

Studi Pengaruh Variasi Jumlah Ligan Amina dalam Kompleks $[Ni(NH_3)_n]^{2+}$ (n=1-6) dengan perhitungan Density Functional Theory

Ridho Bonaventura^{1*}, Nurharis Munandar¹, Dwi Putra Wijaya¹, Fajar Y. S. T. Hutagalung¹

¹Program Studi Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Sam Ratulangi, Manado, Indonesia

*Email korespondensi: ridho.bonaventura@unsrat.ac.id

ABSTRAK

Logam nikel (Ni) menjadi perhatian penting dalam kimia koordinasi karena sifat elektroniknya yang fleksibel dan kemampuannya berkoordinasi dengan berbagai ligan, membentuk senyawa kompleks nikel, yang banyak dimanfaatkan pada bidang katalisis, sensor, hingga biokimia. Namun, pemahaman mendalam mengenai kestabilan dan reaktivitas kompleks ini masih terbatas akibat kompleksitas dari orbital d yang terbuka. Tantangan tersebut menjadikan pendekatan komputasi, khususnya *Density Functional Theory* (DFT), dapat digunakan untuk menjelaskan interaksi ligan – logam yang sulit dipahami jika hanya melalui eksperimen, khususnya terhadap ligan tunggal seperti amina. Penelitian ini bertujuan mengkaji pengaruh jumlah ligan amina (NH_3) terhadap sifat elektronik dan kestabilan kompleks $[Ni(NH_3)_n]^{2+}$ dengan $n=1-6$, melalui pendekatan komputasi (DFT). Perhitungan dilakukan menggunakan basis set LANL2DZ ECP–B3LYP untuk ion Ni^{2+} dan kompleks $[Ni(NH_3)_n]^{2+}$, serta 6-311++G(d,p) untuk ligan NH_3 . Hasil perhitungan menunjukkan bahwa energi pembentukan semakin negatif seiring dengan bertambahnya jumlah ligan, dari $-869,040$ kJ/mol pada $[NiNH_3]^{2+}$ hingga $-2092,524$ kJ/mol pada $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, menandakan bahwa kompleks heksa-ammine merupakan yang paling stabil secara termodinamik. Analisis HOMO–LUMO memperlihatkan bahwa $[Ni(NH_3)_3]^{2+}$ dengan band gap tertinggi (9,418 eV) cenderung paling inert, sedangkan $[Ni(NH_3)_5]^{2+}$ dengan band gap terendah (7,138 eV) paling reaktif. Temuan ini membuktikan keberhasilan DFT dalam memprediksi sifat kompleks logam Ni secara akurat, sekaligus memberikan dasar ilmiah untuk perancangan material berbasis nikel yang lebih efektif pada aplikasi katalisis maupun material fungsional.

Kata Kunci: kompleks, nikel, amina, DFT

ABSTRACT

Nickel metal have attracted considerable attention in coordination chemistry due to their flexible electronic properties and ability to coordinate with a wide range of ligands, forming a nickel complexes, which are widely used in catalysis, sensor, and biochemistry. However, a detailed understanding of their stability and reactivity remains limited because of the complexity of open d-orbitals. This challenge highlights the role of computational approaches, particularly Density Functional Theory (DFT), in metal–ligand complexes interactions that are difficult to interpret experimentally, especially with single ligands such as amines. This study was aimed to investigate the influence of the number of amines (NH_3) ligands on the electronic properties and stability of $[Ni(NH_3)_n]^{2+}$ complexes, ($n = 1-6$) using DFT calculations. The computations employed the LANL2DZ ECP–B3LYP basis set for Ni^{2+} and $[Ni(NH_3)_n]^{2+}$ complexes, and 6-311++G(d,p) for NH_3 ligands. The results revealed that the formation energy becomes more negative with increasing numbers of ligands, ranging from -869.040 kJ/mol for $[NiNH_3]^{2+}$ to -2092.524 kJ/mol for $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, indicating that the hexa-ammine complex is the most thermodynamically stable. HOMO–LUMO analysis showed that $[Ni(NH_3)_3]^{2+}$, have the highest band gap (9.418 eV), is the most inert, while $[Ni(NH_3)_5]^{2+}$, with the lowest band gap (7.138 eV), is the most reactive. These findings demonstrated the success of DFT in accurately predicting the properties of nickel complexes and provided a scientific basis for designing Ni-based materials with enhanced performance in catalysis and functional applications.

Keywords: complexes, nickel, amine, DFT

PENDAHULUAN

Kajian terhadap senyawa kompleks logam transisi, khususnya kompleks nikel (Ni), terus mengalami perkembangan signifikan seiring dengan meningkatnya kebutuhan akan pemahaman mendalam terkait sifat elektronik, reaktivitas, serta potensi aplikatif material ini dalam bidang katalisis, sensor, maupun material fungsional. Kompleks nikel dikenal memiliki variasi geometri koordinasi yang luas serta keragaman sifat elektronik akibat konfigurasi orbital d yang terbuka, menjadikannya sistem

model yang menarik namun sekaligus menantang untuk dipahami baik secara eksperimental maupun teoritis (Varadwaj, 2008).

