

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Pengertian Senyawa Kompleks

Senyawa kompleks adalah senyawa yang terbentuk karena penggabungan ion/atom logam/sekelompok atom dengan molekul/anion yang mempunyai sifat donor elektron (memiliki paling sedikit sepasang elektron bebas). Menurut Werner beberapa ion logam cenderung berikatan koordinasi dengan zat-zat tertentu membentuk senyawa kompleks yang stabil, zat-zat tertentu itu disebut ligan sedangkan menurut Lewis proses pembentukan senyawa kompleks koordinasi adalah perpindahan satu atau lebih pasangan elektron dari ligan ke ion logam^[3]. Sebagai akibat dari perpindahan kerapatan elektron ini pasangan elektron menjadi kepunyaan bersama antara ligan dan ion pusat^[3]. Proses pembentukan ikatan pemberi dan penerima elektron tersebut dapat dilukiskan dengan persamaan berikut :^[3]



M adalah ion logam dan L adalah ligan yang mempunyai pasangan elektron. Bergantung pada susunan elektron, ion logam itu dapat menerima sejumlah pasangan elektron, sehingga ion logam itu dapat berikatan koordinasi dengan sejumlah ligan. Jumlah ligan yang dapat diikat oleh ion logam itu disebut Bilangan Koordinasi Senyawa Kompleks. Maka persamaan diatas dapat ditulis sebagai berikut :^[3]



n adalah bilangan koordinasi senyawa kompleks yang terbentuk $n = 2, 4, 6$.

Menurut teori asam basa lewis, asam adalah suatu ion atau senyawa yang menerima pasangan elektron bebas, sedangkan basa adalah ion atau senyawa yang dapat memberikan pasangan elektron bebas. Pembentukan kompleks terjadi karena penyumbangan suatu pasangan elektron seluruhnya^[4].




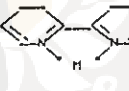
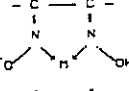
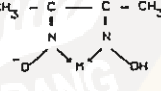


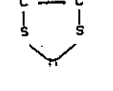
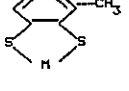
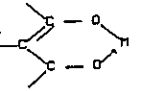
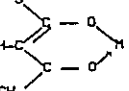
2.2. Ligan

Ligan merupakan zat beratom satu atau beratom banyak. Beberapa senyawa ligan dijumpai beratom satu atau lebih yang bermuatan negatif misalnya F^- , Cl^- , Br^- , dan I^- , CN^- , SCN^- , sedangkan ligan yang tak bermuatan selalu berupa ligan yang beratom banyak sehingga merupakan molekul, misalnya NH_3 , H_2O dan amina alifatik. Sifat umum semua ligan ditentukan oleh adanya pasangan elektron bebas. Karena ligan tersebut hanya memberikan satu elektron maka ligan-ligan itu disebut ligan bergigi satu, yang membentuk satu ikatan koordinasi dengan ion logam pusat^[3]. Beberapa ligan yang mempunyai dua pasang elektron atau lebih, sehingga dapat terikat pada atom pusat melalui elektron atau lebih, senyawa ini dinamakan ligan multidentat. Beberapa ligan multidentat mampu bertindak sebagai ligan khelat yang dikenal sebagai senyawa kompleks khelat atau kompleks sepi^[5]. Semakin banyak cincin khelat terbentuk semakin stabil senyawa kompleks. Daftar beberapa gugus fungsi yang membentuk Kompleks dengan Ion Ligan disajikan pada Tabel II.1^[3].

Tabel II.1. Gugus Fungsi yang membentuk Iktatan Koordinat dengan Ion Logam

No	Gugus Fungsi	No	Gugus Fungsi
1	-NH ₃	5	-O ⁻
2	-NH-	6	-SO ₃ ⁻
3	-COO-	7	-S ⁻
4	-C=O	8	-NHC=S S

Jika dua atau lebih gugus fungsi yang terdapat dalam satu molekul ligan maka akan terbentuk senyawa kompleks khelat. Pembentukan senyawa kompleks khelat ini sangat mudah terjadi bila cincin khelat yang terbentuk mengandung lima atau enam cincin seperti diperlihatkan dalam gambar II.1 berikut ini.^[3]

