

## SINTESIS KOMPLEKS NIKEL(II) DENGAN LIGAN TURUNAN SALISILIDEN ANILIN SEBAGAI SENYAWA POTENSIAL OLED (ORGANIC LIGHT-EMITTING DIODE)

Irma Nuril Maryam<sup>1)</sup>, Deana Wahyuningrum<sup>2)</sup>, Irma Mulyani<sup>3)</sup>  
<sup>1,2,3)</sup>Program Studi Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam  
Institut Teknologi Bandung  
E-mail: [irmanuril@gmail.com](mailto:irmanuril@gmail.com)

### Abstrak

Senyawa kompleks Nikel(II) dengan ligan turunan salisiliden anilin berhasil disintesis dengan metode MAOS (Microwave Assisted Organic Synthesis) dan di pelajari aktivitasnya sebagai senyawa potensial OLED (Organic Light-Emitting Diode). Senyawa-senyawa imina (E)-2-((4-chlorophenylimino)methyl)phenol (L1) dan (E)-2-((p-tolylimino)methyl)phenol (L2) disintesis dengan pelarut etil l-laktat:air (9:1), rendemen masing-masing 97% (TI: 98-100°C) dan 96% (92-94°C). Berdasarkan analisis spektrum IR, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, dan MS menunjukkan senyawa L1 dan L2 sudah terbentuk. Kompleks Nikel (II) hasil sintesis berwarna hijau muda untuk K1 (terdekomposisi pada 190°C) dan hijau tua untuk K2 (terdekomposisi pada 170°C). Analisis IR dan UV/Vis pada K1 dan K2 menunjukkan ikatan C-O-M telah terbentuk. Berdasarkan spektrum emisi antara K1 dan K2, menunjukkan K2 merupakan senyawa yang lebih berpotensi sebagai OLED daripada K1.

Kata kunci : Nikel(II), salisiliden anilin, OLED, MAOS

### Abstract

*Nickel(II) complexes with salicylidene aniline ligand derivatives have been successfully synthesized with Microwave Assisted Organic Synthesis method as potential OLED (Organic Light-Emitting Diode) compounds. The ligands, (E)-2-((4-chlorophenylimino)methyl)phenol (L1) and (E)-2-((ptolylimino)methyl)phenol (L2) were synthesized with solvent combination ethyl-L-lactate:water (9:1) with yields of 97% (mp: 98-100°C) and 96% (mp: 92-94°C) for L1 and L2. From IR, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, and MS analysis, the formation of L1 and L2 have been confirmed. The Nickel(II) complexes color is light green for K1 (decomposed: 190°C) and dark green for K2 (decomposed: 170°C). The formation of C-O-M bond of complexes has been confirmed by IR and UV/Vis spectrum. Based on the emission spectra, showed that K2 is a more potential precursor for OLED compound compare to K1.*

*Key words: Nickel(II), salicylidene aniline, OLED, MAOS*

### 1. Pendahuluan

OLED (*Organic Light-Emitting Diode*) atau dioda cahaya organik adalah semikonduktor sebagai pemancar cahaya yang terbuat dari lapisan organik. Pada tahun 1987, dilaporkan penggunaan senyawa organik 8-hidroksikuinolin aluminium sebagai lapisan pemancar cahaya (*emitting layer*)

yang dapat memancarkan cahaya hijau (Tang, 1987). Sejak saat itu, penelitian mengenai *Organic Light-Emitting Diode* (OLED) memperoleh banyak perhatian karena potensial untuk diaplikasikan sebagai perangkat dalam berbagai jenis layar (*displays*). Berdasarkan struktur molekulnya, OLED dapat

diklasifikasikan menjadi tiga jenis yakni: *dye* organik, kompleks logam kelat, dan polimer. Umumnya kompleks dengan ligan kelat lebih stabil secara termodinamik daripada kompleks dengan ligan monodentat. Dari penelitian-penelitian sebelumnya, kompleks logam-ligan kelat menjanjikan untuk digunakan sebagai bahan pemancar (*emitting material*).

Salisiliden anilin merupakan senyawa organik sederhana yang memiliki ikatan rangkap terkonjugasi dan mengandung gugus imina dan hidroksi pada posisi 1,2 yang menjadikannya baik sebagai ligan pengkelat. Kompleks dari senyawa ini sudah banyak diteliti diantaranya adalah 5-bromosalisilaldehid dengan ion logam Co(II), Ni(II), dan Cu(II) yang potensial sebagai anti bakteri (Jain, 2012). Selain itu ada pula penelitian mengenai salisiliden-2-aminopiridin dengan ion logam Cr(III) yang mempelajari aspek biologinya (Dubey, 2008), dan banyak lagi.

