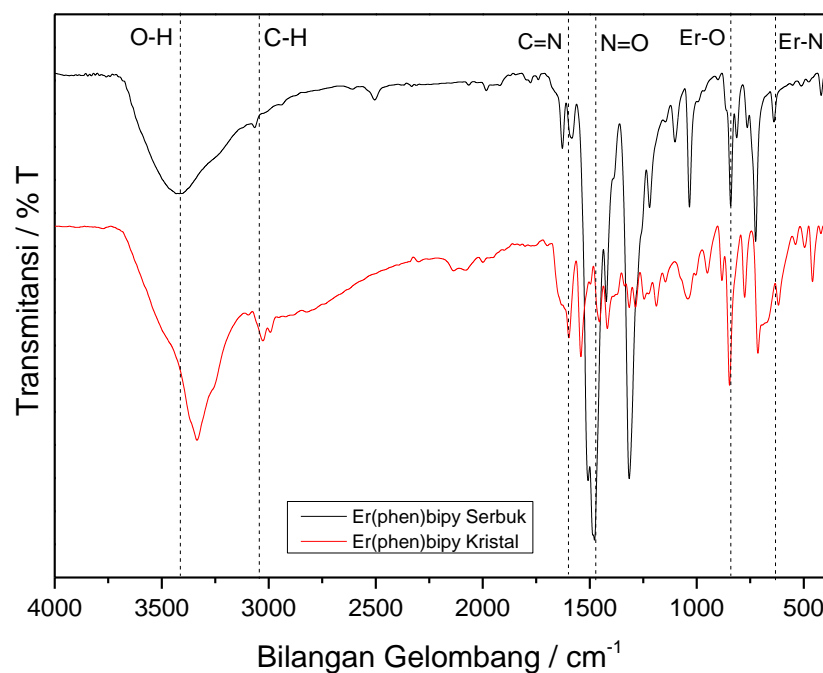
Pada Gambar 4.12, puncak 3066 cm^{-1} menunjukkan adanya ikatan C-H *Stretching* cincin aromatik pada kompleks Er(phen)bipy. Vibrasi C-H *bending* cincin aromatik ini akan muncul pada $1477,75\text{ cm}^{-1}$ serta akan muncul pada daerah *fingerprint* yakni pada 725 cm^{-1} . Puncak 1628 cm^{-1} menunjukkan adanya ikatan C=C *Stretching* cincin aromatis pada kompleks Er(phen)bipy. Puncak $1582,75\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya ikatan C=C pada kompleks Er(phen)bipy. Vibrasi Er-O muncul pada $841,5\text{ cm}^{-1}$. Puncak $1315,75\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya vibrasi gugus C-N *Stretching* cincin aromatis pada kompleks Er(phen)bipy. Puncak-puncak vibrasi ini menunjukkan adanya ligan yang telah terkoordinasi kedalam senyawa Er(phen)bipy diantaranya ikatan C-H, C=C, C=C, C-N yang merupakan gugus khas ligan 1,10'-fenantrolin dan 2,2'-bipiridin.

Puncak $639,5\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya vibrasi ikatan Er-N. Ikatan ini menunjukkan adanya ikatan antara atom logam pusat Er dengan atom donor N pada ligan, sehingga adanya identifikasi gugus Er-N ini dapat terbukti bahwa telah terbentuknya senyawa baru yakni Er(phen)bipy. Sesuai dengan penelitian

sebelumnya mengenai senyawa kompleks Erbium, ikatan logam Er dengan atom N pada ligan terjadi berada pada bilangan gelombang 400-700 cm^{-1} (Ramos, *et al* 2013).

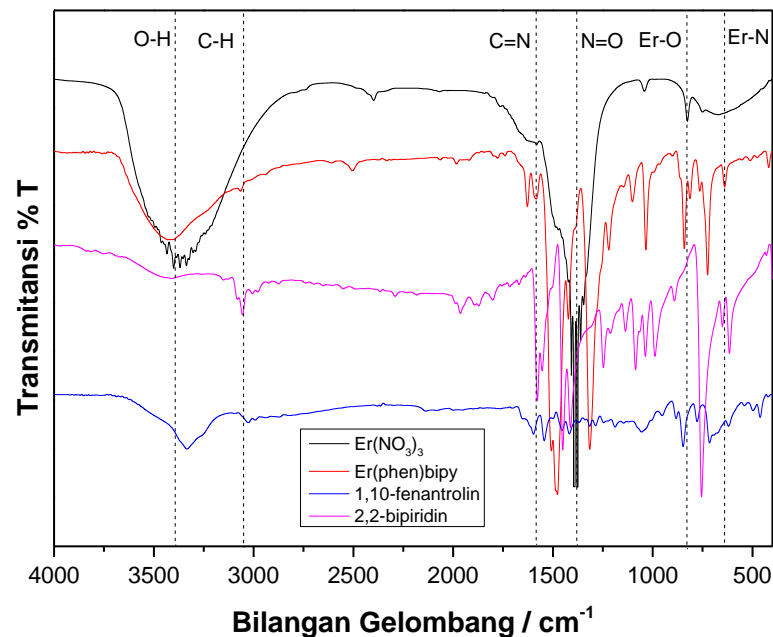
Pada puncak 3416 cm^{-1} pada Er(phen)bipy menunjukkan adanya vibrasi gugus O-H. Gugus O-H ini diindikasikan berasal dari pelarut metanol yang memiliki gugus O-H dan molekul H_2O terhidrat yang terdapat pada garam $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Adanya gugus OH disebabkan pada saat pengeringan, molekul O-H masih terdapat di dalam kristal senyawa hasil.

Pada penelitian ini dihasilkan dua bentuk senyawa Er(phen)bipy, yakni senyawa serbuk dan kristal. Kedua bentuk senyawa ini diamati vibrasi gugus fungsinya melalui spektrofotometer FT-IR untuk mengetahui perbedaan gugus fungsi diantara keduanya. Perbandingan kedua bentuk senyawa serbuk dan kristal Er(phen)bipy dijelaskan pada Gambar 4.13



Gambar 4.13 Er(phen)bipy serbuk (Hitam) dan Er(phen)bipy Kristal (Merah)
 Pada senyawa Er(phen)bipy serbuk dan Er(phen)bipy kristal, terlihat beberapa puncak vibrasi yang sama diantaranya vibrasi C-H, C=N, N=O, Er-O, dan Er-N.

Sehingga senyawa Er(phen)bipy kristal dan Er(phen)bipy serbuk merupakan senyawa yang sama apabila ditinjau dari kesamaan vibrasi gugus fungsi.

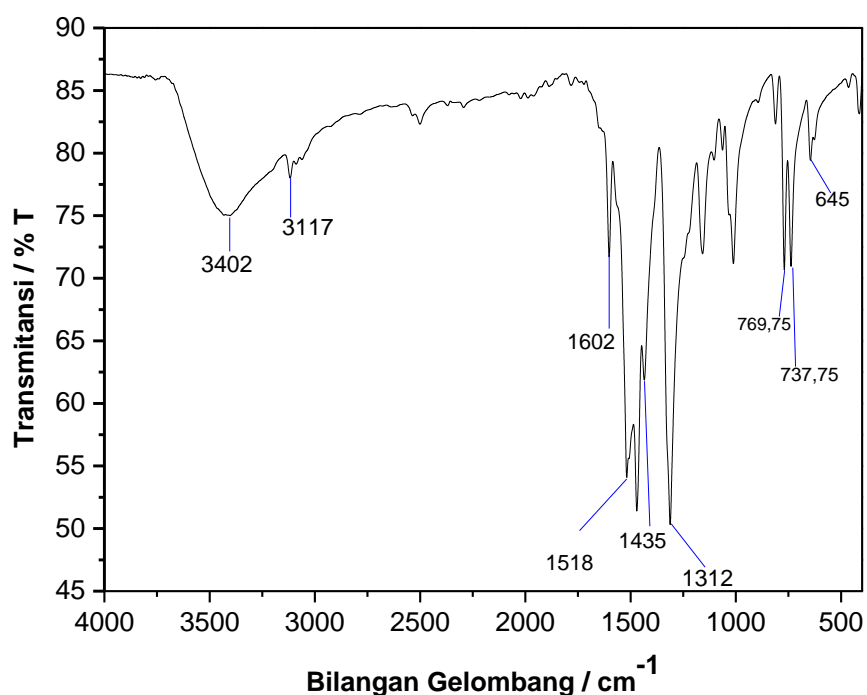


Gambar 4.14 Spektrum FT-IR Er(phen)bipy (Merah), Er(NO₃)₃ (Hitam), bipy (Ungu), phen (Biru)

Gambar 4.14 menunjukkan spektrum FT-IR Er(phen)bipy dibandingkan dengan tiga prekursor. Pada spektrum senyawa Er(phen)bipy, terdapat puncak vibrasi baru Er-N pada 639,5 cm⁻¹ yang tidak terdapat pada spektrum senyawa Er(NO₃)₃, phen maupun bipy. Puncak vibrasi C-H dan C=N terlihat pada spektrum senyawa Er(phen)bipy, phen dan bipy yang merupakan gugus khas cincin aromatis yang tidak dimiliki oleh senyawa Er(NO₃)₃. Hal ini disebabkan karena vibrasi ini hanya dimiliki senyawa-senyawa yang memiliki ikatan rangkap yang terkonjugasi atau senyawa aromatis. Sesuai hasil analisis ion nitrat, vibrasi N=O juga muncul pada senyawa Er(phen)bipy yakni pada 1600-1400 cm⁻¹. Hal ini disebabkan karena ion nitrat pada prekursor Er(NO₃)₃ berikatan dengan logam Erbium. Munculnya vibrasi-vibrasi baru ini dapat dikatakan bahwa sintesis senyawa kompleks baru Er(phen)bipy telah berhasil.

Pada spektrum senyawa Er(NO₃)₃, terdapat serapan OH yang melebar pada 3368 cm⁻¹, hal ini disebabkan karena Er(NO₃)₃ merupakan senyawa higroskopis,

sehingga sangat mudah menyerap molekul H₂O dalam udara. Pada spektrum senyawa Er(phen)bipy juga terdapat vibrasi OH pada 3416 cm⁻¹, namun tidak melebar dan intensitasnya rendah jika dibandingkan dengan senyawa Er(NO₃)₃. Er(phen)bipy bukan merupakan senyawa yang higroskopis, sehingga vibrasi OH pada Er(phen)bipy berasal dari molekul OH pelarut yang masih terdapat pada senyawa kompleks.



Gambar 4.15 Spektrum FT-IR Er(bipy)

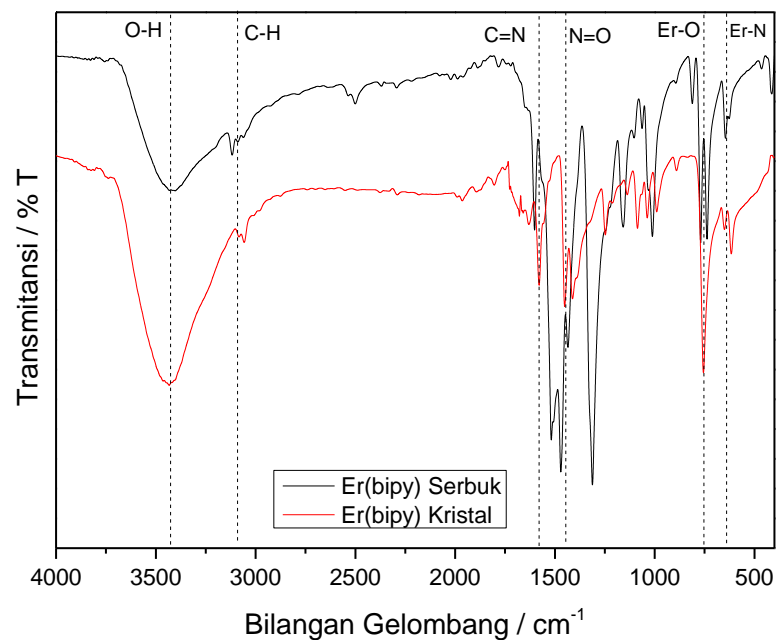
Pada Gambar 4.15, puncak 3117 cm⁻¹ menunjukkan adanya ikatan C-H *Stretching* cincin aromatik pada kompleks Er(bipy). Vibrasi C-H *bending* cincin aromatik ini akan muncul pada 1435 cm⁻¹ serta akan muncul pada daerah *fingerprint* yakni pada 737,75 cm⁻¹. Puncak 1602 cm⁻¹ menunjukkan adanya ikatan C=N *Stretching* cincin aromatis pada kompleks Er(bipy). Puncak 1518 cm⁻¹ menunjukkan adanya ikatan N=O pada kompleks Er(bipy). Vibrasi Er-O muncul pada 769,75 cm⁻¹. Puncak 1312 cm⁻¹ menunjukkan adanya vibrasi gugus C-N *Stretching* cincin aromatis pada kompleks Er(bipy). Puncak-puncak vibrasi ini menunjukkan adanya ligan yang telah terkoordinasi kedalam senyawa Er(bipy)

diantaranya ikatan C-H, C=C, C=N, C-N yang merupakan gugus khas ligan 2,2'-bipiridin.

Puncak 645 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi ikatan Er-N. Ikatan ini menunjukkan adanya ikatan antara atom logam pusat Er dengan atom donor N pada ligan, sehingga adanya identifikasi gugus Er-N ini dapat terbukti bahwa telah terbentuknya senyawa baru yakni Er(bipy). Sesuai dengan penelitian sebelumnya mengenai senyawa kompleks Erbium, ikatan logam Er dengan atom N pada ligan terjadi berada pada bilangan gelombang $400\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ (Ramos, *et al* 2013).

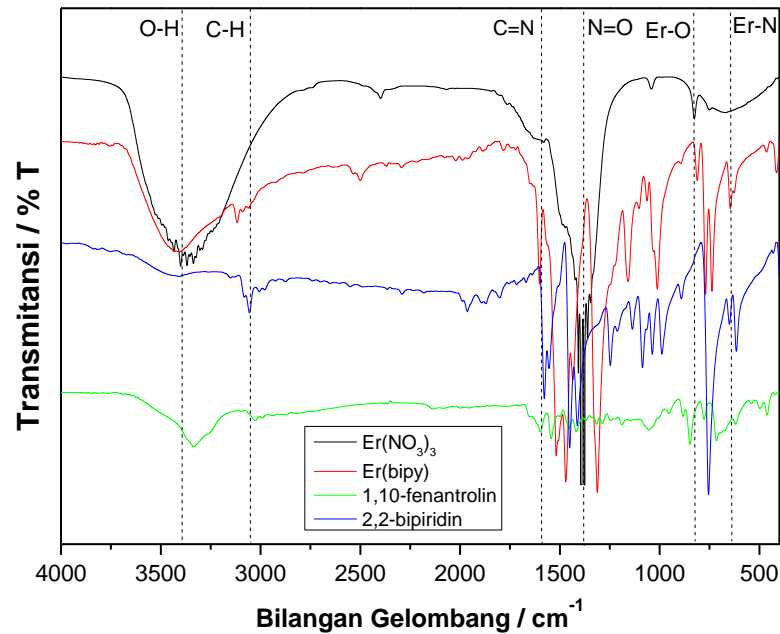
Pada puncak 3402 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi gugus O-H. Gugus O-H ini diindikasikan berasal dari pelarut metanol yang memiliki gugus O-H dan molekul H₂O terhidrat yang terdapat pada garam Er(NO₃)₃·5H₂O. Adanya gugus OH disebabkan pada saat pengeringan, molekul O-H masih terdapat di dalam kristal senyawa hasil.

Pada penelitian ini dihasilkan dua bentuk senyawa Er(bipy), yakni senyawa serbuk dan kristal. Kedua bentuk senyawa ini diamati vibrasi gugus fungsinya melalui spektrofotometer FT-IR untuk mengetahui perbedaan gugus fungsi diantara keduanya. Perbandingan kedua bentuk senyawa serbuk dan kristal Er(phen)bipy dijelaskan pada Gambar 4.16



Gambar 4.16 Er(bipy) serbuk (Hitam) dan Er(bipy) Kristal (Merah)

Pada senyawa Er(bipy) serbuk dan Er(bipy) kristal, terlihat beberapa puncak vibrasi yang sama diantaranya vibrasi C-H, C=N, N=O, Er-O, dan Er-N. Sehingga senyawa Er(bipy) kristal dan Er(bipy) serbuk merupakan senyawa yang sama apabila ditinjau dari kesamaan vibrasi gugus fungsi.

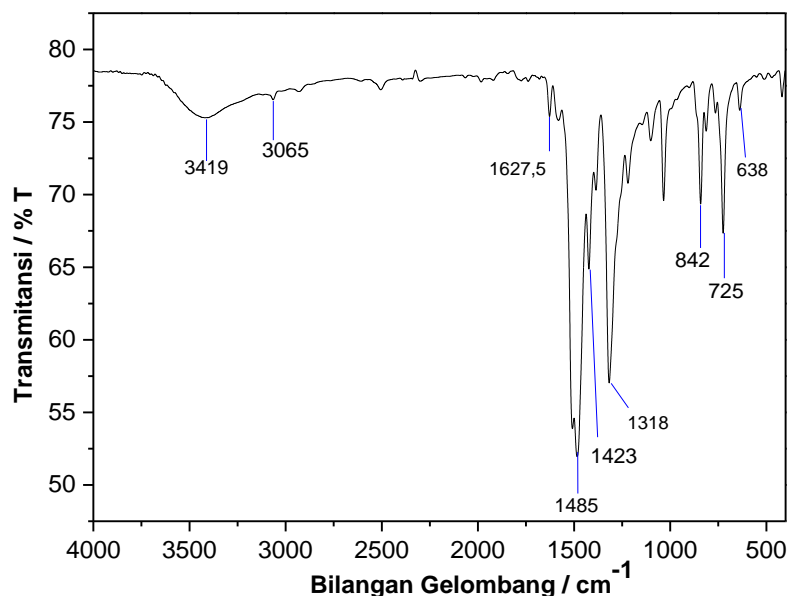


Gambar 4.17 Spektrum FT-IR Er(bipy) (Merah), Er(NO₃)₃ (Hitam), bipy (Biru), phen (Hijau)

Gambar 4.17 menunjukkan spektrum FT-IR Er(bipy) dibandingkan dengan tiga prekursor. Pada spektrum senyawa Er(bipy), terdapat puncak vibrasi baru Er-N pada 645 cm⁻¹ yang tidak terdapat pada spektrum senyawa Er(NO₃)₃, phen maupun bipy. Puncak vibrasi C-H dan C=N terlihat pada spektrum senyawa Er(bipy), phen dan bipy yang merupakan gugus khas cincin aromatis yang tidak dimiliki oleh senyawa Er(NO₃)₃. Hal ini disebabkan karena vibrasi ini hanya dimiliki senyawa-senyawa yang memiliki ikatan rangkap yang terkonjugasi atau senyawa aromatis. Sesuai hasil analisis ion nitrat, vibrasi N=O juga muncul pada senyawa Er(bipy) yakni pada 1600-1400 cm⁻¹. Hal ini disebabkan karena ion nitrat pada prekursor Er(NO₃)₃ berikatan dengan logam Erbium. Munculnya vibrasi-vibrasi baru ini dapat dikatakan bahwa sintesis senyawa kompleks baru Er(bipy) telah berhasil

Pada spektrum senyawa Er(NO₃)₃, terdapat serapan OH yang melebar pada 3368 cm⁻¹, hal ini disebabkan karena Er(NO₃)₃ merupakan senyawa higroskopis, sehingga sangat mudah menyerap molekul H₂O dalam udara. Pada spektrum senyawa Er(bipy) juga terdapat vibrasi OH pada 3402 cm⁻¹, namun tidak melebar dan intensitasnya rendah jika dibandingkan dengan senyawa Er(NO₃)₃. Er(bipy)

bukan merupakan senyawa yang higroskopis, sehingga vibrasi OH pada Er(bipy) berasal dari molekul OH pelarut yang masih terdapat pada senyawa kompleks.



Gambar 4.18 Spektrum FT-IR Er(phen)

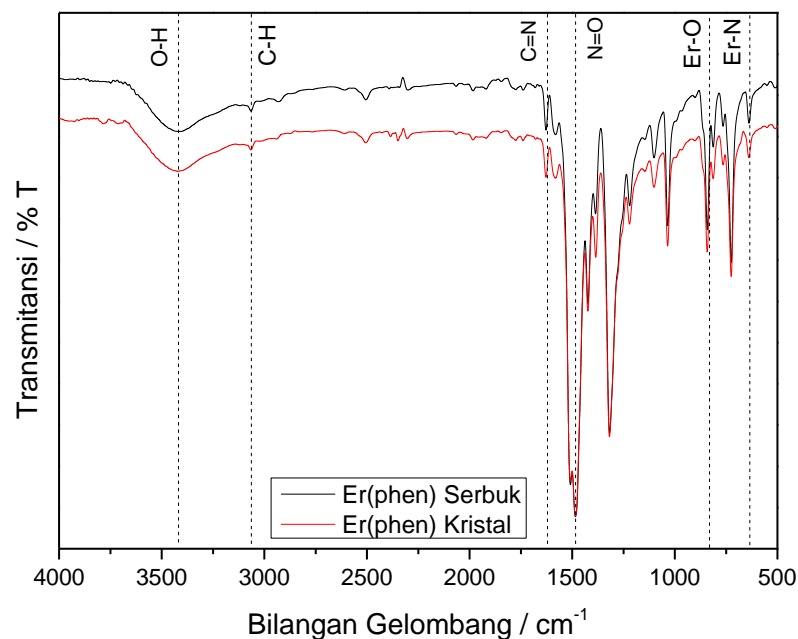
Pada Gambar 4.18, puncak 3065 cm^{-1} menunjukkan adanya ikatan C-H *Stretching* cincin aromatik pada kompleks Er(phen). Vibrasi C-H *bending* cincin aromatik ini akan muncul pada 1423 cm^{-1} serta akan muncul pada daerah *fingerprint* yakni pada 725 cm^{-1} . Puncak $1627,5\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya ikatan C=N *Stretching* cincin aromatis pada kompleks Er(phen). Puncak 1485 cm^{-1} menunjukkan adanya ikatan N=O pada kompleks Er(phen). Vibrasi Er-O muncul pada 842 cm^{-1} . Puncak 1318 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi gugus C-N *Stretching* cincin aromatis pada kompleks Er(phen). Puncak-puncak vibrasi ini menunjukkan adanya ligan yang telah terkoordinasi kedalam senyawa Er(phen) diantaranya ikatan C-H, C=C, C=N, C-N yang merupakan gugus khas ligan 1,10'-fenantrolin.

Puncak 638 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi ikatan Er-N. Ikatan ini menunjukkan adanya ikatan antara atom logam pusat Er dengan atom donor N pada ligan, sehingga adanya identifikasi gugus Er-N ini dapat terbukti bahwa telah terbentuknya senyawa baru yakni Er(phen). Sesuai dengan penelitian sebelumnya

mengenai senyawa kompleks Erbium, ikatan logam Er dengan atom N pada ligan terjadi berada pada bilangan gelombang 400-700 cm^{-1} (Ramos, *et al* 2013).