Gugus	Contoh pereaksi	
	Rumus	Nama
		8-hidroksikinolin
		2-2' - biperidil
		dimetilglioksim
		pirokatekol
		toluena - 2,3 - ditiol
		asetilaseton

Gambar II.1. Beberapa Contoh Pereaksi Pembentuk Kompleks Khelat

Selain itu, perlu ditegaskan bahwa atom pemberi elektron yang berikatan langsung dengan ion logam berperan penting dalam pembentukan ikatan koordinat, bukan gugus fungsi secara menyeluruh. Pada kompleks amino misalnya, atom nitrogen merupakan rekan utama ion logam, demikian pula atom oksigen pada senyawa kompleks karboksilat^[3].

2.3. Atom Pusat

Atom pusat adalah atom yang memiliki kemampuan menerima pasangan elektron dari ligan dalam bentuk senyawa kompleks. Ion-ion logam dibagai menjadi tiga kelompok yaitu :

2.3.1. Ion Logam dengan Susunan Elektron seperti Gas Mulia

Yang termasuk kelompok ini adalah kation-kation logam alkali dan alkali tanah. Interaksi ligan dengan ion-ion ini benar-benar bersifat elektrostatik. Akibatnya, ligan-ligan yang berwujudan dan jari-jari ion kecil lebih disukai dan kestabilan kompleksnya akan sebanding dengan muatan pada ion logam dan berbanding terbalik dengan jari-jari ionnya^[3].

2.3.2. Ion logam dengan sub kulit d terisi penuh.

Ion-ion logam kelompok ini meliputi, Cu^{2+} , Ag^+ , Au^+ , Cd^{2+} , Pb^{2+} . Untuk mencapai susunan elektron gas mulia berikutnya, ion-ion logam ini harus menerima empat pasang elektron (s^2p^6). Karena itu, ion ini merupakan penerima elektron yang sangat kuat^[3].

2.3.3. Ion Logam dengan subkulit d terisi sebagian.

Yang termasuk kelompok ini adalah kation-kation logam transisi. Contohnya Mn^{2+} (d^5), Fe^{2+} (d^6), Co^{2+} (d^7), Ni^{2+} (d^8), dan Cu^{2+} (d^9). Untuk

mencapai susunan elektron gas mulia berikutnya, logam-logam ini harus mengisi kulit d terlebih dahulu kemudian menerima empat pasang elektron lagi (s^2p^6)^[3].

2.4. Rumus Bangun Senyawa Kompleks

Menurut teori medan kristal, ikatan antara ion logam dan ligan adalah ikatan ionik, berdasarkan adanya gaya elektrostatis antara ion pusat dan ligan. Seperti telah ketahui ion kompleks terdiri dari ion pusat yang dikelilingi oleh sejumlah ligan yang dapat berupa ion negatif atau molekul polar yang merupakan dipole permanen. Medan listrik yang ditimbulkan oleh ligan akan mempengaruhi elektron pada ion pusat dan medan listrik yang ditimbulkan ion pusat juga mempengaruhi elektron pada ligan-ligan yang mengelilinginya. Elektron-elektron pada ion pusat yang paling berpengaruh oleh medan listrik yang ditimbulkan ligan adalah elektron pada orbital d, karena elektron d tersebut yang sangat berperan dalam membentuk ion kompleks^[6].

Sedangkan menurut teori orbital molekul, orbital d pada ion logam dan orbital ligan yang berisi pasangan elektron, bergabung membentuk orbital molekul bonding dan antibonding. Pendekatan dengan teori orbital molekul dapat menjelaskan bahwa ligan yang berbeda akan memberikan jarak atau energi pemisahan yang berbeda. Pada umumnya ligan yang terdiri dari atom yang sangat elektronegatif, mempunyai orbital dengan pasangan elektron yang sangat rendah energinya, karena pasangan elektron tersebut terikat dengan kuat pada intinya^[6].

Menurut teori ikatan valensi, ikatan pada ion kompleks terjadi karena adanya tumpang tindih orbital ligan yang berupa molekul atau ion yang mempunyai pasangan elektron bebas, dengan orbital ion logam yang masih

kosong. Bentuk geometri yang banyak dijumpai pada ion kompleks adalah bentuk oktahedral, tetrahedral dan planar segi empat. Pada kompleks oktahedral, ion logam dan ligan membentuk ikatan hibrida d^2sp^3 atau sp^3d^2 . Kompleks tetrahedral, ion logam dan ligan membentuk ikatan hibrida sp^3 , sedangkan kompleks planar segi empat, ion logam dan ligan membentuk ikatan hibrida dsp^2 [6].

