



Sintesis dan Karakterisasi Senyawa Kompleks dari Perak Format dengan *N,N'*- Dietiltiourea

Wiwit Dwi Indraningsih, Fariati, Effendy*

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

*Penulis korespondensi, Surel: effendi.fmipa@um.ac.id

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

Abstract

Reaction of silver formate (AgCOOH) and *N,N'*-diethylthiourea (detu) with 1 : 2 stoichiometry in acetonitrile produced a new complex compound which decomposed at 95-97°C. The *SEM-EDX* analysis showed that the crystals was prismatic given an empirical formula of $\text{C}_{16}\text{H}_{37}\text{AgN}_6\text{O}_2\text{S}_3$. Electrical conductivity measurement and qualitative formate ion test indicated that the obtained molecular compound. Based on empirical formula, the DHL test result, and the qualitative formate ion test, possible structures have been deducted. Two possible structures of the compound were $[\text{Ag}(\text{detu})_3(\text{OCOH})]$ and $[\text{Ag}(\text{detu})_3(\text{O}_2\text{CH})]$ with free energy per bond respectively of -116 kJ/mol and -24 kJ/mol. The accepted compound was $[\text{Ag}(\text{detu})_3(\text{OCOH})]$ with a distorted tetrahedral structure having the lowest free energy. This structure was isostructure with $[\text{Ag}(\text{detu})_3\text{Cl}]$.

Keywords: characterization, silver formate, *N,N'*-Diethylthiourea, synthesis, coordination compound

Abstrak

Reaksi antara perak format (AgCOOH) dan *N,N'*-Dietiltiourea (detu) dengan stoikiometri 1 : 2 dalam pelarut asetonitril menghasilkan senyawa kompleks baru yang terdekomposisi pada suhu 95-97°C. Analisis *SEM-EDX* menunjukkan bahwa Kristal berbentuk prisma dan memiliki rumus empiris $\text{C}_{16}\text{H}_{37}\text{AgN}_6\text{O}_2\text{S}_3$. Uji daya hantar listrik dan uji kualitatif format mengindikasikan bahwa kompleks hasil sintesis adalah senyawa molekuler. Berdasarkan rumus empiris, hasil uji DHL, dan uji kualitatif ion format kemungkinan struktur senyawa kompleks dapat ditentukan. Dua kemungkinan struktur senyawa kompleks hasil sintesis adalah $[\text{Ag}(\text{detu})_3(\text{OCOH})]$ dan $[\text{Ag}(\text{detu})_3(\text{O}_2\text{CH})]$ dengan energi bebas per ikatan berturut-turut sebesar -116 kJ/mol dan -24 kJ/mol. Senyawa kompleks yang diterima adalah $[\text{Ag}(\text{detu})_3(\text{OCOH})]$ dengan struktur tetrahedral terdistorsi yang mempunyai energi bebas paling rendah. Struktur tersebut isostruktur dengan $[\text{Ag}(\text{detu})_3\text{Cl}]$.

Kata kunci: karakterisasi, perak format, *N,N'*-Dietiltiourea, sintesis senyawa kompleks

1. Pendahuluan

N,N'-dietiltiourea (detu) memiliki dua atom donor yaitu N dan S yang merupakan ligan netral. Umumnya detu dapat membentuk senyawa kompleks dengan garam perak. Detu dan AgX menghasilkan kompleks $[\text{Ag}(\text{detu})_3\text{X}]$, ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{dan I}$) (Bowmaker dkk., 2010, Pakawatchi dkk., 2005, Fun dkk., 1998).

Senyawa kompleks $[\text{Ag}(\text{detu})_3\text{X}]$, ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{dan I}$) memiliki struktur tetrahedral terdistorsi yang merupakan kompleks molekuler. Pada senyawa kompleks tersebut, ion halida dan detu berlaku sebagai ligan monodentat.

Senyawa kompleks dari AgCOOH dan detu belum pernah dilaporkan. Pada senyawa kompleks, ion halida dapat berperan sebagai ligan monodentat, sedangkan ion format sebagai ligan monodentat atau sepit bidentat. Oleh karena itu, senyawa kompleks dari AgCOOH dan detu dapat mempunyai struktur yang berbeda dengan senyawa kompleks dari AgCl dan detu. Untuk mengetahui pola koordinasi ion format dan detu terhadap atom Ag pada senyawa kompleks

yang terbentuk, perlu dilakukan penelitian dengan judul "Sintesis dan Karakterisasi Senyawa Kompleks dari Perak Format dengan Ligan *N,N'*-diethyltiourea".