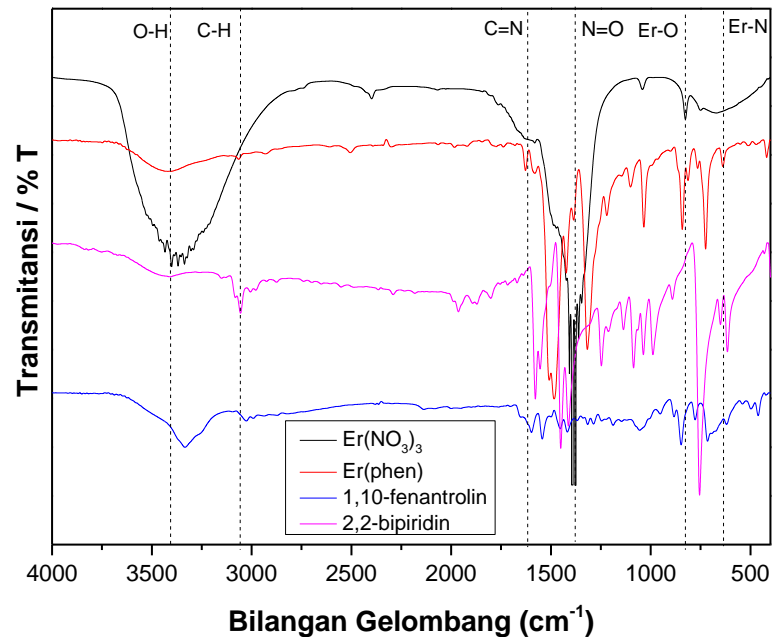
Pada puncak 3419 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi gugus O-H. Gugus O-H ini diindikasikan berasal dari pelarut metanol yang memiliki gugus O-H dan molekul H_2O terhidrat yang terdapat pada garam $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Adanya gugus OH disebabkan pada saat pengeringan, molekul O-H masih terdapat di dalam kristal senyawa hasil.

Pada penelitian ini dihasilkan dua bentuk senyawa Er(phen), yakni senyawa serbuk dan kristal. Kedua bentuk senyawa ini diamati vibrasi gugus fungsinya melalui spektrofotometer FT-IR untuk mengetahui perbedaan gugus fungsi diantara keduanya. Perbandingan kedua bentuk senyawa serbuk dan kristal Er(bipy) dijelaskan pada Gambar 4.19



Gambar 4.19 Er(phen) serbuk (Hitam) dan Er(phen) Kristal (Merah)

Pada senyawa Er(phen) serbuk dan Er(phen) kristal, terlihat beberapa puncak vibrasi yang sama diantaranya vibrasi C-H, C=N, N=O, Er-O, dan Er-N. Sehingga senyawa Er(phen) kristal dan Er(phen) serbuk merupakan senyawa yang sama apabila ditinjau dari kesamaan vibrasi gugus fungsi.



Gambar 4.20 Spektrum FT-IR Er(phen) (Merah), Er(NO₃)₃ (Hitam), bipy (Ungu), phen (Biru)

Gambar 4.20 menunjukkan spektrum FT-IR Er(phen) dibandingkan dengan tiga prekursor. Pada spektrum senyawa Er(phen), terdapat puncak vibrasi baru Er-N pada 645 cm⁻¹ yang tidak terdapat pada spektrum senyawa Er(NO₃)₃, phen maupun bipy. Puncak vibrasi C-H dan C=N terlihat pada spektrum senyawa Er(phen), phen dan bipy yang merupakan gugus khas cincin aromatis yang tidak dimiliki oleh senyawa Er(NO₃)₃. Hal ini disebabkan karena vibrasi ini hanya dimiliki senyawa-senyawa yang memiliki ikatan rangkap yang terkonjugasi atau senyawa aromatis. Sesuai hasil analisis ion nitrat, vibrasi N=O juga muncul pada senyawa Er(phen) yakni pada 1600-1400 cm⁻¹. Hal ini disebabkan karena ion nitrat pada prekursor Er(NO₃)₃ berikatan dengan logam Erbium. Munculnya vibrasi-vibrasi baru ini dapat dikatakan bahwa sintesis senyawa kompleks baru Er(phen) telah berhasil.

Pada spektrum senyawa Er(NO₃)₃, terdapat serapan OH yang melebar pada 3368 cm⁻¹, hal ini disebabkan karena Er(NO₃)₃ merupakan senyawa higroskopis,

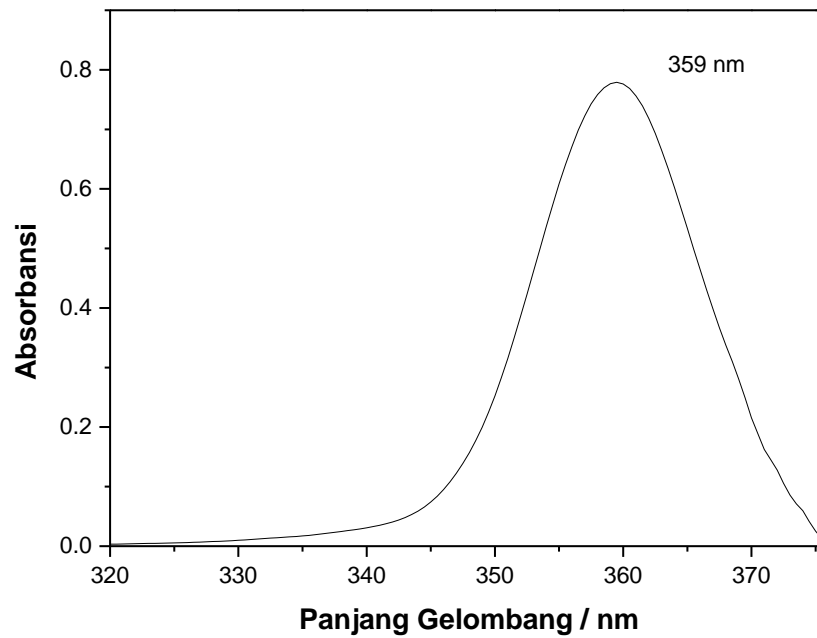
sehingga sangat mudah menyerap molekul H₂O dalam udara. Pada spektrum senyawa Er(phen) juga terdapat vibrasi OH pada 3419 cm⁻¹, namun tidak melebar dan intensitasnya rendah jika dibandingkan dengan senyawa Er(NO₃)₃. Er(phen) bukan merupakan senyawa yang higroskopis, sehingga vibrasi OH pada Er(phen) berasal dari molekul OH pelarut yang masih terdapat pada senyawa kompleks. Puncak-puncak vibrasi dari ketiga senyawa hasil sintesis di intepetasikan menurut Ramos (2013) dan *Sigma-aldrich Infrared Spectrum Table and Chart* pada Tabel 4.9

Tabel 4.9 Intrepetasi Puncak Vibrasi Senyawa Hasil Sintesis dengan Literatur

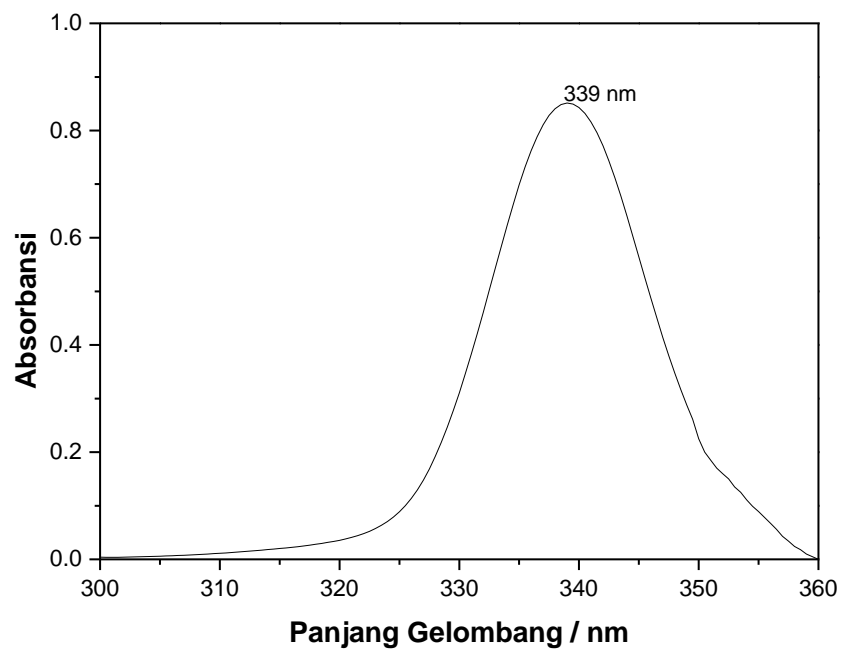
| Gugus Fungsi | Puncak pada literatur (cm ⁻¹) | Puncak pada senyawa hasil (cm ⁻¹) | | |
|--------------|----------------------------------------------------|-----------------------------------------------|----------|----------|
| | | Er(phen)bipy | Er(bipy) | Er(phen) |
| C-H | 3200-2800 (<i>Stretching</i>) | 3066 | 3117 | 3065 |
| | 1465-1380 (<i>Bending</i>) | 1477,5 | 1435 | 1423 |
| | 880-700 (<i>Fingerprint</i>) (Sigma-aldrich) | 725 | 737,75 | 725 |
| N=O | 1600-1400 (<i>Stretching</i>) (Sigma-aldrich) | 1582,75 | 1518 | 1485 |
| Er-O | 995-665 (Sigma-aldrich) | 841,5 | 769,75 | 842 |
| C=N | 1700-1550 (<i>Stretching</i>) (Sigma-aldrich) | 1628 | 1602 | 1627,5 |
| C-N | 1360-1266 (<i>Stretching</i>) (Sigma-aldrich) | 1315,75 | 1312 | 1318 |
| Er-N | 700-400 Pablo Martin Ramos (2013) | 639,5 | 645 | 638 |

4.2.5 Spektrofotometer UV-Vis

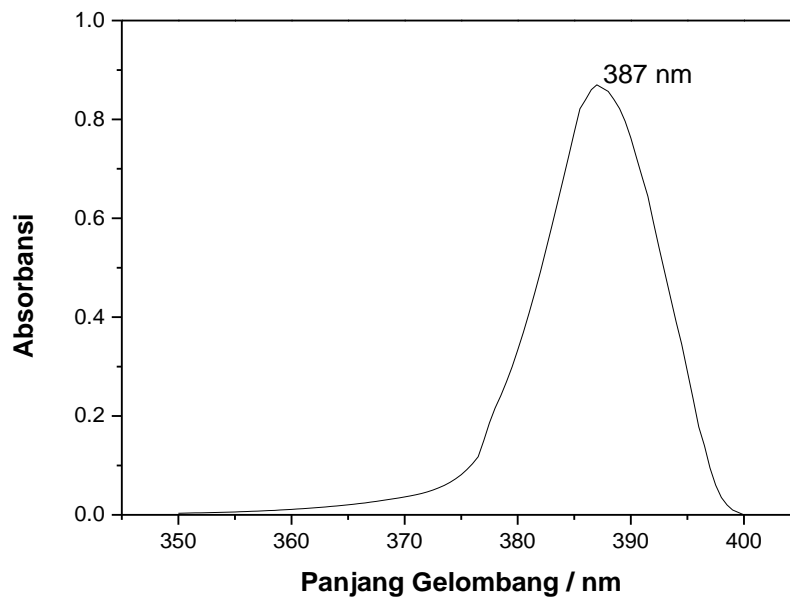
Senyawa kompleks hasil sintesis di analisis spektrum absorbansinya dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada rentang panjang gelombang 200-700 nm. Analisis ini bertujuan untuk menentukan panjang gelombang maksimum (λ maks) pada masing-masing senyawa hasil sintesis. Pelarut yang digunakan adalah dimetil sulfoksida dengan konsentrasi masing-masing senyawa kompleks 5 ppm. Ketiga senyawa kompleks dibandingkan absorbansi maksimalnya untuk mengetahui perbedaan diantara ketiga senyawa kompleks hasil sintesis. Parameter yang dapat digunakan untuk mengetahui perbedaan tersebut adalah panjang gelombang absorbansi maksimal dan intensitas absorpsi.



Gambar 4.21 Spektrum Absorbansi Er(phen)bipy 10^{-2} M dalam Pelarut DMSO



Gambar 4.22 Spektrum Absorbansi Er(bipy) 10^{-2} M dalam Pelarut DMSO



Gambar 4.23 Spektrum Absorbansi Er(phen) 10^{-2} M dalam Pelarut DMSO

Gambar 4.21, 4.22, dan 4.23 menunjukkan spektrum absorbansi senyawa Er(phen)bipy, Er(bipy), dan Er(phen). Ketiga senyawa ini memiliki absorbansi maksimal pada panjang gelombang berturut-turut 359 nm, 339 nm dan 387 nm. Pada panjang gelombang 359 nm, 339 nm dan 387 nm terjadi transisi elektronik $\pi-\pi^*$ dari keadaan dasar ligan menuju keadaan tereksitasi ligan. Menurut Bruno (2005) panjang gelombang 387 nm pada senyawa Er(phen) termasuk dalam rentang cahaya *Visible*, sedangkan panjang gelombang 359 nm, dan 339 nm pada senyawa Er(phen)bipy dan Er(bipy) masih termasuk dalam rentang cahaya UV.

Pada penelitian sebelumnya, senyawa Er(hd)₃bipy mengalami eksitasi pada panjang gelombang eksitasi 280 nm (Ramos, *et al* 2013), sedangkan pada penelitian ini senyawa kompleks Er(phen) mengalami eksitasi pada panjang gelombang 387 nm, senyawa kompleks Er(phen)bipy dan Er(bipy) mengalami eksitasi pada panjang gelombang 359 nm, dan 339 nm. Penelitian ini diharapkan dapat menggeser panjang gelombang eksitasi ke arah kanan yaitu dari daerah UV menuju daerah *Visible*, sehingga untuk mengeksitasi elektron tidak lagi memerlukan bantuan sumber sinar / lampu UV. Senyawa Er(phen) sudah tidak memerlukan sumber sinar UV untuk dapat mengeksitasi elektron dari keadaan dasar ligan

menuju keadaan tereksitasi ligan, namun senyawa Er(phen)bipy dan Er(bipy) masih memerlukan bantuan sinar UV. Adanya pergeseran ke arah kanan dari 280 nm ke 359 nm, 339 nm dan 387 nm menunjukkan penelitian ini berhasil memodifikasi penggunaan ligan yang digunakan dan memiliki kelebihan dibandingkan senyawa kompleks erbium sebelumnya.

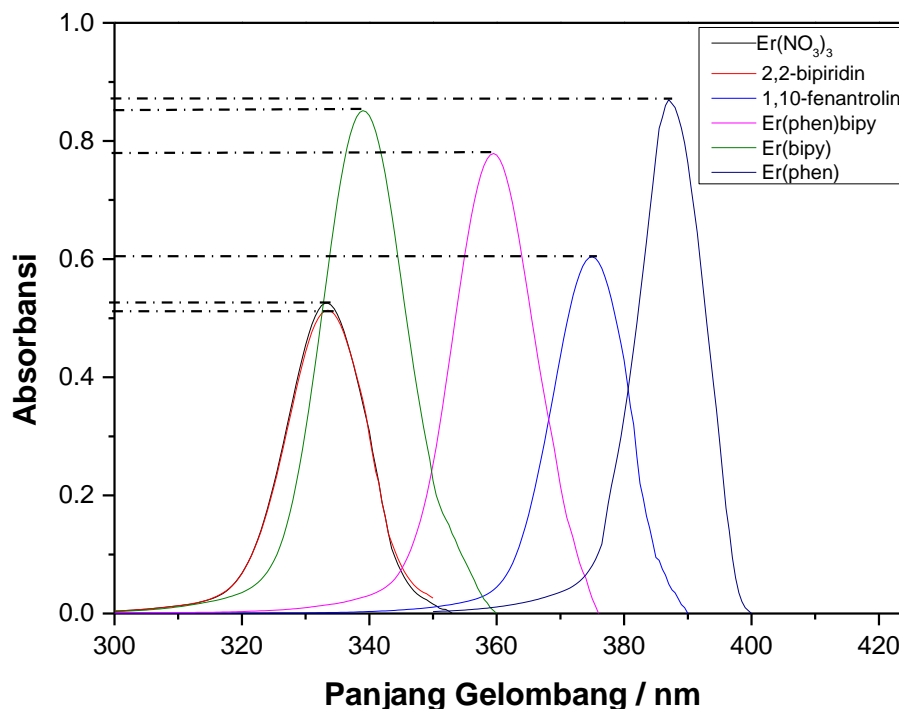
Spektrum absorbansi Er(Phen)Bipy, Er(bipy) dan Er(phen) juga dibandingkan dengan spektrum absorbansi prekursor Er(NO₃)₃, 2,2- bipyridin dan 1,10-fenantrolin yang ditunjukkan pada Gambar 4.19. Er(NO₃)₃ memiliki absorbansi yang paling rendah dibandingkan tiga senyawa hasil sintesis lainnya. Koefisien absorbtivitas molar yang terdapat pada Gambar 4.26 dirangkum pada Tabel 4.9.

Tabel 4.10 Absorbktivitas Molar Senyawa Hasil Sintesis dan Prekursor

| Senyawa | Absorbktivitas Molar |
|-----------------------------------|----------------------------------------|
| Er(NO ₃) ₃ | 105,0 cm ⁻¹ M ⁻¹ |
| 2,2-Bipiridin | 102,7 cm ⁻¹ M ⁻¹ |
| 1,10-Fenantrolin | 120 cm ⁻¹ M ⁻¹ |
| Er(phen)bipy | 155,7 cm ⁻¹ M ⁻¹ |
| Er(bipy) | 170,2 cm ⁻¹ M ⁻¹ |
| Er(phen) | 174,0 cm ⁻¹ M ⁻¹ |

Sesuai dengan literatur pada penelitian sebelumnya yang menyatakan bahwa logam pusat lantanida memiliki koefisien absorpsi yang lemah, sehingga dengan adanya ligan yang terkoordinasi maka akan memperkuat koefisien absorpsi (Lahoud, *et al* 2013), dibuktikan dengan absorbtivitas molar ketiga senyawa kompleks yang lebih besar dibandingkan prekursornya.

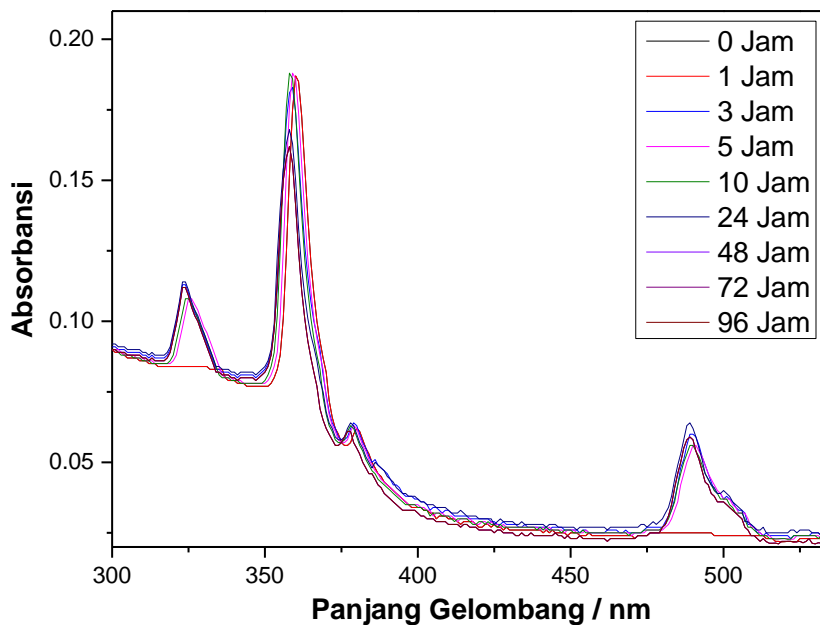
Er(phen) merupakan satu-satunya senyawa dalam penelitian ini yang panjang gelombang eksitasinya bergeser cukup signifikan dibandingkan senyawa pada penelitian sebelumnya yakni dari 280 nm ke 387 nm serta memiliki absorbtivitas molar yang paling besar dibandingkan ketiga senyawa kompleks hasil sintesis. Hal ini disebabkan oleh adanya ligan 1,10-fenantrolin yang terkoordinasi dalam logam erbium. Ligan 1,10-fenantrolin telah dilaporkan memiliki dilaporkan memiliki koefisien absorbtivitas yang tinggi dan penyerapan cahaya yang kuat (Gao *et al.*, 2012) serta dapat memperkuat penyerapan cahaya meskipun logam erbium memiliki koefisien absorbtivitas yang lemah.



Gambar 4.24. Spektrum Absorbansi $\text{Er}(\text{phen})\text{bipy}$, $\text{Er}(\text{bipy})$, $\text{Er}(\text{phen})$, $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$, 2,2- bipyridin dan 1,10-fenantrolin

Setelah senyawa kompleks diketahui panjang gelombang maksimal dan absorbansinya, selanjutnya dilakukan uji fotostabilitas. Uji fotostabilitas bertujuan untuk mengetahui pengaruh paparan sinar lampu dan kestabilan senyawa setelah dilakukan penyinaran radiasi lampu UV 356 nm terhadap absorbansi senyawa dengan variasi waktu. Ketiga senyawa kompleks diuji fotostabilitasnya dibawah penyinaran lampu UV 356 nm selama 96 jam secara kontinu. Kemampuan absorpsi dan fotostabilitas setelah diradiasi dengan sinar UV 356 nm dapat ditunjukkan dengan nilai absorbansi pada hasil analisis spektrofotometer UV-Vis.

a. Er(phen)bipy

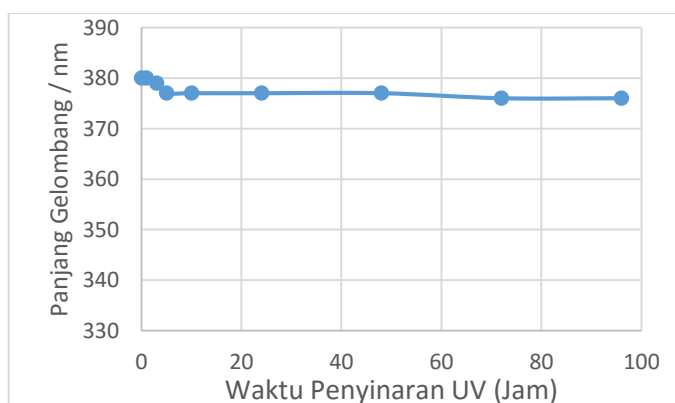


Gambar 4.25. Spektrum Absorbansi Er(phen)bipy 5 ppm dalam Pelarut DMSO di Berbagai Waktu Penyinaran Lampu UV 356 nm

Gambar 4.25 menunjukkan spektrum Absorbansi Er(phen)bipy 5 ppm dalam pelarut DMSO di menunjukkan spektrum absorbansi senyawa kompleks Er(phen)bipy pada penyinaran lampu UV 356 nm selama 0, 1, 3, 4, 5, 10, 24, 48, 72 dan 96 jam. Terjadi pergeseran absorbansi maksimal puncak utama yang berada pada panjang gelombang 358-360 nm seiring bertambahnya waktu penyinaran terlihat dari menurunnya panjang gelombang maksimum. Hal ini terjadi karena senyawa organik phen dan bipy yang terkoordinasi pada senyawa kompleks mengalami sedikit kerusakan atau degradasi akibat terpapar oleh sinar UV. Terbentuknya puncak pada panjang gelombang 325 nm diindikasikan merupakan transisi elektronik $\pi-\pi^*$ yang terjadi pada ligan. Transisi ini terjadi pada molekul yang memiliki ikatan rangkap terkonjugasi yang terdapat pada ligan, baik pada ligan phen maupun ligan bipy. Menurut Guskos, *et al* (2010), terbentuknya puncak pada panjang gelombang 375 dan 480 nm diindikasikan merupakan transisi elektronik $f-f$ yang terjadi pada logam pusat Erbium, dan didukung oleh Ramos *et al* (2013) yang menyatakan bahwa transisi elektronik $f-f$ pada logam Erbium terjadi

pada panjang gelombang diatas 370 nm. Puncak pada panjang gelombang 375 nm merupakan transisi (${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4G_{11/2}$) sedangkan puncak pada panjang gelombang 480 nm diindikasikan merupakan transisi elektronik (${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$) (Guskos *et al*, 2010). Menurut data dari Gambar 4.26, senyawa kompleks Er(phen)bipy dapat bertahan kestabilannya pada 1 jam pertama penyinaran lampu UV, kemudian menurun pada 3 jam hingga 96 jam penyinaran.