2.5. Kestabilan Senyawa Kompleks

Kestabilan kompleks khelat dipengaruhi oleh keasaman ion pusat, sifat basa dari ligan pengkhelat.

2.5.1. Pengaruh Ion Pusat

a. Besar dan muatan dari ion.

Makin kecil jari-jari ion logam, makin besar medan listrik, makin stabil ion kompleks yang dibentuk. Makin besar muatan kation, makin besar medan listriknya dan kompleks makin stabil, dan makin besar perbandingan muatan dan jari-jari, makin stabil kompleksnya [7]. Seperti terdapat dalam Tabel II. 2 berikut :

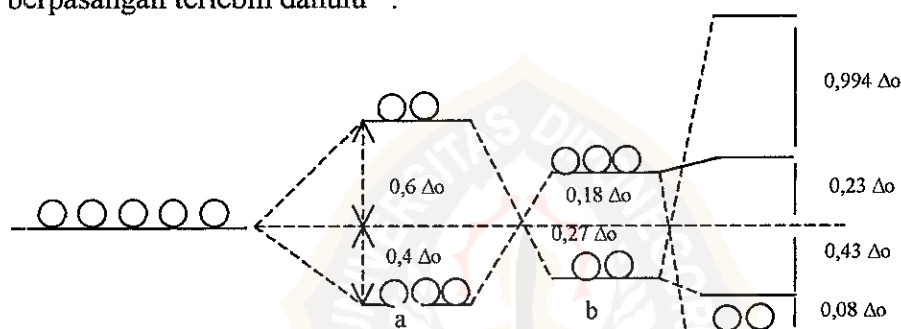
Tabel II.2. Tetapan stabilitas Kompleks : $(MOH^{(n-1)+})$



M^{n+}	Jari-jari ion	Muatan/jari-jari	$K_{MOH^{(n-1)+}}$
Li^+	0,60	1,7	2
Ca^{2+}	0,99	2,0	3×10^1
Ni^{2+}	0,69	2,9	3×10^3
Y^{3+}	0,93	3,2	1×10^7
Th^{4+}	0,02	4,0	1×10^{10}
Al^{3+}	0,50	6,0	1×10^9
Be^{2+}	0,31	6,5	1×10^7

b. Faktor CFSE

Crystal Field Stabilization Energy (CFSE) dan Splitting dari orbital d berubah-ubah sesuai dengan struktur dan jenis ion kompleks. Perbedaan energi orbital t_{2g} dan e_g untuk kompleks tetrahedral $\sim 4/9$ kali untuk kompleks oktahedral^[6]. Pada Gambar II.1. Energi yang distabilkan ion kompleks yang terbentuk dengan terjadinya pemisahan orbital d menjadi kelompok e_g dan t_{2g} disebut energi stabilisasi medan kristal, pada ion kompleks tetrahedral terjadi hibridisasi sp^3 sehingga elektron d dapat mengisi tingkat e_g dan t_{2g} tahap berpasangan terlebih dahulu^[6].



Gambar II.2. Crystal field splitting pada medan oktahedral (a); tetrahedral (b); planar segiempat (c)

Untuk kompleks high spin dari Mn^{2+} - Zn^{2+} dengan ligan tertentu, urutan stabilitasnya sesuai dengan urutan jari-jari yang semakin kecil.

