



Sintesis dan Karakterisasi Senyawa Kompleks Zink(II) Sulfat dan 1,4-Bis(Difenilfosfino)Butana dengan Stoikiometri 1:1

Rizka Indriyanti, Effendy*, Fariati

Universitas Negeri Malang, Jl. Semarang No. 5 Malang, Jawa Timur, Indonesia

*Penulis korespondensi, Surel: rzkindri@gmail.com

Paper received: 02-05-2022; revised: 16-05-2022; accepted: 31-05-2022

Abstract

Reaction of zinc(II) sulfate and 1,4-bis(diphenylphosphino)butane (dppb) with 1:1 stoichiometry produce a colourless block crystals decomposing at 152-154°C. Melting point test proves that the compound is novel, pure, and stable. Electrical conductivity and qualitative sulfate ion test indicate that the compound is molecular one. EDX analysis provides an empirical formula of $C_{28}H_{28}O_4P_2SZn$. The obtained compound could be dimeric compound $[Zn_2(O_2SO_2)_2(\mu_2-dppb)_2]$, $[Zn_2(\mu_2-O_2SO_2)_2(\mu_2-dppb)_2]$, and $[(Zn_2(O-\mu_2-O_2-SO)_2(\mu_2-dppb)_2)]$. Free energy per bond of these compounds are -174 kJ/mol, -180 kJ/mol, and -160 kJ/mol respectively. Dimeric $[Zn_2(\mu_2-O_2SO_2)_2(\mu_2-dppb)_2]$ are the accepted and more stable, because have the lowest free energy per bond. In this compound, two oxygen from sulfate ion coordinates to zinc as bridged ligand. More accurate structure should be determined with single crystal X-ray diffraction method.

Keywords: characterization; coordination compound; zinc(II) sulfate; synthesis; 1,4-bis(diphenylphosphino)butane (dppb)

Abstrak

Reaksi zink(II) sulfat dan 1,4-bis(difenilfosfino)butana (dppb) dengan stoikiometri 1:1 menghasilkan kristal tidak berwarna, berbentuk balok, dan melebur pada temperatur 152-154°C. Hasil uji titik lebur membuktikan bahwa kompleks hasil sintesis merupakan senyawa baru dan murni. Hasil pengukuran daya hantar listrik dan uji kualitatif ion sulfat menunjukkan bahwa kompleks yang terbentuk adalah senyawa molekuler. $C_{28}H_{28}O_4P_2SZn$. Kemungkinan struktur yang memenuhi yaitu kompleks dimer $[Zn_2(O_2SO_2)_2(\mu_2-dppb)_2]$, $[Zn_2(\mu_2-O_2SO_2)_2(\mu_2-dppb)_2]$, dan $[(Zn_2(O-\mu_2-O_2-SO)_2(\mu_2-dppb)_2)]$. Energi bebas per ikatan senyawa kompleks berturut-turut sebesar -174 kJ/mol, -180 kJ/mol, dan -160 kJ/mol. Dimer $[Zn_2(\mu_2-O_2SO_2)_2(\mu_2-dppb)_2]$ merupakan struktur senyawa kompleks yang diterima dan paling stabil karena memiliki energi bebas per ikatan terendah. Di dalam struktur tersebut dua atom donor oksigen pada ion sulfat terkoordinasi pada atom zink sebagai ligan jembatan. Struktur yang lebih akurat harus ditentukan dengan metode difraksi sinar X kristal tunggal.

Kata kunci: karakterisasi, zink(II) sulfat; senyawa kompleks; sintesis; 1,4-bis(difenilfosfino)butana (dppb)

1. Pendahuluan

Zink merupakan salah satu unsur logam golongan 12 dengan konfigurasi elektron $[18Ar] 3d^{10}4s^2$. Garam dari ion Zn(II) dapat membentuk senyawa kompleks dengan ligan yang memiliki atom donor P seperti ligan fosfina bidentat 1,n-bis(difenil-fosfino)alkana ($n = 1-6$). Ligan fosfina bidentat dengan jarak antara dua atom donor P sebanyak empat ikatan sigma (σ) seperti 1,3-bis(difenilfosfino)propana (dppp) cenderung membentuk kompleks sepit karena distabilkan oleh pembentukan cincin yang beranggotakan enam atom. Ligan-ligan fosfina bidentat dengan jarak antara dua atom donor P kurang dari empat ikatan σ seperti 1,1-bis(difenilfosfino)metana (dppm) dan 1,2-bis(difenilfosfino)etana (dppe) cenderung berlaku sebagai ligan jembatan. Apabila dua atom donor dari ligan dppm atau dppe mengikat atom pusat yang sama maka cincin