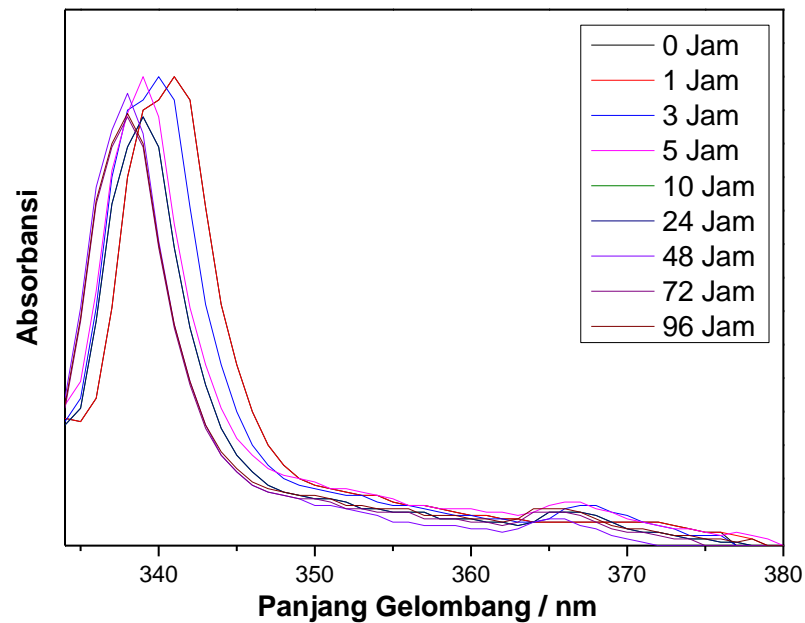
Kestabilan senyawa kompleks dapat dipelajari melalui Gambar 4.26 yang merupakan hubungan antara absorbansi terhadap waktu penyinaran lampu UV 356 nm. Terlihat bahwa tidak terjadi degradasi yang cukup ekstrem pada senyawa kompleks Er(phen)bipy ditandai dengan kurva yang pergeseran absorbansi yang landai dan hampir membentuk garis linier sejajar sumbu X, meskipun penurunan cukup tajam terjadi pada 3, dan 5 jam pertama dibandingkan penurunan pada jam selanjutnya.



Gambar 4.26 Kurva Hubungan λ maksimum Er(phen)bipy 5 ppm dalam Pelarut DMSO terhadap Waktu Penyinaran Lampu UV 356 nm

Hubungan λ maksimum Terhadap Waktu Penyinaran Lampu UV juga dipelajari pada Gambar 4.26. Terlihat bahwa tidak terjadi degradasi yang cukup ekstrem pada senyawa kompleks Er(phen)bipy ditandai dengan kurva yang pergeseran λ maksimum yang landai dan hampir membentuk garis linier sejajar sumbu X, Jadi dapat disimpulkan bahwa senyawa Er(phen)bipy merupakan senyawa yang stabil dibawah paparan lampu UV.

b. Er(bipy)

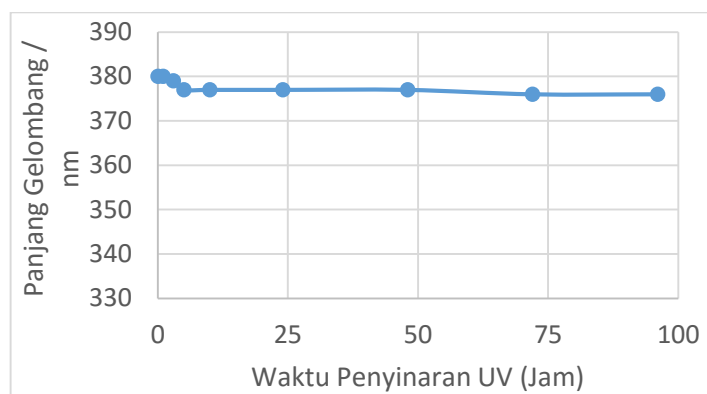


Gambar 4.27 Spektrum Absorbansi Er(bipy) 5 ppm dalam Pelarut DMSO di Berbagai Waktu Penyinaran Lampu UV 356 nm

Gambar 4.27 menunjukkan spektrum absorbansi senyawa kompleks Er(bipy) pada penyinaran lampu UV 356 nm selama 0, 1, 3, 4, 5, 10, 24, 48, 72 dan 96 jam. Terjadi pergeseran absorbansi maksimal seiring bertambahnya waktu penyinaran terlihat dari menurunnya panjang gelombang maksimum. Hal ini terjadi karena senyawa organik phen dan bipy yang terkoordinasi pada senyawa kompleks mengalami kerusakan atau degradasi akibat terpapar oleh sinar UV. Terbentuknya puncak pada panjang gelombang 368 nm diindikasikan merupakan transisi elektronik $\pi\text{-}\pi^*$ yang terjadi pada ligan. Transisi ini terjadi pada molekul yang memiliki ikatan rangkap terkonjugasi yang terdapat pada ligan bipy. Berbeda dengan Menurut data dari Gambar 4.28, senyawa kompleks Er(bipy) dapat bertahan kestabilannya pada 1 jam pertama penyinaran lampu UV, kemudian menurun absorbansinya pada 3 jam hingga 96 jam penyinaran.

Ketabilan senyawa kompleks dapat dipelajari melalui Gambar 4.28 yang merupakan hubungan antara λ maksimum terhadap waktu penyinaran lampu UV 356 nm. Terlihat bahwa tidak terjadi degradasi yang cukup ekstrem pada senyawa

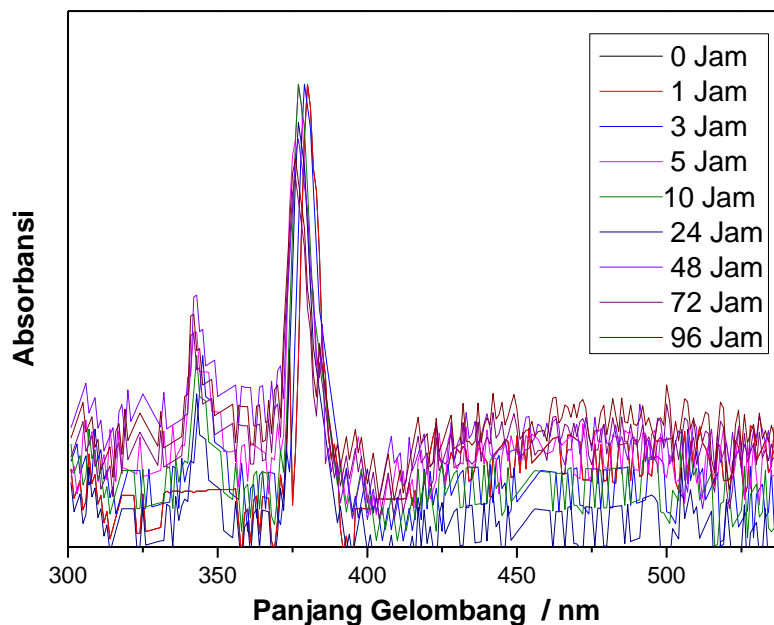
kompleks Er(bipy) ditandai dengan kurva yang pergeseran absorbansi yang landai dan hampir membentuk garis linier sejajar sumbu X, meskipun penurunan cukup tajam terjadi pada 3, 5, dan 10 jam pertama dibandingkan penurunan pada jam selanjutnya.



Gambar 4.28 Kurva Hubungan λ maksimum Er(bipy) 5 ppm dalam Pelarut DMSO terhadap Waktu Penyinaran Lampu UV 356 nm

Hubungan λ maksimum Terhadap Waktu Penyinaran Lampu UV juga dipelajari pada Gambar 4.28 Terlihat bahwa tidak terjadi degradasi yang cukup ekstrem pada senyawa kompleks Er(bipy) ditandai dengan kurva yang pergeseran λ maksimum yang landai dan hampir membentuk garis linier sejajar sumbu X, Jadi dapat disimpulkan bahwa senyawa Er(bipy) merupakan senyawa yang stabil dibawah paparan lampu UV.

c. Er(phen)

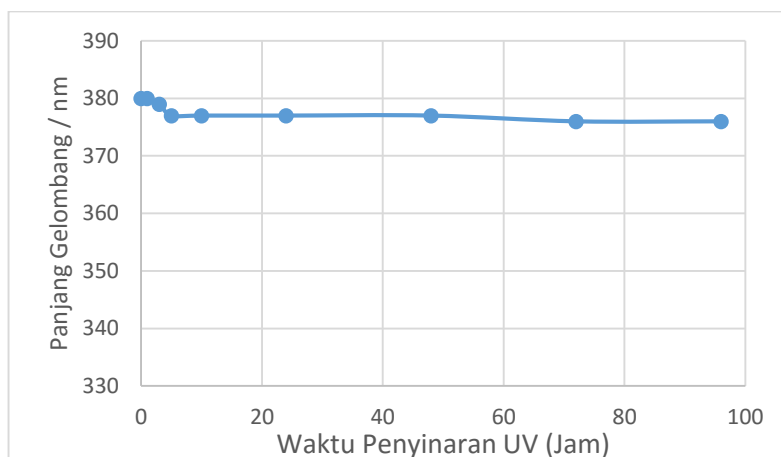


Gambar 4.29 Spektrum Absorbansi Er(phen) 5 ppm dalam Pelarut DMSO di Berbagai Waktu Penyinaran Lampu UV 356 nm

Gambar 4.29 menunjukkan spektrum absorbansi senyawa kompleks Er(phen) pada penyinaran lampu UV 356 nm selama 0, 1, 3, 4, 5, 10, 24, 48, dan 96 jam. Terjadi pergeseran absorbansi maksimal puncak utama yang berada pada panjang gelombang 376-380 nm seiring bertambahnya waktu penyinaran terlihat dari menurunnya panjang gelombang maksimum. Hal ini terjadi karena senyawa organik phen yang terkoordinasi pada senyawa kompleks mengalami sedikit kerusakan atau degradasi akibat terpapar oleh sinar UV. Terbentuknya puncak pada panjang gelombang 346 nm diindikasikan merupakan transisi elektronik π - π^* yang terjadi pada ligan. Transisi ini terjadi pada molekul yang memiliki ikatan rangkap terkonjugasi yang terdapat pada ligan phen. Menurut data dari Gambar 4.30, senyawa kompleks dapat bertahan kestabilannya pada 1 jam pertama penyinaran lampu UV, kemudian menurun pada 3 jam hingga 96 jam penyinaran.

Ketabilan senyawa kompleks dapat dipelajari melalui Gambar 4.30 yang merupakan hubungan antara absorbansi terhadap waktu penyinaran lampu UV 356

nm. Terlihat bahwa tidak terjadi degradasi yang cukup ekstrem pada senyawa kompleks Er(phen) ditandai dengan kurva yang penurunan absorbansi yang landai dan hampir membentuk garis linier sejajar sumbu X, meskipun penurunan cukup tajam terjadi pada 3, 5, dan 10 jam pertama dibandingkan penurunan pada jam selanjutnya.

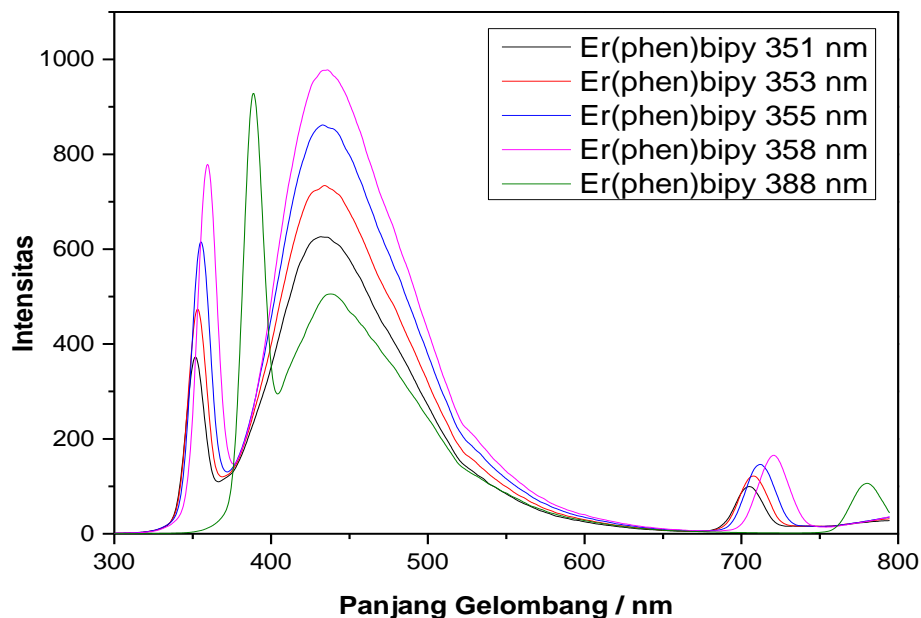


Gambar 4.30 Kurva Hubungan λ maksimum Er(phen) 5 ppm Pelarut DMSO terhadap Waktu Penyinaran Lampu UV 356 nm

Hubungan λ maksimum Terhadap Waktu Penyinaran Lampu UV juga dipelajari pada Gambar 4.30 Terlihat bahwa tidak terjadi degradasi yang cukup ekstrem pada senyawa kompleks Er(phen) ditandai dengan kurva yang pergeseran λ maksimum yang landai dan hampir membentuk garis linier sejajar sumbu X, Jadi dapat disimpulkan bahwa senyawa Er(phen) merupakan senyawa yang stabil dibawah paparan lampu UV.

4.2.6 Spektrofotometer Fluorosensi (PL)

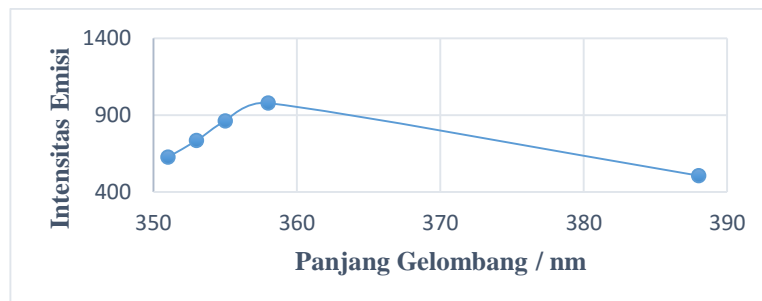
Senyawa kompleks hasil sintesis dikarakterisasi dan diamati spektrum emisinya dengan menggunakan spektrofotometer fluoresens Perkin Elmer LS55. Pada prosedur pengoperasian Spektrofotometer Fluorosens Perkin Elmer LS55 batas atas intensitas emisi hanya sampai 1000 Abs. unit dan batas atas perekaman panjang gelombang hanya sampai 900 nm, sehingga instrumen ini tidak dapat merekam puncak spektrum emisi melebihi batas kemampuan alat tersebut.



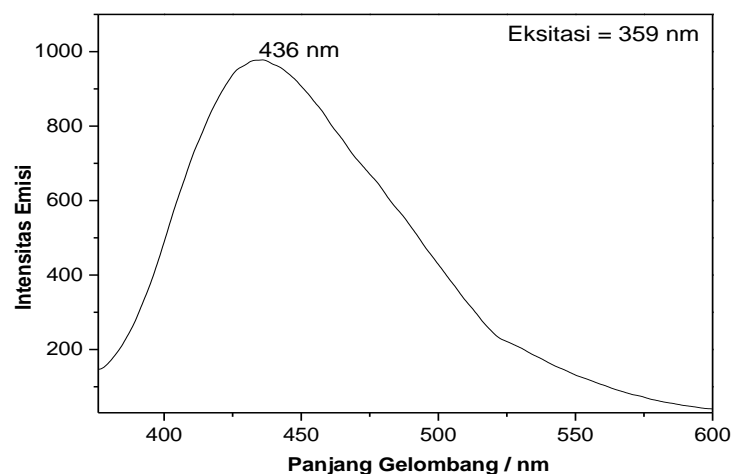
Gambar 4.31 Optimasi Spektrum Emisi Senyawa Kompleks Er(phen)bipy

Senyawa hasil sintesis direkam spektrum emisinya dan terlebih dahulu dilakukan optimasi λ emisi. Optimasi dilakukan dengan merekam sampel pada berbagai panjang gelombang eksitasi. Optimasi ini bertujuan untuk mendapatkan λ emisi yang optimal karena bergantung pada kekuatan energi yang diberikan kepada senyawa kompleks. Berdasarkan persamaan Planck $E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$, semakin kecil λ eksitasi maka akan semakin besar energi foton yang akan mengenai sampel, begitupun sebaliknya. Pada penelitian ini, senyawa Er(phen)bipy di optimasi dari panjang gelombang eksitasi 350-388 nm. Eksitasi dari berbagai panjang gelombang ini mengakibatkan munculnya puncak emisi yang berbeda-beda pula intensitasnya. Pada Gambar 4.31 terdapat 3 puncak utama yang muncul yakni secara berturut-turut puncak eksitasi, puncak emisi, dan puncak eksitasi harmoni kedua (*second harmonic*). Emisi memiliki intensitas yang optimal dikarenakan elektron pada keadaan dasar memiliki elektron maksimum yang dapat dieksitasikan menuju ke keadaan eksitasi, maka apabila diberikan sinar dengan panjang gelombang yang semakin tinggi, maka pada satu titik akan mengalami penurunan intensitas yakni pada λ eksitasi 388 nm. Jadi λ eksitasi yang optimal pada senyawa Er(phen)bipy

adalah pada λ eksitasi 358 nm dan λ emisi 436 nm. Hubungan antara panjang gelombang dengan intensitas emisi yang dihasilkan ditunjukkan pada Gambar 4.32.



Gambar 4.32 Hubungan antara Panjang Gelombang dengan Intensitas Emisi

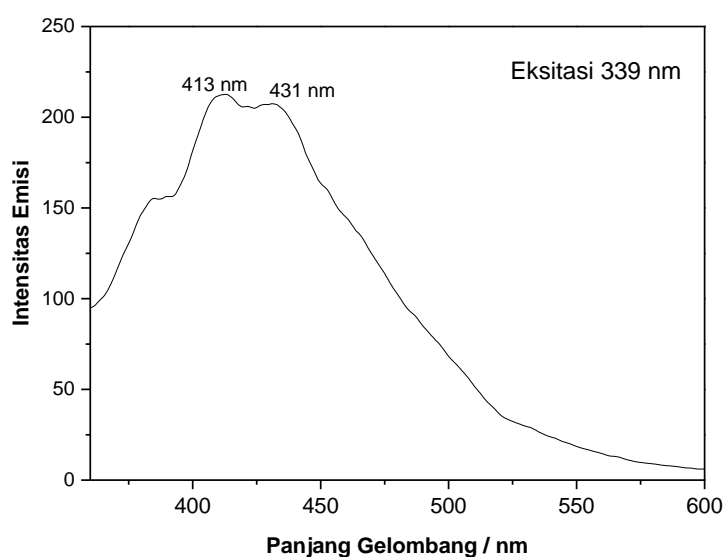


Gambar 4.33 Spektrum Emisi Senyawa Er(phen)bipy

Emisi senyawa kompleks Er(phen)(bipy) di daerah sinar tampak (370-700 nm) telah diamati dibawah pengaruh λ eksitasi ligan organik pada 359 nm dan muncul emisi pada λ 436 nm (Gambar 4.33). Menurut literatur senyawa sejenis, eksitasi pada senyawa Er(phen)bipy mirip dengan eksitasi pada senyawa Er(hd)₃bipy yang terjadi pada 405 nm. Eksitasi ini menandakan adanya transisi elektronik dari keadaan dasar (π) menuju ke keadaan tereksitasi (π^*) pada ligan atau dapat disebut emisi intraligan ($\pi-\pi^*$) (Ramos *et al.*, 2013). Energi yang terdapat pada keadaan tereksitasi ini tidak stabil, maka elektron akan segera mengalami relaksasi menuju keadaan dasar.

Pada senyawa yang dapat memendarkan cahaya, elektron dari keadaan π^* tidak langsung berelaksasi menuju keadaan dasar, namun mengalami persilangan

antar sistem (*intersystem crossing / ISC*) menuju keadaan triplet ion logam pusat. Dalam kasus ini, ion logam pusat yang digunakan adalah ion Er^{3+} . Munculnya puncak emisi senyawa $\text{Er}(\text{phen})\text{bipy}$ pada 436 nm menandakan telah terjadi emisi yang berasal dari peristiwa LMCT (*Ligand to Metal Charge Transfer*) dari keadaan tereksitasi ligan (S_1) menuju ion Er^{3+} dengan transisi elektronik $\pi^* - {}^4I_{13/2}$. Pada penelitian sebelumnya, senyawa $\text{Er}(\text{hd})_3\text{bipy}$ memiliki emisi ligan yang hampir mirip yakni pada panjang gelombang 420 nm.

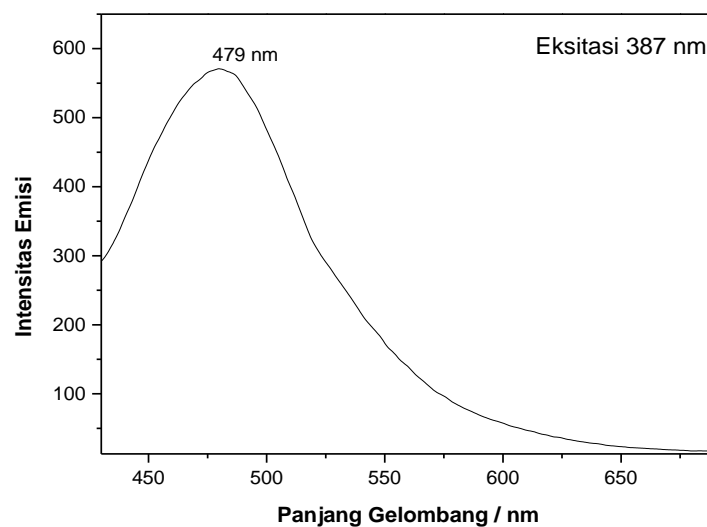


Gambar 4.34 Spektrum Emisi Senyawa $\text{Er}(\text{bipy})$

Pada senyawa $\text{Er}(\text{bipy})$, emisi diamati dibawah pengaruh λ eksitasi ligan organik pada 332 nm dan muncul emisi pada λ 413 nm dan bahu pada 431 nm (Gambar 4.34). Menurut literatur senyawa sejenis, eksitasi pada senyawa $\text{Er}(\text{bipy})$ mirip dengan eksitasi pada senyawa $\text{Er}(\text{hd})_3\text{bipy}$ yang terjadi pada 405 nm. Eksitasi ini menandakan adanya transisi elektronik dari keadaan dasar (π) menuju ke keadaan tereksitasi (π^*) pada ligan atau dapat disebut emisi intraligan ($\pi - \pi^*$) (Ramos *et al.*, 2013). Energi yang terdapat pada keadaan tereksitasi ini tidak stabil, maka elektron akan segera mengalami relaksasi menuju keadaan dasar.