Sebagian besar kompleks salisiliden anilin dipelajari aktivitasnya sebagai anti bakteri, anti mikroba, dan aspek biologisnya (Jadhav, 2010), sedangkan aktivitas fluoresensi dari senyawa tersebut jarang dibahas, oleh karena itu pada penelitian ini disintesis kompleks Nikel(II) dengan ligan turunan salisiliden untuk diteliti aktivitas fluoresensinya dengan metode MAOS yang lebih *green chemistry*. Beberapa sintesis senyawa kompleks dengan ligan basa Schiff yang mengandung atom donor N dan O dengan metode MAOS sudah pernah dilakukan, seperti kompleks ligan diimin  $\text{HO(Ar)CH:N-(CH}_2)_2\text{-N:CH(Ar)OH}$  dengan ion-ion logam Mn(II), Co(II), Ni(II), dan Zn(II) (Pagadala, 2009). Reaksi tersebut berhasil dilakukan hanya dalam hitungan menit berbeda dengan metode konvensional yang membutuhkan waktu sampai berjam-jam.

Pemilihan logam yang baik sebagai ion pusat senyawa kompleks untuk OLED sebenarnya ion-ion dari logam tanah jarang seperti Y, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, dan Tm (Katkova dkk, 2009). Akan tetapi logam tanah jarang merupakan logam yang sangat mahal dan sulit diperoleh. Berdasarkan hal tersebut, maka pada penelitian ini dipilih ion logam Nikel(II) yang dari segi toksisitas lebih rendah dibandingkan ion logam transisi lainnya seperti ion logam Cu, Ir, Ru, dan sebagainya.

## 2. Metodologi

### 2.1 Prosedur Umum

Semua bahan yang digunakan dalam percobaan ini adalah berkualitas p.a. diperoleh dari Merck dan langsung digunakan dalam penelitian tanpa dilakukan pemurnian lebih lanjut. Semua pelarut

didistilasi sebelum digunakan. Reaksi sintesis dengan metode MAOS (*Microwave Assisted Organic Synthesis*) menggunakan oven *Microwave Sharp R-249IN (W)* dan Termometer inframerah *Lutron TM-919A*. Untuk keperluan karakterisasi produk sintesis dilakukan di berbagai tempat dan menggunakan berbagai instrumen. Laboratorium Bioorganik dan Sintesis Organik Kimia ITB merupakan tempat pengukuran titik leleh menggunakan instrumen Fischer-Jones Melting Point Apparatus. Laboratorium Kimia Fisik Material Program Studi Kimia ITB merupakan tempat pengukuran spektroskopi inframerah menggunakan instrumen Alpha Bruker Fourier Transform Infrared Spectrophotometer dan pengukuran absorbansi UV/Vis menggunakan instrumen Jenway 6305 UV/Vis Spectrophotometer. Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia (LIPI) Serpong merupakan tempat pengukuran spektroskopi massa untuk dengan menggunakan instrumen Mariner Biospectrometry workstation C-18 column dan pengukuran spektrum  $^{13}\text{C}$  NMR dan  $^1\text{H}$  NMR dengan menggunakan instrumen JEOL NMR JNM ECA-500. Laboratorium Penelitian Biokimia merupakan tempat pengukuran fluoresensi menggunakan instrumen RF 5301PC Shimadzu Spectrofluorometer.

### 2.2 Prosedur sintesis senyawa ligan turunan salisiliden anilin

5 mL pelarut disiapkan dari etil-L-laktat dan air dengan perbandingan 9:1. Sebanyak 0,005 mol senyawa anilin dan salisil aldehid masing-masing dilarutkan dengan 3,5 mL dan 1 mL pelarut di wadah yang berbeda. Setelah kedua senyawa larut sempurna dan dingin pada suhu kamar, kedua larutan digabungkan dengan cepat dan digoyangkan sesekali. Sisa pelarut digunakan sebagai pembilas untuk mengambil reaktan yang masih tersisa di wadah. Campuran reaksi dibiarkan selama 15 menit untuk diamati perubahannya, lalu disimpan di penangas es selama 5 menit. Setelah semua kristal terbentuk, 5 mL larutan NaCl jenuh dingin ditambahkan dan diaduk. Campuran disaring vakum, dan dicuci dengan 5 mL air dingin. Kristal yang diperoleh direkristalisasi menggunakan ethanol panas dan didapatkan kristal L1 dan L2 murni.