2. Metode

Penelitian eksperimental dilakukan dengan tiga tahap, yaitu sintesis AgCOOH , sintesis senyawa kompleks, dan karakterisasi senyawa kompleks hasil sintesis yang meliputi: (1) uji titik lebur, (2) uji daya hantar listrik (DHL), (3) uji kualitatif ion format, (4) analisis *SEM-EDX*, dan (5) perhitungan energi bebas senyawa kompleks dengan program *Gauss View 5.0*.

2.1. Sintesis Perak Format

Sintesis garam AgCOOH berdasarkan metode yang dimodifikasi dari Bowmaker, dkk (2000). Garam AgCOOH disintesis dengan melarutkan AgNO_3 (510 mg; 3 mmol) dalam air (5 ml), ditambahkan larutan HCOONa (204 mg; 3 mmol) dalam air (5 ml). Endapan putih yang terbentuk, lalu dilakukan uji titik lebur dan uji kualitatif untuk membuktikan ion Ag dan ion format pada endapan putih tersebut.

2.2. Sintesis Senyawa Kompleks

Sintesis senyawa kompleks berdasarkan metode yang didapatkan dari Bowmaker, dkk (1995). Ligan detu (76,5 mg; 0,5 mmol) dan endapan AgCOOH (132 mg; 1 mmol) hasil sintesis dilarutkan masing-masing dalam asetonitril (5mL). Pelarut asetonitril telah dimasukkan dalam penangas es sebelum dicampurkan. Selanjutnya, larutan ligan dimasukkan ke dalam larutan AgCOOH hasil sintesis. Larutan senyawa kompleks yang diperoleh kemudian dikristalisasi dengan penguapan perlahan pada suhu kamar.

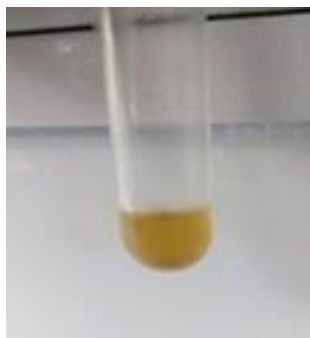
2.3. Karakterisasi Senyawa Kompleks Hasil Sintesis

Karakterisasi kristal senyawa kompleks melalui uji titik lebur, analisis *SEM-EDX*, uji DHL, uji kualitatif ion format, dan perhitungan energi bebas dengan program *Gaussian Vol.5.0*. Uji titik lebur untuk mengetahui senyawa kompleks yang diperoleh adalah senyawa murni, stabil, dan baru. Analisis *SEM (FEI Inspect S-50-AMETEK)* untuk melihat bentuk kristal dan *EDX (FEI Inspect S-50-AMETEK)* untuk mendapatkan perbandingan komposisi unsur-unsur dari penyusun senyawa kompleks yang selanjutnya dapat diperoleh perbandingan garam dan ligan pada senyawa kompleks hasil sintesis. Perbandingan tersebut dapat digunakan untuk menentukan rumus empiris senyawa kompleks hasil sintesis. Jenis senyawa, diidentifikasi dengan uji DHL dan uji kualitatif ion format. Uji DHL diperoleh dengan membandingkan nilai DHL senyawa kompleks yang didapatkan terhadap DHL pelarut dan AgCOOH dalam pelarut asetonitril. Berdasarkan uji-uji tersebut, maka diperoleh beberapa kemungkinan struktur yang selanjutnya dihitung energi bebas dari program *Gaussian Vol.5.0*. Struktur yang diterima adalah yang memiliki energi bebas terendah.

3. Hasil dan Pembahasan

Sintesis dari AgNO_3 dan HCOONa menghasilkan endapan putih yang melebur pada 118 °C (*Fischer Scientific*). Endapan putih hasil sintesis dilarutkan dalam air dan ditambahkan larutan FeCl_3 untuk uji kualitatif AgCOOH . Pada uji tersebut didapatkan endapan putih dan larutan merah bata yang ditunjukkan pada Gambar 1. Endapan putih tersebut adalah AgCl yang menunjukkan adanya kation Ag^+ , sedangkan larutan merah bata yang terbentuk adalah

$[\text{Fe}(\text{HCOO})_6]^{3+}$ yang mengindikasikan anion HCOO^- . Berdasarkan uji titik lebur dan uji kualitatif AgCOOH , maka dapat disimpulkan bahwa endapan putih tersebut adalah garam AgCOOH .