sepit yang diperoleh cenderung tidak stabil karena terdiri dari empat atau lima atom dengan regangan cincin yang kuat. Ligan-ligan fosfina bidentat dengan jarak antara dua atom donor P lebih dari empat ikatan σ seperti 1,4-bis(difenilfosfino)butana (*dppb*), 1,5-bis(difenilfosfino)pentana (*dppn*), dan 1,6-bis(difenilfosfino)heksana (*dpph*) juga cenderung berlaku sebagai ligan jembatan. Bertambah jauhnya jarak antara dua atom donor pada ligan *dppb*, *dppn*, dan *dpph* mempersulit pembentukan cincin (siklisasi) setelah salah satu dari dua atom donor P yang ada terikat pada atom pusat.

Ligan 1,4-bis(difenilfosfino)butana (*dppb*) merupakan salah satu ligan fosfina bidentat yang memiliki rumus kimia $C_{28}H_{28}P_2$. Senyawa kompleks dari Zn(II) dengan *dppb* yang telah disintesis adalah $[Zn_2(\mu-dppb)(S_2COCH_2CH_3)_4]$ (Ara & El Bahij, 2002). Senyawa kompleks tersebut merupakan kompleks molekuler dengan Bilangan Koordinasi (BK) 5 dan memiliki geometri trigonal bipiramidal terdistorsi di sekitar atom pusatnya. Pada strukturnya, dua atom P dari satu ligan *dppb* terkoordinasi sebagai ligan jembatan yang menghubungkan dua atom pusat Zn dan dua atom S dari satu ligan etilditio-karbonato terkoordinasi pada 1 atom Zn membentuk ligan sepit.

Senyawa kompleks zink(II) sulfat ($ZnSO_4$) dengan ligan *dppb* belum pernah dilaporkan. Ion sulfat memiliki empat atom donor O dan ion etilditio karbonat memiliki dua atom donor S yang keduanya merupakan atom dari golongan 16. Kedua ion tersebut berpeluang untuk mengikat atom zink melalui dua atom donornya. Dibandingkan dengan ion etil ditiokarbonat, ion sulfat memiliki pola koordinasi yang lebih beragam karena empat atom donor oksigennya dapat terlibat dalam ikatan kovalen koordinasi dengan atom pusat dan memiliki pola koordinasi yang lebih beragam. Tujuan penelitian yaitu mensintesis senyawa kompleks dari zink(II) sulfat dan 1,4-bis(difenilfosfino)butana dengan stoikiometri 1:1 serta menentukan prediksi strukturnya berdasarkan hasil karakterisasi.

2. Metode

Penelitian eksperimen dilakukan dengan dua tahap yaitu sintesis senyawa kompleks dari zink (II) sulfat dan 1,4-bis(difenilfosfino)butana dengan stoikiometri 1:1 dan karakterisasi senyawa kompleks hasil sintesis.

2.1. Sintesis Senyawa Kompleks dari Zink(II) sulfat dan trisikloheksilfosfina 1,4-bis(difenilfosfino)butana dengan Stoikiometri 1:1

Senyawa kompleks dari $ZnSO_4$ dan *dppb* dengan stoikiometri 1:1 disintesis dengan menambahkan *dppb* (0,050 g; 0,117 mmol; 5 mL dikloro-metana) ke dalam $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (0,034 g; 0,117 mmol; 5 mL metanol). Campuran kemudian digetarkan dalam bak pencuci ultrasonik selama 60 menit pada temperatur 27°C. Larutan yang terbentuk lalu disaring dengan kertas saring, filtratnya ditampung dalam tabung reaksi dan ditutup dengan aluminium foil berlubang. Filtrat tersebut dievaporasi secara perlahan pada temperatur ruang selama tujuh hari hingga terbentuk kristal tidak berwarna.

