

## ABSTRAK

# METODE KOMPUTASI UNTUK PREDIKSI PERILAKU TRANSISI SPIN PADA SENYAWA KOMPLEKS BESI(II) DENGAN LIGAN 1,2,4 H-TRIAZOL

Oleh  
**Asep Wahyu Nugraha**  
**NIM: 30512004**  
**(Program Studi Doktor Kimia)**

Senyawa kompleks oktahedral yang mengandung ion logam pusat besi(II) dengan konfigurasi  $d^6$  dapat berada dalam dua keadaan elektronik yang berbeda yaitu spin rendah atau spin tinggi. Ketika besi(II) berikatan dengan ligan kuat maka semua elektron pada orbital  $d$  berpasangan sehingga kompleks berada pada keadaan spin rendah dan bersifat diamagnetik, sebaliknya bila berikatan dengan ligan lemah maka empat elektron pada orbital  $d$  tidak berpasangan sehingga kompleks tersebut memiliki keadaan spin tinggi dan bersifat paramagnetik. Dalam medan ligan sedang, perbedaan energi antara kedua keadaan tersebut kecil, dan pengaruh eksternal dapat menyebabkan perubahan keadaan spin. Peristiwa ini dikenal sebagai transisi spin (TS) yang dapat terjadi secara reversibel.

Sebagian besar peristiwa TS diamati dengan melihat perubahan suhu terhadap perubahan kerentanan magnet. Kurva hubungan antara kerentanan magnet dengan suhu disebut pola TS yang menggambarkan pola perubahan keadaan spin rendah menuju ke keadaan spin tinggi dan/ atau sebaliknya. Dari kurva tersebut dapat ditentukan suhu TS ( $T^{1/2}$ ) yang didefinisikan sebagai suhu pada saat fraksi spin tinggi sama dengan fraksi spin rendah. Senyawa kompleks dengan perubahan transisi pada rentang suhu yang sempit dapat dimanfaatkan sebagai material saklar, dan jika pola transisi pada saat pemanasan berbeda dengan saat pendinginan menyebabkan berpotensi sebagai material penyimpanan data.

Ligan 1,2,4 H-triazol (Htrz) adalah ligan dengan kekuatan menengah. Ligan ini memiliki tiga atom donor N tetapi hanya dua atom N yang dapat memberikan pasangan elektron pada ion logam untuk membentuk senyawa kompleks. Kedua atom N tersebut sangat berdekatan sehingga memungkinkan untuk berikatan dengan dua atom pusat yang berbeda dan kompleks yang terbentuk memiliki struktur polimerik. Kompleks besi(II) dengan ligan Htrz memiliki karakteristik TS disertai dengan perubahan warna yang kontras.

Berbagai penelitian mendapatkan kompleks ini berupa serbuk dengan satu ion besi(II) mengikat enam atom Nitrogen dari tiga buah ligan sehingga rumus molekulnya  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]^{2+}$ . Penelitian lebih lanjut mendapatkan bahwa satu dari ligan Htrz terdeprotonasi menjadi  $\text{trz}^{-1}$  sehingga rumus molekul yang diperoleh adalah  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})]^{+1}$ . Sejauh ini kristal tunggal kompleks tersebut belum berhasil ditumbuhkan sehingga rumus molekulnya belum dapat ditentukan secara pasti.

Sampai saat ini metode komputasi telah digunakan untuk berbagai kajian karakteristik TS pada beberapa senyawa kompleks. Metode komputasi dapat menjadi solusi dalam memastikan rumus molekul kompleks besi(II) dengan ligan Htrz yang sesuai. Karena kompleks besi(II) dengan ligan Htrz memiliki struktur polimerik, maka diperlukan pemodelan struktur yang sesuai yang dapat menggambarkan sistem polimerik kompleks tersebut dengan tepat. Model struktur meliputi model A dan model B, model A yang paling pendek diberi notasi A1 yang terdiri dari dua ion Fe(II) dan enam ligan Htrz, sedangkan model B yang paling pendek dengan notasi B1 yang terdiri dari dua ion Fe(II) dan sembilan ligan Htrz. Perpanjangan fragmen untuk kedua model dilakukan dengan menambahkan dua ion Fe(II) dan enam ligan Htrz dengan notasi 2 dan 3.