Pada senyawa yang dapat memancarkan cahaya, elektron dari keadaan π^* tidak langsung berelaksasi menuju keadaan dasar, namun mengalami persilangan antar sistem (*intersystem crossing / ISC*) menuju keadaan triplet ion logam pusat.

Dalam kasus ini, ion logam pusat yang digunakan adalah ion Er^{3+} . Munculnya puncak emisi senyawa $\text{Er}(\text{bipy})$ pada 413 nm dan 431 nm menandakan telah terjadi emisi yang berasal dari peristiwa LMCT (*Ligand to Metal Charge Transfer*) dari keadaan tereksitasi ligan (S_1) menuju ion Er^{3+} dengan transisi elektronik $\pi^* - {}^4I_{13/2}$. Pada penelitian sebelumnya, senyawa $\text{Er}(\text{hd})_3\text{bipy}$ memiliki emisi ligan yang hampir mirip yakni pada panjang gelombang 420 nm. 359,339,387

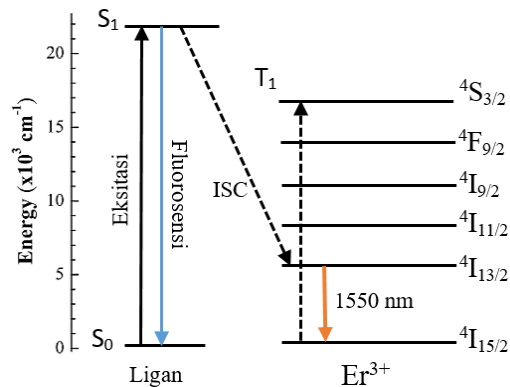


Gambar 4.35 Spektrum Emisi Senyawa $\text{Er}(\text{phen})$

Senyawa $\text{Er}(\text{phen})$ diamati dibawah λ eksitasi ligan organik pada 387 nm dan muncul emisi pada λ 479 nm (Gambar 4.35). Menurut literatur senyawa sejenis, eksitasi pada senyawa $\text{Er}(\text{phen})$ mirip dengan eksitasi pada senyawa $\text{Er}(\text{hd})_3\text{bipy}$ yang terjadi pada 405 nm. Eksitasi ini menandakan adanya transisi elektronik dari keadaan dasar (π) menuju ke keadaan tereksitasi (π^*) pada ligan atau dapat disebut emisi intraligan ($\pi - \pi^*$) (Ramos *et al.*, 2013). Energi yang terdapat pada keadaan tereksitasi ini tidak stabil, maka elektron akan segera mengalami relaksasi menuju keadaan dasar.

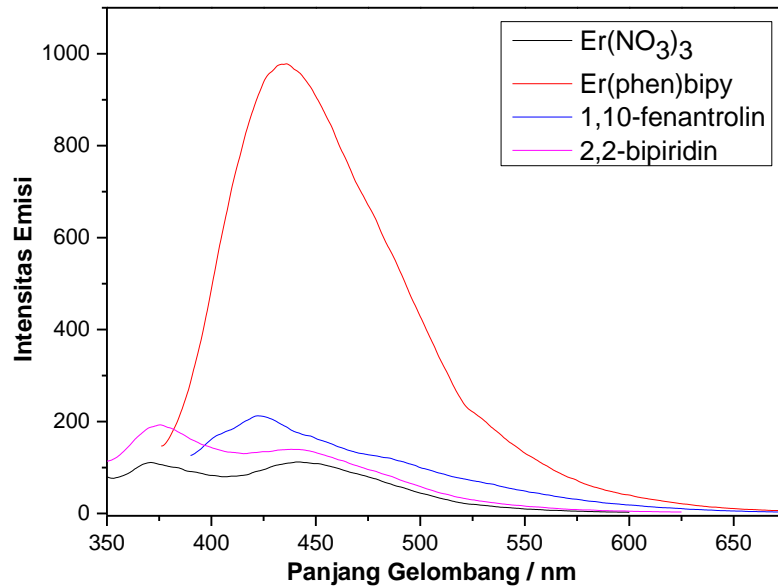
Pada senyawa yang dapat memancarkan cahaya, elektron dari keadaan π^* tidak langsung berelaksasi menuju keadaan dasar, namun mengalami persilangan antar sistem (*intersystem crossing / ISC*) menuju keadaan triplet ion logam pusat. Dalam kasus ini, ion logam pusat yang digunakan adalah ion Er^{3+} . Munculnya

puncak emisi senyawa Er(phen) pada 479 nm menandakan telah terjadi emisi yang berasal dari peristiwa LMCT (*Ligand to Metal Charge Transfer*) dari keadaan tereksitasi ligan (S_1) menuju ion Er^{3+} dengan transisi elektronik $\pi^* - {}^4I_{13/2}$. Pada penelitian sebelumnya, senyawa Er(hd)₃bipy memiliki emisi ligan yang hampir mirip yakni pada panjang gelombang 420 nm.



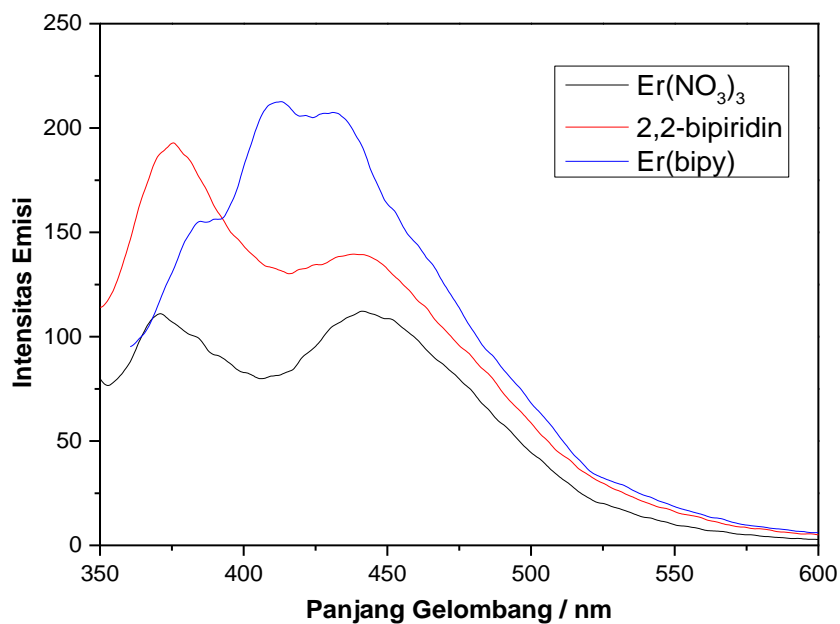
Gambar 4.36 Mekanisme Transfer Energi pada Proses Fluorosensi Er^{3+}

Setelah mengalami transisi elektronik menuju keadaan triplet pada ion logam pusat Er^{3+} , elektron akan mengalami relaksasi menuju keadaan dasar dengan memancarkan cahaya emisi dengan transisi elektronik ${}^4I_{13/2} - {}^4I_{15/2}$ (Gambar 4.36). Transisi elektronik pada ion logam pusat Er^{3+} terjadi pada panjang gelombang dekat inframerah (NIR) yakni 1500 nm (Ramos *et al.*, 2013), dikarenakan batas perekaman spektrofotometer fluoresensi *Perkin Elmer LS55* ini hanya sampai 1000 nm, maka emisi dari ion logam pusat tidak dapat diamati oleh spektrofotometer.



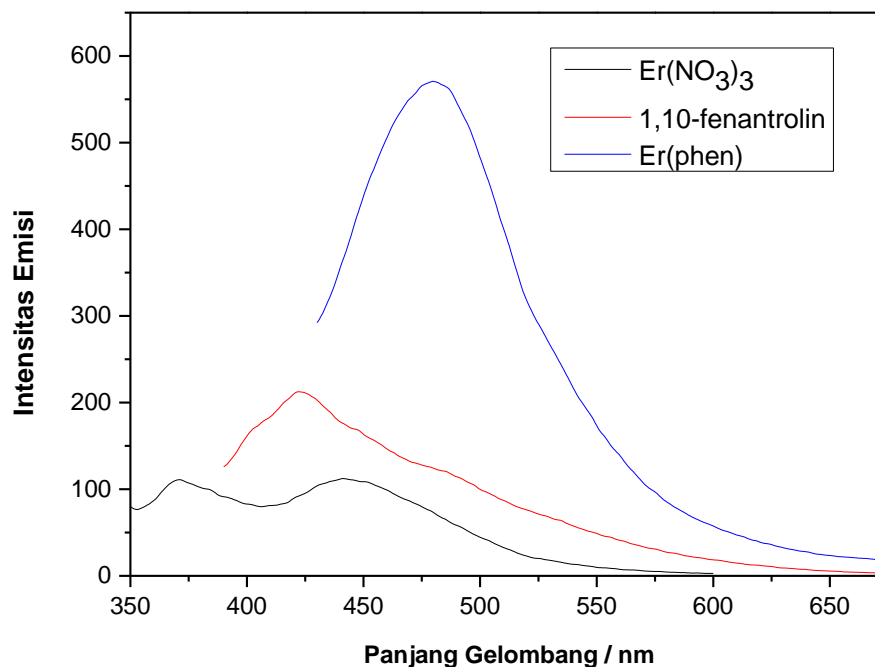
Gambar 4.37 Spektrum Emisi Senyawa Er(phen)bipy dan Prekursor

Intensitas emisi dari ketiga senyawa kompleks dengan masing-masing prekursoranya juga dipelajari. Pada Gambar 4.37 intensitas emisi senyawa Er(phen)bipy jauh lebih tinggi lima kali lipat dibandingkan senyawa prekursoranya.



Gambar 4.38 Spektrum Emisi Senyawa Er(bipy) dan Prekursor

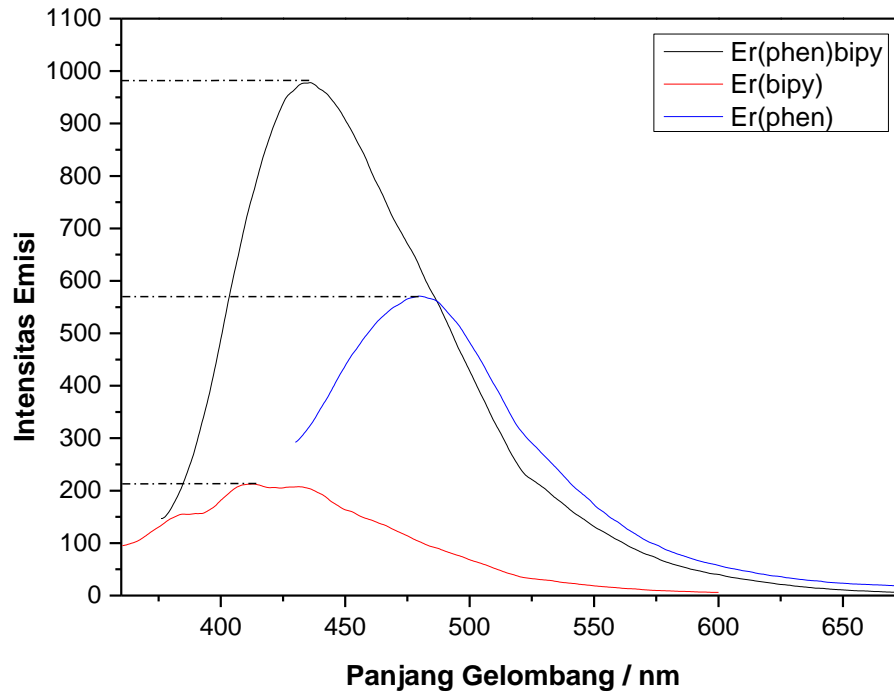
Senyawa Er(bipy) pada Gambar 4.38 memperlihatkan intensitas emisi yang lebih tinggi dibandingkan senyawa prekursornya, meskipun perbedaannya kecil dan tidak signifikan. Sedangkan pada senyawa Er(phen) (Gambar 4.39) perbedaan intensitas emisi dengan senyawa prekursornya cukup signifikan yakni lebih tinggi tiga kali lipat. Hal ini membuktikan bahwa ketiga senyawa baru yang telah disintesis telah berhasil dan memiliki sifat luminesen yang lebih baik dibandingkan prekursornya dengan ditunjukkan intensitas emisi yang lebih tinggi dibandingkan senyawa prekursornya. Perbedaan intensitas emisi ini disebabkan oleh banyaknya ligan yang terkoordinasi pada ion pusat Er^{3+} sehingga absorbtivitasnya terhadap cahaya lebih tinggi dan akhirnya berdampak pada semakin tingginya emisi yang dihasilkan. Menurut Boghae (2007) pengaruh kekakuan (*rigidity*) ligan dapat mempengaruhi intensitas emisi. Semakin *rigid* ligan yang terkoordinasi pada ion pusat semakin tinggi intensitas emisi yang dihasilkan dibandingkan ligan dalam keadaan bebas.



Gambar 4.39 Emisi Senyawa Er(phen) dan Prekursor

Pengaruh perbedaan penggunaan ligan dalam ketiga senyawa hasil juga telah dipelajari. Gambar 4.40 merupakan perbandingan antara spektrum emisi

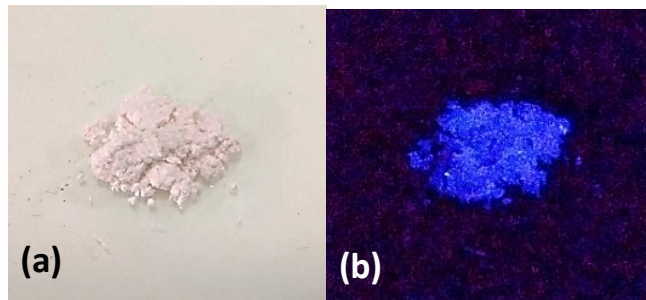
ketiga senyawa yang dibandingkan intensitas emisinya. Intensitas emisi pada ketiga senyawa ini dapat digambarkan dengan notasi urutan dari yang tinggi ke rendah yakni $Er(\text{phen})\text{bipy} > Er(\text{phen}) > Er(\text{bipy})$. $Er(\text{phen})\text{bipy}$ merupakan senyawa yang paling tinggi intensitas emisinya dikarenakan terdapat delapan atom donor N yang terkoordinasi pada ion pusat Er^{3+} , memiliki jumlah ligan paling banyak dibandingkan dua senyawa lainnya dan merupakan kombinasi dari dua ligan yaitu phen dan bipy. Ditinjau dari kekuatan ligan dalam menyerap cahaya, phen telah dilaporkan memiliki penyerapan cahaya yang kuat (Gao *et al.*, 2012). Phen memiliki kontribusi penyerapan cahaya yang besar yang kemudian dibandingkan ligan bipy. Phen dikenal sebagai ligan yang memiliki penyerapan dan transfer energi yang besar semakin banyak rasio mol phen yang terdapat dalam senyawa kompleks semakin meningkat pula intensitas emisinya (Sharma & Narula, 2015). Adanya elektron terkonjugasi yang terdapat pada sistem cincin aromatis ligan phen dan bipy juga mempengaruhi kekuatan dan kestabilan ligan dalam membentuk suatu senyawa kompleks. Hal ini terjadi karena cincin aromatis pada ligan memiliki ikatan π yang elektronnya terdelokalisasi. Elektron yang terdelokalisasi pada cincin aromatis akan meningkatkan kekuatan ikatan yang terjadi pada ligan dan atom pusat, sehingga semakin banyak elektron yang terdelokalisasi maka semakin kuat ikatan ligan dengan atom pusat. Ditinjau dari sistem cincin aromatisnya, phen memiliki lebih banyak cincin aromatis dibandingkan bipy, hal tersebut menyebabkan ikatan ligan phen dengan atom pusat semakin kuat.



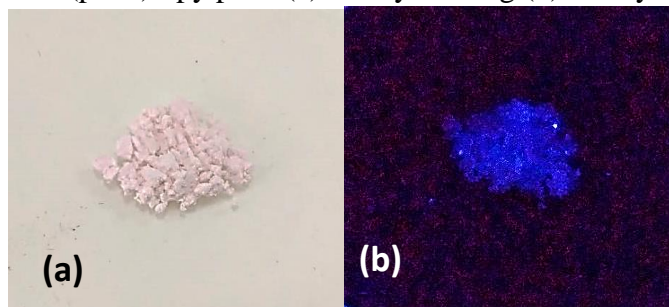
Gambar 4.40 Emisi senyawa Er(phen)bipy, Er(phen) dan Er(bipy)

Pada senyawa Er(phen) dan Er(bipy) intensitas emisi yang dihasilkan lebih rendah dibandingkan Er(phen)bipy. Hal ini disebabkan karena dalam senyawa tersebut hanya terdapat dua atom donor N yang terkoordinasi pada ion pusat Er^{3+} , dan hanya terdapat ligan phen dan ligan bipy yang terkoordinasi dalam kedua senyawa kompleks tersebut tersebut.

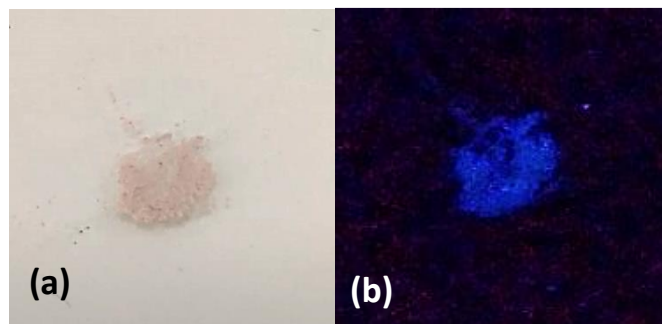
Spektrum absorbansi dan emisi yang dihasilkan dari ketiga senyawa hasil sintesis menunjukkan bahwa senyawa Er(phen)bipy, Er(bipy) dan Er(phen) memiliki absorbansi pada panjang gelombang 359 nm, 339 nm, dan 387 nm, serta memiliki emisi pada panjang gelombang 436 nm, 413 nm dan 479 nm. Menurut Bruno (2005), ketiga absorbansi senyawa kompleks masuk dalam rentang cahaya UV, sehingga dilakukan penelitian lanjutan untuk mengkonfirmasi kebenaran bahwa senyawa senyawa kompleks mengalami absorbansi pada rentang cahaya UV.



Gambar 4.41 Er(phen)bipy pada (a) Cahaya Ruang (b) Cahaya UV 356 nm



Gambar 4.42 Er(bipy) pada (a) Cahaya Ruang (b) Cahaya UV 356 nm



Gambar 4.43 Er(phen) pada (a) Cahaya Ruang (b) Cahaya UV 356 nm

Gambar 4.41, 4.42, dan 4.43 merupakan foto ketiga senyawa kompleks yang berada dalam dua kondisi cahaya yang berbeda. Gambar (a) merupakan foto serbuk senyawa kompleks pada cahaya ruangan terbuka dan tanpa penyinaran sinar UV, dan gambar (b) merupakan foto serbuk senyawa kompleks ruangan tertutup dan dibawah sinar UV 356 nm. Sesuai hasil spektrum abrobansinya, pada gambar (b) ketiga senyawa kompleks menunjukkan pendaran fluoresensi berwarna biru, maka dapat dikatakan benar bahwa senyawa kompleks mengalami eksitasi pada rentang daerah UV yang menjadi penyebab munculnya pendaran emisi berwarna biru. Emisi berwarna biru ini berasal dari transisi elektronik dari keadaan tereksitasi ligan menuju keadaan triplet dari logam lantanida Erbium atau dapat disebut (*Ligan to Metal Charge Transfer*), sehingga dapat dipastikan bahwa dengan adanya

kemunculan emisi berwarna biru senyawa kompleks telah mengalami eksitasi pada daerah UV.

BAB V

PENUTUP

5.1 Simpulan

1. Telah berhasil disintesis senyawa kompleks Erbium dengan ligan 1,10-fenantrolin dan 2,2-bipiridin dengan komposisi senyawa kompleks menunjukkan komposisi yang mungkin adalah $[\text{Er(III)(phen)(bipy)}](\text{NO}_3)_3$, $[\text{Er(III)(bipy)}](\text{NO}_3)_3$ dan $[\text{Er(III)(phen)}](\text{NO}_3)_3$. Hasil penelitian struktural menunjukkan bahwa senyawa Er(bipy) memiliki struktur kristal monoklin P M dengan $Z=3$, dan pada senyawa Er(phen)(bipy) memiliki struktur kristal monoklin P21/C dengan $Z=1$. Terbentuknya senyawa Er(phen)bipy , Er(bipy) , dan Er(phen) ditunjukkan dengan adanya $\nu(\text{Er-N})$ pada 639,5, 638, dan 645 cm^{-1} . λ_{maks} absorbansi pada senyawa Er(phen)bipy , Er(bipy) , dan Er(phen) muncul pada 359, 339, dan 387 nm.
2. Fotostabilitas ketiga kompleks Erbium dipelajari ketika terpapar sinar UV. Tidak terlihat penurunan absorbansi atau degradasi yang ekstrem pada ketiga senyawa kompleks yang terpapar sinar selama 0 sampai 96 jam yang menunjukkan bahwa senyawa kompleks Erbium adalah senyawa yang stabil. Ketiga senyawa tersebut memiliki emisi pada λ 436, 479, dan 413 nm dengan intensitas emisi Er(phen)bipy sebesar 976 i.u Er(phen) sebesar 570 i.u dan Er(bipy) sebesar 209 i.u. Emisi Er(phen)bipy , Er(bipy) , dan Er(phen) yang muncul pada 436, 413, dan 479 nm. Transisi elektron ini dapat diamati dengan munculnya pendaran berwarna biru saat diamati dibawah cahaya UV 356 nm.

5.2 Saran

1. Senyawa Er(phen) sukar membentuk kristal, maka dari itu perlu kajian lebih lanjut tentang senyawa Erbium dan ligan 1,10-fenantrolin
2. Senyawa luminesensi berbasis senyawa kompleks masih perlu banyak diteliti dan dikembangkan terutama dengan penggunaan logam lantanida sebagai logam pusat.
3. Penggunaan ligan selain phen dan bipy perlu diteliti untuk mempelajari potensi senyawa luminesensi berbasis logam lantanida.
4. Perlu adanya kajian lebih lanjut mengenai aplikasi senyawa kompleks Erbium dengan ligan 1,10'-fenantrolin dan 2,2-bipiridin sebagai tinta pengaman (*security ink*), pelabelan, analisis biologis dan material aktif pada optoelektronika.