Gambar 1. Hasil Uji Kualitatif Ion Formate pada Garam Hasil Sintesis.

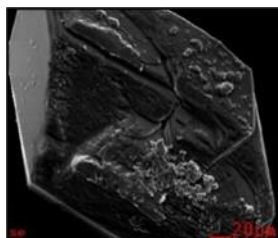
Reaksi dari larutan AgCOOH dan larutan detu dengan perbandingan stoikiometri 1:2 menghasilkan kristal-kristal tidak berwarna dan endapan hitam abu-abu. Endapan hitam abu-abu pada dinding tabung reaksi merupakan garam perak yang tereduksi menjadi logam perak akibat cahaya meskipun tabung reaksi sudah ditutup dengan kertas karbon.

Hasil pengukuran titik lebur diberikan pada Tabel 1. Pada data tersebut, menunjukkan bahwa senyawa kompleks hasil sintesis merupakan senyawa baru, murni, dan stabil. Titik lebur senyawa kompleks berbeda dengan titik lebur kedua reaktannya dengan selisih minimal 10°C dan melebur pada rentang 2°C .

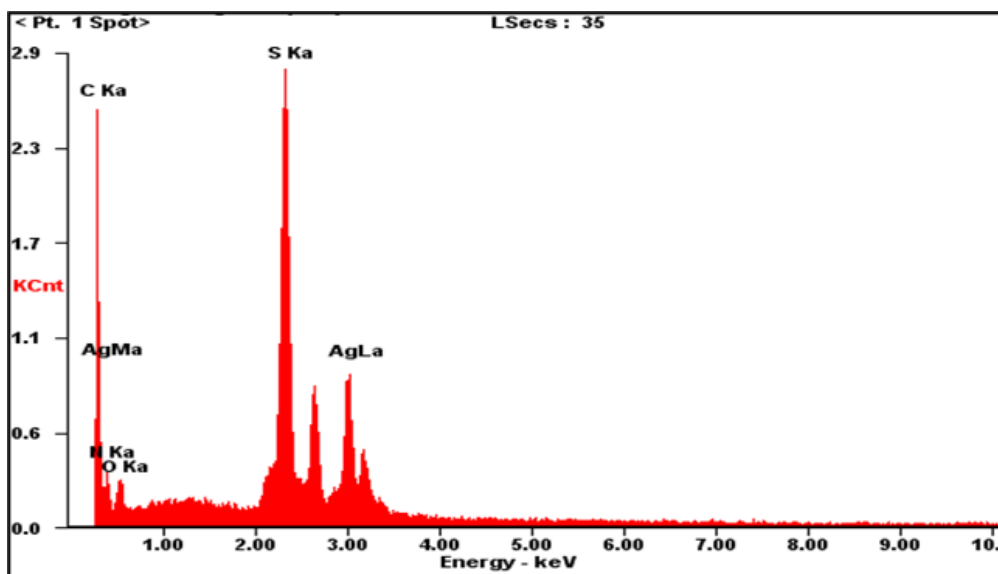
Tabel 1. Hasil Pengukuran Titik Lebur

Senyawa	Titik Lebur Berdasarkan Merck Index ($^\circ\text{C}$)	Titik Lebur Berdasarkan Alat <i>Fischer Scientific</i> ($^\circ\text{C}$)
AgCOOH	121-122	118 (terdekomposisi)
Detu	76-78	76-77 (terdekomposisi)
Senyawa Kompleks Hasil Sintesis	-	95-97 (terdekomposisi)
$\text{AgCOOH} : \text{detu} = 1 : 2$		

Hasil analisis *SEM-EDX* (*FEI Inspect S-50-AMETEK*) dari kristal menghasilkan gambar kristal dan spektrum *EDX* yang berturut-turut diberikan pada Gambar 2 & 3.



Gambar 2. Hasil SEM Senyawa Kompleks Hasil Sintesis.