Nikel adalah unsur ke-28 dalam tabel periodik, logam transisi yang keras, elastis, berwarna putih keperakan. Bilangan oksidasi yang telah diketahui berkisar -1 - +4, namun yang biasa digunakan adalah +2 (Munoz & Costa, 2012). Pada senyawa kompleks yang berkoordinasi dengan ion Ni^{2+} (ion logam dengan elektron valensi di orbital d⁸) biasanya memiliki koordinasi 4, 5, dan 6, termasuk tetrahedral paramagnetik, kompleks octahedral, dan kompleks planar segiempat diamagnetic (Varadwaj, 2008). Senyawa kompleks dengan nikel (Ni) sebagai atom pusat sering menjadi fokus penelitian karena kemampuannya membentuk ikatan stabil dengan berbagai ligan. Interaksi ini dapat mengubah struktur, kestabilan, dan sifat kimia dari kompleks tersebut secara signifikan. Melalui studi kompleks nikel, para peneliti dapat lebih memahami peran logam transisi dalam berbagai proses penting, mulai dari reaksi kimia hingga fungsi biologis dan material teknologi (Kherrouba dkk., 2022).

Senyawa kompleks berbasis logam transisi telah lama menjadi fokus penting dalam kimia koordinasi, dan salah satu logam yang banyak menarik perhatian adalah nikel (Ni). Logam ini tidak hanya melimpah di alam dan relatif murah dibandingkan logam mulia seperti platinum atau palladium, tetapi juga memiliki sifat kimia yang sangat fleksibel. Nikel mampu berkoordinasi dengan berbagai jenis ligan donor (N, O, S, P) serta menunjukkan variasi bilangan oksidasi yang menjadikannya aktif dalam berbagai reaksi katalitik. Keunggulan lain dari kompleks nikel adalah kestabilannya yang baik, sifat redoks yang bervariasi, serta perannya yang penting dalam sistem biologis, misalnya pada enzim urease dan hydrogenase. Karena karakteristik inilah, kompleks Ni banyak dimanfaatkan dalam berbagai bidang aplikasi, mulai dari katalisis industri seperti reaksi hidrogenasi dan polimerisasi olefin, hingga bidang energi terbarukan melalui perannya dalam elektrokatalisis pada sel bahan bakar hidrogen (Zamble dkk., 2017). Dalam bidang kesehatan, beberapa kompleks nikel dengan ligan organik diketahui memiliki aktivitas antimikroba bahkan antikanker, sementara di bidang lingkungan, senyawa ini digunakan dalam degradasi polutan organik maupun sensor ion logam berat. Melihat kombinasi keunggulannya yaitu: ekonomis, stabil, multifungsi, serta ramah lingkungan. Penelitian tentang senyawa kompleks nikel menjadi sangat relevan, baik untuk memperluas pemahaman dasar kimia koordinasi maupun untuk pengembangan aplikasi nyata di bidang industri, energi, kesehatan, dan lingkungan (Novoa dkk., 2021).

Adanya peningkatan minat pada logam transisi dan senyawa kompleksnya dalam kimia komputasi, bukan hanya karena perannya yang penting dari unsur-unsur ini pada kimia modern, tetapi juga karena tetapi juga kesulitan-kesulitan yang diketahui terkait dengan perlakuan teoritis mereka. Masalah terbesar yang berkaitan dengan kalkulasi pada sistem yang mengandung TM (logam transisi/Transition Metals) adalah degenerasi yang dekat, berasal dari elektron yang sebagian menempati orbital d (Yang dkk., 2009). Beberapa penelitian telah diakukan untuk mengevaluasi performa dari berbagai metode DFT (*Density Functional Theory*) untuk memprediksi beberapa sifat-sifat senyawa – molekul dan juga mempelajari reaksi yang melibatkan TM. Karena itu, memahami bagaimana ligan berinteraksi dengan logam adalah kunci untuk menjelaskan banyak fenomena kimia yang kompleks. Kini, dengan berkembangnya metode komputasi seperti Density Functional Theory (DFT), para peneliti dapat mempelajari sifat-sifat senyawa kompleks secara lebih rinci tanpa harus selalu mengandalkan eksperimen laboratorium (Lewars, 2016).

Metode kimia komputasi dapat dibedakan menjadi 2 yaitu mekanika molekuler dan struktur elektronik yang terdiri dari *ab initio*, Density Functional Theory (DFT) dan semiempiris. Metode yang sekarang berkembang pesat adalah teori kerapatan fungsional (Density Functional Theory (DFT)), Density Functional Theory (DFT) merupakan teori mekanika kuantum yang digunakan dalam ilmu fisika dan kimia untuk mengamati keadaan dasar dari sistem banyaknya partikel. Dalam metode Density Functional Theory (DFT) total energi dinyatakan dalam kerapatan elektron total, bukan sebagai fungsi gelombang (Pongajow dkk., 2017).

Penggunaan DFT dengan hasil yang baik dalam berbagai penelitian, memberikan harapan yang besar bagi peneliti untuk melakukan kajian tentang geometri dan karakteristik ikatan pada senyawa kompleks Ni, seperti pada kompleks Ni(II)-dibutilditiokarbamat (Pongajow dkk., 2017). Penerapan DFT memungkinkan peneliti memodelkan sifat elektronik, energi stabilisasi, orbital molekuler terlibat, serta potensi reaktivitas kimia suatu kompleks dengan keandalan yang telah teruji, baik untuk studi mekanistik maupun prediksi struktur material baru. Selain itu, DFT juga telah terbukti mampu

menjelaskan hubungan antara struktur elektronik dengan sifat optik, magnetik, maupun katalitik dari berbagai kompleks nikel.