DAFTAR PUSTAKA

- A. Shima, S. Fuji, S. Sakai and M. Umeno. (1985) Visible InGaP / GaAsP Dual Wavelength Light Emitting Diodes. *Journal of Applide. Physic.* Japan 24 L233.
- Bauer, I., Knölker, H.J. (2008), *Iron Complexes in Organic Chemistry*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA, Weinheim.
- Budavari, S. (2001).(Ed.), *The Merck Index: An Encyclopedia of Chemical, Drugs, and Biologicals, Thirteenth Edition*, Merck & Co. Inc., USA. p. 359.
- Bünzli, J. C. G., & Piguet, C. (2005). Taking advantage of luminescent lanthanide ions. *Chemical Society Reviews*, 34(12), 1048–1077.
- Boghaei, D. M., & Asl, F. B. (2007). Synthesis, characterization and fluorescence spectra of mixed ligand Zn(II), Cd(II) and Hg(II) complexes with 1,10-phenanthroline-5,6-dione ligand. *Journal of Coordination Chemistry*, 60(15), 1629–1635.
- Boss, C. B. dan Kenneth J. F., 1997. *Concepts, Instrumentation, and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, Second Edition*. USA : Perkin Elmer.
- Bruno, Thomas J. dan Svoronos, Paris D. N. (2005). [*CRC Handbook of Fundamental Spectroscopic Correlation Charts*](#). CRC Press
- Cazes, J., 2005. *Ewings's Analytical Instrumentation Handbook Third Edition*. New York: Marcel Dekker, Inc., pp. 127-139.
- Cullity, B. D. (1978). *Element of X-Ray Diffraction. Departement of Metallurgical Engeenering and Materials Science. Addison-Wesley Publishing Company, Inc: USA*. pp. 277-281
- Cotton, F.A dan Wilkinson, G. (1989). *Kimia Anorganik Dasar*. Jakarta: UI Press.
- Day, M.C., & Selbin, J. (1987). *Kimia Anorganik Teori*. Yogyakarta: Gadjah Mada University Press.
- Day, Underwood. (1989). *Analisis Kimia Kuantitatif*. Jakarta : Erlangga
- Effendy.2007.*Kimia Koordinasi Jilid 1*.Malang:Bayumedia
- Ewing, G. W, 1985. *Instrument method of Chemical Analysis*. New York: Mc. Graw Hill
- Gao, B., Fang, L., & Men, J. (2012). Studies on preparation, structure and fluorescence emission of polymer-rare earth complexes composed of aryl carboxylic acid-functionalized polystyrene and Tb(III) ion. *Polymer*, 53(21), 4709–4717.

- Gomez, C.A.M., Gómez, R.M., Arráez, R.D., Segura, C.A., Fernández, G.A. 2006. Advances in the analysis of phenolic compounds in products derived from bees. *J Pharm Bio Anal* 41 :1220–34.
- Harjadi W. (1986) *Ilmu Kimia Analitik Dasar.*, PT. Gramedia Pustaka Utama, Jakarta.
- Huheey, J. E, & Keither, R. L. (1993). *Inorganic Chemistry Fourth Edition*. New York: Hamper Collins College Publisher.
- Hnatejko, Z., Dutkiewicz, G., Kubicki, M., dan Lis, S. (2013). New complexes of cobalt(II) ions with pyridinecarboxylic acid N-oxides and 4,4'-byp.s *Journal of Molecular Structure*, 1034, 128–133. \
- Hou, Xiandeng dan Bradley T. Jones. 2000. *Inductively Coupled Plasma/Optical Emission Spectrometry*. Chichester : John Wiley & Sons Ltd.
- Ilmi, R., Ganaie, A. B., & Iftikhar, K. (2018). ¹H NMR of paramagnetic Lanthanide(III) complexes of trifluoroacetylacetone and 2,2'-Bipyridyl and 4f-4f absorption studies. *Journal of Molecular Structure*, 1173(III), 990–999. \
- Iyer, S. N., Behary, N., Nierstrasz, V., & Guan, J. (2019). Study of photoluminescence property on cellulosic fabric using multifunctional biomaterials riboflavin and its derivative Flavin mononucleotide. *Scientific Reports*, (February), 1–16.
- J. Hankiewicz, S Lewicki, Z Pajak, (2012), Simple Gated Integrator For Transient Recording, *J. Phys. E: Sei. Instrument.*, Great Britain, 2012.
- Jana, Prithaj dan Joswin, Emil. (2019). Brown Ring Experiment in Virtual Reality. E-Print arXiv. 1910.04698
- Jolly, W.L. (1991). *Modern Inorganic Chemistry 2nd editions*. New York: McGraw Hill Inc.
- Kaes, C., Katz, A., & Hosseini, M. W. (2000). *Bipyridine* : The Most Widely Used Ligand . A Review of Molecules Comprising at Least Two 2 , 2' -Bipyridine Units. *Chemical Reviews*, Vol. 100, No. 10, 3553-3590.
- Khopkar, S. (2003). *Konsep Dasar Kimia Analitik*. Jakarta: UI Express
- Kisi, E.H. 1994. Rietveld Analysis of Powder Diffraction Pattern. *Material Forum*. 18:135-153.
- Lahoud, M. G., Marques, L. F., Da Silva, P. B., De Jesus, C. A. S., Da Silva, C. C. P., Ellena, J., Frem, R. C. G. (2013). Synthesis, crystal structure and photoluminescence of a binuclear complex of europium(III) containing 3,5-dicarboxypyrazolate and succinate. *Polyhedron*, 54(III), 1–7.
- Lee, J. D. (1994). *Concise Inorganic Chemistry 4th Edition*. London: Chapman and Hall

- Lide, D. R., Baysinger, Grace., Berger, L.I., Goldberg, R. N., Kehaian, H. V., Kuchitsu, K., Rosenblatt, G., Roth, D. L., Zwillinger, D. (2000). Magnetic susceptibility of the elements and inorganic compounds. Prancis : CRC Press
- Lin, M. H., & Ho, C. H. (2017). Synthesis and Optical Characterization of Oxygen-Incorporated ZnS (1-x) O_x for UV-Visible Color Palette Light-Emission Matter. *ACS Omega*, 2(8), 4514–4523.
- Lund, W. (1994). *The Pharmaceutical Codex Principles and Practice of Pharmaceutics 12th ed.* The Pharmaceutical Press. London
- Malvino. (1981). *Prinsip-Prinsip Elektronika.* (Alih bahasa: Hanafi Gunawan). Jakarta: Erlangga.
- Martín-Ramos, P., Martín, I. R., Lahoz, F., Hernández-Navarro, S., Pereira Da Silva, P. S., Hernández-Campo, I., Ramos Silva, M. (2015). An erbium(III)-based NIR emitter with a highly conjugated β -diketonate for blue-region sensitization. *Journal of Alloys and Compounds*, 619, 553–559.
- Martín-Ramos, Pablo, Miranda, M. D., Silva, M. R., Eusebio, M. E. S., Lavín, V., & Martín-Gil, J. (2013). A new near-IR luminescent erbium(III) complex with potential application in OLED devices. *Polyhedron*, 65(III), 187–192.
- Martín-Ramos, Pablo, Silva, M. R., Coya, C., Zaldo, C., Álvarez, Á. L., Álvarez-García, S., Martín-Gil, J. (2013). Novel erbium(III) fluorinated β -diketonate complexes with N,N-donors for optoelectronics: From synthesis to solution-processed devices. *Journal of Materials Chemistry C*, 1(15), 2725–2734.
- Mascetta, Joshep A (2002). Barron's How to Prepare for the SAT II: Chemistry, 7th edition. Barron's Educational Series, Inc.
- Maulana, Irfan. (2008). Pembentukan Senyawa Kompleks Dari Logam Gadolinium dengan Ligan Asam dietilentriaminpentaasetat (DTPA) *Jurnal kimia Universitas padjadjaran* : Bandung
- Mulja (1998) *Validasi Metode Analisa Instrumentasi.*, Airlangga-press, Surabaya.
- Mulja, M. dan Suharman, 1995. *Analisis instrumental.* Surabaya: Airlangga University Press.
- N. Guskos , J. Majszczyk , J. Typek , G. Zolnierkiewicz , E. Tomaszewicz and K. Aidinis. 2010. Relative intensities of f-f transitions of erbium(III) ion studied by photoacoustic spectroscopy. *Reviews on Advanced Materials Sciences* 23: 97-101
- Noor, A., 2014, *Kimia Analisis Unsur Runut*, 2014, Dua Satu Press, Makassar.

- Noerpitasari, E., dan Nugroho, A., *Validasi Metode Analisis Unsur Tanah Jarang (Ce, Eu, Tb) dengan Alat Icp-Aes Plasma 40, Seminar Nasional Viii Sdm Teknologi Nuklir Yogyakarta*.
- Ogi, T., Kaihatsu, Y., Iskandar, F., Wang, W. N., & Okuyama, K. (2008). Facile synthesis of new full-color-emitting BCNO phosphors with high quantum efficiency. *Advanced Materials*, 20(17), 3235–3238.
- Pauling, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond (edisi ke-3rd)*. Oxford University Press.
- David W. Oxtoby, H. P. Gillis, Norman H. Nachtrieb (2003). *Prinsip-Prinsip Kimia Modern Edisi Keempat Jilid 2*. (Alih Bahasa: Suminar Setiati Achmadi, Ph.D). Jakarta: Erlangga
- Qian, Q., Zhang, Q. Y., Jiang, H. F., Yang, Z. M., & Jiang, Z. H. (2010). The spectroscopic properties of Er³⁺-doped antimony-borate glasses. *Physica B: Condensed Matter*, 405(9), 2220–2225.
- R. E. Smallman and R. J. Bishop. (2000). "Modern Physical Metallurgy And Materials Engineering", Hill International Book Company, New York.
- R.J. Abraham, M. Mobli. 2008. Modelling 1H NMR Spectra of Organic Compounds: Theory, *Applications and NMR Prediction Software*, Wiley: Chichester.
- R, Voight. (1994). *Buku Pelajaran Teknolgi Farmasi Edisi Kelima*. Penerbit Gadjah Mada University. Yogyakarta
- Rhys-Williams, (2011), An Introduction Fluorescence Spectroscopy. *Jurnal of AOAC International*, Volume 8
- Seshadri, M., Chillcce, E. F., Marconi, J. D., Sigoli, F. A., Ratnakaram, Y. C., & Barbosa, L. C. (2014). Optical characterization, infrared emission and visible up-conversion in Er³⁺ doped tellurite glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 402, 141–148.
- Sharma, G., & Narula, A. K. (2015). Synthesis of Eu(III) complexes with 2-aminopyridine and 1,10-phenanthroline: Structural, optical, thermal and morphological studies. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 215, 584–591.
- Shriver, D.F& Atkins. (1940). *Inorganic Chemistry*. New York: W.H. Freeman and Company
- Skoog D. A., West D. M. and Crouch S. R. (2002) *Analytical Chemistry: An Introduction. Seventh Edition.*, Mc. Graw Hill, New York.
- Smith, P. (1993). Measuring Human Development. *Asian Economic Journal*, 7(1), 89–106.
- Sukardjo. (1977). *Kimia Fisika*. Rineka Cipta. Yogyakarta
- Sukardjo. (1989). *Kimia Anorganik*. Yogyakarta: Rineka Cipta.

- Sugiyarto, Kristian H. (2012). *Dasar-Dasar Kimia Anorganik Transisi*. Yogyakarta: Graha Ilmu.
- Suprpto SJ. 2009. *Tinjauan tentang unsur tanah jarang. Makalah Ilmiah. Buletin Sumber Daya Geologi*, Vol 4, No 1.
- Sun, Q., Yan, P., Niu, W., Chu, W., Yao, X., An, G., & Li, G. (2015). *NIR luminescence of a series of benzoyltrifluoroacetone erbium complexes*. *RSC Advances*, 5(81), 65856–65861.
- Thermo, N. 2001. *Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry*. Thermo Nicolet Corporation: USA
- Ueno, K., Imamura, T., Cheng, K.L. (1992). *Hand Book of Organic Analytical Reagents 2nd edition*. Tokyo: CRC Press.
- Voigt. 1984. *Buku Ajar Teknologi Farmasi*. Diterjemahkan oleh Soendani Noeroto S., UGM Press, Yogyakarta
- Wasito B, Biyanto D. 2009. *Optimasi Proses Pembuatan Oksida Logam Tanah Jarang dari Pasir Senotim dan Analisis Produk dengan Spektrometer Pendar Sinar-X*. Yogyakarta (ID): BATAN.
- Yodha, A.W.M., dan Masriyanti, 2011, *Inductively Coupled Plasma (ICP)*, *Chemistry Article and Design Graphics*, 3: 934.

Lampiran 1. Dokumentasi Sintesis Senyawa Kompleks Erbium

1. Sintesis Er(phen)bipy



Ketiga prekursor telah dilarutkan ke dalam pelarut metanol



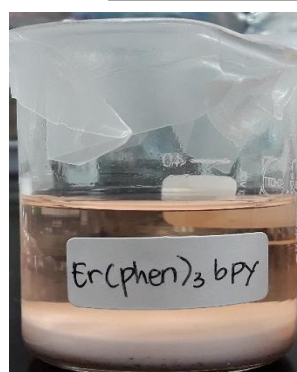
Phen dan bipy diaduk selama 30 menit



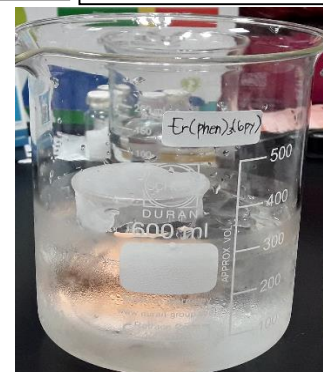
Penambahan $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ kedalam campuran phen dan bipy



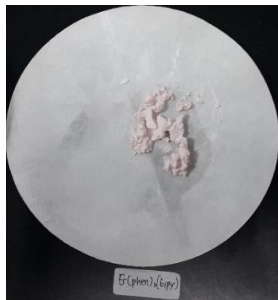
Campuran phen, bipy, dan $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ di refluks selama 3 jam 64°C



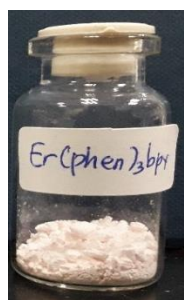
Er(phen)bipy setelah di refluks



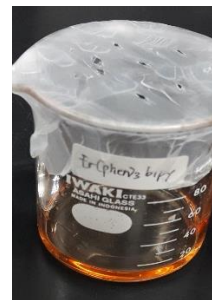
Er(phen)bipy didinginkan dalam icebath



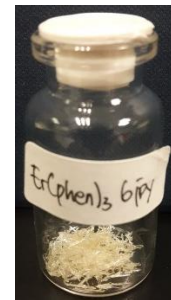
Endapan Er(phen)bipy yang telah disaring



Er(phen)bipy

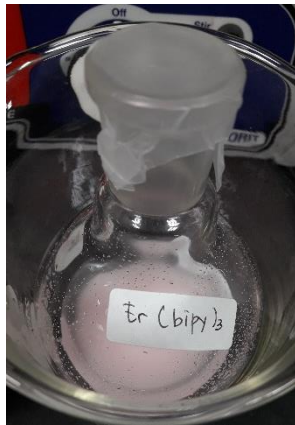


Filtrat Er(phen)bipy yang dijenuhkan kembali

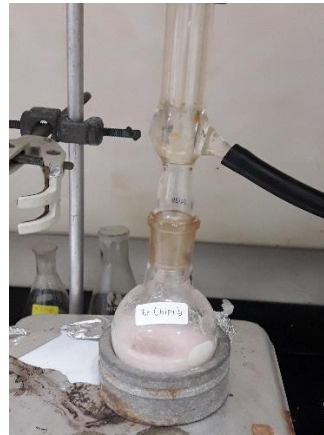


Kristal Er(phen)bipy

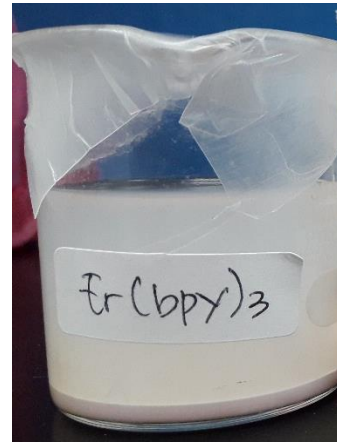
2. Sintesis Er(bipy)



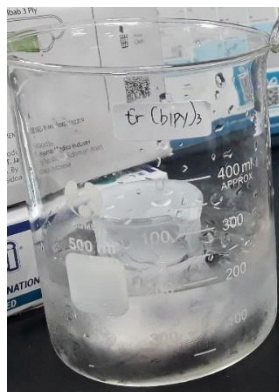
Campuran bipy dan $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$



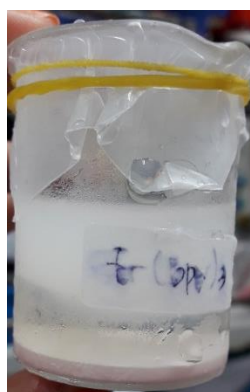
Campuran bipy dan $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ di reflux selama 3 jam 60°C



$\text{Er}(\text{bipy})_3$ setelah di reflux



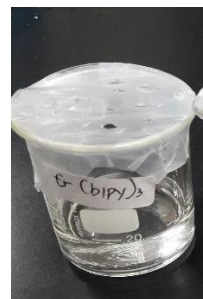
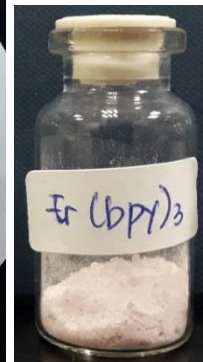
$\text{Er}(\text{bipy})_3$ didinginkan dalam *icebath*



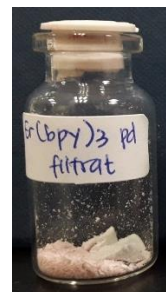
$\text{Er}(\text{bipy})_3$ setelah didinginkan di *icebath*



$\text{Er}(\text{bipy})_3$ yang telah disaring dan dikeringkan



Filtrat $\text{Er}(\text{bipy})_3$ yang dijenuhkan kembali



Kristal $\text{Er}(\text{bipy})_3$

3. Sintesis Er(phen)

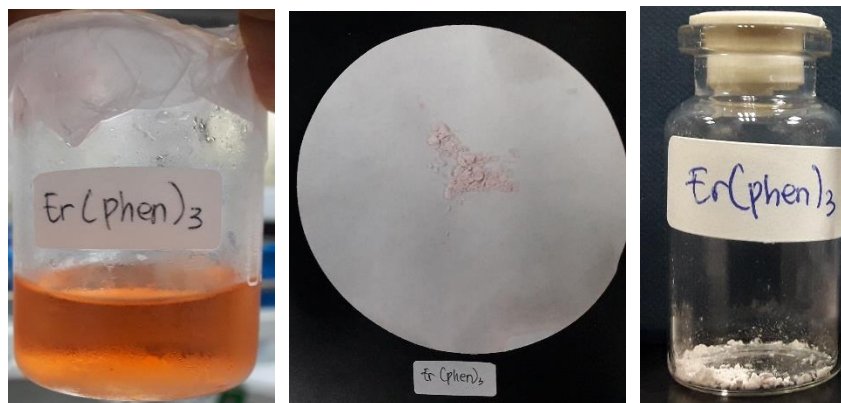


Campuran
phen dan
 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$

Campuran phen dan
 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ di refluks
selama 3 jam 65°C

$\text{Er}(\text{phen})_3$
setelah di
refluks

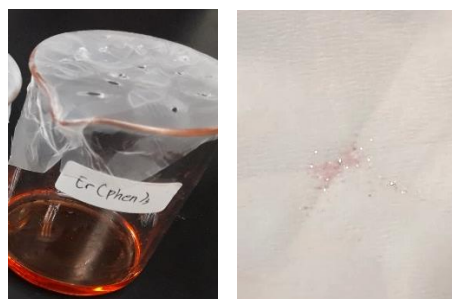
$\text{Er}(\text{phen})_3$
didinginkan
dalam *icebath*



