



# Sintesis dan Karakterisasi Senyawa Kompleks dari Kadmium Nitrat dan 1,3-bis(difenilfosfino)propana dalam Pelarut Metanol

Wawan Setiawan, Effendy\*, Fariati

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

Adduct of cadmium nitrate and dppp in methanol solvent has not been reported. The purpose of this research was to synthesize adduct of cadmium nitrate and dppp in methanol solvent and to determine the structure according to the result of characterization. The adduct of the synthesized form of crystals were colorless, prism shape, and melted at 271-273 °C. The results of DHL measurements and qualitative tests of nitrate ions indicated that the complex was a molecular compound. The EDX analysis has given the empirical formula  $C_{27}H_{26}CdN_2O_6P_2$ . The accepted structure was the monomer complex  $[Cd(ONO_2)_2(dppp)]$  with distorted tetrahedral geometry and free energy per bond amount was -47.5 kJ/mol.

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

## Abstrak

Senyawa kompleks dari kadmium nitrat dan dppp dalam pelarut metanol belum pernah dilaporkan. Tujuan penelitian adalah mensintesis senyawa kompleks dari kadmium nitrat dan dppp dalam pelarut metanol serta menentukan strukturnya sesuai hasil karakterisasi. Senyawa kompleks hasil sintesis berupa kristal tidak berwarna, berbentuk prisma, dan melebur pada suhu 271-273 °C. Hasil pengukuran DHL dan uji kualitatif ion nitrat menunjukkan bahwa kompleks merupakan senyawa molekuler. Analisis EDX memberikan rumus empiris yaitu  $C_{27}H_{26}CdN_2O_6P_2$ . Struktur yang diterima yaitu kompleks monomer  $[Cd(ONO_2)_2(dppp)]$  dengan geometri tetrahedral terdistorsi di sekitar atom pusatnya dan energi bebas per ikatan sebesar -47,5 kJ/mol.

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

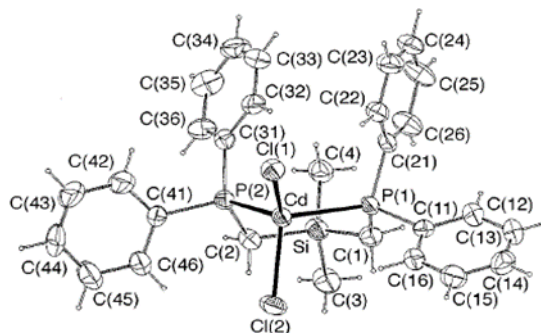
## 1. Pendahuluan

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  $L^2$  (2,2-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 sepiit 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, ligan  $L^2$  bertindak sebagai ligan sepiit sedangkan ion nitrat bertindak sebagai ligan monodentat. Contoh lain ion nitrat 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<sub>2</sub>NO)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (Goel & Jha, 1981). Struktur senyawa kompleks [CdCl<sub>2</sub>(L<sup>2</sup>)] ditunjukkan pada Gambar 1.

Senyawa kompleks dari kadmium nitrat dan dppp dalam pelarut metanol belum pernah dilaporkan. Tujuan penelitian adalah mensintesis senyawa kompleks dari kadmium nitrat dan dppp dalam pelarut metanol serta menentukan strukturnya sesuai hasil karakterisasi.



**Gambar 1. Senyawa Kompleks [CdCl<sub>2</sub>(L<sup>2</sup>)] dengan Struktur Tetrahedral Terdistorsi (Meehan, dkk., 1997).**

## 2. Metode

dppp dalam pelarut metanol 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<sup>2</sup> dengan ligan dppp. Senyawa kompleks dari Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O dan dppp dengan stoikiometri 1:1 disintesis pada perbandingan mol Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O:dppp sebesar 1:1. Sintesis dilakukan dengan menambahkan Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (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 °C. Larutan tidak berwarna dalam gelas beaker ditutup dengan plastik wrap berlubang. Larutan tersebut dievaporasi perlahan 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*.