DFT adalah pilihan yang menjanjikan karena dapat memprediksi sifat atomik dan molekuler dari sistem yang bervariasi secara efektif. DFT memiliki keunggulan yang besar dibandingkan dengan metode Hartree-Fock (HF) dalam hal menjelaskan efek hubungan elektron dalam sistem dan memiliki skala yang menguntungkan sehubungan dengan ukuran molekul saat dibandingkan dengan metode HF. Keunggulan terbesar dari DFT adalah pada jangka waktu pengukuran yang sama yang dibutuhkan oleh perhitungan Hartree-Fock (HF), DFT dapat menghasilkan perhitungan yang lebih baik dengan kualitas yang sama dengan perhitungan MP2 (Lewars, 2016). Oleh karena itu, penggunaan DFT dalam eksplorasi sifat-sifat kompleks nikel tidak hanya berfungsi sebagai pelengkap data eksperimen, melainkan telah menjadi pendekatan utama dalam memahami keterkaitan struktur-elektronik-reaktivitas yang mendasari berbagai potensi aplikatif material tersebut di masa mendatang. Beberapa penelitian telah dilakukan untuk menilai performa dari metode DFT untuk memprediksi sifat/karakteristik dari sistem yang mengandung logam transisi dalam beberapa tahun terakhir.

Beberapa penelitian telah menunjukkan pada penggunaan metode DFT pada senyawa kompleks amina-air yang mengandung ion logam transisi baris pertama (blok d) pada fasa gas. Telah didapatkan bahwa senyawa kompleks koordinasi 4 dengan amina-air dari Cu^{2+} secara energi lebih stabil daripada koordinasi 5 dan 6 nya, dan juga bahwa amina lebih disukai daripada air untuk logam transisi baris pertama. Kesimpulan yang sama juga didapatkan pada penelitian menggunakan Zn^{2+} . Untuk logam Ni telah dilakukan beberapa penelitian, seperti studi komputasi terhadap kompleks Ni dengan ligan amina+air (Varadwaj dkk., 2008), fenantrolin (Salamat dkk., 2022), pirolidin-ditiokarbamat (Duwila dkk., 2023), dibutilditiokarbamat (Pongajow dkk., 2017), dan ligan berbasis imina (Kherrouba dkk., 2022), dsb. Namun tidak adanya penelitian mendalam tentang senyawa kompleks dengan atom pusat Ni dan ligan tunggal NH_3 (amina). Tujuan dari penelitian ini adalah mempelajari pengaruh dari banyaknya jumlah ligan amina (NH_3) dan interaksinya dengan atom pusat logam transisi nikel (Ni^{2+}), pada senyawa kompleks $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$ dengan $n=1-6$, berdasarkan perhitungan DFT terutama pada energi dan kestabilan dari kompleks tersebut. Penelitian ini hadir untuk menjawab kesenjangan tersebut melalui pendekatan komputasi DFT yang menyeluruh pada kompleks $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$, dengan amina sebagai ligan tunggal. Selain itu dalam penelitian ini juga akan dipelajari hubungan antara energi stabilitas kompleks dengan jumlah ligan amina yang terdapat pada senyawa kompleks ini. Sehingga, dapat diprediksi pengaruh dari jumlah ligan terhadap stabilitas kompleks, energi/panas pembentukan dan struktur geometri dari senyawa kompleks $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$.

BAHAN DAN METODE

Penelitian ini dilakukan secara komputasi dengan menggunakan perangkat keras seperangkat laptop dan perangkat lunak Gaussian09 untuk menjalankan perhitungan komputasi dan GaussView 5.0.8 untuk pembuatan struktur molekul yang akan dianalisis. Basis set yang digunakan pada penelitian ini ada LANL2DZ ECP – B3LYP untuk ion Ni^{2+} dan senyawa kompleks $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$, dan 6-311++G (d,p) untuk senyawa NH_3 . Penggunaan kombinasi 2 basis set yang berbeda ini bertujuan agar kombinasi basis set ini memiliki nilai kesalahan superposisi himpunan basis, *Basis Set Superposition Error* (BSSE) yang rendah (Pongajow dkk., 2017).

Optimasi geometri

Prosedur ini dilakukan dengan cara permodelan struktur dengan software GaussView 5.0.8, kemudian struktur tersebut di *input* pada program/software Gaussian09 dan dilakukan perhitungan optimasi geometri dengan metode DFT menggunakan basis set LANL2DZ ECP – B3LYP untuk ion Ni^{2+} dan senyawa kompleks $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$, dan 6-311++G (d,p) untuk senyawa NH_3 . Kemudian data hasil perhitungan Gaussian09 diolah dan diinterpretasikan.

Perhitungan optimasi geometri ini bertujuan untuk menentukan fungsi gelombang dan energi yang ditentukan atas dasar geometri awal yang akan terus menerus dioptimasi sampai didapatkan optimasi geometri yang memberikan energi terendah. Hal ini dilakukan dengan cara menghitung gaya antar atom dalam molekul dengan mengevaluasi gradien energi (*first derivative*) terhadap koordinat

atom secara analitis. Hasil dari optimasi geometri ini adalah struktur yang paling stabil dari senyawa kompleks $[Ni(NH_3)_n]^{2+}$. Data yang diperoleh adalah energi kompleks, panjang ikatan dan sudut ikatan. Perhitungan Energi Stabilitas Kompleks