$\text{Er}(\text{phen})_3$ setelah
didinginkan di *icebath*

$\text{Er}(\text{phen})_3$ yang telah
disaring

$\text{Er}(\text{phen})_3$
serbuk

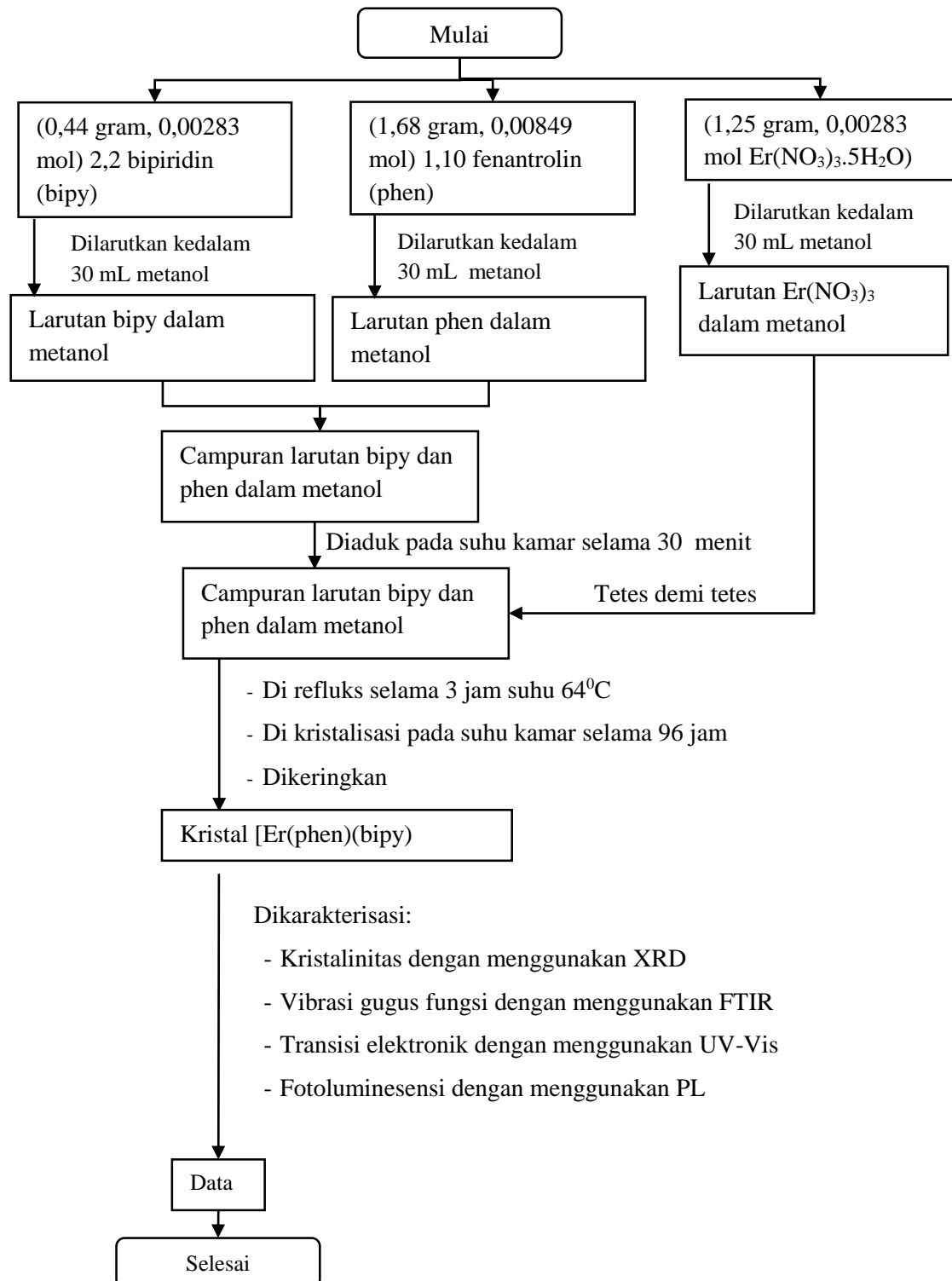


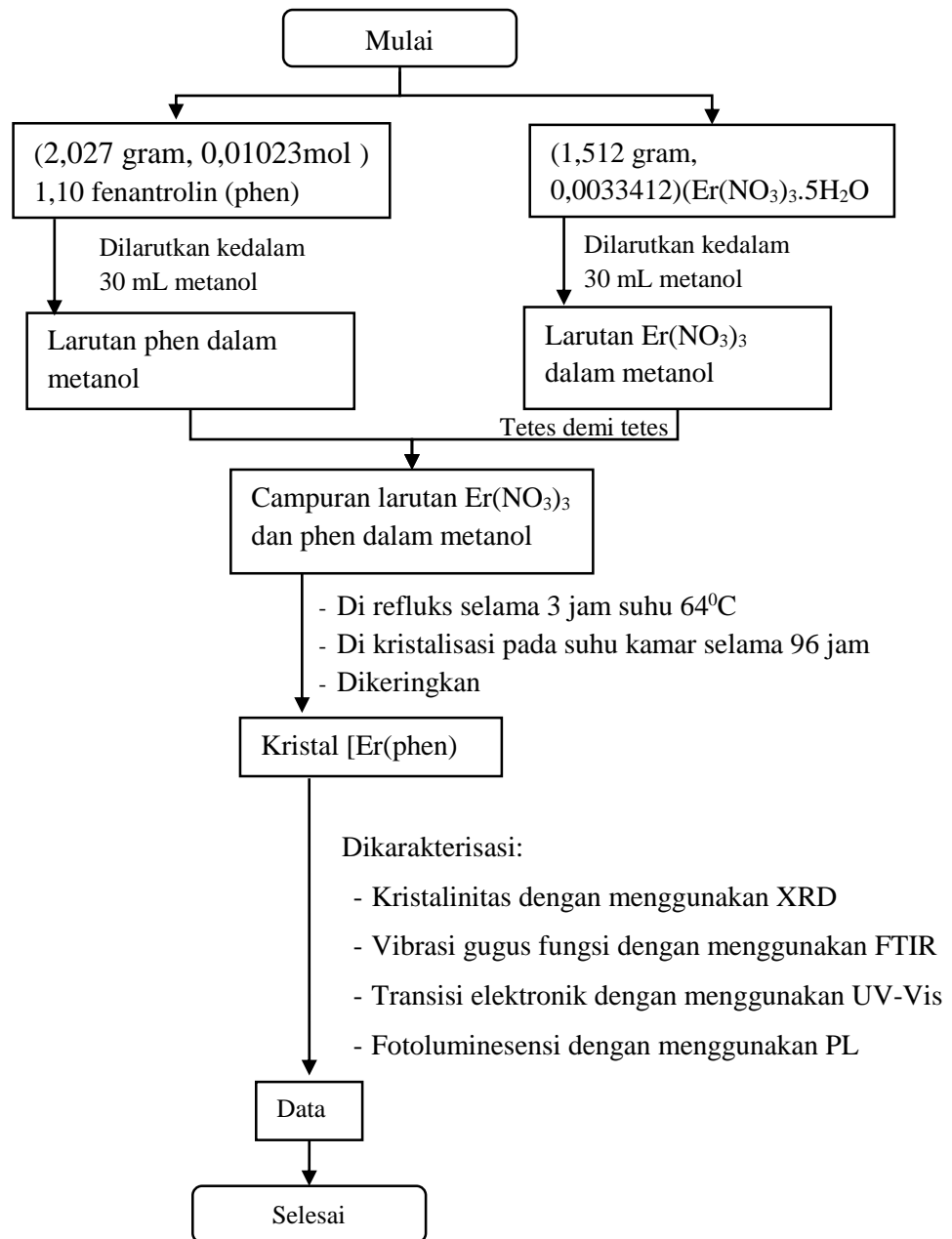
Filtrat $\text{Er}(\text{phen})_3$
yang dijenuhkan
kembali

Kristal $\text{Er}(\text{phen})_3$

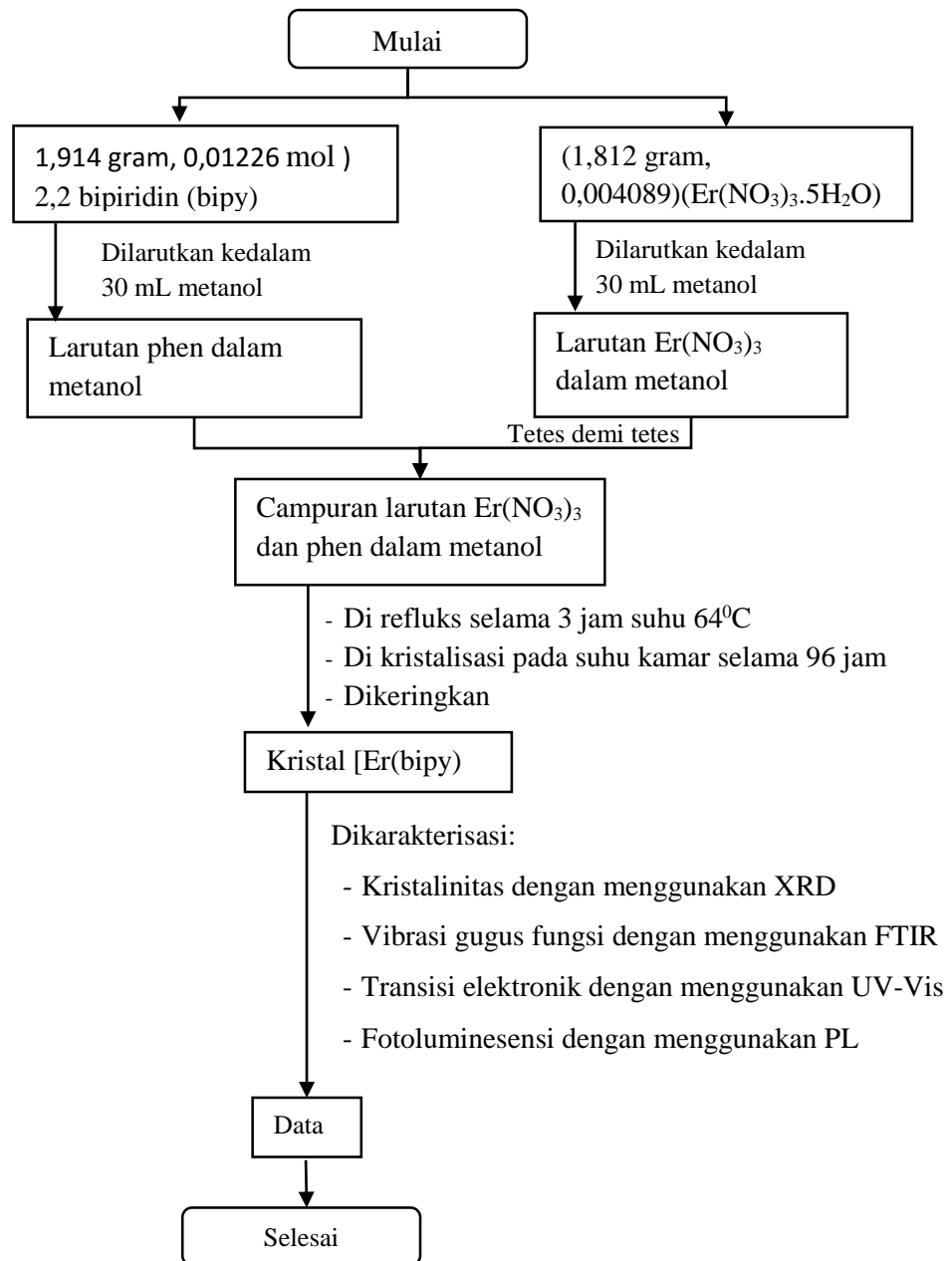
Lampiran 2. Bagan Alir Prosedur Kerja

A. Sintesis Senyawa Kompleks $\text{Er}(\text{phen})_3(\text{bipy})$



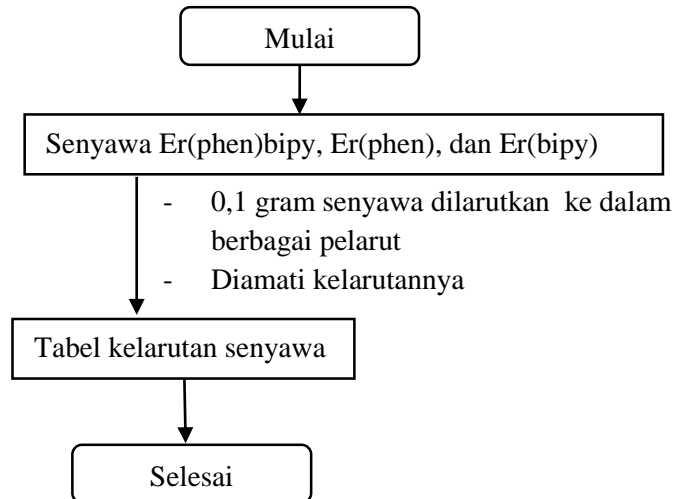
B. Sintesis Senyawa Kompleks $\text{Er}(\text{phen})_3$ 

C. Sintesis Senyawa Kompleks Er(bipy)

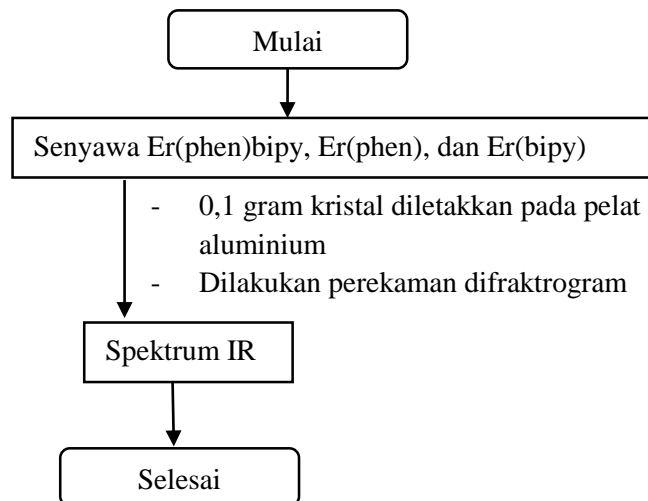


D. Karakterisasi Senyawa Kompleks

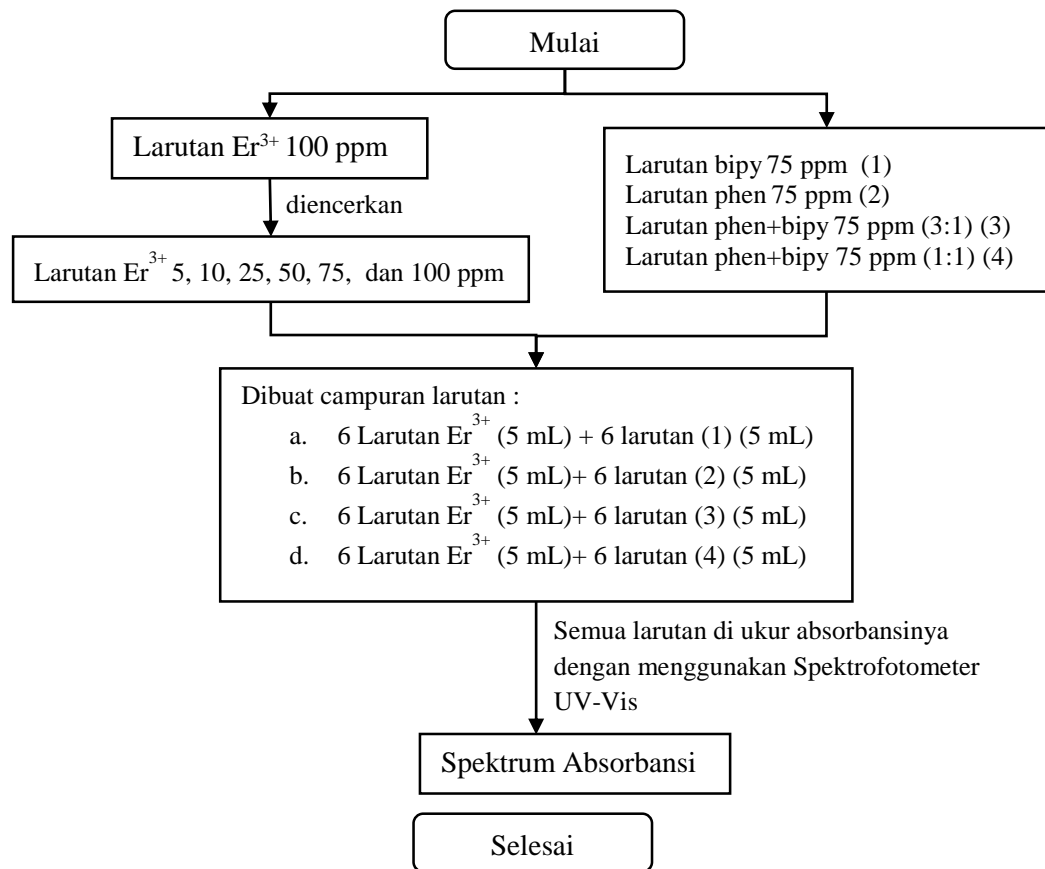
1. Kelarutan



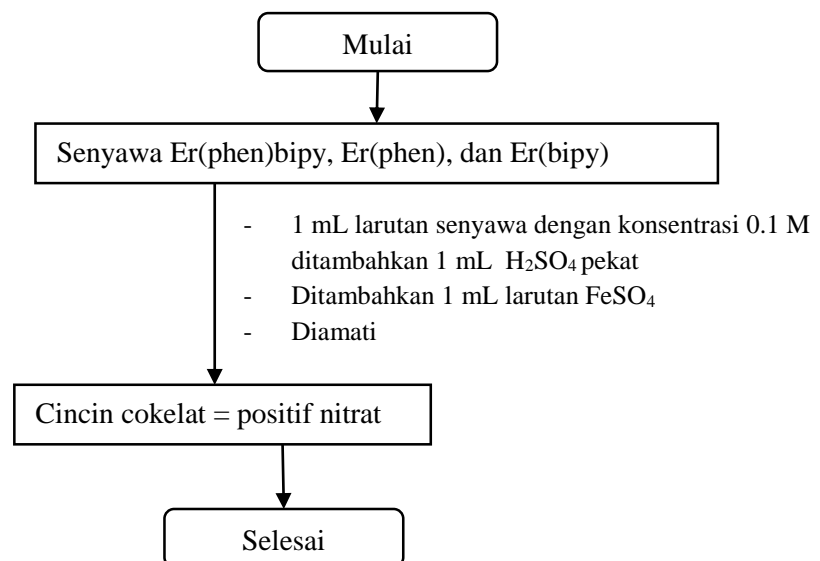
2. Struktur Kristal



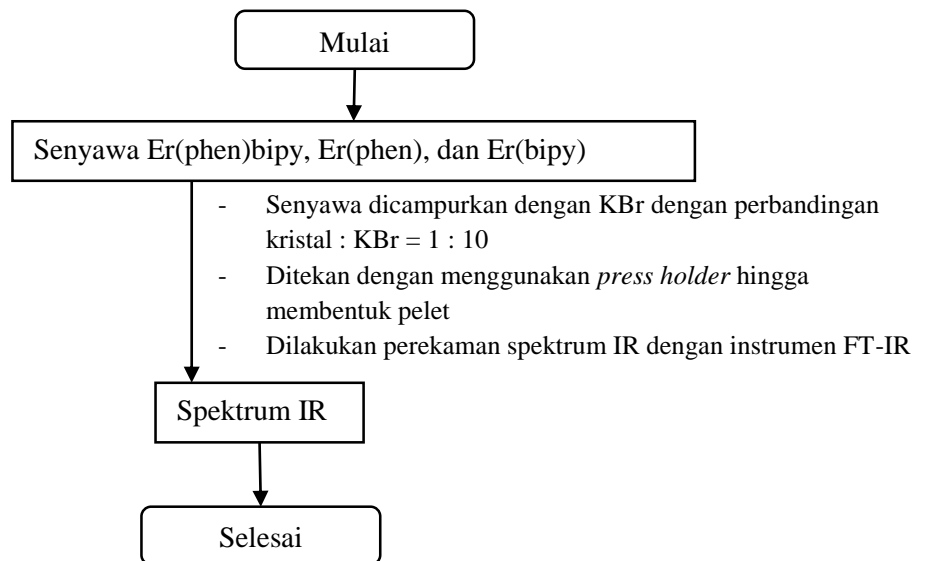
3. Komposisi Senyawa Kompleks



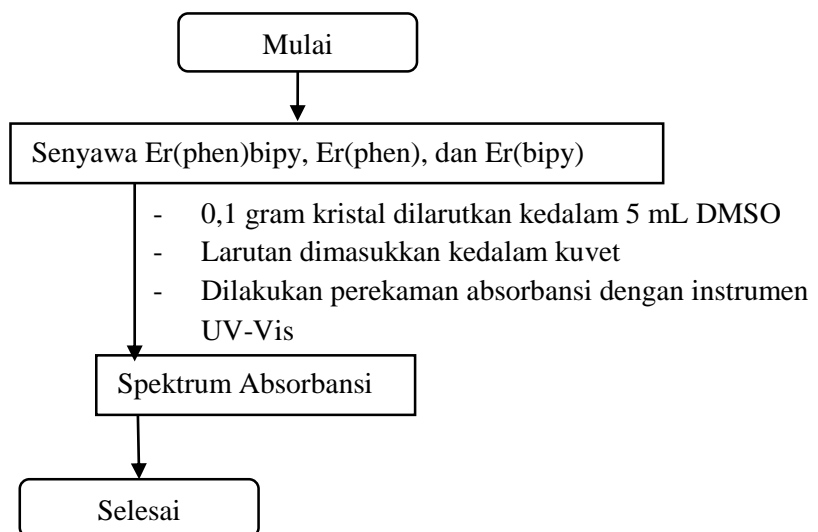
4. Identifikasi Anion



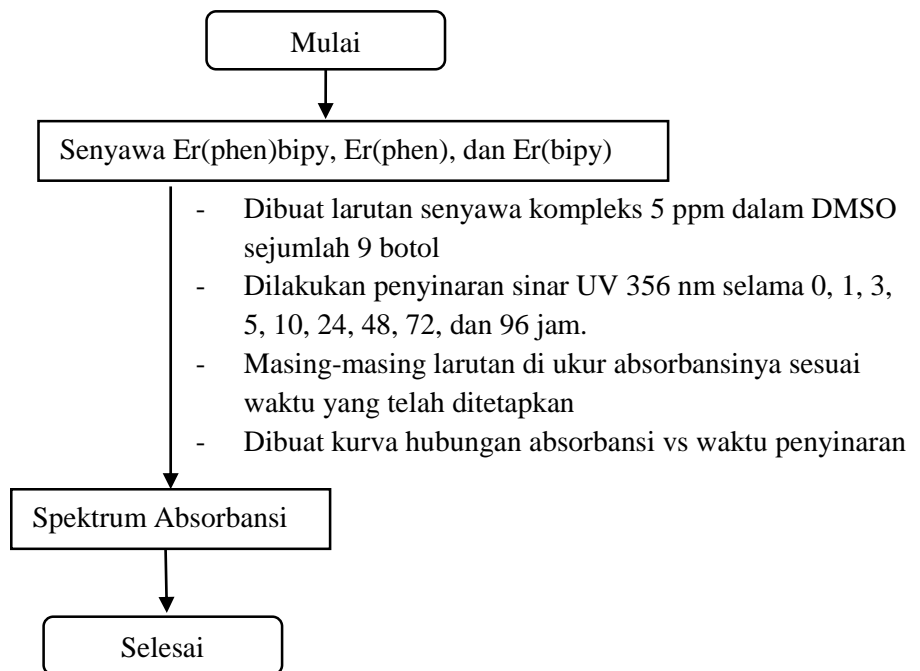
5. Gugus Fungsi



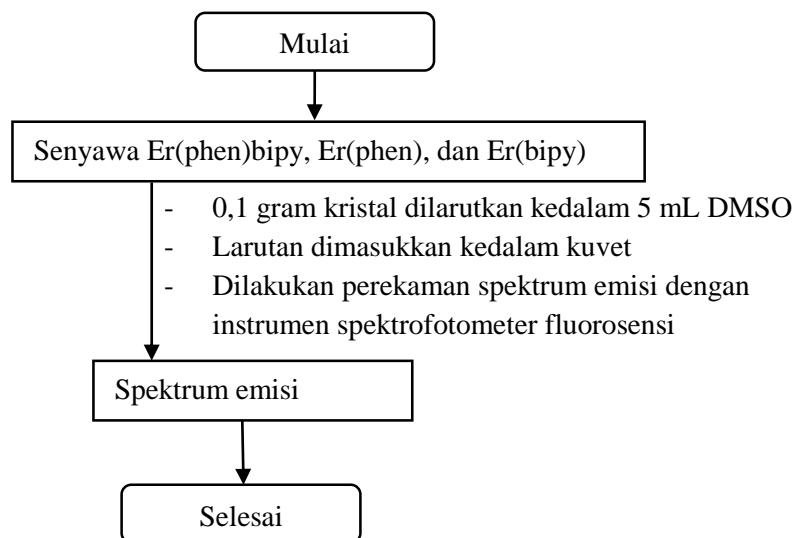
6. Transisi Elektronik



7. Fotostabilitas



8. Fotoluminesensi

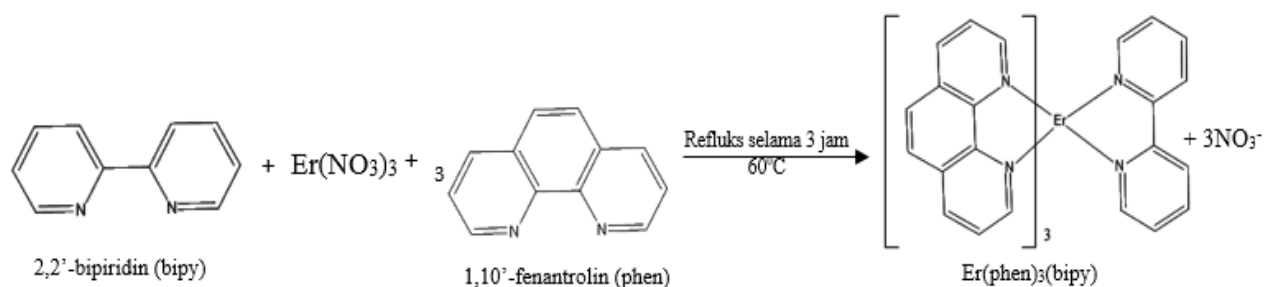


Lampiran 3. Perhitungan Mol Reaksi

1. Senyawa Er(phen)₃(bipy)

Reaksi pembentukan kompleks menggunakan perbandingan rasio molar Er(NO₃)₃·5H₂O : 1,10'-Fenantrolin : 2,2'-Bipiridin = 1 : 3 : 1, dengan basis senyawa target sebanyak 2 gram