Ion	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
Elektron d	d^5	d^6	d^7	d^8	d^9	d^{10}
Jari-jari ion (A^0)	0,91	0,83	0,82	0,78	0,69	0,74

Dari urutan tersebut dapat dilihat adanya CFSE dari masing-masing ion kompleks menambah kestabilan kompleks. Kuat ikatan kompleks yang terjadi, sangat ditentukan oleh jenis ligan dan atom pusat yang akan diikatnya. Menurut

Pearson, asam keras lebih suka berkoordinasi dengan basa keras, dan asam lunak lebih suka berkoordinasi dengan basa lunak. Basa lunak ialah basa dimana atom donornya mempunyai keterkutuban (polaritas) tinggi dan elektronegativitas rendah serta mudah dioksidasi atau dikaitkan dengan orbital kosong tingkat energi rendah. Basa keras yaitu atom donor mempunyai keterkutuban rendah dan elektronegativitas tinggi, sulit untuk direduksi dan dikaitkan dengan orbital kosong pada tingkat energi tinggi. Atom akseptor dari basa lunak adalah muatan positif rendah atau nol, ukuran besar dan beberapa elektron valensi terluar yang mudah dieksitasi. Asam keras dari akseptor adalah ukuran kecil, tingkat oksidasi positif tinggi, dan tidak adanya elektron valensi terluar yang mudah dieksitasi ke tingkat tenaga yang lebih tinggi.

c. Faktor Distribusi Muatan

Logam-logam dibagi menjadi 2 kelas yaitu logam kelas a dan b. Logam kelas a adalah logam-logam elektropositif, seperti logam alkali, alkali tanah, logam transisi pertama. Logam kelas b ialah logam yang lebih elektronegatif, yaitu logam-logam Pt, Au, Hg, dan Pb serta logam transisi ringan dan dengan bilangan oksidasi rendah^[7].

Logam-logam kelas a membentuk kompleks yang stabil dengan ligan yang atom donornya N, O atau F seperti NH_3 dan H_2O . Logam-logam kelas b membentuk kompleks stabil dengan ligan yang atom donornya lebih berat dari N, O atau F seperti P, S, dan I^[7].

Stabilisasi dari logam kompleks kelas b, disebabkan oleh adanya kontribusi ikatan kovalen antara logam dan ligan dan dari transfer rapat elektron dari logam ke ligan melalui ikatan π ^[7].

2.5.2. Pengaruh ligan

a. Besar dan muatan dari ion

Untuk ligan yang bermuatan, makin besar muatan dan makin kecil jari-jarinya, makin stabil kompleks yang dibentuk^[7].

b. Sifat Basa

Kestabilan ion kompleks naik dengan naiknya kekuatan basa lewis dan kemampuan ikatan π ligan.

c. Faktor Pembentukan Khelat

Jika atom donor tidak berubah, maka pembentukan cincin khelat meningkatkan kestabilan kompleks, makin banyak cincin khelat dalam kompleks makin stabil kompleks yang terbentuk

d. Faktor Ruang

Karena pengaruh ruang ligan yang banyak cabangnya lebih tidak stabil dari pada ligan yang sederhana^[7].

2.6. Reaksi Samping

Adanya reaksi samping terjadi karena adanya berbagai senyawa yang biasanya hadir dalam larutan yang diperiksa yaitu ligan, anion dan ion-ion logam lain.

a. Reaksi Samping Ligan

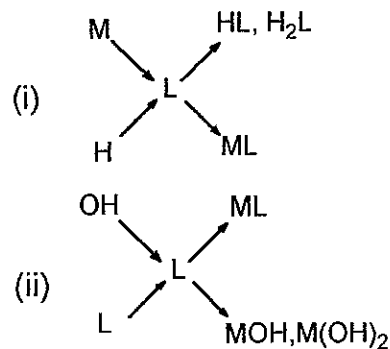
Karena ligan selalu bertindak sebagai basa, maka akan selalu ada persaingan antara proton dan ion logam untuk mendapatkan pasangan elektron dari ligan tersebut. Dalam larutan yang bersifat asam, kepekatan proton agak tinggi sehingga pengikatan proton oleh ligan bisa berlangsung cukup besar. Tidak hanya proton yang dapat berinteraksi dengan ligan dalam keadaan setimbang dengan reaksi utama, ion-ion lainpun dapat bersaing untuk mendapatkan ligan^[6].

b. Reaksi Samping Ion Logam

Reaksi samping ion logam terjadi dalam pembentukan senyawa kompleks yang dapat larut dalam air dengan ion hidroksida (kompleks-hidroksida). Beberapa ion logam (yang mempunyai jari-jari kecil dan tingkat oksidasi tinggi) dapat membentuk kompleks-hidroksida meskipun dalam larutan yang bersifat asam. Ligan-ligan lain bisa pula bersaing dalam pembentukan kompleks dengan ion logam sehingga menghalangi ion logam itu ikut serta dalam reaksi utama^[6].