**L1:** padatan kuning, tl. 98-100°C. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3446 (uluran O-H aromatik); 2584 (uluran C-H imina); 1612 (uluran C=N); 1458 (C=C aromatik); 1241 (uluran C-O); 840 (tekukan C-H aromatik); 758 (uluran C-Cl aromatik),  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta_{\text{H}}$ , ppm) 7,38 (dd, 1H); 7,21 (dd, 1H); 8,57 (s, 1H); 7,02 (dd, 1H); 7,20 (dt, 1H); 6,94 (dt, 1H); 7,41 (dd, 1H); 13,05 (s, 1H),  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , ppm) 133,08; 129,64; 147,09; 122,58; 161,2; 119,2; 163,08; 117,42; 132,59; 122,58; 132,54.

**L2:** padatan kuning, Tl. 92-94°C. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3419 (uluran O-H aromatik); 3046 (uluran C-H metil); 2851 (uluran C-H imina); 1653 (uluran C=N); 1503 (C=C aromatik); 1281 (uluran C-O); 867 (tekukan C-H aromatik),  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta_{\text{H}}$ , ppm) 2,39 (s, 3H); 7,03 (dd, 1H); 7,01 (dd, 1H); 8,63 (s, 1H); 7,03 (dd, 1H); 7,20 (dt, 1H); 7,22 (dt, 1H); 7,41 (dd, 1H); 13,4 (s, 1H),  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , ppm) 137,09; 130,18; 146,02; 121,17; 161,25; 121,17; 161,88; 117,38; 133,08; 121,17; 132,28; 21,25.

### 2.3 Prosedur Sintesis senyawa kompleks Ni(II) dengan metode MAOS

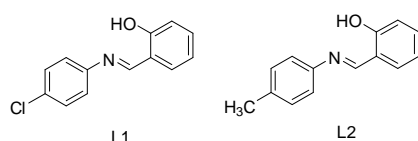
Sintesis kompleks yang dilakukan pada penelitian ini adalah dengan menggunakan metode MAOS. Logam dan ligan direaksikan dengan perbandingan 1:2. Garam Nikel  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dilarutkan dengan etanol tepat jenuh, kemudian di masukkan tetes per tetes ke dalam mortar yang berisi padatan ligan sambil di gerus sampai merata (kurang lebih 15-30 menit). Campuran di pindahkan ke dalam wadah teflon tertutup dan ditambahkan sedikit pelarut etanol. Reaksi dilakukan per 5 detik sampai hasil uji KLT menunjukkan pembentukan kompleks sudah maksimal. Campuran dilarutkan dalam dietil eter sampai terbentuk endapan. Endapan disaring vakum dan dicuci dengan aseton. Kristal yang terbentuk dikeringkan dan disimpan dalam desikator.

**K1:** hijau muda, 190°C (dekomposisi). IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3000-3500 (uluran O-H air); 1597 (uluran C=N); 2000 (C-H imina); 500 (uluran M-O).

**K2:** hijau tua, 170°C (dekomposisi). IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3000-3500 (uluran O-H air); 1621 (uluran C=N); 2000 (C-H imina); 500 (uluran M-O).

### 3. Hasil dan Pembahasan

Senyawa L1 dan L2 merupakan senyawa yang terbentuk dari reaksi kondensasi campuran senyawa anilin dan salisilaldehid. Dalam penelitian ini, digunakan senyawa anilin dengan dua jenis substituen yang berbeda di posisi para yakni, gugus metil ( $-\text{CH}_3$ ) untuk ligan L1 dan gugus klor ( $-\text{Cl}$ ) untuk ligan L2. Variasi gugus substituen dilakukan bertujuan untuk mempelajari pengaruh gugus penarik elektron dan gugus pendorong elektron terhadap kemampuan fluoresensi senyawa kompleks Ni(II).

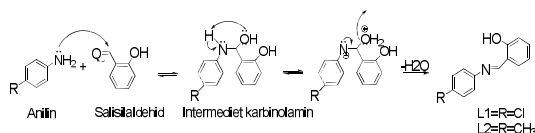


**Gambar 3.1** Struktur Kimia L1 dan L2

Umumnya, reaksi pembentukan imina memerlukan katalis asam dengan pH sekitar 4,5/asam lemah (Iqbal, dkk., 2006). Baru-baru ini telah dikembangkan beberapa metode sintesis senyawa sejenis yang lebih ramah lingkungan yakni, penggunaan katalis silika (Guzen, dkk., 2007), penggerusan (*grinding*) tanpa pelarut diikuti rekristalisasi (Andrews, dkk., 2004), pengocokan (*stirring*) mekanik dengan kuat selama 2 jam dalam kondisi suspensi berair (Simion, dkk., 2001), penggerusan dalam fasa padat diikuti sedot vakum pada suhu 80 °C untuk menghilangkan kandungan air (Schmeyers, dkk., 1998), dan sintesis *microwave* dikatalisis clay diikuti dengan ekstraksi menggunakan pelarut diklorometan (Varma, dkk., 1997). Sebagian metode sintesis tersebut memerlukan tahap pemurnian selanjutnya seperti ekstraksi, rekristalisasi dan sebagainya. Selain itu, hampir semua reaksi masih memerlukan katalis, pemanasan, pengocokan yang kuat atau penggerusan.