Gambar 3. Spektrum *EDX* Senyawa Kompleks Hasil Sintesis

Pada Gambar 3, menunjukkan bahwa unsur-unsur penyusun senyawa kompleks hasil sintesis adalah C, N, S, O, dan Ag. Komposisi atom penyusun senyawa kompleks hasil analisis *EDX* dan teoritis dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Komposisi Atom-Atom Penyusun Senyawa Kompleks Hasil Analisis *EDX*

Unsur	<i>EDX</i>	
	<i>Wt(%)</i>	<i>At(%)</i>
C	40,84	62,70
N	11,24	14,80
O	6,84	07,88
S	18,79	10,81
Ag	22,29	03,81

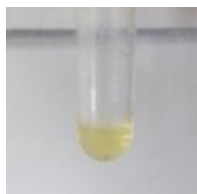
Unsur C:Ag:N:O: S pada senyawa kompleks hasil sintesis memiliki perbandingan sebesar 16:1:4:2:3. Selain unsur N, perbandingan unsur-unsur tersebut adalah sesuai untuk senyawa kompleks yang terdiri dari AgCOOH dan detu dengan perbandingan 1:3. Berdasarkan perbandingan tersebut, maka didapatkan rumus empiris $C_{16}H_{37}AgN_6O_2S_3$.

Hasil uji DHL pelarut asetonitril, larutan garam AgCOOH dan larutan senyawa kompleks hasil sintesis diberikan pada Tabel 3.6. Pada uji tersebut, menunjukkan bahwa senyawa kompleks hasil sintesis memiliki nilai DHL mendekati nilai DHL pelarut, sehingga dapat disimpulkan bahwa senyawa kompleks hasil sintesis merupakan senyawa kompleks molekuler.

Tabel 3. Hasil Uji Daya Hantar Listrik (DHL).

Larutan	Konsentrasi (mM)	Harga DHL ($\mu S/cm$)
Asetonitril	-	3,59
AgCOOH, HCO ₂ Ag Kompleks hasil sintesis	0,65	135,2
	0,65	15,05

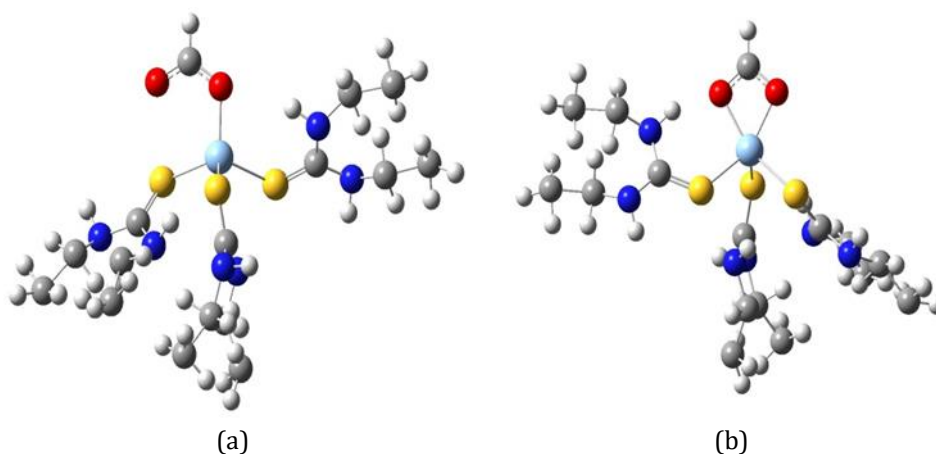
Uji kualitatif ion format dilakukan dengan menambahkan larutan FeCl_3 dalam pelarut air. Pada uji kualitatif tersebut, diperoleh larutan berwarna kuning yang dapat dilihat pada Gambar 4. Hal ini menunjukkan bahwa tidak ada reaksi antara larutan senyawa kompleks dengan larutan FeCl_3 , sehingga pada uji kualitatif tersebut membuktikan bahwa ion format pada senyawa kompleks berlaku sebagai ligan dan senyawa kompleks hasil sintesis merupakan kompleks molekuler.



Gambar 4. Hasil Uji Kualitatif Ion format pada Kompleks Hasil Sintesis.

Berdasarkan hasil analisis *SEM-EDX*, uji DHL, dan uji kualitatif ion format, menunjukkan bahwa senyawa kompleks yang terbentuk dapat terdiri dari AgCOOH dan detu dengan perbandingan 1:3. Senyawa kompleks tersebut memiliki beberapa kemungkinan yaitu kompleks $[\text{Ag}(\text{detu})_3(\text{OCOH})]$ atau $[\text{Ag}(\text{detu})_3(\text{O}_2\text{CH})]$.

