

Sintesis dan Karakterisasi Senyawa Kompleks dari Kadmium Nitrat dan 1,3-bis(difenilfosfino)propana dengan Stoikiometri 1 : 1

Wawan Setiawan, Fariati, dan Effendy

Jurusan Kimia, FMIPA
Universitas Negeri Malang
wawanstwn3995@gmail.com

Abstrak

Senyawa kompleks dari kadmium nitrat dan dppp belum pernah dilaporkan. Tujuan penelitian ini adalah mensintesis senyawa kompleks dari kadmium nitrat dan dppp dengan stoikiometri 1 : 1 dan menentukan strukturnya. Senyawa kompleks yang diperoleh adalah padatan kristal tidak berwarna yang memiliki bentuk balok dengan titik lebur 272-275 °C. Hasil uji daya hantar listrik dan uji kualitatif ion nitrat menunjukkan bahwa senyawa yang diperoleh merupakan senyawa molekuler. Analisis EDX menunjukkan rumus empiris $C_{27}H_{26}CdN_2O_6P_2$. Senyawa yang diterima adalah $[Cd(ONO_2)_2(dppp)]$ dengan struktur tetrahedral terdistorsi dan energi bebas per ikatan -47,5 kJ/mol.

Kata-kata kunci: senyawa kompleks, kadmium nitrat, 1,3-bis(difenilfosfino)propana (dppp)

Abstract

Coordination compound of cadmium nitrate and dppp has not been reported. The purpose of this research are to synthesise coordination compound of cadmium nitrate and dppp with 1 : 1 stoichiometry and determine its structure. The coordination compound obtained is colourless crystalline solid having beam shape with melting point of 272-275 °C. Results of electrical conductivity and qualitative nitrate ion test indicates that the compound is a molecular one. EDX analysis show the empirical formula $C_{27}H_{26}CdN_2O_6P_2$. The accepted compound is $[Cd(ONO_2)_2(dppp)]$ with distorted tetrahedral structure and average free bond energy -47.5 kJ/mol.

Keywords: coordination compound, cadmium nitrate, 1,3-bis(diphenylphosphino)propane (dppp)

PENDAHULUAN

Garam kadmium dapat membentuk senyawa kompleks dengan ligan bidentat yang memiliki atom donor P seperti 1,1'-bis(difenilfosfino)ferosena (dppf). Senyawa kompleks dari $CdCl_2$ dan dppf yang telah dilaporkan adalah $[CdCl_2(dppf)]$ (Corain, dkk., 1989). Ligan fosfina bidentat yang lain yaitu L (2,2-dimetil-2-sila-1,3-bis(difenilfosfino)propana). Ligan fosfina bidentat dengan jarak antara dua atom donor dipisahkan oleh empat ikatan sigma sehingga dapat berlaku sebagai ligan sepit maupun ligan jembatan.

Salah satu senyawa kompleks dari kadmium nitrat dengan ligan fosfina bidentat yang telah dilaporkan adalah $[Cd(ONO_2)_2(L^2)]$. Senyawa kompleks $[Cd(ONO_2)_2(L^2)]$ isostruktur dengan senyawa kompleks $[CdCl_2(L^2)]$ (Meehan, dkk., 1997). Senyawa kompleks tersebut merupakan kompleks molekuler dengan struktur tetrahedral terdistorsi. Pada strukturnya, L^2 bertindak sebagai ligan sepit sedangkan ion nitrat sebagai ligan monodentat. Contoh lain ion nitrat bertindak sebagai ligan monodentat

dapat diamati pada $[Cd(ONO_2)_2(bpy)_2]$ (Park, dkk., 2012). Ion nitrat juga dapat bertindak sebagai ligan bidentat seperti pada $[Cd(O_2NO)_2(PPh_3)_2]$ (Goel & Jha, 1981). Struktur senyawa kompleks $[CdCl_2(L^2)]$ ditunjukkan pada **Gambar 1**.

Senyawa kompleks dari kadmium nitrat dan dppp dengan stoikiometri 1 : 1 belum pernah dilaporkan. Untuk mengetahui pola koordinasi dppp dan ion nitrat atom pusat senyawa kompleks dari kadmium nitrat dan dppp dan menentukan strukturnya, maka perlu dilakukan penelitian yang berjudul "Sintesis dan Karakterisasi Senyawa Kompleks dari Kadmium nitrat dan 1,3-bis(difenilfosfino)propana dengan Stoikiometri 1 : 1".

METODE

Penelitian ini terdiri dari dua tahap yaitu sintesis senyawa kompleks dari $Cd(NO_3)_2$ dan dppp dengan stoikiometri 1 : 1 serta karakterisasi senyawa kompleks hasil sintesis yang meliputi uji titik lebur, analisis SEM-EDX, uji daya hantar listrik (DHL), uji

kualitatif ion nitrat, dan perhitungan energi bebas menggunakan program *Gaussian vol. 5.0*.