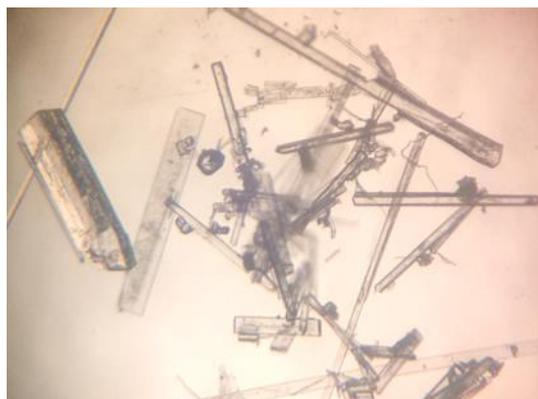
2.2. Karakterisasi Senyawa Kompleks Hasil Sintesis

Karakterisasi senyawa kompleks hasil sintesis meliputi uji titik lebur, analisis *SEM-EDX*, pengukuran daya hantar listrik (DHL), dan uji kualitatif ion sulfat. Kemungkinan struktur yang

sesuai dengan hasil karakterisasi dihitung energi bebasnya menggunakan program *Gaussian vol. 5.0*.

3. Hasil dan Pembahasan

Senyawa kompleks hasil sintesis dari zink(II) sulfat dan 1,4-bis(difenilfosfino)butana dengan stoikiometri 1:1 menghasilkan kristal tidak berwarna berbentuk balok seperti yang diberikan pada Gambar 1. Uji titik lebur bertujuan untuk menentukan senyawa kompleks hasil sintesis merupakan senyawa baru atau bukan. Hasil pengukuran titik lebur dari reaktan dan senyawa hasil sintesis dapat dibaca pada Tabel 1.



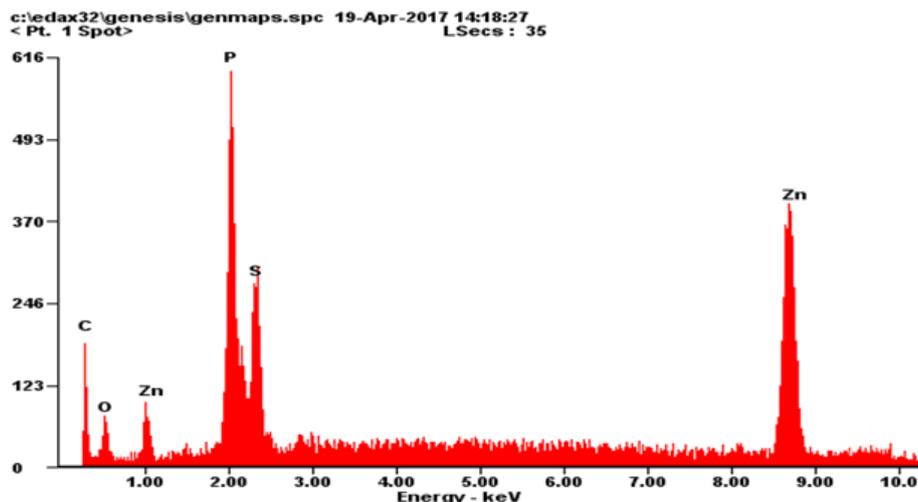
Gambar 1. Hasil Pengamatan Bentuk Kristal Senyawa Kompleks Hasil Sintesis Menggunakan Mikroskop

Tabel 1. Hasil Pengukuran Titik Lebur Senyawa Kompleks Hasil Sintesis

Senyawa	Titik Lebur (oC)
ZnSO ₄	680 (Merck)
Dppb	132-136 (Sigma-Aldrich)
Senyawa kompleks hasil sintesis: ZnSO ₄ : dppb = 1 : 1	152-154

Berdasarkan data titik lebur, senyawa kompleks hasil sintesis merupakan senyawa baru dan murni. Hal tersebut dapat dilihat dari hasil titik lebur kompleks berbeda dengan titik lebur garam serta ligannya.

Hasil analisis *SEM-EDX* adalah spektrum *EDX*, memberikan informasi data kualitatif unsur penyusun senyawa kompleks serta data kuantitatif berupa data persentase atom (%*At*) dan persentase massa (%*Wt*). Rasio persentase atom unsur penyusun senyawa kompleks menunjukkan rumus empiris senyawa kompleks tersebut. Spektrum *EDX* senyawa kompleks hasil sintesis diberikan pada Gambar 2.



Gambar 2. Spektrum *EDX* Senyawa Kompleks Hasil Sintesis

Spektrum *EDX* menunjukkan puncak atom penyusun senyawa kompleks hasil sintesis terdiri dari unsur C, O, P, S dan Zn. Komposisi unsur penyusun senyawa kompleks hasil analisis *EDX* dan secara teoritis diberikan pada Tabel 2.