Pada kedua kemungkinan struktur senyawa kompleks tersebut, ion format berlaku sebagai ligan. Ligan formato pada $[\text{Ag}(\text{detu})_3(\text{OCOH})]$ berperan sebagai ligan monodentat yang terikat pada atom pusat melalui satu atom O, sedangkan pada $[\text{Ag}(\text{detu})_3(\text{O}_2\text{CH})]$, ligan formato sebagai ligan bidentat yang terikat pada atom pusat dengan dua atom O. Struktur senyawa kompleks $[\text{Ag}(\text{detu})_3(\text{OCOH})]$ analog dengan $[\text{AgOCHO}((\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P})_3] \cdot \text{HCO}_2\text{H}$ (Bowmaker dkk., 2000) dan $[\text{Ag}(\text{detu})_3\text{X}]$, ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ dan I) (Bowmaker dkk., 2010, Pakawatchi dkk., 2005, Fun dkk., 1998) yang memiliki geometri tetrahedral terdistorsi pada atom Ag. Senyawa kompleks $[\text{Ag}(\text{detu})_3(\text{O}_2\text{CH})]$ memiliki struktur trigonal bipiramida terdistorsi. Struktur kompleks $[\text{Ag}(\text{detu})_3(\text{OCOH})]$ dan $[\text{Ag}(\text{detu})_3(\text{O}_2\text{CH})]$ dengan program *Gaussian Vol.5.0*. dapat dilihat pada Gambar 5 (a) dan (b).



Gambar 5. Struktur Senyawa Kompleks dengan program *Gaussian Vol.5.0*.

1. $[\text{Ag}(\text{detu})_3(\text{OCOH})]$ dengan StrukturTetrahedral Terdistorsi
2. $[\text{Ag}(\text{detu})_3(\text{O}_2\text{CH})]$ dengan StrukturTrigonal Bipiramida Terdistorsi.
- 3.

3.1. Perhitungan Energi Bebas

Hasil perhitungan energi bebas senyawa kompleks $[\text{Ag}(\text{detu})_3(\text{OCOH})]$ dan $[\text{Ag}(\text{detu})_3(\text{O}_2\text{CH})]$ diberikan pada Tabel 4.

Tabel 4. Perhitungan Energi Bebas Senyawa Kompleks Hasil Sintesis Berdasarkan Analisis Gauss View 5.0

Rumus Molekul	Struktur	Energi Bebas (kJ/mol)	Energi Bebas per Ikatan (kJ/mol)
$[\text{Ag}(\text{detu})_3(\text{OCOH})]$	Tetrahedral terdistorsi	-7416	-116
$[\text{Ag}(\text{detu})_3(\text{O}_2\text{CH})]$	Trigonal Bipiramida terdistorsi	-1545	-24

Pada Tabel 4 menunjukkan bahwa kompleks $[\text{Ag}(\text{detu})_3(\text{OCOH})]$ memiliki energi bebas per ikatan yang lebih kecil dibandingkan dengan $[\text{Ag}(\text{detu})_3(\text{O}_2\text{CH})]$, yaitu sebesar -116 kJ/mol, sehingga senyawa kompleks $[\text{Ag}(\text{detu})_3(\text{OCOH})]$ dengan struktur tetrahedral terdistorsi adalah struktur yang diterima.

Senyawa kompleks $[\text{Ag}(\text{detu})_3(\text{OCOH})]$ memiliki struktur tetrahedral terdistorsi seperti $[\text{Ag}(\text{detu})_3\text{Cl}]$, karena ligan formato dan ligan kloro dapat berlaku sebagai ligan monodentat. Data panjang ikatan dan sudut ikatan senyawa kompleks $[\text{Ag}(\text{detu})_3(\text{OCOH})]$ dan $[\text{Ag}(\text{detu})_3\text{Cl}]$ ditunjukkan pada Tabel 5.

Tabel 5. Panjang dan Sudut Ikatan Senyawa Kompleks $[\text{Ag}(\text{detu})_3(\text{OCOH})]$ dan $[\text{Ag}(\text{detu})_3\text{Cl}]$ Hasil Analisis Gaussian Vol.5.0