Reaksi :



$$\begin{aligned}
 \text{Mol [Er(phen)}_3\text{(bipy)]} &= \text{gram} / \text{BM} \\
 &= 2 / 918,109 \text{ g.mol}^{-1} \\
 &= 0,002831 \text{ mol}
 \end{aligned}$$

- **Er(NO₃)₃·5H₂O**

$$\begin{aligned}
 \text{Mol Er(NO}_3\text{)}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} &= \text{g} / \text{BM} \\
 \text{Massa Er(NO}_3\text{)}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} &= \text{mol} \times \text{BM} \\
 &= 1 (0,002831) \times 443,35 \text{ g.mol}^{-1} \\
 &= 1,25 \text{ gram}
 \end{aligned}$$

- **1,10'-Fenantrolin**

$$\begin{aligned}
 \text{Mol 1,10'-Fenantrolin} &= \text{g} / \text{BM} \\
 \text{Massa 1,10'-Fenantrolin} &= \text{mol} \times \text{BM} \\
 &= 3 (0,002831) \times 198,22 \text{ g.mol}^{-1} \\
 &= 1,68 \text{ gram}
 \end{aligned}$$

- **2,2'-Bipiridin**

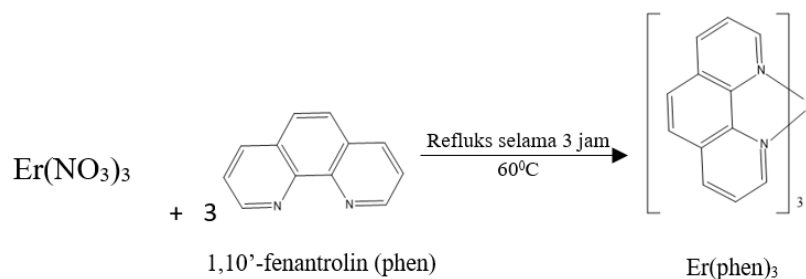
$$\begin{aligned}
 \text{Mol 2,2'-Bipiridin} &= \text{g} / \text{BM} \\
 \text{Massa 2,2'-Bipiridin} &= \text{mol} \times \text{BM} \\
 &= 1 (0,002831) \times 156,19 \text{ g.mol}^{-1} \\
 &= 0,442 \text{ gram}
 \end{aligned}$$

2. Senyawa Er(phen)₃

Reaksi pembentukan kompleks menggunakan perbandingan rasio molar Er(NO₃)₃

.5H₂O : 1,10'-Fenantrolin = 1 : 3, dengan basis senyawa target sebanyak 2 gram

Reaksi :



$$\begin{aligned}
 \text{Mol Er(phen)}_3 &= \text{gram} / \text{BM} \\
 &= 2 / 761,919 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \\
 &= 0,003412 \text{ mol}
 \end{aligned}$$

- Er(NO₃)₃ .5H₂O

$$\begin{aligned}
 \text{Mol Er(NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} &= \text{g} / \text{BM} \\
 \text{Massa Er(NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} &= \text{mol} \times \text{BM} \\
 &= 1 (0,003412) \times 443,35 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \\
 &= 1,512 \text{ gram}
 \end{aligned}$$

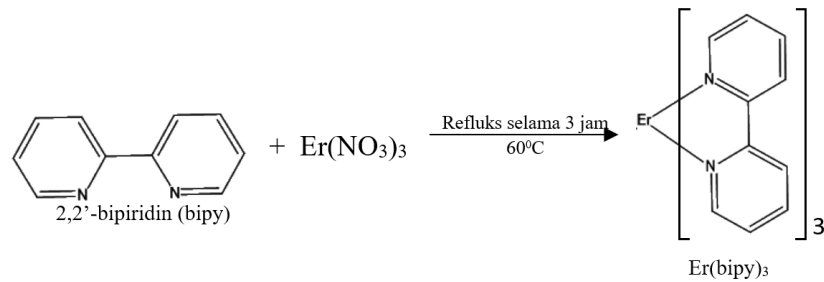
- 1,10'-Fenantrolin

$$\begin{aligned}
 \text{Mol 1,10'-Fenantrolin} &= \text{g} / \text{BM} \\
 \text{Massa 1,10'-Fenantrolin} &= \text{mol} \times \text{BM} \\
 &= 3 (0,0034121) \times 198,22 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \\
 &= 2,027 \text{ gram}
 \end{aligned}$$

3. Senyawa $\text{Er}(\text{bipy})_3$

Reaksi pembentukan kompleks menggunakan perbandingan rasio molar $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: 2,2'-Bipiridin = 1 : 3, dengan basis senyawa target sebanyak 2 gram

Reaksi :



$$\begin{aligned}
 \text{Mol Er}(\text{bipy})_3 &= \text{gram} / \text{BM} \\
 &= 2 / 635,829 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \\
 &= 0,004085 \text{ mol}
 \end{aligned}$$

- **$\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$**

$$\begin{aligned}
 \text{Mol Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} &= \text{g} / \text{BM} \\
 \text{Massa Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} &= \text{mol} \times \text{BM} \\
 &= 1 (0,004085) \times 443,35 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \\
 &= 1,812 \text{ gram}
 \end{aligned}$$

- **2,2'-Bipiridin**

$$\begin{aligned}
 \text{Mol 2,2'-Bipiridin} &= \text{g} / \text{BM} \\
 \text{Massa 2,2'-Bipiridin} &= \text{mol} \times \text{BM} \\
 &= 1 (0,004085) \times 156,19 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \\
 &= 1,914 \text{ gram}
 \end{aligned}$$

4. Pembuatan Larutan Er³⁺ 100 ppm 100 mL dalam aquadest

$$100 \text{ ppm} = 100\text{mg}/1000 \text{ mL} = \mathbf{10\text{mg}/100 \text{ mL}}$$

$$\text{Gram Er(NO}_3)_3 = 10 \text{ mg} \times \frac{BM \text{ Er(NO}_3)_3}{Ar \text{ Er}}$$

$$= 10 \text{ mg} \times \frac{443.35}{167.25}$$

$$= \mathbf{26.5 \text{ mg}}$$

26.5 mg Er(NO₃)₃ dilarutkan dalam 100 mL aquadest

5. Pembuatan Larutan phen 75 ppm 100 mL dalam aquadest

$$75 \text{ ppm} = 75\text{mg}/1000 \text{ mL} = 7,5\text{mg}/100 \text{ mL}$$

7,5mg phen dilarutkan dalam 100 mmL aquadest

6. Pembuatan Larutan bipy 75 ppm 100 mL dalam aquadest

$$75 \text{ ppm} = 75\text{mg}/1000 \text{ mL} = 7,5\text{mg}/100 \text{ mL}$$

7,5mg phen dilarutkan dalam 100 mmL aquadest

7. Pembuatan Larutan phen+bipy 75 ppm (3:1) 100 mL dalam aquadest

$$\text{phen} : \frac{3}{4} \times 75 \text{ ppm} = 18,75 \text{ mg}/1000 \text{ mL} = 1,875 \text{ mg}/100 \text{ mL} = 1,875 \text{ mg phen}$$

$$\text{bipy} : \frac{1}{4} \times 75 \text{ ppm} = 56,25 \text{ mg}/1000 \text{ mL} = 5,625 \text{ mg}/100 \text{ mmL} = 5,625 \text{ mg bipy}$$

1,875 mg phen dan 5,625 mg bipy dilarutkan dalam 100 mL aquadest

8. Pembuatan Larutan phen+bipy 75 ppm (1:1) 100 mL dalam aquadest

$$\text{phen} : \frac{1}{2} \times 75 \text{ ppm} = 37,5 \text{ mg}/1000 \text{ mL} = 3,75 \text{ mg}/100 \text{ mL} = 3,75 \text{ mg phen}$$

$$\text{bipy} : \frac{1}{2} \times 75 \text{ ppm} = 37,5\text{mg}/1000 \text{ mL} = 3,75 \text{ mg}/100 \text{ mL} = 3,75 \text{ mg bipy}$$

3,75 mg phen dan 3,75 mg bipy dilarutkan dalam 100 mL aquadest

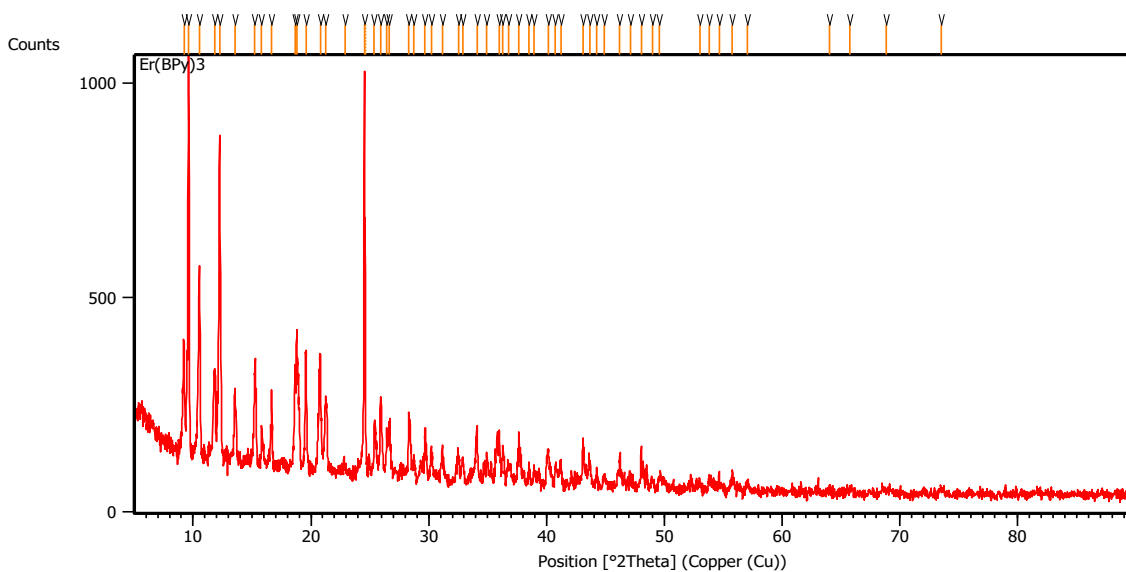
Lampiran 4. Data Karakterisasi XRD

a. senyawa Er(bipy)

Measurement Conditions: (Bookmark 1)

| | |
|-------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| Dataset Name | Er(BPy)3 |
| File name | E:\DATA PENGUJIAN\Pengujian 2019\Oktober\Nuni\Er(BPy)3\Er(BPy)3.rd |
| Comment | Configuration=Reflection-Transmission Sp Goniometer=PW3050/60 (Theta/Theta); Mini |
| Measurement Date / Time | 10/7/2019 8:51:00 AM |
| Raw Data Origin | PHILIPS-binary (scan) (.RD) |
| Scan Axis | Gonio |
| Start Position [°2Th.] | 5.0084 |
| End Position [°2Th.] | 89.9744 |
| Step Size [°2Th.] | 0.0170 |
| Scan Step Time [s] | 10.1500 |
| Scan Type | Continuous |
| Offset [°2Th.] | 0.0000 |
| Divergence Slit Type | Fixed |
| Divergence Slit Size [°] | 0.2500 |
| Specimen Length [mm] | 10.00 |
| Receiving Slit Size [mm] | 12.7500 |
| Measurement Temperature [°C] | -273.15 |
| Anode Material | Cu |
| K-Alpha1 [Å] | 1.54060 |
| K-Alpha2 [Å] | 1.54443 |
| K-Beta [Å] | 1.39225 |
| K-A2 / K-A1 Ratio | 0.50000 |
| Generator Settings | 30 mA, 40 kV |
| Diffractionmeter Type | XPert MPD |
| Diffractionmeter Number | 1 |
| Goniometer Radius [mm] | 200.00 |
| Dist. Focus-Diverg. Slit [mm] | 91.00 |
| Incident Beam Monochromator | No |
| Spinning | Yes |

Main Graphics, Analyze View: (Bookmark 2)



Peak List: (Bookmark 3)

| Pos. [$^{\circ}2\text{Th.}$] | Height [cts] | FWHM Left [$^{\circ}2\text{Th.}$] | d-spacing [\AA] | Rel. Int. [%] |
|--------------------------------|--------------|-------------------------------------|----------------------------|---------------|
| 9.2317 | 244.58 | 0.0669 | 9.57984 | 26.10 |
| 9.6209 | 918.44 | 0.0836 | 9.19316 | 98.00 |
| 10.5313 | 432.38 | 0.1004 | 8.40043 | 46.13 |
| 11.8304 | 203.79 | 0.1673 | 7.48070 | 21.74 |
| 12.2556 | 754.83 | 0.0836 | 7.22212 | 80.54 |
| 13.5465 | 162.88 | 0.0669 | 6.53669 | 17.38 |
| 15.2518 | 231.02 | 0.1004 | 5.80944 | 24.65 |
| 15.8265 | 88.58 | 0.0502 | 5.59974 | 9.45 |
| 16.6663 | 171.16 | 0.0669 | 5.31944 | 18.26 |
| 18.6555 | 220.91 | 0.0502 | 4.75648 | 23.57 |
| 18.7768 | 302.64 | 0.0502 | 4.72601 | 32.29 |
| 19.5741 | 261.21 | 0.1004 | 4.53528 | 27.87 |
| 20.8014 | 269.02 | 0.0669 | 4.27038 | 28.70 |
| 21.2364 | 168.66 | 0.1004 | 4.18389 | 18.00 |
| 22.9023 | 13.92 | 0.5353 | 3.88317 | 1.49 |
| 24.5237 | 937.22 | 0.0612 | 3.62699 | 100.00 |
| 24.6056 | 507.64 | 0.0408 | 3.62408 | 54.16 |
| 25.3659 | 106.47 | 0.1224 | 3.50844 | 11.36 |
| 25.9043 | 179.53 | 0.1632 | 3.43672 | 19.16 |
| 26.4483 | 95.80 | 0.1224 | 3.36726 | 10.22 |
| 26.6615 | 111.39 | 0.1632 | 3.34082 | 11.88 |
| 28.2934 | 136.61 | 0.0816 | 3.15172 | 14.58 |
| 28.7309 | 45.36 | 0.2448 | 3.10472 | 4.84 |
| 29.6955 | 120.33 | 0.1428 | 3.00603 | 12.84 |
| 30.2259 | 78.22 | 0.1632 | 2.95448 | 8.35 |
| 31.1581 | 78.52 | 0.2040 | 2.86818 | 8.38 |
| 32.5443 | 46.17 | 0.1632 | 2.74910 | 4.93 |
| 32.8760 | 53.03 | 0.2040 | 2.72212 | 5.66 |
| 34.0993 | 130.86 | 0.0612 | 2.62721 | 13.96 |
| 34.9304 | 49.40 | 0.4080 | 2.56658 | 5.27 |
| 35.9982 | 122.06 | 0.0612 | 2.49286 | 13.02 |
| 36.3060 | 78.36 | 0.2040 | 2.47243 | 8.36 |
| 36.7766 | 36.76 | 0.3264 | 2.44187 | 3.92 |
| 37.6691 | 75.99 | 0.3264 | 2.38603 | 8.11 |

| | | | | |
|---------|--------|--------|---------|-------|
| 38.5144 | 26.78 | 0.2448 | 2.33559 | 2.86 |
| 38.9611 | 29.12 | 0.2448 | 2.30983 | 3.11 |
| 40.1406 | 77.79 | 0.2856 | 2.24464 | 8.30 |
| 40.7549 | 44.38 | 0.1632 | 2.21221 | 4.74 |
| 41.1971 | 31.70 | 0.2040 | 2.18948 | 3.38 |
| 43.0898 | 109.91 | 0.0816 | 2.09759 | 11.73 |
| 43.6534 | 45.75 | 0.2040 | 2.07181 | 4.88 |
| 44.2584 | 21.08 | 0.2448 | 2.04488 | 2.25 |
| 44.9248 | 26.19 | 0.2448 | 2.01608 | 2.79 |
| 46.2202 | 70.71 | 0.0816 | 1.96255 | 7.54 |
| 47.1597 | 21.09 | 0.4080 | 1.92562 | 2.25 |
| 48.0328 | 95.56 | 0.0612 | 1.89264 | 10.20 |
| 48.9614 | 17.44 | 0.2448 | 1.85889 | 1.86 |
| 49.5926 | 26.45 | 0.2448 | 1.83670 | 2.82 |
| 53.0098 | 18.91 | 0.5712 | 1.72607 | 2.02 |
| 53.8415 | 27.10 | 0.2448 | 1.70135 | 2.89 |

Pattern List: (Bookmark 4)**Document History:** (Bookmark 5)

Insert Measurement:

- File name = Er(BPy)3.rd
- Modification time = "10/7/2019 11:46:52 AM"
- Modification editor = "Teknik Material"

Interpolate Step Size:

- Derived = "Yes"
- Step Size = "0.01"
- Modification time = "10/7/2019 11:46:52 AM"
- Modification editor = "PANalytical"

Search Peaks:

- Minimum significance = "1"
- Minimum tip width = "0.02"
- Maximum tip width = "1"
- Peak base width = "2"
- Method = "Minimum 2nd derivative"
- Modification time = "6/19/2019 9:37:18 AM"
- Modification editor = "Teknik Material"

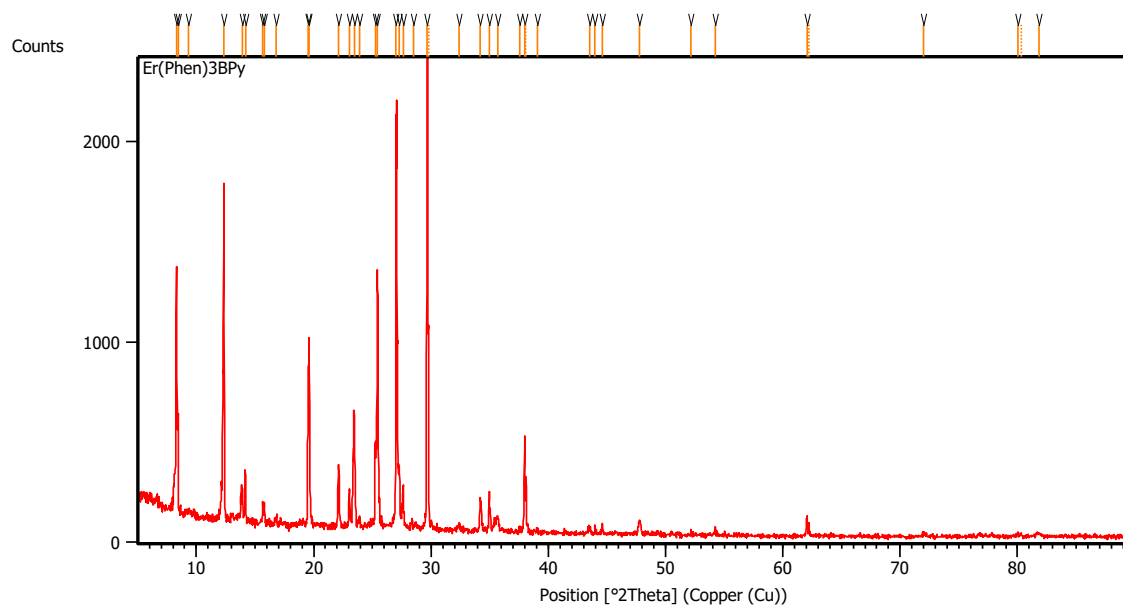
b. senyawa Er(phen)(bipy)

Measurement Conditions: (Bookmark 1)

Dataset Name Er(Phen)BPy
File name E:\DATA PENGUJIAN\Pengujian
2019\Oktober\Nuni\Er(Phen)3BPy\Er(Phen)3BPy.rd
Comment Configuration=Reflection-Transmission Sp
Goniometer=PW3050/60 (Theta/Theta); Mini

| | |
|-------------------------------|-----------------------------|
| Measurement Date / Time | 10/7/2019 9:03:00 AM |
| Raw Data Origin | PHILIPS-binary (scan) (.RD) |
| Scan Axis | Gonio |
| Start Position [°2Th.] | 5.0084 |
| End Position [°2Th.] | 89.9744 |
| Step Size [°2Th.] | 0.0170 |
| Scan Step Time [s] | 10.1500 |
| Scan Type | Continuous |
| Offset [°2Th.] | 0.0000 |
| Divergence Slit Type | Fixed |
| Divergence Slit Size [°] | 0.2500 |
| Specimen Length [mm] | 10.00 |
| Receiving Slit Size [mm] | 12.7500 |
| Measurement Temperature [°C] | -273.15 |
| Anode Material | Cu |
| K-Alpha1 [Å] | 1.54060 |
| K-Alpha2 [Å] | 1.54443 |
| K-Beta [Å] | 1.39225 |
| K-A2 / K-A1 Ratio | 0.50000 |
| Generator Settings | 30 mA, 40 kV |
| Diffractometer Type | XPert MPD |
| Diffractometer Number | 1 |
| Goniometer Radius [mm] | 200.00 |
| Dist. Focus-Diverg. Slit [mm] | 91.00 |
| Incident Beam Monochromator | No |
| Spinning | Yes |

Main Graphics, Analyze View: (Bookmark 2)



Peak List: (Bookmark 3)

| Pos. [$^{\circ}$ 2Th.] | Height [cts] | FWHM Left [$^{\circ}$ 2Th.] | d-spacing [\AA] | Rel. Int. [%] |
|-------------------------|--------------|------------------------------|----------------------------|---------------|
| 8.2952 | 1254.33 | 0.0502 | 10.65920 | 53.12 |
| 8.4343 | 478.74 | 0.0502 | 10.48367 | 20.28 |
| 9.3355 | 17.21 | 0.5353 | 9.47354 | 0.73 |
| 12.3446 | 1645.27 | 0.0502 | 7.17028 | 69.68 |
| 13.9329 | 164.85 | 0.0335 | 6.35624 | 6.98 |
| 14.1815 | 245.93 | 0.0502 | 6.24536 | 10.42 |
| 15.6479 | 106.64 | 0.0502 | 5.66326 | 4.52 |
| 15.7912 | 101.43 | 0.0502 | 5.61218 | 4.30 |
| 16.8302 | 42.10 | 0.2007 | 5.26799 | 1.78 |
| 19.5124 | 473.37 | 0.0502 | 4.54947 | 20.05 |
| 19.6136 | 934.52 | 0.0836 | 4.52624 | 39.58 |
| 22.1298 | 295.09 | 0.1004 | 4.01696 | 12.50 |
| 23.0452 | 190.74 | 0.0669 | 3.85942 | 8.08 |
| 23.4535 | 559.13 | 0.0669 | 3.79316 | 23.68 |
| 23.9075 | 41.17 | 0.1673 | 3.72213 | 1.74 |
| 25.2427 | 417.37 | 0.0502 | 3.52820 | 17.68 |
| 25.4389 | 1208.45 | 0.1171 | 3.50143 | 51.18 |
| 27.0175 | 2014.91 | 0.0669 | 3.30034 | 85.34 |
| 27.3000 | 311.81 | 0.0836 | 3.26682 | 13.21 |
| 27.6145 | 217.37 | 0.0502 | 3.23032 | 9.21 |
| 28.5271 | 17.48 | 0.4015 | 3.12903 | 0.74 |
| 29.6936 | 2361.16 | 0.1224 | 3.00621 | 100.00 |
| 29.7890 | 940.96 | 0.0408 | 3.00425 | 39.85 |
| s32.3769 | 28.23 | 0.2448 | 2.76293 | 1.20 |
| 34.1934 | 165.98 | 0.0816 | 2.62020 | 7.03 |
| 34.9633 | 197.78 | 0.0816 | 2.56424 | 8.38 |
| 35.6860 | 76.31 | 0.2040 | 2.51395 | 3.23 |
| 37.5535 | 20.80 | 0.1224 | 2.39312 | 0.88 |
| 37.9843 | 475.48 | 0.0612 | 2.36696 | 20.14 |
| 38.0933 | 276.02 | 0.0612 | 2.36630 | 11.69 |
| 39.0875 | 14.84 | 0.5712 | 2.30265 | 0.63 |
| 43.5208 | 22.97 | 0.2040 | 2.07781 | 0.97 |
| 43.9946 | 15.93 | 0.2448 | 2.05653 | 0.67 |
| 44.5978 | 19.15 | 0.2040 | 2.03010 | 0.81 |

| | | | | |
|---------|-------|--------|---------|------|
| 47.7914 | 67.51 | 0.2856 | 1.90163 | 2.86 |
| 52.1705 | 25.92 | 0.0612 | 1.75184 | 1.10 |
| 54.2347 | 30.31 | 0.0816 | 1.68994 | 1.28 |
| 62.0567 | 98.77 | 0.1224 | 1.49438 | 4.18 |
| 62.2159 | 69.36 | 0.0612 | 1.49465 | 2.94 |
| 72.0193 | 23.00 | 0.1224 | 1.31021 | 0.97 |
| 80.0333 | 16.61 | 0.2448 | 1.19796 | 0.70 |
| 80.3200 | 18.37 | 0.1428 | 1.19737 | 0.78 |
| 81.8274 | 15.76 | 0.4896 | 1.17617 | 0.67 |