Tabel 2. Komposisi Unsur Penyusun Senyawa Kompleks Hasil Analisis *EDX* dan Teoritis

Unsur	Wt (%)		At (%)	
	<i>EDX</i>	Teoritik	<i>EDX</i>	Teoritik
C	55,54	60,07	57,09	77,78
O	06,81	11,44	19,51	11,11
P	15,72	11,07	12,06	05,55
S	08,34	05,73	04,92	02,78
Zn	13,59	11,69	06,45	02,78

Keterangan:

%At : persentase atom

%Wt : persentase massa

Berdasarkan hasil analisis *EDX*, senyawa kompleks hasil sintesis pada stoikiometri 1:1 memiliki perbandingan persentase atom Zn : P : S paling kecil yaitu 1 : 1,87 : 0,76 dibulatkan menjadi 1 : 2 : 1. Pada rasio perbandingan atom Zn : P diketahui bahwa dua atom P mengindikasikan satu mol ligan *dppb* yang terkoordinasi dalam senyawa kompleks hasil sintesis, maka diperoleh prediksi rumus empiris senyawa kompleks hasil sintesis yaitu $C_{28}H_{28}O_4P_2SZn$. Dari prediksi rumus empiris tersebut didapatkan kemungkinan rumus kimia senyawa kompleks hasil sintesis yaitu $(C_{28}H_{28}ZnO_4SP_2)_2$.

Ketidaksesuaian presentase atom dan presentase massa hasil analisis *EDX* dengan perhitungan teoritis diduga karena tingkat sensitifitas alat *EDX* yang tidak dapat mendeteksi keberadaan unsur dengan nomor atom kurang dari 12. Atom H juga tidak dapat terdeteksi karena hanya memiliki satu elektron yang terlibat dalam pembentukan ikatan. Setelah didapatkan rumus empiris senyawa kompleks yang terbentuk diuji daya hantar listrik (DHL) dan uji kualitatif ion sulfat untuk mengetahui jenis senyawa kompleks yang diperoleh merupakan kompleks molekuler atau ionik.

Pengukuran daya hantar listrik (DHL) dilakukan untuk menentukan kompleks yang terbentuk merupakan senyawa ionik atau molekuler. Kristal kompleks dinyatakan bersifat ionik

apabila nilai DHL-nya lebih dekat dengan DHL garam dan molekuler apabila dekat dengan DHL pelarut. Hasil uji DHL diberikan pada Tabel 3.

Tabel 3. Hasil Uji Daya Hantar Listrik Senyawa Kompleks Hasil Sintesis

Larutan	Konsentrasi (M)	Harga DHL ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
Metanol diklorometana (1:1)	-	1,14
ZnSO ₄ .7H ₂ O	0,001	149,20
Senyawa kompleks hasil sintesis: ZnSO ₄ :dppb = 1 : 1	0,001	4,03

Berdasarkan nilai DHL pada Tabel 3 menunjukkan bahwa senyawa kompleks hasil sintesis memiliki nilai DHL sebesar 4,03 μS yang mendekati DHL pelarut sebesar 1,14 μS . Dengan demikian, dapat diindikasikan bahwa kompleks yang terbentuk adalah senyawa molekuler. merupakan kompleks molekuler.

Data hasil pengukuran DHL diperkuat dengan hasil negatif uji kualitatif ion sulfat terhadap larutan senyawa kompleks hasil sintesis. Uji kualitatif ion sulfat dilakukan dengan cara menambahkan beberapa tetes larutan barium klorida (BaCl₂) ke dalam larutan senyawa kompleks. Berdasarkan uji tersebut, tidak dihasilkan endapan putih setelah penambahan reagen BaCl₂ merupakan bukti bahwa ion sulfat terkoordinasi pada atom pusat sebagai ligan. Hasil uji kualitatif ion sulfat diberikan pada Gambar 3.



