

## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1 Tinjauan Umum

Kadmium mempunyai berat atom 112,41 dan berada pada golongan IIB dalam sistem periodik (Budavari, 1989). Logam ini memiliki susunan elektron lengkap/penuh pada orbital 4d, mempunyai tingkat energi rendah (Cotton dan Wilkinsons, 1995) sehingga digolongkan sebagai asam lunak (Huheey, 1989).

Dalam bentuk kationnya ( $\text{Cd}^{2+}$ ), kadmium dapat berikatan dengan xantin dan guanin (Yulianti, 2002) serta membentuk kompleks logam dimer dengan ligan hipoxantin (Dubler; Hanggi; Schmalle, 1990).

Hipoxantin mempunyai rumus molekul  $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}$  yang terdiri dari C=44,12%; H=2,96%; N=41,17%; O=11,75%. Ligan ini memiliki berat molekul 136,11 gr/mol. Hipoxantin merupakan senyawa turunan purin, bersifat larut di dalam larutan alkalis dan dalam larutan asam lemah. Hipoxantin adalah produk dari katabolisme purin nukleotida atau dapat dibuat dengan mengoksidasi xantin oleh enzim xantin oksidase, mengoksidasi adenin dan mereduksi asam urat. Dari 1 gram ligan hipoxantin larut dalam 1,4 liter air dan 1 liter air mendidih, larut dalam larutan alkalis. Ligan ini mempunyai  $\text{pK}_b$  pada  $25^\circ\text{C} = 8,7$  atau  $\text{K}_b$  pada  $25^\circ\text{C} = 1,99 \cdot 10^{-9}$ .

Apabila pasangan elektron pada N1, N3, N7 dan N9 terprotonasi, atom-atom nitrogen tersebut dapat berfungsi sebagai donor pasangan elektron. Oleh karenanya senyawa turunan golongan purin mampu bertindak sebagai ligan pendonor elektron. Elektron dari suatu ligan turunan 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 hipoxantin tersebut bertindak sebagai donor elektron atau ligan. Begitu pula sebaliknya (Suhartana, 1999).

## **2.2 Senyawa Kompleks**

### **2.2.1 Pengertian Senyawa Kompleks**

Menurut teori asam basa lewis, asam adalah suatu spesies yang menerima pasangan elektron, sedangkan basa adalah spesies yang menyumbangkan pasangan elektron bebas. Atom pusat dalam suatu kompleks dapat dianggap sebagai asam, sedangkan bagian yang terikat pada atom pusat dianggap basa (Vogel, 1990)

Beberapa ligan dijumpai ada yang memiliki dua pasang elektron bebas atau lebih sehingga dapat terikat pada atom pusat melalui dua atom atau lebih dinamakan multidentat. Cincin heterosiklik yang dibentuk oleh interaksi sebuah ion logam dengan dua gugus fungsional dalam ligan yang sama disebut cincin sepi (chelate rings). Beberapa ligan multidentat mampu bertindak sebagai ligan khelat. Senyawa kompleks adalah senyawa yang tersusun oleh atom pusat dan ligan dengan menggunakan secara bersama pasangan elektron yang disumbangkan oleh ligannya. Senyawa kompleks yang memiliki ligan khelat dikenal sebagai senyawa kompleks khelat atau kompleks sepi (Hendayana, 1994).

### 2.2.2 Aturan Pearson

Pearson membagi asam atas kelas a) ion asam keras dan kelas b) ion asam lunak, basa juga dikelompokkan atas basa keras dan lunak. Sebagai contoh deret ion halida dari  $F^-$  sebagai basa sangat keras dan semakin menurun kekerasannya pada  $Cl^-$ ,  $Br^-$  dan  $I^-$  sebagai asam lunak. Reaksi yang terjadi umumnya lebih menyukai interaksi keras-keras dan lunak-lunak dari pada campuran keras dan lunak.