Prosedur ini digunakan untuk menghitung energi ligan dalam molekul E_{Ln} . Geometri senyawa kompleks yang digunakan adalah hasil optimasi geometri dengan software Gaussian09 dari senyawa kompleks $[Ni(NH_3)_n]^{2+}$. Selain itu juga dihitung energi (ΔH_f) dari atom pusat Ni^{2+} - E_M , energi (ΔH_f) $NH_3 \times n = E_{Ln}$, dan energi (ΔH_f) senyawa kompleks $[Ni(NH_3)_n]^{2+} - E_{MLn}$. Energi stabilitas kompleks, ΔE_{stb} , dihitung sebagai,

$$\Delta E_{stb} = E_{MLn} - E_M - E_{Ln} \quad (1), \text{ dengan } n = 1 - 6$$

Celah energi/*band gap* dihitung dengan cara,

$$Band\ Gap\ (\Delta E) = E\ LUMO - E\ HOMO \quad (2)$$

Dari data hasil perhitungan optimasi geometri akan didapatkan nilai-nilai E_{MLn} , E_M , E_{Ln} , E LUMO dan E HOMO. Selain itu juga didapatkan nilai muatan atom pusat dan juga nilai kerapatan spin (*atomic spin densities*) atom pusat dari setiap senyawa kompleksnya.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil yang diperoleh dari penelitian ini adalah data hasil perhitungan program Gaussian09 dari optimasi geometri terhadap $[Ni(NH_3)_n]^{2+}$, dengan metode DFT. Dari struktur molekul senyawa kompleks setelah optimasi geometri didapatkan bahwa $[NiNH_3]^{2+}$, dan $[Ni(NH_3)_2]^{2+}$, berbentuk linear, $[Ni(NH_3)_3]^{2+}$ berbentuk trigonal, $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$, berbentuk tetrahedral, $[Ni(NH_3)_5]^{2+}$ berbentuk bipiramida trigonal, dan $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ berbentuk oktahedral, seperti yang terlihat pada Gambar 1.

Kestabilan senyawa kompleks $[Ni(NH_3)_n]^{2+}$

Kestabilan termodinamik

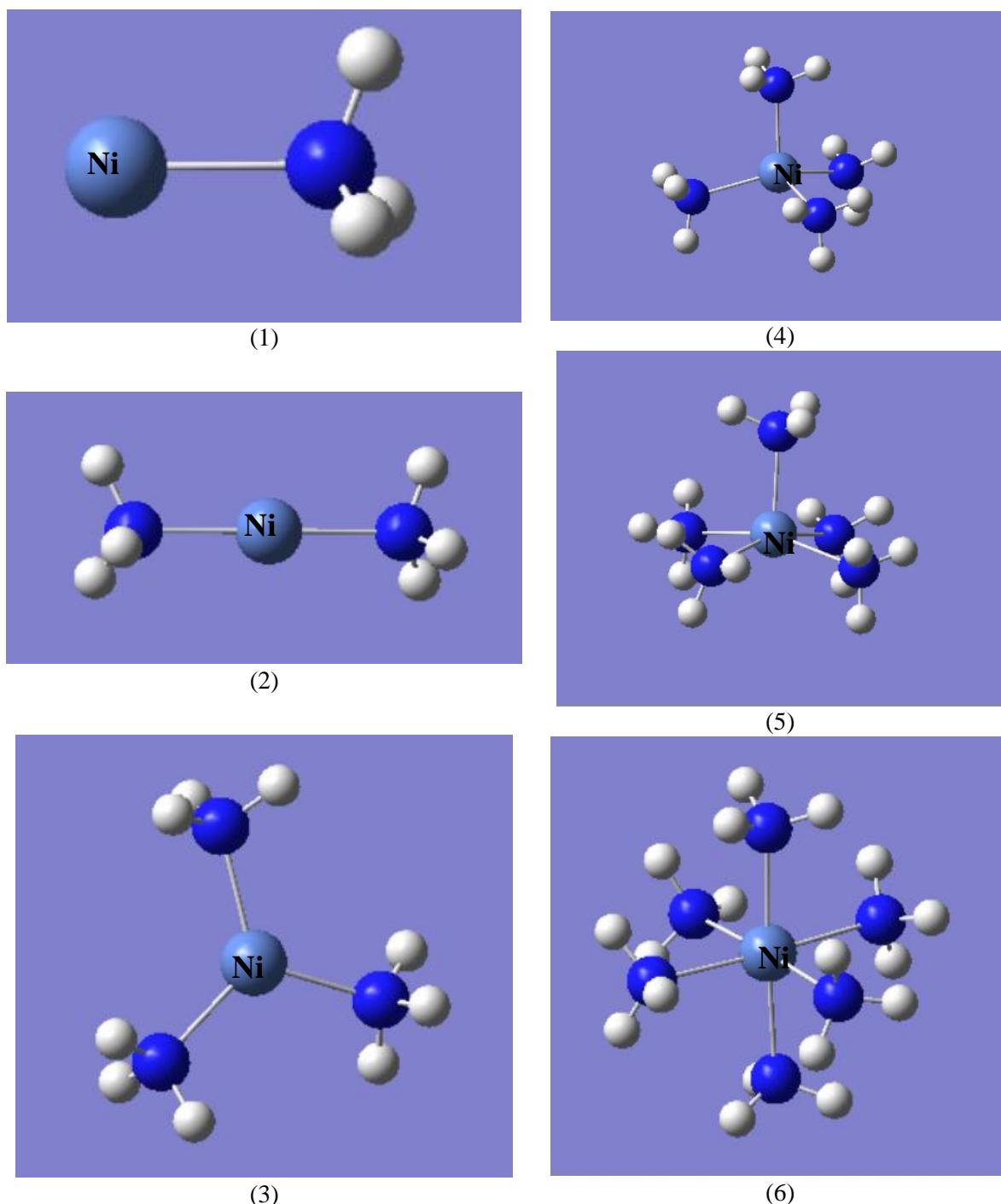
Perhitungan panas pembentukan, energi stabilitas kompleks dan celah energi dari masing-masing senyawa kompleks $[Ni(NH_3)_n]^{2+}$ (dengan $n = 1-6$) telah dilakukan dengan metode DFT pada program Gaussian09. Nilai yang didapatkan dapat menunjukkan gambaran dari kestabilan kompleks $[Ni(NH_3)_n]^{2+}$, yang disajikan pada Tabel 1.