Senyawa kompleks disintesis dengan modifikasi metode yang dilakukan oleh Meehan, dkk., (1997) yaitu mengganti ligan L^2 dengan ligan dppp. Senyawa kompleks dari $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ dan dppp dengan stoikiometri 1 : 1 disintesis pada perbandingan mol $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$: dppp sebesar 1 : 1. Sintesis dilakukan dengan menambahkan $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (37 mg; 0,121 mmol) ke dalam dppp (50 mg; 0,121 mmol) yang masing-masing telah dilarutkan dalam 8 mL metanol. Campuran kemudian digetarkan dalam bak pencuci ultrasonik selama 4 jam pada $35^\circ C$. Larutan tidak berwarna dalam gelas beaker ditutup dengan plastik wrap berlubang. Larutan tersebut dievaporasi perlahan

Tabel 1. Titik Lebur Senyawa Kompleks Hasil Sintesis

Senyawa	Titik Lebur ($^\circ C$)
$Cd(NO_3)_2$	360 (<i>Merck</i>)
Dppp	60-62 (<i>Sigma-Aldrich</i>)
Kompleks	272-275

Tabel 2. Komposisi Atom-Atom Penyusun Senyawa Kompleks Hasil Analisis EDX pada Stoikiometri 1 : 1

Unsur	W_t (%)	A_t (%)
C	44,74	70,33
N	00,31	00,41
O	13,52	15,95
P	14,35	08,75
Cd	27,08	04,55

Keterangan:

%At : persentase atom
%Wt : persentase massa

Tabel 3. Hasil Uji Daya Hantar Listrik (DHL)

Larutan	Konsentrasi (mM)	DHL ($\mu S/cm$)
Metanol	-	18,2
$Cd(NO_3)_2$	1,0	242
Kompleks	1,0	27,8



Gambar 5. Model *Gaussian* Kemungkinan Senyawa Kompleks Monomer $[Cd(ONO_2)_2(dppp)]$ dengan Struktur Tetrahedral Terdistorsi

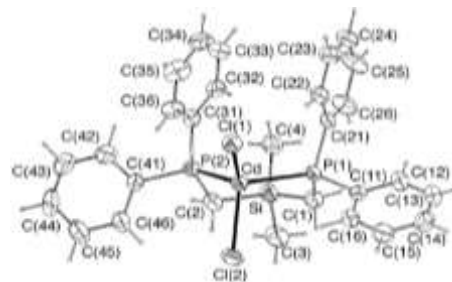
pada temperatur ruang selama duabelas hari hingga terbentuk kristal.

Uji kualitatif ion nitrat dilakukan dengan cara mereaksikan larutan senyawa kompleks dengan reagen Besi(II) amonium sulfat dan asam sulfat pekat. (Vogel, 1979). Perhitungan energi bebas dilakukan dengan cara mengoptimasi kemungkinan struktur senyawa kompleks menggunakan program *Gaussian vol. 5.0*.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Senyawa kompleks yang dihasilkan tidak berwarna. Hasil pengukuran titik lebur reaktan dan senyawa kompleks hasil sintesis dapat dibaca pada **Tabel 1**.

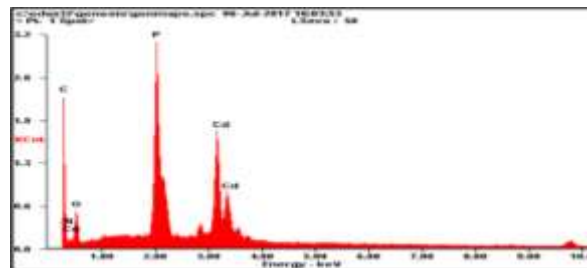
Berdasarkan analisis SEM, kristal yang diperoleh berbentuk balok seperti diberikan pada **Gambar 2**.



Gambar 1. Senyawa Kompleks $[CdCl_2(L^2)]$ dengan Struktur Tetrahedral Terdistorsi (Meehan, dkk., 1997)



Gambar 2. Hasil Pengamatan Bentuk Kristal Menggunakan SEM



Gambar 3. Spektrum EDX Senyawa Kompleks Hasil Sintesis



Gambar 4. Hasil Uji Kualitatif Ion Nitrat pada Senyawa Kompleks Hasil Sintesis

Berdasarkan analisis spektrum EDX, spektrum senyawa kompleks hasil sintesis ditunjukkan pada **Gambar 3** dan komposisi unsur penyusun senyawa kompleks dibaca pada **Tabel 2**.

Hasil uji DHL pelarut, larutan garam $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, dan larutan senyawa kompleks hasil sintesis diberikan pada **Tabel 3**.

Uji kualitatif ion nitrat tidak menghasilkan cincin coklat yang dapat dilihat pada **Gambar 4**.