Pattern List: (Bookmark 4)

Document History: (Bookmark 5)

Insert Measurement:

- File name = Er(Phen)3BPy.rd
- Modification time = "10/7/2019 11:47:29 AM"
- Modification editor = "Teknik Material"

Interpolate Step Size:

- Derived = "Yes"
- Step Size = "0.01"
- Modification time = "10/7/2019 11:47:29 AM"
- Modification editor = "PANalytical"

Search Peaks:

- Minimum significance = "1"
- Minimum tip width = "0.02"
- Maximum tip width = "1"
- Peak base width = "2"
- Method = "Minimum 2nd derivative"
- Modification time = "6/19/2019 9:37:18 AM"
- Modification editor = "Teknik Material"

Lampiran 4. Data Karakterisasi FTIR

a. senyawa Er(phen)(bipy)

PerkinElmer Spectrum Version 10.4.00
Thursday, January 16, 2020 10:55 AM

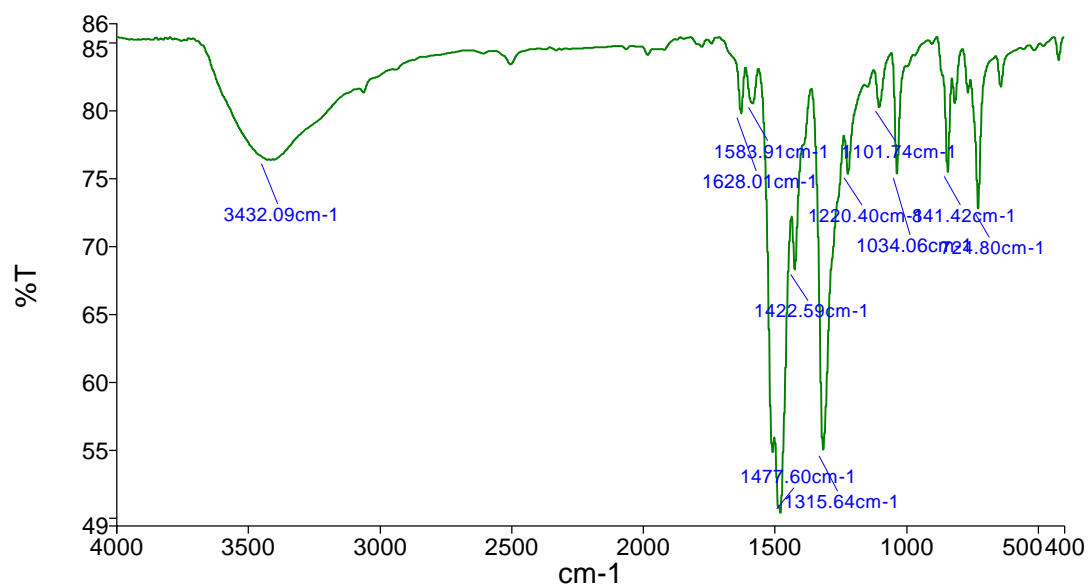
Report Details

Report Location C:\pel_data\reports\Samples View 3_meyta 3_1_1_1.rtf
Report Creator labkim
Report Date Thursday, January 16, 2020 10:55 AM

Sample Details

Sample Name meyta 3_1_1
Sample Description EPB
Analyst labkim
Creation Date 1/16/2020 9:46:37 AM
X-Axis Units cm-1
Y-Axis Units %T

Spectrum



| Name | Description |
|-------------|-------------|
| meyta 3_1_1 | EPB serbuk |

Peak Area/Height Results

| Peak | X (cm-1) | Y (%T) | Area (%T) | Start | End | Base1 |
|------|----------|--------|-----------|---------|---------|---------|
| 1 | 3432.09 | 76.47 | -5233.52 | 4000 | 1818.4 | 4000 |
| 2 | 1628.01 | 79.88 | -224.06 | 1818.4 | 1610.68 | 1818.4 |
| 3 | 1583.91 | 80.65 | -75.45 | 1610.68 | 1561.55 | 1610.68 |
| 4 | 1477.6 | 50.32 | -2372.87 | 1561.55 | 1436.14 | 1561.55 |
| 5 | 1422.59 | 68.33 | 256.29 | 1436.14 | 1360.67 | 1436.14 |
| 6 | 1315.64 | 54.96 | -1518.98 | 1360.67 | 1235.89 | 1360.67 |
| 7 | 1220.4 | 75.42 | 227.37 | 1235.89 | 1122.25 | 1235.89 |
| 8 | 1101.74 | 80.37 | -38.07 | 1122.25 | 1056.16 | 1122.25 |
| 9 | 1034.06 | 75.45 | -158.81 | 1056.16 | 882.52 | 1056.16 |
| 10 | 841.42 | 75.54 | -354.74 | 882.52 | 785.35 | 882.52 |
| 11 | 724.8 | 72.86 | -448.93 | 785.35 | 400 | 785.35 |

b. senyawa Er(phen)

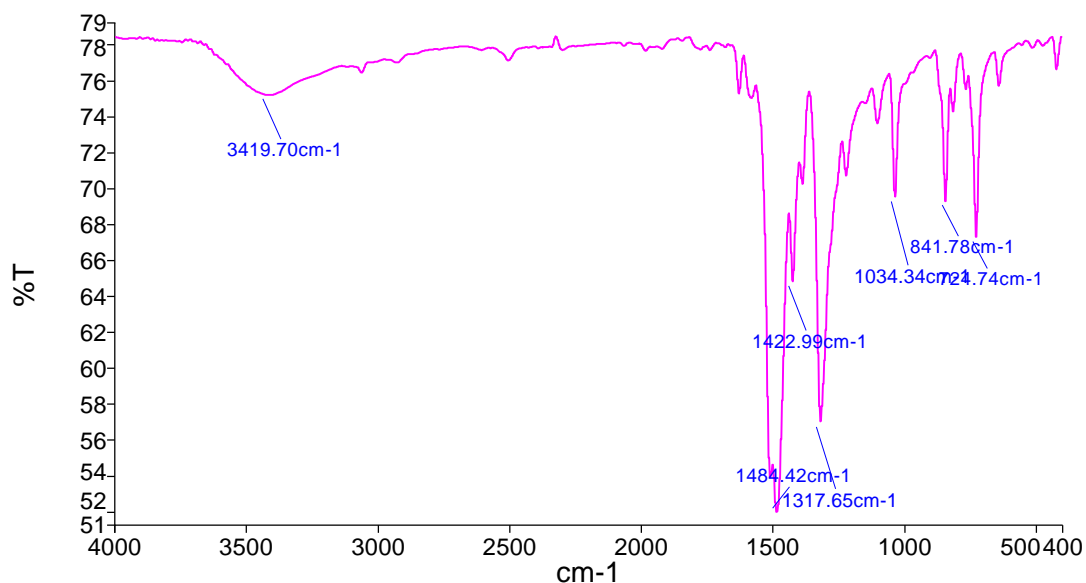
PerkinElmer Spectrum Version 10.4.00
Monday, January 27, 2020 3:44 PM

Report Details

Report Location C:\pel_data\reports\Samples View 6_meyta 2_002_1_1_1.rtf
Report Creator labkim
Report Date Monday, January 27, 2020 3:44 PM

Sample Details

Sample Name meyta 2_002_1_1
Sample Description EP
Analyst labkim
Creation Date 1/27/2020 3:43:00 PM
X-Axis Units cm-1
Y-Axis Units %T

Spectrum

| Name | Description |
|-----------------|-------------|
| meyta 2_002_1_1 | EP serbuk |

Peak Area/Height Results

| Peak | X (cm-1) | Y (%T) | Area (%T) | Start | End | Base1 |
|------|----------|--------|-----------|---------|---------|---------|
| 1 | 3419.7 | 75.3 | -1959.68 | 4000 | 2325.26 | 4000 |
| 2 | 1484.42 | 51.96 | -2582.25 | 2325.26 | 1437.46 | 2325.26 |
| 3 | 1422.99 | 64.87 | 120.28 | 1437.46 | 1360.53 | 1437.46 |
| 4 | 1317.65 | 57.03 | -1286.11 | 1360.53 | 1056.13 | 1360.53 |
| 5 | 1034.34 | 69.59 | -93.25 | 1056.13 | 882.16 | 1056.13 |
| 6 | 841.78 | 69.35 | -280.37 | 882.16 | 784.3 | 882.16 |
| 7 | 724.74 | 67.34 | -267.25 | 784.3 | 400 | 784.3 |

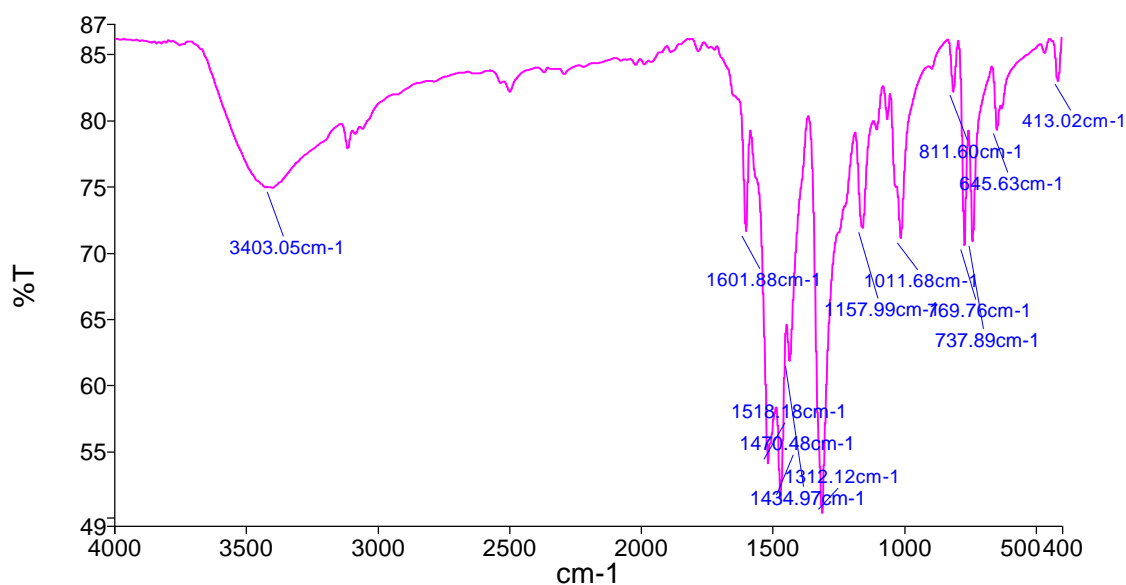
c. senyawa Er(bipy)

PerkinElmer Spectrum Version 10.4.00
Thursday, January 16, 2020 10:52 AM**Report Details**

Report Location C:\pel_data\reports\Samples View 3_meyta 1_1_1_1.rtf
 Report Creator Labkim
 Report Date Thursday, January 16, 2020 10:52 AM

Sample Details

Sample Name meyta 1_1_1
 Sample Description EB
 Analyst labkim
 Creation Date 1/16/2020 9:37:29 AM
 X-Axis Units cm-1
 Y-Axis Units %T

Spectrum

| Name | Description |
|---------------|-------------|
| — meyta 1_1_1 | EB serbuk |

Peak Area/Height Results

| Peak | X (cm-1) | Y (%T) | Area (%T) | Start | End | Base1 |
|------|----------|--------|-----------|---------|---------|---------|
| 1 | 3403.05 | 75.01 | -8142.66 | 4000 | 1806.28 | 4000 |
| 2 | 1601.88 | 71.71 | -678.13 | 1806.28 | 1584.43 | 1806.28 |
| 3 | 1518.18 | 54.09 | -1278.13 | 1584.43 | 1486.29 | 1584.43 |
| 4 | 1470.48 | 51.4 | -57.7 | 1486.29 | 1447.42 | 1486.29 |
| 5 | 1434.97 | 61.86 | 543.73 | 1447.42 | 1364.26 | 1447.42 |
| 6 | 1312.12 | 50.3 | -2076.18 | 1364.26 | 1186.25 | 1364.26 |
| 7 | 1157.99 | 71.96 | -147.58 | 1186.25 | 1080.26 | 1186.25 |
| 8 | 1011.68 | 71.18 | -308.98 | 1080.26 | 832.65 | 1080.26 |
| 9 | 811.6 | 82.33 | -70.19 | 832.65 | 793.17 | 832.65 |
| 10 | 769.76 | 70.67 | -305.85 | 793.17 | 754.18 | 793.17 |
| 11 | 737.89 | 70.96 | 21.58 | 754.18 | 664.67 | 754.18 |
| 12 | 645.63 | 79.42 | -12.52 | 664.67 | 445.73 | 664.67 |
| 13 | 413.02 | 83.14 | -58.64 | 445.73 | 400 | 445.73 |

d. Senyawa $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$

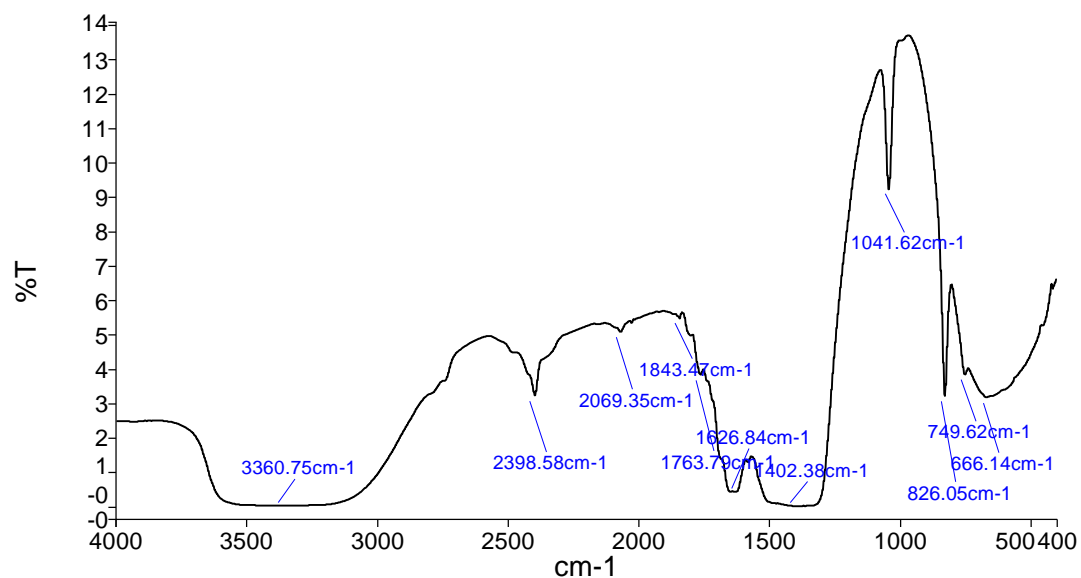
PerkinElmer Spectrum Version 10.4.00
 Tuesday, February 04, 2020 10:42 AM

Report Details

Report Location C:\pel_data\reports\Samples View 3_meyta 3_001_1.rtf
 Report Creator labkim
 Report Date Tuesday, February 04, 2020 10:42 AM

Sample Details

Sample Name meyta 3_001
 Sample Description erbium
 Analyst labkim
 Creation Date 2/4/2020 10:41:40 AM
 X-Axis Units cm^{-1}
 Y-Axis Units %T

Spectrum

| Name | Description |
|-----------------|-------------|
| ___ meyta 3_001 | erbium |

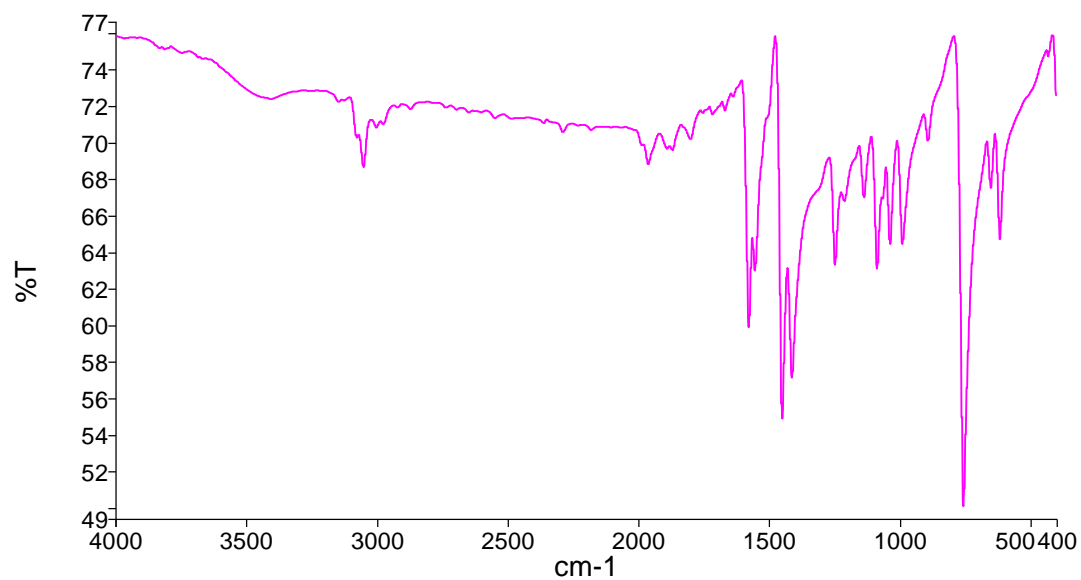
e. Senyawa 2-2-bipiridin

PerkinElmer Spectrum Version 10.4.00
Tuesday, February 04, 2020 10:24 AM**Report Details**

Report Location C:\pel_data\reports\Samples View 1_meyta 1_002_1_1.rtf
Report Creator labkim
Report Date Tuesday, February 04, 2020 10:24 AM

Sample Details

Sample Name meyta 1_002_1_1
Sample Description BIPY
Analyst labkim
Creation Date 2/4/2020 10:23:55 AM
X-Axis Units cm-1
Y-Axis Units %T

Spectrum

| Name | Description |
|-----------------|-------------|
| meyta 1_002_1_1 | BIPY |

f. Senyawa 1,10-fenantrolin

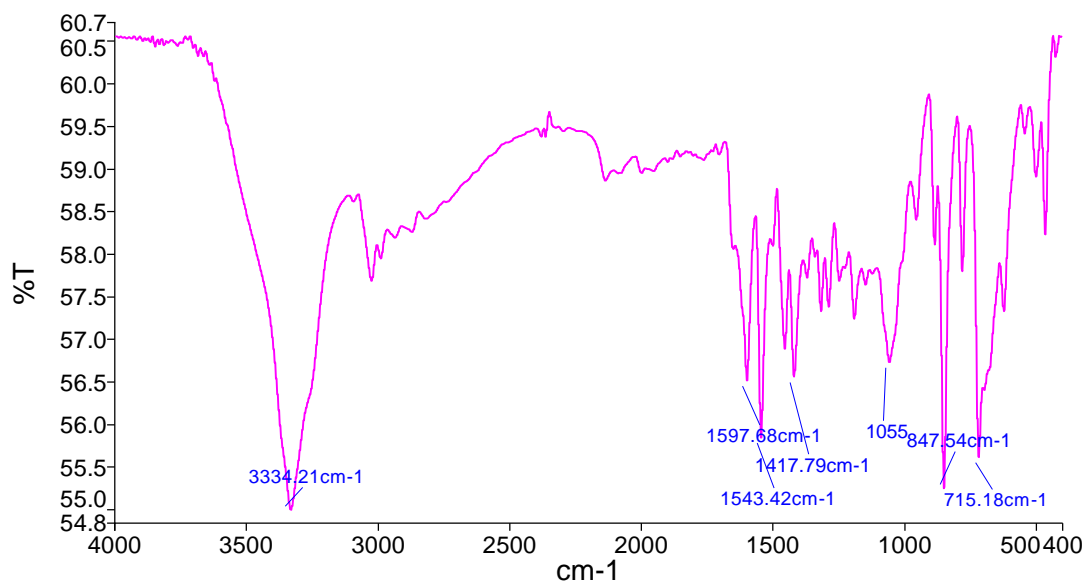
PerkinElmer Spectrum Version 10.4.00
 Tuesday, February 04, 2020 10:35 AM

Report Details

Report Location C:\pel_data\reports\Samples View 2_meyta 2_003_1_1_1.rtf
 Report Creator labkim
 Report Date Tuesday, February 04, 2020 10:35 AM

Sample Details

Sample Name meyta 2_003_1_1
 Sample Description phen
 Analyst labkim
 Creation Date 2/4/2020 10:33:30 AM
 X-Axis Units cm-1
 Y-Axis Units %T

Spectrum

| Name | Description |
|-------------------|-------------|
| — meyta 2_003_1_1 | phen |

Peak Area/Height Results

| Peak | X (cm-1) | Y (%T) | Area (%T) | Start | End | Base1 |
|------|----------|--------|-----------|---------|---------|---------|
| 1 | 3334.21 | 54.99 | -2912.48 | 4000 | 2350.21 | 4000 |
| 2 | 1597.68 | 56.51 | -529.41 | 2350.21 | 1564.71 | 2350.21 |
| 3 | 1543.42 | 55.84 | -68.01 | 1564.71 | 1483.95 | 1564.71 |
| 4 | 1417.79 | 56.56 | -535.29 | 1483.95 | 904.88 | 1483.95 |
| 5 | 847.54 | 55.24 | -181.95 | 904.88 | 796.53 | 904.88 |
| 6 | 715.18 | 55.61 | -396.48 | 796.53 | 400 | 796.53 |