Tabel 1. Perbandingan nilai energi/panas pembentukan dan celah energi (*band gap*) dari $[Ni(NH_3)_n]^{2+}$ ($n=1-6$) dari perhitungan optimisasi geometri dengan metode DFT

n NH₃	ΔH_f (Hartree)	ΔE_{stb} (kJ/mol)	E HOMO (Hartree)	E LUMO (Hartree)	Band Gap (eV)
1	-225,040	-869,040	-0,866	-0,575	7,919
2	-281,770	-1336,379	-0,786	-0,440	9,404
3	-338,410	-1567,424	-0,707	-0,361	9,418
4	-395,073	-1858,854	-0,627	-0,329	8,114
5	-451,667	-1995,380	-0,558	-0,296	7,138
6	-508,266	-2092,524	-0,533	-0,271	7,154

Dari data pada Tabel 1 didapatkan bahwa kompleks oktahedral $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, memiliki nilai panas pembentukan dan ΔE_{stb} yang paling rendah, sehingga menjadikan kompleks ini sebagai kompleks yang paling stabil di antara yang lainnya secara termodinamika. Nilai entalpi pembentukan ΔH_f bisa diibaratkan sebagai ukuran “kenyamanan” suatu senyawa setelah terbentuk dari unsur-unsurnya. Semakin negatif nilainya, semakin besar energi yang dilepaskan saat proses pembentukan terjadi, dan ini berarti senyawa tersebut berada dalam kondisi yang lebih stabil secara alami. Dalam konteks senyawa kompleks, hal ini menunjukkan bahwa interaksi antara logam pusat dan ligan-ligannya terbentuk dengan sangat kuat dan efisien. Jadi, jika suatu kompleks memiliki ΔH_f paling rendah, ia cenderung menjadi yang paling stabil secara termodinamika. Hal ini juga di perkuat dari nilai ΔE_{stb} yang menunjukkan nilai stabilitas kompleks, dimana $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ memiliki nilai yang paling rendah. Sehingga

dapat disimpulkan bahwa kompleks $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, adalah yang paling stabil dibanding kompleks yang lainnya, secara termodinamika.



Gambar 1. Bentuk geometri dari masing-masing senyawa kompleks Ni dengan $n NH_3$, 1-2 Linear, 3 Trigonal, 4 Tetrahedral. 5 Bipiramida Trigonal, dan 6 Oktaedral.

Dari Tabel 1 juga didapatkan bahwa nilai ΔE_{stb} menurun seiring dengan bertambahnya jumlah ligan pada senyawa kompleks tersebut. Dengan nilai paling tinggi pada $n NH_3 = 1$, sebesar -869,040 kJ/mol dan paling rendah pada $n NH_3 = 6$, sebesar -2092,524 kJ/mol. Hal ini dikarenakan adanya tolakan antar ligan yang terjadi dalam senyawa kompleks, semakin banyak ligan disekitar atom pusat (Ni^{2+}) maka kekuatan ikatan Ni^{2+} terhadap molekul NH_3 akan semakin rendah, yang dikarenakan terjadinya energi tolakan antara molekul amoniak (ligan amina) itu sendiri. Dilihat dari nilai ΔH_f dan ΔE_{stb} ini,

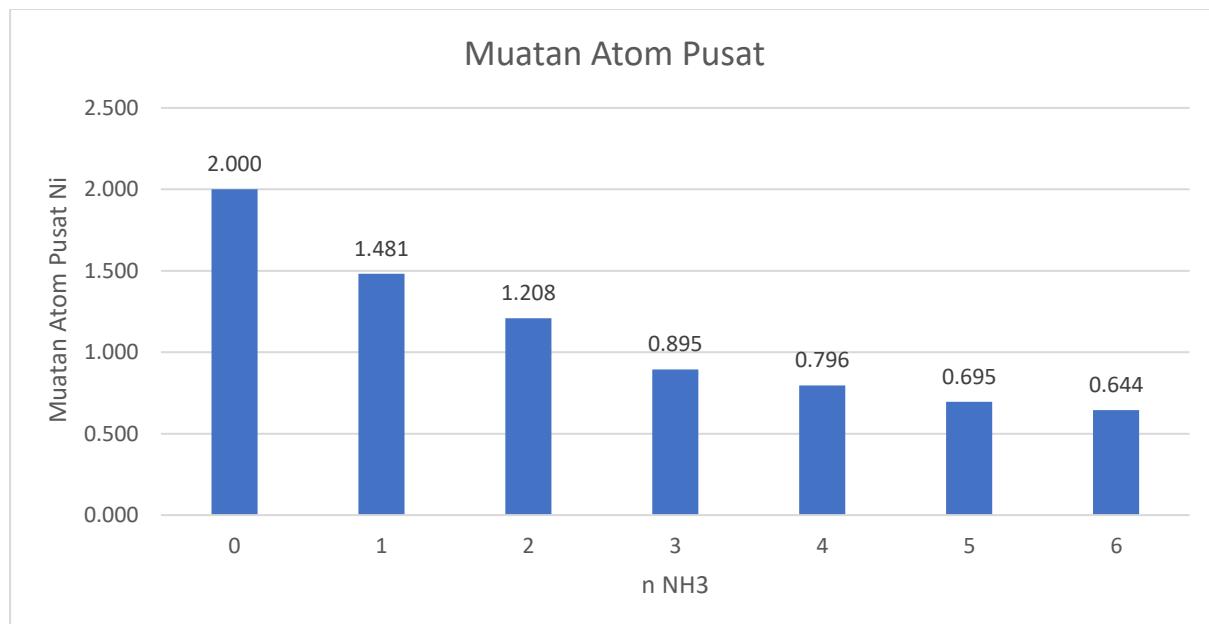
dapat disimpulkan bahwa kompleks $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ (Nikel(II) heksaamina), adalah yang paling stabil dibanding kompleks lainnya, secara termodinamika.