Panjang Ikatan (Å)	$[\text{Ag}(\text{detu})_3(\text{OCOH})]$ (Hasil Sintesis)	$[\text{Ag}(\text{detu})_3\text{Cl}]$ (Bowmaker dkk., 2010)
Ag-O(1)	1,998	2,520
Ag-S(1)	2,359	2,347
Ag-S(2)	2,356	2,360
Ag-S(3)	2,349	2,349
<Ag-S>	2,354	2,352
Sudut Ikatan ($^\circ$)	$[\text{Ag}(\text{detu})_3(\text{OCOH})]$ (Hasil Sintesis)	$[\text{Ag}(\text{detu})_3\text{Cl}]$ (Bowmaker dkk., 2010)
S(1)-Ag-S(2)	109,410	109,641
S(2)-Ag-S(3)	109,145	109,896
S(3)-Ag-S(1)	108,630	110,561
<S-Ag-S>	109,061	110,032
S(1)-Ag-O(1)	109,675	108,547
S(2)-Ag-O(1)	110,208	109,263
S(3)-Ag-O(1)	109,745	109,033
<S-Ag-O>	109,876	108,947

keterangan: x = atom O untuk senyawa kompleks $[\text{Ag}(\text{detu})_3(\text{OCOH})]$

x = atom S untuk senyawa kompleks $[\text{Ag}(\text{detu})_3\text{Cl}]$

Data pada Tabel 5 memberikan informasi bahwa ikatan Ag-S rata-rata pada kompleks $[\text{Ag}(\text{detu})_3(\text{OCOH})]$ tidak berbeda dengan Ag-S rata-rata dari $[\text{Ag}(\text{detu})_3\text{Cl}]$.

4. Simpulan

Sintesis senyawa kompleks dari garam perak format dan ligan detu dengan perbandingan stoikiometri 1:2 membentuk senyawa kompleks molekuler $[\text{Ag}(\text{detu})_3(\text{OCOH})]$ dengan geometri tetrahedral terdistorsi pada atom Ag. Ion HCOO^- berlaku sebagai ligan monodentat melalui atom donor O. Struktur senyawa kompleks yang lebih akurat dapat didapatkan dengan menggunakan metode kristal tunggal-XRD (XRD-single crystal) dan IR pr untuk mengetahui gugus Ag-S.

Daftar Rujukan

- Bowmaker, G. A., Hanna, J. V., Healy, P. C., Millar, G. J., Skelton, B. W., & White, A. H. (1995). Crystal Structure, Infrared and Solid-State CP MAS NMR Characterization of $[(\text{PPh}_3)_2\text{AgO}_2\text{CH}]$ and of $[(\text{PPh}_3)_2\text{AgO}_2\text{CH}] \cdot 2\text{HCO}_2\text{H}$, a Complex of the H-Bonded $[\text{H}_2(\text{HCO}_2)_3]$ -Species. *The Journal of Physical Chemistry*, 99(12), 3909-3917.
- Bowmaker, G. A., Pakawatchai, C., Saithong, S., Skelton, B. W., & White, A. H. (2010). Structural and spectroscopic studies of some adducts of silver (I) halides with thiourea and N-ethyl substituted thioureas. *Dalton Transactions*, 39(18), 4391-4404.
- Bowmaker, G. A., Pakawatchai, C., Saithong, S., Skelton, B. W., & White, A. H. (2010). Novel complexes of silver (I) sulfate with 1-methylimidazole-2-thione: structures and vibrational spectroscopy. *Dalton Transactions*, 39(28), 6542-6550.
- Bowmaker, G. A., Pakawatchai, C., Saithong, S., Skelton, B. W., & White, A. H. (2009). 1: 1 complexes of silver (I) thiocyanate with (substituted) thiourea ligands. *Dalton Transactions*, (14), 2588-2598.
- Bußkamp, H., Deacon, G. B., Hilder, M., Junk, P. C., Kynast, U. H., Lee, W. W., & Turner, D. R. (2007). Structural variations in rare earth benzoate complexes Part I. Lanthanum. *CrystEngComm*, 9(5), 394-411.
- Bowmaker, G. A., Hanna, J. V., Rickard, C. E., & Lipton, A. S. (2001). Crystal structures and vibrational and solid-state (CPMAS) NMR spectroscopy of some bis (triphenylphosphine) silver (I) sulfate, selenate, and phosphate systems. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (1), 20-28.
- Fun, H. K., Razak, I. A., Pakawatchai, C., Khaokong, C. H. U. A. N. P. I. T., Chantapromma, S., & Saithong, S. A. P. W. A. N. I. T. (1998). Tris (N, N'-diethylthiourea-S) iodocopper (I) and Tris (N, N'-diethylthiourea-S) iod silver (I). *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, 54(4), 453-456.
- Pakawatchai, C., Saithong, S., Sudkeaw, P., Tooptakong, U., & Charmant, J. H. (2005). The Crystal Structure of Tris (diethylthiourea) bromosilver (I). *Analytical Sciences: X-ray Structure Analysis Online*, 21, x211-x212..