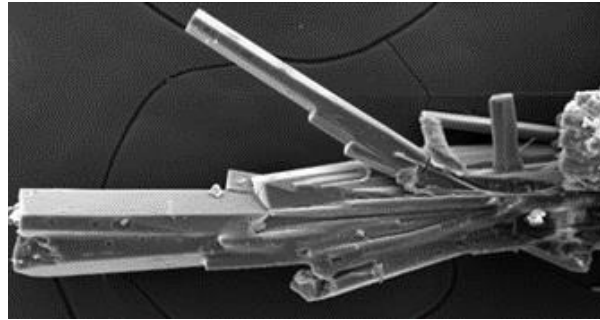
## 3. Hasil dan Pembahasan

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

**Tabel 1. Titik lebur Senyawa Kompleks Hasil Sintesis**

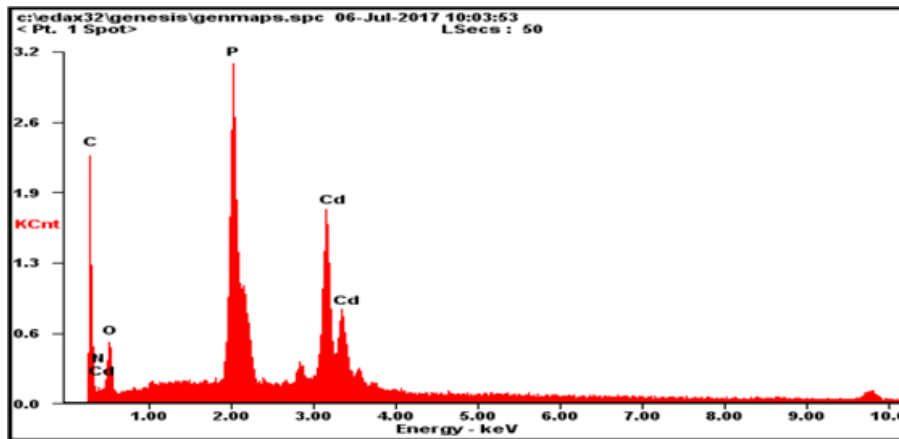
Senyawa	Titik Lebur (°C)
Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	360 ( <i>Merck</i> )
Dppp	60-62 ( <i>Sigma-Aldrich</i> )
Kompleks	271-273

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



**Gambar 2. Hasil Pengamatan Bentuk Kristal Menggunakan SEM**

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



**Gambar 3. Spektrum EDX Senyawa Kompleks Hasil Sintesis**

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

Unsur	Wt (%)	At (%)
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

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

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

Larutan	Konsentrasi (mM)	Harga DHL ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )
Metanol	-	18,2
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	1,0	242
Kompleks	1,0	27,8

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



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

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.

Krital senyawa kompleks yang dihasilkan tidak berwarna karena atom pusat Cd(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 terdapat sedikit pengotor.

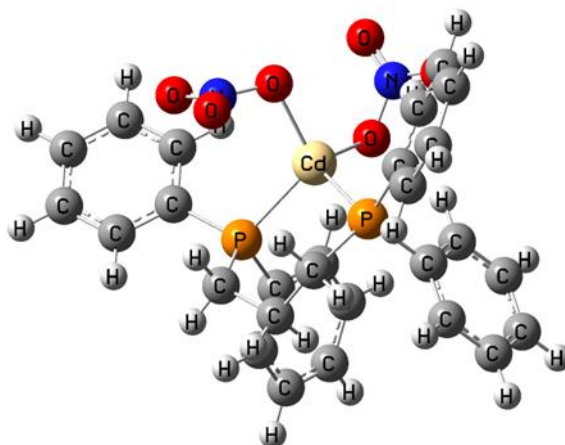
Spektrum *EDX* menunjukkan penyusun senyawa kompleks hasil sintesis terdiri dari unsur C, N, O, P, dan Cd. Berdasarkan hasil analisis *EDX*, perbandingan persentase atom Cd:P dari hasil analisis *EDX* yaitu 1:1,92, mendekati 1:2. Perbandingan tersebut menunjukkan bahwa senyawa kompleks tersusun dari 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 mendekati nilai DHL pelarut sebesar  $18,2$   $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Hasil uji kualitatif ion nitrat membuktikan bahwa ion nitrat berperan 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, struktur yang diterima memiliki nilai energi bebas per ikatan sebesar  $-47,5$  kJ/mol yaitu kompleks monomer molekuler  $[\text{Cd}(\text{ONO}_2)_2(\text{dppp})]$  yang memiliki struktur tetrahedral terdistorsi seperti diberikan pada Gambar 5. Kompleks monomer  $[\text{Cd}(\text{ONO}_2)_2(\text{dppp})]$  tersebut isostruktur dengan kompleks  $[\text{Cd}(\text{ONO}_2)_2(\text{L}^2)]$ . Pada strukturnya,

dppp bertindak sebagai ligan sepit bidentat dan ion nitrat bertindak sebagai ligan monodentat. Ligan dppp cenderung bertindak sebagai ligan sepit karena membentuk cincin beranggotakan enam atom yang memiliki regangan cukup kecil sehingga menambah kestabilan kompleks.



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

#### 4. Simpulan

Reaksi antara kadmium nitrat dan 1,3-bis(difenilfosfino)propana (dppp) dengan stoikiometri 1:1 dalam pelarut metanol menghasilkan senyawa kompleks monomer  $[Cd(ONO_2)_2(dppp)]$  dengan struktur tetrahedral terdistorsi. Dppp bertindak sebagai ligan sepit bidentat dan ion nitrat bertindak sebagai ligan monodentat.

#### Daftar Rujukan

- Corain, B., Longato, B., Favero, G., Ajo, D., Pilloni, G., Russo, U., & Kreissl, F. R. (1989). Heteropolymetallic complexes of 1, 1'-Bis (diphenylphosphino) ferrocene (dppf). III. Comparative physicochemical properties of (dppf)  $MCl_2$  ( $M = Co, Ni, Pd, Pt, Zn, Cd, Hg$ ). *Inorganica chimica acta*, 157(2), 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(23), 3267-3272.
- Meehan, P. R., Ferguson, G., Shakya, R. P., & Alyea, E. C. (1997). Spectroscopic and crystallographic characterisation of cadmium complexes incorporating a bidentate phosphine ligand. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (19), 3487-3491.
- Park, H. M., Hwang, I. H., Bae, J. M., Jo, Y. D., Kim, C., Kim, H. Y., ... & Kim, S. J. (2012). Anion effects crystal structures of Cd II complexes containing 2, 2'-bipyridine: Photoluminescence and catalytic reactivity. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 33(5), 1517-1522.
- Vogel, A.I. 1979. *Vogel's textbook of Macro and Semimicro Qualitative Inorganic Analysis*. New York, Longman. Inn.