Kestabilan kinetik

Eksitasi elektron dari orbital HOMO ke LUMO memiliki jarak tertentu dan membutuhkan energi, yang dapat diukur dari perbedaan energi antara orbital HOMO dan LUMO. Energi ini disebut celah energi/*band gap* dengan satuan eV. Celah energi ini berhubungan dengan kestabilan kinetik dan reaktivitas dari molekul tersebut (Rakhman dkk., 2019). Energi HOMO adalah energi dari molekul orbital tertinggi yang berisi elektron, sedangkan energi LUMO adalah energi orbital terendah yang tidak terisi elektron. Celah energi yang tidak terlalu besar akan memudahkan eksitasi elektron, sehingga elektron dapat berpindah dari pita valensi ke pita konduksi.

Oleh karena itu untuk reaktivitas (kestabilan kinetik) dapat kita lihat dari data *band gap* pada Tabel 1. Dari tabel tersebut didapatkan bahwa $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$, memiliki nilai *band gap*, paling rendah, sehingga kompleks tersebut adalah yang paling labil (reaktif), sedangkan kompleks $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$, memiliki nilai *band gap* yang paling tinggi, sehingga kompleks tersebut yang paling inert (stabil). Molekul dengan *band gap* besar memiliki orbital HOMO yang sangat rendah energinya, sedangkan orbital LUMO yang sangat tinggi, yang membuat lebih sulit terjadinya transisi elektronik (lambat), sehingga $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$ akan kurang reaktif dibanding senyawa kompleks lainnya. Sedangkan pada kompleks $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$, nilai *band gap* yang kecil menunjukkan bahwa elektron akan lebih mudah tereksitasi dari orbital HOMO ke LUMO, sehingga membuat kompleks tersebut menjadi kompleks yang lebih reaktif dibandingkan kompleks $[\text{Ni}(\text{NH}_3)]^{2+}$ lainnya. Dari sini, dapat disimpulkan bahwa $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$ adalah yang paling stabil secara kinetik, sementara $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ adalah yang paling reaktif dalam seri kompleks ini.

Pergeseran muatan atom pusat dalam $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$



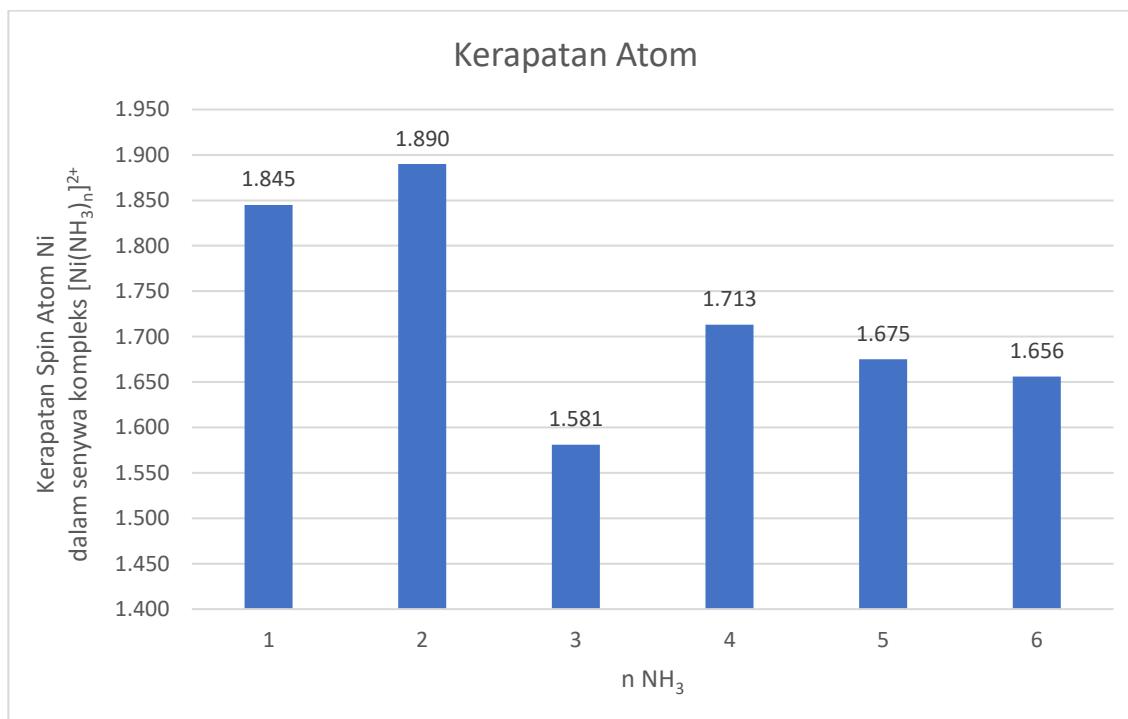
Gambar 2. Pergeseran muatan ion Ni^{2+} dalam kompleks $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$ dengan parameter jumlah ligan NH_3 ($n=1-6$)