Metode lain untuk sintesis senyawa imina seperti salisiliden anilin adalah dengan *solvent tuning method* (Aparicio, 2009). Prinsip dari metode ini adalah mengoptimalkan pembentukan produk dengan cara pengaturan kepolaran pelarut. Metode ini memiliki kelebihan diantaranya tidak memerlukan katalis, pengocokan, pemanasan, maupun pemurnian lebih lanjut, akan tetapi dihasilkan rendemen yang tinggi. Berdasarkan penelitian sebelumnya, sintesis beberapa senyawa turunan salisiliden anilin telah dilakukan menggunakan metode ini dengan kombinasi pelarut etil-L-laktat dan air di rentang 80-90% (Bennet, 2009). Sehingga, pada penelitian ini digunakan kombinasi pelarut etil-L-laktat dan air 90%.

Usulan mekanisme pembentukan imina dapat dilihat pada Gambar 3.2. Anilin merupakan senyawa yang mengandung gugus amina yang bersifat nukleofil sehingga mudah menyerang atom C karbonil pada senyawa salisilaldehid yang parsial positif. Tahap ini disebut substitusi nukleofilik. Pada tahap ini, ikatan  $\pi$  gugus karbonil akan terputus dan mengubah hibridisasi atom karbon dari  $\text{sp}^2$  menjadi  $\text{sp}^3$ . Selanjutnya, proton dari atom amina akan ditransfer ke atom oksigen alkoksida membentuk intermediet karbinolamin. Tahap selanjutnya adalah pembentukan imina melalui reaksi eliminasi intermediet karbinolamin. Pada proses ini proton pada atom nitrogen amina akan ditransfer ke gugus hidroksi sehingga menjadi  $-\text{OH}_2^+$  yang merupakan gugus lepas yang baik dibandingkan  $-\text{OH}$ . Selanjutnya, pasangan elektron pada atom nitrogen akan mendorong gugus  $-\text{OH}_2^+$  keluar dan membentuk ikatan rangkap imin C=N. Oleh karena itu reaksi ini disebut dengan reaksi kondensasi.



**Gambar 3.2** Usulan mekanisme pembentukan L1 dan L2

Dalam reaksi ini digunakan pelarut kombinasi etil-L-laktat dan air dengan komposisi 9:1. Pada dasarnya fungsi air disini adalah sebagai *co-solvent* yang berfungsi untuk mengatur kepolaran larutan sehingga kemurnian, rendemen, dan kecepatan reaksi lebih optimal. Bahkan dalam beberapa reaksi tak memerlukan energi dari luar atau pemanasan seperti yang terjadi pada reaksi ini. Ada dua usulan mengenai peran air dalam reaksi ini. Pertama, air menstabilkan intermediet karbinolamin sehingga dapat mempercepat reaksi. Sedangkan yang kedua adalah keberadaan air menyebabkan kelarutan senyawa imina sedikit sulit sehingga akan cepat mengendap saat reaksi selesai.

Kemampuan senyawa anilin sebagai nukleofil akan bergantung pada substituenya. Pada pembentukan ligan L1, senyawa anilin yang digunakan adalah *para* kloroanilin, dimana klor adalah gugus penarik elektron yang akan menarik kerapatan elektron pada anilin sehingga sifat kenukleofilikan atau kemampuan untuk mendonorkan elektron dari atom nitrogen gugus amina akan berkurang. Sebaliknya jika substituenya adalah gugus pendorong elektron, maka kerapatan elektron dan kenukleofilikan dari atom nitrogen akan semakin meningkat.

Selain itu, gugus substituen akan mempengaruhi waktu pembentukan kristal L1 dan L2. Berdasarkan data waktu awal dan akhir kristalisasi (Tabel 3.1.), L1 yang mengandung gugus penarik elektron (klor) kristal baru terbentuk pada menit ke-7 sedangkan pada L2 dengan gugus pendorong elektron (metil) kristal sudah terbentuk pada menit ke-5. Hal ini dapat dijelaskan bahwa adanya gugus  $-CH_3$  menyebabkan kelarutan L2 lebih rendah daripada L1 (mengandung gugus klor) dalam sistem pelarut etil-l-laktat/air.