Kemungkinan struktur senyawa kompleks hasil sintesis dioptimasi dengan program *Gaussian vol. 5.0*. menghasilkan data energi bebas sebesar $-3.037,7$ kJ/mol dengan energi bebas per ikatan sebesar $-47,5$ kJ/mol.

Kristal senyawa kompleks yang dihasilkan tidak berwarna karena atom pusat $\text{Cd}(\text{II})$ memiliki orbital *d* yang terisi penuh elektron sehingga tidak terjadi transisi *d-d*. Data titik lebur kristal hasil sintesis pada Tabel 1 menunjukkan bahwa senyawa kompleks memiliki titik lebur berbeda dengan garam dan ligan. Hal ini mengindikasikan bahwa kompleks hasil sintesis merupakan senyawa baru. Titik lebur kristal hasil sintesis memiliki rentang titik lebur 3°C . Hal ini menunjukkan bahwa kompleks hasil sintesis masih belum murni.

Spektrum EDX menunjukkan penyusun senyawa kompleks hasil sintesis terdiri dari unsur C, N, O, P, dan Cd. Berdasarkan hasil analisis EDX, perbandingan persentase atom Cd : P dari hasil analisis EDX yaitu 1 : 1,92, dekat dengan 1 : 2. Perbandingan tersebut menunjukkan bahwa senyawa kompleks terdiri dari garam kadmium dan ligan

dppp dengan perbandingan yang sama menghasilkan rumus empiris senyawa kompleks yaitu $\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{CdN}_2\text{O}_6\text{P}_2$. Data hasil uji DHL, menunjukkan bahwa senyawa kompleks memiliki nilai DHL sebesar $27,8 \mu\text{S}/\text{cm}$ yang lebih mendekati nilai dari DHL pelarut sebesar $18,2 \mu\text{S}/\text{cm}$ daripada DHL larutan garam. Hasil uji kualitatif ion nitrat membuktikan bahwa ion nitrat bertindak sebagai ligan. Berdasarkan uji kualitatif ion nitrat, uji DHL, dan analisis EDX, bahwa senyawa kompleks hasil sintesis merupakan senyawa kompleks molekuler yang terdiri dari garam kadmium dan ligan dppp dengan perbandingan 1 : 1.

Berdasarkan data energi bebas, senyawa kompleks yang diterima adalah $[\text{Cd}(\text{ONO}_2)_2(\text{dppp})]$ dengan struktur tetrahedral terdistorsi karena memiliki nilai energi bebas per ikatan sebesar $-47,5$ kJ/mol. Struktur senyawa kompleks tersebut diberikan pada **Gambar 5**. Pada struktur tersebut, dppp bertindak sebagai ligan sepit bidentat dan ion nitrat bertindak sebagai ligan monodentat. Senyawa kompleks $[\text{Cd}(\text{ONO}_2)_2(\text{dppp})]$ isostruktur dengan senyawa kompleks $[\text{Cd}(\text{ONO}_2)_2(\text{L}^2)]$.

KESIMPULAN

Reaksi antara kadmium nitrat dan 1,3-bis(difenilfosfino)propana (dppp) dengan stoikiometri 1 : 1 dalam pelarut metanol menghasilkan senyawa kompleks monomer $[\text{Cd}(\text{ONO}_2)_2(\text{dppp})]$ dengan struktur tetrahedral terdistorsi. Dppp bertindak sebagai ligan sepit bidentat dan ion nitrat bertindak sebagai ligan monodentat.

DAFTAR PUSTAKA

- Corain, B., Longato, B., & Favero, G. 1989. Heteropolymetallic Complexes of 1,1-bis(diphenylphosphino)ferrocene (dppf). III*. Comparative Physicochemical Properties of $(\text{dppf})\text{MCl}_2$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$). *Inorganica Chimica Acta*, 157, 259-266.
- Goel, R.G., & Jha, N.K. 1981. Triphenylphosphine Complexes of Cadmium(II) Perchlorate, Nitrate, and Trifluoroacetate Preparation, Characterization, and Spectral Studies. *Canadian Journal of Chemistry*, 59: 3267-3272.
- Meehan, P.R., Ferguson, G., Shakya, R.P., & Alyea, E.C. 1997. Spectroscopic and Crystallographic Characterization of Cadmium Complexes Incorporating a Bidentate Phosphine Ligand. *The Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 3487-3491.
- Park, H.M., Hwang, I.H., Bae, J.M., Jo, Y.D., Kim, C., Kim, H.Y., Kim, Y., & Kim, S.J. 2012. Anion Effects on Crystal Structures of CdII Complexes Containing 2,2'-Bipyridine: Photoluminescence and Catalytic Reactivity. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 33, 1517-1522.

Vogel, A.I. 1979. *Vogel's textbook of Macro and Semimicro Qualitative Inorganic Analysis*. New York: Longman. Inn.