Dalam larutan yang bersifat asam (kepekaan proton tinggi), kesetimbangan bisa berpindah ke arah pembentukan kompleks proton-ligan. Sedangkan dalam larutan yang bersifat basa, ligan akan terbebas dari reaksi samping,

tetapi ion logam dapat tertarik dari reaksi utama karena terbentuknya kompleks-hidroksida. Seperti terlihat pada gambar II.3 di bawah ini ^[6]:

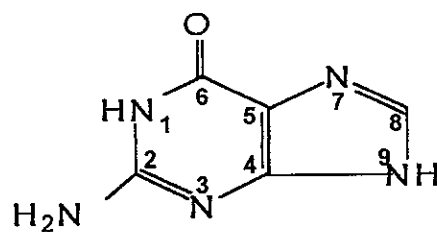


Gambar II.3. Bagan proses persaingan dalam reaksi samping

Dari gambar tersebut dapat dilihat bahwa (i) ion logam dan proton bersaing untuk mendapatkan ligan, dan (ii) ion hidroksida dan ligan bersaing untuk mendapatkan ion logam.

2.7. Ligan Guanin

Guanin merupakan basa nukleotida yang termasuk golongan purin sebagai komponen utama penyusun DNA dan RNA. Nama lengkap guanin adalah 2-amino-1,7-dihydro-6H-purin-6-one atau 2-aminohypoxanthine dengan unsur penyusunnya $C_5H_5N_5O$, berat molekul 151,15 dengan C : 39,73 %; H : 3,33 %; N : 46,34 %; dan O : 10,59 %. Ditemukan dalam guano sebagai garam kalsium atau terkombinasi sebagai nukleotida, terdekomposisi diatas 360 derajat celsius dengan sublimasi parsial. Struktur ligan guanin adalah sebagai berikut ^[8]:



Gambar II.4. Struktur Guanin

Dari pasangan elektron yang dimiliki senyawa tersebut, jika N₁, N₃, N₇ dan N₉ terprotonasi, atom-atom nitrogen tersebut dapat berfungsi sebagai donor pasangan elektron, oleh karena itu golongan purin (guanin beserta turunannya) mampu bertindak sebagai donor elektron (ligan)^[5].

Kemudian untuk elektron dari suatu ligan golongan purin sangat ditentukan oleh tingkat kerapatan elektron yang terakumulasi pada N₁, N₃, N₇ dan N₉. Semakin besar kerapatan elektronnya pada N₁, N₃, N₇ dan N₉ semakin mudah ligan guanin tersebut bertindak sebagai donor elektron atau ligan. Begitu pula sebaliknya, jika kerapatan elektronnya rendah pada N₁, N₃, N₇ dan N₉ berakibat semakin sulit bertindak sebagai donor elektron atau ligan.^[5]

Beberapa macam senyawa kompleks telah berhasil di sintesis memakai ligan guanin beserta turunannya, seperti yang telah dilakukan CP da Costa dan H. Segel. Keduanya telah berhasil mensintesis dan mengkarakterisasi kompleks timbal(II) dengan ligan guanosin monofosfat, adenin monofosfat, dan guanosin, dimana logam Pb berinteraksi dengan guanin pada N₇ dan O (atom C₆) dari guanin yang berfungsi sebagai khelat dan N₉ untuk senyawa fosfat^[9]. Dilaporkan pula oleh Famulari (2000) bahwa ion Ca²⁺ serta logam golongan 2A lainnya ternyata dapat pula berinteraksi pada atom N₇ dari guanin, selain itu juga dapat membentuk kompleks dengan fosfat yang dikenal kompleks Guanin Monofosfat (GMP), Guanin Trifosfat (GTP)^[10]. Penelitian terhadap senyawa kompleks yang mempunyai khasiat sebagai obat antikanker juga berhasil disintesis oleh Susan O. Ano, Francesco P. Intini, Giovanni Natile dan Luigi G.M (1999) dengan memakai ligan 2,2'-Bipiperidine dan turunan guanin). Interaksi yang terjadi antara

ligan guanin dengan logam Pt menjadi kompleks BipPtG_2 (2,2'-Bipiperidine) PtG_2 ^[11].