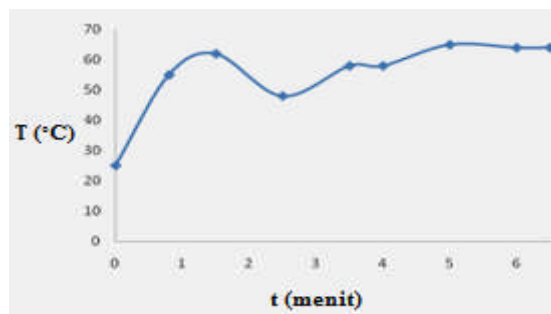
**Tabel 3.1.** Waktu kristalisasi L1 dan L2

Ligan	Awal Kristalisasi menit ke-	Akhir Kristalisasi menit ke-
Ligan 1	7	15
Ligan 2	5	10

Tahap selanjutnya pada penelitian ini adalah sintesis senyawa kompleks Nikel(II) dengan L1 dan L2. Sintesis kompleks senyawa turunan

salisiliden anilin dengan ion logam transisi (seperti ion Co(II), Cu(II), dan Ni(II)) sudah pernah dilakukan baik secara konvensional maupun dengan metode *Microwave Assisted Organic Synthesis* (MAOS). Pada penelitian sebelumnya, sintesis senyawa sejenis dengan metode konvensional membutuhkan waktu selama 3-8 jam, sedangkan dengan metode *microwave* hanya dibutuhkan waktu sekitar 4-8 menit (Jain K. dan Mishra A.P., 2012). Sehingga pada penelitian ini dipilih sintesis dengan metode MAOS.

Metode MAOS menjadi pilihan karena dari segi penggunaan pelarut dan waktu lebih efisien, karena pada pemanasan dengan *microwave*, energi panas ditransfer langsung kepada material melalui gelombang elektromagnetik. Pada penelitian ini perbandingan antara ion logam dengan ligan adalah 1:2. Suhu reaksi dimonitor dengan termometer IR sedangkan produk reaksi diuji KLT. Sintesis kompleks K1 dan K2 dengan gelombang *microwave* berlangsung dengan waktu di rentang 4-6 menit. Profil suhu dan waktu dari sintesis K1 dan K2 dapat dilihat pada gambar 3.3.



**Gambar 3.3** Profil suhu reaksi MW K1 dan K2

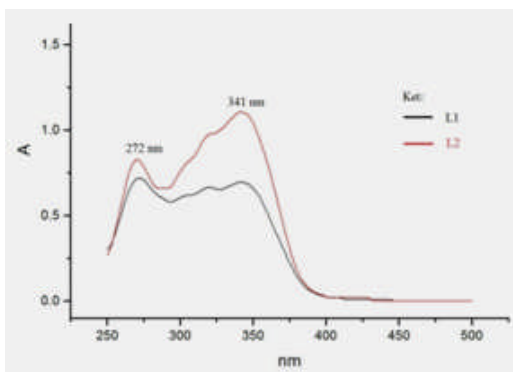
Pada awal reaksi, campuran ligan dan garam  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  dalam etanol berwarna kuning kehijauan. Setelah sekitar 4-6 menit, timbul endapan berwarna coklat. Uji KLT yang dilakukan dengan membandingkan antara ligan, ion logam Ni(II) dari  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ , K1 dan K2. Pada uji KLT antara ligan dengan kompleksnya, digunakan eluen n-heksana:etil asetat =1:1. Spot dari senyawa ligan (L1 dan L2) tampak naik dengan  $R_f$  masing-masing 0,62 dan 0,76 sedangkan senyawa kompleksnya masing-masing tertahan pada silika. Hal ini disebabkan ligan L1 dan L2 merupakan senyawa yang lebih nonpolar dibandingkan senyawa kompleks, sehingga senyawa kompleks lebih tertahan pada silika.

Pengaruh gugus substituen pada ligan L1 dan L2 akan mempengaruhi sifat fisik dan kimia masing-masing senyawa kompleks, yang ditunjukkan pada hasil uji KLT, titik leleh, dan warna kompleks. Pada uji KLT

untuk larutan garam Ni(II), K1 dan K2, eluen yang digunakan adalah metanol:kloroform=2:1.

Hasil uji KLT menunjukkan nilai Rf garam Ni(II) (0,55) lebih rendah (dibandingkan dengan K1 (0,78) dan K2 (0,82)). Dari hasil uji tersebut dapat diketahui bahwa larutan garam Ni(II) memiliki kepolaran yang lebih tinggi dibanding kedua kompleks hasil sintesis.