Gambar 3. Hasil Uji Kualitatif Ion Sulfat pada Senyawa Kompleks Hasil Sintesis

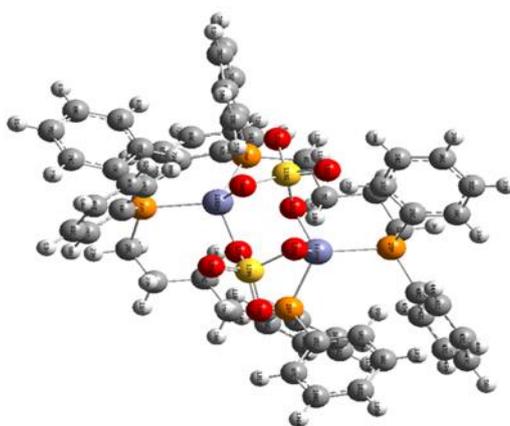
Senyawa kompleks hasil sintesis merupakan senyawa kompleks molekuler dengan stoikiometri 1:1 yang memiliki rumus empiris C₂₈H₂₈O₄P₂SZn. Prediksi struktur memenuhi yaitu senyawa kompleks dimer sehingga diperoleh rumus kimia (C₂₈H₂₈ZnO₄SP₂)₂. Kemungkinan struktur senyawa kompleks dimer yaitu Zn₂(O₂SO₂)₂(μ_2 -dppb)₂, [Zn₂(μ_2 -O₂SO₂)₂(μ_2 -dppb)₂] dan [Zn₂(O- μ_2 -O₂SO)₂(μ_2 -dppb)₂] yang strukturnya diberikan pada Gambar 4 (a), (b), dan (c).

Sesuai prediksi rumus empiris senyawa kompleks yaitu C₂₈H₂₈O₄P₂SZn serta berbagai hasil uji karakteristik maka diperoleh tiga kemungkinan struktur senyawa kompleks dari zink(II) sulfat dan 1,4-bis(difenilfosfino)butana dengan stoikiometri 1:1 yang memenuhi. Senyawa kompleks hasil sintesis merupakan kompleks dimer yang memiliki rumus kimia (C₂₈H₂₈ZnO₄SP₂)₂. Kemungkinan struktur senyawa kompleks dimer yaitu [Zn₂(O₂SO₂)₂(μ_2 -dppb)₂] dengan ion sulfat terkoordinasi sebagai ligan sepit, [Zn₂(μ_2 -O₂SO₂)₂(μ_2 -dppb)₂] dan [Zn₂(O- μ_2 -O₂SO)₂(μ_2 -dppb)₂]. Energi bebas per ikatan ketiga struktur yang diperoleh dengan analisis *Gaussian vol. 5.0* berturut-turut sebesar -174 kJ/mol, -180 kJ/mol, dan -160 kJ/mol.

Dimer $[\text{Zn}_2(\text{O}_2\text{SO}_2)_2(\mu_2\text{-dppb})_2]$ dengan ion sulfat terkoordinasi sebagai ligan sepit dan $[\text{Zn}_2(\mu_2\text{-O}_2\text{SO}_2)_2(\mu_2\text{-dppb})_2]$ dengan ion sulfat terkoordinasi sebagai ligan jembatan merupakan kemungkinan struktur yang dapat diterima karena memiliki nilai energi bebas per ikatan paling rendah yaitu sebesar -174 kJ/mol dan -180 kJ/mol.

Kedua prediksi struktur dipilih karena nilai energi bebasnya tidak jauh berbeda atau dapat dikatakan sama sehingga tidak dapat dibedakan struktur dengan ligan sulfat berlaku sebagai ligan sepit atau ligan jembatan yang lebih stabil. Struktur yang lebih stabil dipilih dengan membandingkan rata-rata panjang ikatan Zn-O pada kedua struktur dimer tersebut. Prediksi struktur yang pertama dimana ion sulfat terkoordinasi sebagai ligan sepit terbentuk cincin beranggotakan empat atom dengan regangan yang kuat. Untuk menstabilkan struktur tersebut ikatan antara Zn-O pada prediksi struktur yang pertama harusnya lebih panjang dibandingkan ikatan Zn-O pada prediksi struktur yang kedua dimana ion sulfat terkoordinasi sebagai ligan jembatan.