Enam model struktur telah digunakan pada perhitungan komputasi untuk menentukan rumus molekul yang sesuai, menentukan suhu TS, dan pola TS. Untuk mencapai tujuan tersebut, tahapan penelitian ini meliputi penentuan model struktur polimerik, penyusunan input data berdasarkan model tersebut, melakukan perhitungan komputasi pada keadaan spin rendah dan keadaan spin tinggi, visualisasi struktur kompleks, dan penentuan suhu TS dan pola TS berdasarkan data termodinamika. Kebaruan yang diperoleh dalam penelitian ini adalah enam model fragmen kompleks polimerik, rumus molekul kompleks yang sesuai, suhu TS ( $T^{1/2}$ ), dan pola TS. Kontribusi mendasar penelitian ini pada bidang ilmu adalah dapat dilakukannya prediksi suhu TS dan pola TS pada kompleks dengan struktur polimerik.

Perhitungan kimia komputasi dalam penelitian ini menggunakan perangkat lunak Gaussian 09 Revision D.01 dengan fungsi hibrid UHF, B3LYP, M06-2x, dan TPSSh dengan himpunan basis 3-21G, 6-31G(d), 6-31G(d,p), dan TZVP. Urutan fungsi hibrid dan himpunan basis di atas menunjukkan urutan tingkat keakuratan. Fungsi hibrid M06-2x, dan TPSSh merupakan fungsi hibrid dengan tingkat akurasi paling baik. Penentuan karakteristik TS menggunakan fungsi hibrid/himpunan basis TPSSh/ TZVP. Data hasil perhitungan kimia komputasi dalam penelitian ini dibandingkan dengan data hasil pengukuran eksperimen.

Hasil penelitian ini menunjukkan bahwa model fragmen A1 dapat digunakan pada penentuan rumus molekul kompleks polimerik, sedangkan model fragmen B2 dapat digunakan pada penentuan struktur kompleks pada keadaan spin rendah dan spin tinggi, suhu TS ( $T^{1/2}$ ), dan kurva pola TS. Berdasarkan hasil perhitungan komputasi diperoleh bahwa rumus molekul kompleks besi(II) dengan ligan Htrz/ trz yang sesuai adalah  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2\text{trz}]^+_n$ . Jarak antar ion Fe(II) pada keadaan spin rendah sebesar  $3,67\text{\AA} - 3,71\text{\AA}$  dan pada keadaan spin tinggi sebesar  $3,98\text{\AA} - 4,07\text{\AA}$ , sedangkan panjang ikatan Fe-N pada keadaan spin rendah sebesar  $1,97\text{\AA} - 2,02\text{\AA}$  dan spin tinggi sebesar  $2,07\text{\AA} - 2,33\text{\AA}$ . Berdasarkan data sudut dihedral  $\text{Fe}_x\text{-N}_p\text{-N}_q\text{-Fe}_y$  hasil optimasi geometri diperoleh bahwa pada keadaan spin tinggi sudut antara bidang  $\text{Fe}_x\text{-N}_p$  dan bidang  $\text{N}_q\text{-Fe}_y$  menyimpang lebih besar dibandingkan pada keadaan spin rendah. Suhu TS kompleks besi(II) dengan ligan Htrz pada model fragmen B2 sebesar 342K dan B3 sebesar 348K. Pola TS kompleks besi(II) dengan ligan Htrz/ trz hasil perhitungan komputasi memiliki pola TS perlahan dan belum menggambarkan adanya peristiwa histeresis.

**Kata kunci:** komputasi kimia, besi(II) Htrz, struktur polimerik, model fragmentasi, suhu transisi spin, dan pola transisi spin

## ABSTRACT

### *Prediction of spin transition properties in 1,2,4 H-triazole iron(II) complexes using computational method*

By

**Asep Wahyu Nugraha**

**NIM: 30512004**

**(Doctoral Program in Chemistry)**

*The octahedral complex compounds with the iron(II) having a  $d^6$  electronic configuration can be in two different electronic states i.e low spin or high spin. When the iron(II) bind to strong ligands, all the electrons in the d orbital are in pairs so that the complex is diamagnetic, otherwise the iron(II) bind to weak ligands then four electrons in the d orbital are unpaired therefore that the complex is paramagnetic. In the intermediate ligand field, the energy difference between the two states are relatively small and several external influences can lead to changes in their spin states. This phenomenon is called spin transition (ST) which can be occurs reversibly.*