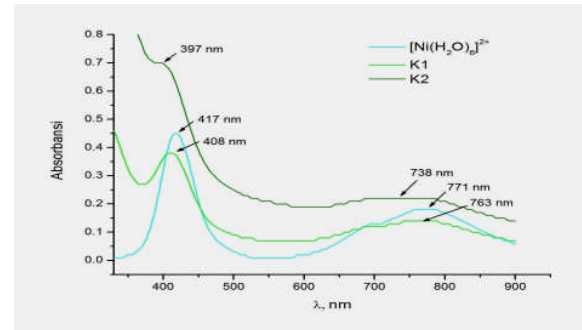
Spot K1 memiliki Rf yang lebih kecil dibandingkan K2, hal ini dapat dijelaskan dengan adanya gugus -Cl pada K1 menyebabkan K1 lebih polar dibandingkan K2 (mengandung gugus metil). Dari segi warna, kompleks K2 warnanya lebih kuat dibandingkan dengan K1. Hal ini kemungkinan dipengaruhi juga oleh ligan yang masing-masing dimana pada K2 ligan yang mengandung substituen pendorong elektron (metil (-CH<sub>3</sub>)) yang meningkatkan kerapatan elektron ikatan rangkap terkonjugasi sehingga menyebabkan pergeseran batokromik yang sedikit lebih besar daripada K1 (mengandung substituen penarik elektron). Semakin besarnya geseran batokromik, akan menimbulkan warna senyawa yang lebih kuat. Dari hasil uji titik leleh, suhu terdekomposisi pada K1 (190°C) lebih tinggi daripada K2 (170°C). Hal ini kemungkinan disebabkan pada K1 terdapat gugus -Cl yang dapat berinteraksi dipol-dipol sehingga membutuhkan energi pemutusan ikatan yang lebih besar daripada K2. Hasil karakterisasi spektroskopi UV/Vis, spektrum ligan L1 dan L2 memiliki kemiripan pola spektrum, dimana terdapat dua buah puncak serapan maksimum di panjang gelombang 272 nm dan 341 nm seperti yang terlihat pada Gambar 3.4.



**Gambar 3.4** Spektrum UV/Vis L1 dan L2

Jenis-jenis transisi yang mungkin terjadi pada senyawa L1 dan L2 adalah  $n \rightarrow \pi^*$  dan  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Transisi  $n \rightarrow \pi^*$  dapat terjadi pada molekul aromatik, sedangkan  $\pi \rightarrow \pi^*$  terjadi pada gugus imina. Transisi  $n \rightarrow \pi^*$  ditunjukkan oleh puncak

serapan yang muncul pada panjang gelombang 272 nm, sedangkan transisi  $n \rightarrow \pi^*$  ditunjukkan oleh puncak serapan pada panjang 341 nm. Untuk spektrum L2, transisi elektronik  $n \rightarrow \pi^*$  (341 nm) memiliki intensitas yang lebih tinggi dibandingkan  $\pi \rightarrow \pi^*$  (272 nm). Sementara pada spektrum L1 intensitas kedua transisi tersebut tidak jauh berbeda. Hal ini dapat dijelaskan bahwa pada L2 adanya gugus pendorong elektron (metil (-CH<sub>3</sub>)) akan lebih memudahkan transisi elektronik  $n \rightarrow \pi^*$  dibandingkan transisi  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Sedangkan pada L1, substituenya adalah klor (-Cl) yang lebih bersifat sebagai penarik elektron secara induksi.



**Gambar 3.5** Spektrum UV/Vis NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, K1, dan K2 (dalam etanol)

Spektrum UV/Vis ketiga senyawa kompleks menghasilkan 2 puncak transisi elektronik yakni di daerah panjang gelombang 400 nm dan 700 nm (Gambar 3.5).

Puncak yang muncul di daerah panjang gelombang sekitar 400 nm merupakan puncak yang diakibatkan oleh transisi *Charge Transfer/CT* (transfer muatan), karena muncul di daerah panjang gelombang sinar UV dan intensitas puncak yang tinggi dibandingkan puncak-puncak yang lainnya. Transisi ini merupakan transisi yang melibatkan transfer elektron dari orbital molekul yang berkarakter ligan ke orbital yang berkarakter logam dan sebaliknya.

Puncak serapan maksimum CT untuk K2 muncul di panjang gelombang yang lebih rendah daripada K1 yang menandakan transisi CT lebih mudah terjadi pada K1 dibandingkan K2. Hal ini dapat dijelaskan karena pada saat terbentuk kompleks, pasangan elektron bebas pada atom N molekul ligan akan disumbangkan ke ion logam pusat sehingga atom N akan lebih membutuhkan dorongan elektron.