Adanya pergeseran atau penurunan muatan pada atom pusat dalam kompleks $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$ dipengaruhi karena terjadinya interaksi antara atom pusat Ni dan ligan NH_3 . Pasangan elektron bebas pada atom nitrogen ligan didonasikan ke orbital kosong Ni, sehingga sebagian densitas muatan positif dari Ni berpindah ke ligan. Akibatnya, muatan efektif pada atom pusat berkurang seiring meningkatnya jumlah ligan yang terikat. Hal ini dapat dilihat pada gambar 2, bahwa semakin banyak ligan maka jumlah atom N pada sekitar atom pusat Ni akan bertambah yang menyebabkan semakin besar n ligan maka

muatan Ni semakin kecil. Dengan muatan awal Ni 2,000 ($n \text{ NH}_3 = 0$) dan terus menurun seiring bertambahnya ligan dengan nilai terendah pada kompleks $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ dengan muatan sebesar 0,644.

Penurunan muatan Ni ini diakibatkan oleh N yang bermuatan negatif dan juga adanya polarisasi atom N dan H dalam NH_3 . Polarisasi pada molekul NH_3 menyebabkan atom nitrogen memiliki muatan parsial negatif, sedangkan atom hidrogen bermuatan parsial positif. Saat ion Ni^{2+} dikelilingi molekul-molekul amonia, setiap ligan NH_3 mendonasikan pasangan elektron bebas dari nitrogen ke logam pusat melalui pembentukan ikatan koordinasi. Semakin banyak ligan yang menempel, semakin banyak pula aliran elektron yang masuk, sehingga muatan positif pada Ni terasa semakin berkurang. Amonia sendiri adalah ligan donor yang cukup kuat, sehingga efek ini sangat terasa - muatan positif Ni seakan tertutupi (*shielding*) oleh awan elektron dari ligan-ligannya. Dalam senyawa kompleks semakin banyak ligan donor kuat, maka akan semakin rendah muatan efektif logam atau atom pusatnya karena elektron ligan "menyebar" ke logam pusat (Miessler dkk., 2014).

Nilai Kerapatan Spin (*atomic spin densities*)



Gambar 3. Nilai kerapatan spin atom Ni dalam senyawa kompleks $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$ dengan parameter jumlah ligan NH_3 ($n=1-6$)

Berdasarkan data kerapatan spin (*atomic spin densities*) (Gambar 3), terlihat bahwa seiring bertambahnya jumlah ligan amonia, distribusi elektron tak berpasangan pada atom pusat Ni mengalami perubahan yang cukup signifikan. Pada kompleks dengan 1 dan 2 ligan NH_3 , nilai kerapatan spin Ni berada pada kisaran tertinggi, masing-masing sebesar 1,845 dan 1,890. Hal ini menunjukkan bahwa sebagian besar elektron tak berpasangan masih terlokalisasi pada atom pusat Ni, sehingga sifat magnetik dan potensi reaktivitas logam cenderung lebih tinggi. Kondisi ini biasanya terjadi ketika interaksi ikatan antara logam dan ligan belum sepenuhnya memfasilitasi delokalisasi elektron, sehingga pusat logam tetap menjaga karakter elektroniknya.

Ketika jumlah ligan bertambah menjadi 3 NH_3 , terjadi penurunan drastis dari nilai kerapatan spinnya Ni hingga 1,581. Penurunan ini mengindikasikan bahwa elektron tak berpasangan mulai ter dorong untuk terdelokalisasi ke arah ligan akibat pengaruh medan ligan yang semakin kuat. Secara kimia, fenomena ini berkaitan dengan meningkatnya interaksi donor-akseptor antara atom N pada amonia (donor elektron) dan orbital d pada Ni, sehingga sebagian sifat magnetik mulai tersebar ke ligan.

Menariknya, pada 4 ligan NH_3 , nilai kerapatan spinnya kembali meningkat menjadi 1,713 sebelum turun perlahan pada kompleks dengan 5 dan 6 ligan (1,675 dan 1,656). Pola ini menunjukkan

adanya penyesuaian geometri koordinasi menuju keadaan yang lebih jenuh secara sterik dan elektronik. Pada koordinasi yang lebih penuh, elektron tak berpasangan terdistribusi lebih merata antara pusat logam dan ligan, sehingga sifat magnetik logam sedikit menurun.

Secara keseluruhan, tren ini menggambarkan hubungan langsung antara jumlah ligan dan distribusi spin; semakin besar jumlah ligan, semakin kuat pengaruh medan ligan dan delokalisasi elektron, yang pada akhirnya mengurangi dominasi sifat magnetik pada atom pusat. Sehingga dapat disimpulkan bahwa jumlah ligan amonia yang mengelilingi Ni^{2+} ternyata berpengaruh besar pada distribusi elektronnya - semakin banyak ligan, semakin banyak pula elektron yang “terbagi” ke arah ligan, sehingga sifat magnetik Ni berangsur melemah. Hal ini menggambarkan bagaimana medan ligan dapat mengatur keseimbangan antara karakter logam pusat dan ligannya.