Data panjang ikatan rata-rata Zn-O pada $[\text{Zn}_2(\text{O}_2\text{SO}_2)_2(\mu_2\text{-dppb})_2]$ adalah 2,06666 Å sedangkan pada $[\text{Zn}_2(\mu_2\text{-O}_2\text{SO}_2)_2(\mu_2\text{-dppb})_2]$ adalah 2,04563 Å. Selisih panjang ikatan rata-rata Zn-O pada kedua struktur terpilih tidak jauh berbeda. Hal ini menunjukkan bahwa kompleks sepit $[\text{Zn}_2(\text{O}_2\text{SO}_2)_2(\mu_2\text{-dppb})_2]$ tidak stabil karena tidak terjadi pemanjangan ikatan Zn-O pada cincin. Struktur yang kedua dengan ion sulfat terkoordinasi sebagai ligan jembatan lebih diterima karena tidak ada pentidakstabilan dari pembentukan cincin antara atom pusat Zn dengan atom donor O dari ligan sulfat. Senyawa kompleks tersebut memiliki BK sebesar 4 dengan geometri tetrahedral terdistorsi di sekitar atom pusatnya.



Gambar 4. Struktur Senyawa Kompleks $[\text{Zn}_2(\mu_2\text{-O}_2\text{SO}_2)_2(\mu_2\text{-dppb})_2]$.

4. Simpulan

Reaksi antara zink(II) sulfat dan 1,4-bis(difenilfosfino) butana (*dppb*) dengan stokiometri 1 : 1 dalam pelarut metanol dan diklorometana menghasilkan senyawa kompleks dimer $[\text{Zn}(\mu_2\text{-O}_2\text{SO}_2)(\mu_2\text{-dppb})]_2$. Atom Zn memiliki BK 4 dan geometri tetrahedral berdistorsi di sekitar atom pusatnya. *Dppb* dan ion sulfat terkoordinasi pada atom-atom zink sebagai ligan jembatan. Saran yang diberikan yaitu menggunakan Difraksi Sinar-X Kristal Tunggal untuk memprediksi rumus struktur yang lebih tepat. Untuk menambah ragam senyawa kompleks dari ZnSO_4 dengan ligan *dppb* perlu mensintesis kompleks serupa dengan perbandingan stoikiometri yang berbeda.

Daftar Rujukan

- Altaf, M., Stoeckli-Evans, H., Murtaza, G., Isab, A. A., Ahmad, S., & Shaheen, M. A. (2011). Structural characterization of a cadmium (II)-sulfato complex, [Cd (N, N'-diethyl thiourea) 4 (SO 4)]. *Journal of Structural Chemistry*, 52, 625-630.
- Ara, I., El Bahij, F., Lachkar, M., & Ben Larbi, N. (2003). Synthesis and characterization of ethylxanthato complexes of zinc (II) with P-donor ligands. *Transition metal chemistry*, 28, 908-912.
- Chen, J. L., Guo, Z. H., Yu, H. G., He, L. H., Liu, S. J., Wen, H. R., & Wang, J. Y. (2016). Luminescent dinuclear copper (I) complexes bearing 1, 4-bis (diphenylphosphino) butane and functionalized 3-(2'-pyridyl) pyrazole mixed ligands. *Dalton Transactions*, 45(2), 696-705.
- Di Nicola, C., Fianchini, M., Pettinari, C., Skelton, B. W., Somers, N., & White, A. H. (2005). The structural definition of adducts of stoichiometry MX: dppx (1: 1) M= CuI, AgI, X= simple anion, dppx= Ph₂P (CH₂)_xPPh₂, x= 3-6. *Inorganica Chimica Acta*, 358(3), 763-795.
- Harvey, M. A., Baggio, S., Russi, S., & Baggio, R. (2003). Two new dimeric cadmium (II) and zinc (II) sulfate complexes with 2, 4, 6-tris (2-pyridyl)-1, 3, 5-triazine and 2, 2': 6', 2''-terpyridine. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, 59(5), m171-m174.
- Lutz, M. (2010). Twinned low-temperature structures of tris (ethylenediamine) zinc (II) sulfate and tris (ethylenediamine) copper (II) sulfate. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, 66(11), m330-m335.
- Sastry, P. U., Chitra, R., Choudhury, R. R., & Ramanadham, M. (2004). Zinc (tris) thiourea sulphate (ZTS): A single crystal neutron diffraction study. *Pramana*, 63, 257-261.
- Tamasi, G., & Cini, R. (2003). Study of binary and ternary metal complexes containing the sulfato ligand: molecular models for selected non-catalytic sites in sulfurylase. *Dalton Transactions*, (14), 2928-2936.
- Vogel, A. I. (1979). Vogel's Textbook of Macro and Semimicro Qualitative Inorganic Analysis. SvehlaG.