Pada K2, gugus -CH<sub>3</sub> (metil) adalah murni pendorong elektron secara hiperkonjugasi. Sedangkan pada K1, substituen -Cl walaupun bersifat sebagai penarik elektron secara induksi, banyaknya pasangan elektron bebas pada -Cl menyebabkannya bersifat sebagai

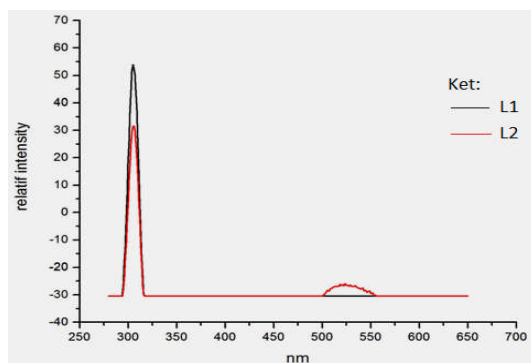
pendorong elektron juga secara resonansi. Sehingga pada kondisi seperti ini, kemampuan -Cl sebagai pendorong elektron secara resonansi akan lebih berpengaruh untuk transisi CT dibandingkan dengan K2.

Puncak transisi yang kedua muncul di panjang gelombang sekitar 700 nm. Puncak ini berasal dari transisi  $d \rightarrow d$  yang terlarang secara laPorte (karena kesamaan simetri). Tapi dikarenakan energinya kecil, maka transisi ini mungkin saja terjadi. Puncak serapan maksimum transisi  $d \rightarrow d$  pada K2 muncul di panjang gelombang yang lebih rendah dibandingkan K1. Hal ini berarti energi yang dibutuhkan untuk transisi  $d \rightarrow d$  pada K2 lebih besar daripada K1.

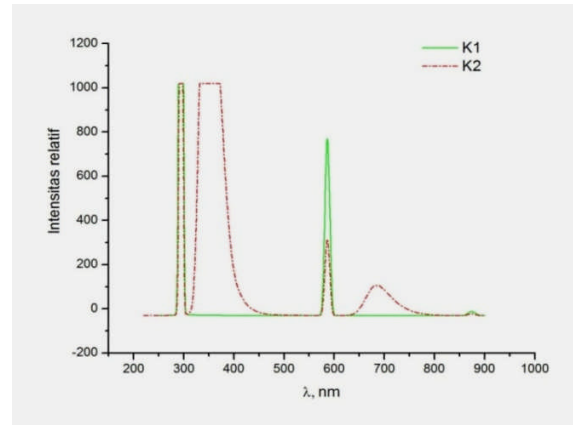
Besarnya energi tersebut menandakan pembelahan orbital  $d$  pada K2 lebih besar dibandingkan K1 sehingga dapat disimpulkan L2 merupakan ligan medan yang lebih kuat dibandingkan L1.

Berdasarkan spektrum tersebut juga menunjukkan bahwa K1 dan K2 memiliki dua pita transisi yang berdasarkan diagram Tanabe Sugano bersesuaian dengan transisi  ${}^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}$  dan  ${}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g}$ . Untuk senyawa K1, transisi  ${}^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}$  dan  ${}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{1g}$  berturut-turut muncul pada panjang gelombang 763 nm dan 408 nm. Sedangkan untuk senyawa K2, transisi  ${}^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}$  dan  ${}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{1g}$  berturut-turut muncul pada frekuensi 738 nm dan 397 nm. Pita transisi yang ketiga yakni  ${}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g}$  tidak teramati.

Dari data pengukuran fluoresensi diperoleh puncak emisi untuk L1 di 305 nm sedangkan pada L2 muncul dua puncak yaitu di 305 nm dan 514 nm (Gambar 3.6). Sehingga ditinjau dari jenis ligan, ligan L2 yang mengandung gugus pendorong elektron lebih berpotensi daripada L1 yang mengandung gugus penarik elektron, karena dapat memancarkan emisi lebih banyak dibanding L1.



**Gambar 3.6** Spektrum emisi L1 (hitam) dan L2 (merah)



**Gambar 3.7** Spektrum emisi K1 (hijau) dan K2 (merah)

Pada spektrum fluoresensi antara ligan dengan kompleksnya dihasilkan puncak emisi pada beberapa panjang gelombang. Pada spektrum emisi K1 puncak emisi ada 3 puncak di pada panjang gelombang 295 nm, 586 nm, dan 862 nm. Sedangkan pada spektrum emisi K2, ada 4 puncak emisi diperoleh pada panjang gelombang 294 nm, 351 nm, 586 nm, dan 682 nm. Dari data spektrum tersebut dapat dilihat bahwa dalam bentuk kompleksnya kemampuan emisi di berbagai panjang gelombang lebih baik karena adanya koordinasi ion logam Nikel(II) ke dalam sistem ikatan rangkap terkonjugasi pada ligan meningkatkan rigiditas molekul fluoresen sehingga mendorong proses relaksasi seperti interkonversi dan *decay radiative* dari tingkat eksitasi. Spektrum emisi K2 menghasilkan lebih banyak puncak emisi dibandingkan K1, hal tersebut kemungkinan disebabkan adanya dua mode vibrasi dari substituen Cl pada K1 menyebabkan rigiditas molekul sedikit terganggu dibandingkan pada K2 sehingga proses relaksasi pada K2 lebih baik dibanding K1. Senyawa yang berpotensi OLED adalah senyawa yang mampu menghasilkan emisi pada berbagai macam panjang gelombang, sehingga berdasarkan data-data tersebut, maka dapat disimpulkan K2 lebih berpotensi dibandingkan dengan K1.