*Most of the ST events were observed by temperature changes to the changes magnetic susceptibility. The plot of magnetic susceptibility of the compounds versus temperature obtained is called ST pattern. From the curve, the transition temperature ( $T/2$ ) can be determined as the temperature at which high-spin fraction equal to the fraction of low spin. Complex compounds with transition changes in a narrow range temperature can be used as switch material, and if the transition pattern upon heating is different from a cooling mode causing potential as a data storage material.*

*Ligan of 1,2,4 H-triazole (Htrz) is the ligand with an intermediate strength. The ligand has three N donor atoms but only two N atoms which can donate a pair of electron to the central metal ion to form a complex compound. The position of two N atoms are very close, therefore that the bond coordination occurs to the different metal ions and the complexes formed a polymeric structure. The complex of iron(II) with the ligand Htrz has the ST characteristics in a contrast color change.*

*Several studies shown that this complex is in a powder form with the iron(II) binding to the six Nitrogen atoms of the three ligands resulting the formula of  $[Fe(Htrz)_3]^{2+}$ . Further studies found that one of ligand Htrz is deprotonated become  $trz^{-1}$  and the molecular formula obtained is  $[Fe(Htrz)_2(trz)]^{+1}$ . So far the single crystals of the complex have not been obtained and the exact chemical formulas cannot be determined accurately.*

*The computational methods have been used to study various ST characteristics on several complex compounds. The computational methods can be a solution to ensure molecular formula of iron(II) with the Htrz ligand accordingly. Because of the complex iron(II) with the ligand Htrz has a polymeric structure, it requires modeling complex structures appropriate to describe the complex polymeric*

systems appropriately. The structure model includes model A and B with shortest A model (notated A1) consists of two Fe(II) ions and six the Htrz ligand, while the B model with the shortest chain by notation B1 consists of two Fe(II) ions and the nine of Htrz ligands. The model fragment extension for both models is done by adding two Fe(II) ions and the six ligand Htrz with the notation 2 and 3.

Six of the structure models have been used in computational calculations to determine the appropriate molecular formula, the temperature ST and ST pattern. To achieve these objectives, the stages of the study include is determine the model of the polymeric structure, preparation input data based on the model, perform calculations on the low spin state and high spin state, visualization of structure of the geometry optimization results, and determination of the temperature ST and the ST pattern based on thermodynamic data. The novelty is to get six models fragmentation polymeric complex, the molecular formula of the complex, ST temperature, and the ST pattern. The fundamental contributions to the field of science are to predicting the ST of temperature and ST pattern of the polimeric complex.

he computational chemistry in this study used software of Gaussian 09 Revision D.01 with UHF, B3LYP, M06-2x, and TPSSh hybrid functions with 3-21G, 6-31G (d), 6-31G (d, p) , and TZVP basis set. The order of hybrid functions and the basis set above shows the order of the accuracy level. The hybrid function of M06-2x, and TPSSh are the best accuracy. Determination of the ST characteristic using hybrid function/ basis set of TPSSh/ TZVP. The computational chemistry data in this study were compared with experimental data.

Results of this study indicate that model fragment A1 can be used determine the molecular formula of polymeric complex, whereas the model fragment B2 can be used to determine of the structure of the complex in the low spin state and the high spin state, the ST temperature ( $T^{1/2}$ ), and the ST patterns. Based on the results obtained by the computational method that the complex molecular formula of iron(II) Htrz complex is  $[Fe(Htrz)_2(trz)]^+_n$ . The distance between the Fe(II) on the low spin state is 3.67Å - 3.71Å and the high-spin state is 3.98Å - 4.07Å, while the bond length of Fe-N in the low spin state is 1.97Å - 2.02Å and high spin is 2.07 Å - 2.33Å. Based on dihedral angle data of the  $Fe_x-N_p-N_q-Fe_y$  of geometry optimization results showed that the high-spin state of angle between field of  $Fe_x-N_p$  and field of  $N_q-Fe_y$  is greater than on the low spin state. The ST temperature complexes of iron(II) Htrz with a model fragment B2 is 342K and a model fragment B3 is 348K. The ST patterns of iron(II) Htrz complex calculation results has the ST pattern slowly and does not depict hysteresis.

*Keywords:* computational chemistry, iron(II) Htrz, the polymeric structure, fragmentation models, the ST temperature, and the ST pattern