KESIMPULAN

Berdasarkan perhitungan DFT pada tingkat energi dasar (*ground state*) untuk sistem kompleks $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$ dengan $n = 1-6$ menggunakan himpunan basis set LANL2DZ ECP – B3LYP untuk ion Ni^{2+} dan senyawa kompleks $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$, dan 6-311++G (d,p) untuk senyawa NH_3 , didapatkan bahwa energi stabilitas kompleks semakin menurun seiring dengan bertambahnya jumlah ligan dari -869,040 kJ/mol untuk $[\text{NiNH}_3]^{2+}$ dan sebesar -2092,524 kJ/mol untuk $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. Semakin negatif nilai ΔH_f -nya, semakin besar energi yang dilepaskan saat proses pembentukan terjadi, dan ini berarti senyawa tersebut berada dalam kondisi yang lebih stabil secara alami, sehingga kompleks $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ adalah yang paling stabil secara termodinamik. Sementara untuk kestabilan kinetik dapat dilihat dari nilai *band gap* masing-masing kompleks, dimana $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$ memiliki nilai *band gap* paling tinggi sebesar 9,418 eV, sementara $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ memiliki nilai *band gap* yang paling rendah sebesar 7,138 eV. $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$ menjadi yang paling stabil secara kinetik karena celah energi HOMO – LUMO-nya paling lebar sehingga sulit bereaksi, sedangkan $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ paling reaktif karena band gap-nya paling sempit sehingga elektron lebih mudah berpindah dan memicu reaksi. Sementara itu untuk nilai muatan dan kerapatan spin elektron pada atom pusat Ni cenderung menurun seiring bertambahnya ligan amina.

DAFTAR PUSTAKA

- Duwila, N.S., Muliadi, & M. Amin. 2023. *Density Functional Theory* Senyawa Kompleks Ni^{2+} , Zn^{2+} , dan Pt^{2+} Pirolidin Ditiokarbamat. *Saintifik Jurnal Pendidikan MIPA*. 8(1), 23-31.
- Kherrouba, A., Bensegueni, R., Guergouri, M., Boulkedid, A. L., Boutebdja, M., & Bencharif, M. 2022. Synthesis, crystal structures, optical properties, DFT and TD-DFT studies of Ni (II) complexes with imine-based ligands. *Journal of Molecular Structure*, 1247. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.131351>
- Lewars, E.G. 2016. *Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*. Third Edition. Springer. New York.
- Miessler, G. L., Fischer, P. J., & Tarr, D. A. 2014. *Inorganic Chemistry*. Fifth Edition. Pearson. London
- Munoz, A & M. Costa. 2012. *Elucidating the Mechanisms of Nickel Compound Uptake: A review of particulate and nanao-nickel endocytosis dan toxicity*. *Toxicology and Applied Pharmacology*. 260(2012), 1-16.
- Novoa, N., C. Manzur, T. Roisnel, S. Kahlal, Jean-Yves Sailard, D. Carrillo, & Jean Rene Hamon. 2021. *Nickel(II)-Based Building Block with Schiff Base Derivatives: Experimental Insights and DFT Calculations*. *Journal Molecules*. 2021(26), 5316, 11-18.
- Pongajow, N.T., Juliandri, & Iwan H. 2017. Penentuan Geometri dan Karakteristik Ikatan Senyawa Kompleks Ni(II)-dibutiditiokarbamat dengan metode *Density Functional Theory*. *Indonesian Journal of Applied Science*. 7(2), 33-36.
- Rakhman, Khusna, A., Nur A. L., Hasbul B. K., & Muhammad I. A. 2019. *Kajian Senyawa Turunan Benzopirazin Sebagai Antimalaria Menggunakan Metode HKSA dan MLR*. *EduChemia (Jurnal Kimia dan Pendidikan)*. 4(2), 112.

- Salamat, F., Setiawan, T., Amin, M., & Kunci, K. 2022. Studi Komputasi Kompleks 1,10-Fenantrolin dengan Logam Fe, Cu, Co, Ni dan Zn Menggunakan Metode Density Functional Theory (DFT) Informasi Jurnal. In Jurnal Pendidikan Kimia Unkhair (JPKU (Vol. 2, Issue 1).
- Varadwaj, P. R., Cukrowski, I. & Marques, H. M. 2008. DFT-UX3LYP studies on the coordination chemistry of Ni²⁺. Part 1: Six coordinate [Ni(NH₃)_n(H₂O)_{6-n}]²⁺ complexes. *Journal of Physical Chemistry A*. 112(42), 10657–10666. <https://doi.org/10.1021/jp803961s>
- Yang, Y., Michael N. W., & Kenneth M. Merz, Jr. 2009. Assement of the “6-31+G** + LANL2DZ” Mixed Basis Set Coupled with Density Functional Theory Method and the Effective Core Potential: Prediction of Heats of Formation dan Ionization Potentials for First-Row-Transition-Metal Complexes. *J. Phys. Chem. A*. 113(36), 9843-9851.
- Zamble, D., M. Rowinska-Zyreka& H. Kozlowski. 2017. *The Biological Chemistry of Nickel*. The Royal Society of Chemistry. Croydon.