#### 4. Kesimpulan dan Saran

Dalam penelitian ini, dua senyawa turunan salisiliden anilin telah berhasil disintesis yaitu (*E*)-2-((4-klorofenilimino)metil)fenol (L1) dan (*E*)-2-((*p*-toliimino)metil)fenol (L2). Kedua senyawa turunan salisiliden anilin tersebut juga telah berhasil membentuk senyawa kompleks dengan ion logam Nikel(II) menggunakan metode MAOS (*Microwave Assisted Organic Synthesis*). Kesimpulan ini diperoleh berdasarkan hasil uji KLT, titik leleh, profil spektrum IR, dan profil spektrum UV. Berdasarkan spektrum

emisi antara K1 dan K2, menunjukkan K2 merupakan senyawa yang lebih berpotensi sebagai OLED daripada K1.

Untuk penelitian selanjutnya perlu dilakukan studi aktivitas fluoresensi dari senyawa turunan salisiliden anilin lainnya yang lebih kompleks dengan ikatan rangkap terkonjugasi yang lebih panjang dan penggunaan ion-ion logam transisi lainnya meningkatkan aktivitas fluoresensinya.

#### Daftar Pustaka

- Andrews, P. C., Peatt, A. C., dan Raston, C. L., (2004), *Tetrahedron Letter*, **45**, 243–248.
- Aparicio, Santiago, dan Alcalde, R., (2009), The green solvent ethyl lactate: an experimental and theoretical characterization, *Green Chemistry*, **11**, 65–78.
- Bennett, Jacqueline S., Charles, Kaitlyn L., Miner, Matthew R., Heuberger, Caitlin F., Spina, Elijah J., Michael, F. Bartels, dan Foreman, T., (2009), Ethyl lactate as a tunable solvent for the synthesis of aryl aldimines, *Green Chemistry*, **11**, 166–168
- Dubey, R.K, Dubey, U.K., dan Mishra, C. M., (2008), *Indian Journal of chemistry*, vol. 47A, p. 1208-1212
- Guzen, K.P., Guarezemini, A. SA., R. Cella, T. Orfao, Pereira, C.M., dan Stefani, H. A., (2007), *Tetrahedron Letter*, **48**, 1845–1848.
- Iqbal, Javed., Tirmizi, Syed Ahmad, Wattoo, Feroza Hamid., Imran, Muhammad., Wattoo, Muhammad Hamid Sarwar., Sharfuddin, Shahida., dan Latif, S., (2006), Biological Properties of Chloro-salicylidene Aniline and Its Complexes with Co(II) and Cu(II), *Turky Journal Biology*, **30**, 1-4.
- Jadhav, SM., Shelke, VA., Munde, AS., Shankarwar, SG., dan Chondhekar, TK., (2010), *Journal Coordination Chemistry*, **63**, 4153.
- Jain, K., Rajendra dan Mishra, A. P., (2012), *Current Chemistry Letters*.
- Katkova, M. A., Ilichev, V. A., Konev, A. N., Pestova, I. I., Fukin, G. K., dan Bochkarev, M. N., (2009), 2-Mercaptobenzothiazolate complexes of rare earth metals and their electroluminescent properties, *Organic Elektron.*, **10**, 623–630
- Pagadala, R., Ali, P., dan Meshram, J.S., (2009), Microwave assisted synthesis and characterization of *N,N'*-bis (salicylaldehydo) ethylenediimine complexes of Mn(II), Co(II), Ni(II), and Zn(II). *Journal Coordination Chemistry*, **62** (24), 4009-4017.
- Schmeyers, J., Toda, F., Boy, J., dan Kaupp, G., (1998), *Perk Trans* 2, 989–993.
- Simion, A., Simion, C., Kanda, T., Nagashima, S., Mitoma, Y., Yamada, T., Mimura, K., dan Tashiro, M., (2001), *Perk Trans* 1, **1**, 2071–2078.
- Tang, C. W., dan Vanslyke, S. A., (1987), Organic Electroluminescent Diodes, *Applied Physics Letter*, **51** (12): 913. Doi: 10.1063/1.98799
- Varma, R. S., Dahiya, R., dan Kumar, S., (1997), *Tetrahedron Letter*, **38**, 2039–2042