Calosio dan Cuesta (1996) menyelidiki interaksi purin dengan emas(I) dan berhasil mensintesis 3 senyawa kompleks rantai terbuka dari poli inti emas(I), senyawa kompleks tersebut mengandung turunan xanthin dan bis phosphin yang berfungsi sebagai jembatan ligan (Bridging Ligand). Yaitu $\text{Au}_6(\mu_3\text{-X}) (\mu\text{-dpph})_3\text{Br}_3$, $(\text{Au}_4(\mu\text{-TT}) (\mu\text{-dpph})_2\text{Br}_2$ dan $(\text{Au}_2(\text{HME})_2 (\mu\text{-dppb})\text{H}_2\text{O}$ ketiga senyawa tersebut dilaporkan dapat berfungsi sebagai zat anti tumor dan anti arthritis^[5].

2.8. Logam yang digunakan sebagai pengompleks

2.8.1. Logam Timbal (Pb)

Timbal merupakan unsur golongan IVB dengan nomor atom 82 dengan konfigurasi elektron $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$. Logam ini berwarna abu-abu kebiruan dengan kerapatan $11,48 \text{ g ml}^{-1}$ (pada suhu kamar), mempunyai titik lebur $327,4 \text{ }^\circ\text{C}$. Ciri yang menonjol logam ini adalah memiliki sifat lunak sehingga mudah dibentuk dan termasuk logam berat^{[1][2]} Logam IVB ini dapat dengan mudah mengalami reaksi adisi oksidatif dan juga logam golongan ini sangat reaktif karena kemudahan pasangan elektron mandiri sp^2 yang terhibridisasi.

Penggunaan logam ini adalah sebagai elektroda akki, industri tinta, sebagai pelapis logam dan kabel, bahan pembuat cat^[3]. Bahaya yang ditimbulkan adalah neurotoksi yaitu racun penyerang syaraf yang bersifat akumulatif dan dapat merusak pertumbuhan otak pada anak-anak^[12].

2.8.2. Logam Kalsium (Ca)

Logam Kalsium adalah logam putih perak yang agak lunak dengan nomor atom 20, mempunyai titik didih 1.480°C , titik lebur 840°C dengan konfigurasi $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$. Kalsium mempunyai peranan penting dalam pembentukan tulang dan gigi, komponen penting untuk kehidupan sel dan terlibat dalam sistem koagulasi darah yang unsur kalsiumnya terdapat dalam plasma^[1,2]. Logam golongan IIA ini memiliki energi kisi dan hidrasi yang tinggi terhadap ion-ion M^{+2} dengan demikian logam Kalsium elektropositif membentuk ion +2 dengan kereaktifan kimia yang tinggi dan potensial elektroda standar yang tinggi pula.

2.9. Spektrofotometri Infra merah

Pancaran infra merah pada umumnya mengacu pada bagian spektrum elektromagnetik yang terletak diantara daerah tampak dan daerah mikrb. Bila suatu molekul menyerap radiasi infra merah, maka energi yang diserap menyebabkan kenaikan dalam amplitudo getaran atom-atom yang terikat itu^[13]. Jadi molekul ini berada dalam keadaan vibrasi tereksitasi yaitu energi yang diserap akan dibuang dalam bentuk panas, bila molekul itu kembali ke keadaan dasar. Dengan spektrofotometer infra merah dapat diketahui pita serapan dari gugus fungsi dalam molekul^[14].

Dalam peralatan yang digunakan tersebut daerah infra merah dasar dibagi atas dua bagian yaitu daerah "frekuensi gugus" dan daerah "sidik jari". Pada daerah frekuensi gugus umumnya yang terlihat adalah spektra serapan dari satuan gugus ikatan yang terdiri atas dua atom dan pengaruh struktur molekul terhadap gerak vibrasi gugus ikatan hanya berupa pergeseran letak puncak serapan

spektrum infra merah. Sedangkan pada daerah sidik jari spektra kebanyakan terdiri atas vibrasi ulur ikatan tunggal dan vibrasi tekuk dari sistem molekul dimana gerakan gesekan vibrasi atom atau ikatan kovalen yang membentuk kerangka molekul sangat peka (saling mempengaruhi)