Asam dan basa keras umumnya berukuran kecil, rapat, non polarisabel sedangkan asam dan basa lunak biasanya ukurannya lebih besar dan lebih terpolarisasi. Asam keras merupakan beberapa kation dengan muatan positif besar ( $3+$  atau lebih) atau yang elektron d-nya lebih relatif kurang tersedia untuk terjadinya ikatan  $\pi$ . Asam lunak adalah yang mempunyai elektron atau orbital d yang lebih tersedia untuk ikatan  $\pi$ .

Ion kelas b umumnya ion  $1+$  dan  $2+$  dengan orbital d yang terisi penuh atau hampir penuh dan semua unsur transisi deret 2 dan 3 dengan jumlah elektron 45 atau lebih. Tabel 2.1 menampilkan secara sistematis penggolongan asam basa tersebut.

Tabel 2.1 Jenis asam basa menurut aturan Pearson (Huheey, 1989).

Keras	Border line	Lunak
Basa: $F^-$ , $Cl^-$ , $H_2O$ , $OH^-$ , $O^{2-}$ , $ROH$ , $RO^-$ , $R_2O$ , $NO_3^-$ , $ClO_4^-$ , $SO_4^{2-}$ , $NH_3$	$Br^-$ , $NO_2^-$ , $N_3^-$ , $SO_3^{3-}$ , $C_6H_5NH_2$	$H$ , $I$ , $H_2S$ , $HS^-$ , $S^{2-}$ , $SCN^-$ , $CN^-$ , $S_2O_3^{2-}$ , $CO$ , $C_6H_6$

Asam:		
$H^+$ , $Li^+$ , $Na^+$ , $K^+$ , $Be^{2+}$ ,	$Fe^{2+}$ , $Co^{2+}$ , $Ni^{2+}$ , $Cu^{2+}$ ,	$Cu^+$ , $Ag^+$ , $Au^+$ , $Cd^{2+}$ , $Hg^+$ ,
$Mg^{2+}$ , $Ca^{2+}$ , $Sr^{2+}$ , $Cr^{3+}$ ,	$Zn^{2+}$	$Pd^{2+}$ , $Pt^{2+}$ , $Pt^{4+}$ , $Tl^+$
$Mn^{2+}$ , $Fe^{3+}$ , $Co^{3+}$		

### 2.2.3 Stabilitas Senyawa Kompleks

#### A. Pengaruh Ion Pusat

##### a. Ukuran dan muatan ion pusat.

Semakin kecil jari-jari suatu atom pusat maka medan listrik dari atom tersebut semakin tinggi dan akan menyebabkan ion kompleksnya akan semakin stabil. Apabila semakin besar kation maka medan listrik semakin kecil. Semakin tinggi perbandingan muatan dan jari-jarinya maka semakin stabil kompleksnya (Huheey, 1989). Ion logam yang mempunyai ukuran yang lebih kecil dan muatan yang lebih besar akan lebih stabil menjadi kompleks logam (Cotton dan Wilkinson, 1988).

##### b. Faktor CFSE

CFSE (*Crystal Field Stabilization Energy*) atau Energi Stabilitas Medan Kristal 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 kurang lebih  $4/9$  kali dibanding kompleks oktahedral. 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.

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

Ion	$Cr^{2+}$	$Mn^{2+}$	$Fe^{2+}$	$Co^{2+}$	$Ni^{2+}$	$Cu^{2+}$	$Zn^{2+}$
Elektron d	$d^4$	$d^5$	$d^6$	$d^7$	$d^8$	$d^9$	$d^{10}$
Jari-jari ion (Å)	0,91	0,83	0,87	0,78	0,69	0,74	0,97

Dari urutan tersebut 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 diikat.

### c. Faktor Distribusi Muatan

Logam kelas a yang elektropositif seperti logam alkali, alkali tanah dan transisi pertama akan membentuk kompleks yang lebih stabil dengan ligan yang memiliki atom donor N, O, F,  $NH_3$ ,  $H_2O$ . Logam kelas b yang elektronegatif seperti platina, emas, raksa, timbal, logam-logam yang memiliki bilangan oksidasi rendah akan membentuk kompleks yang lebih stabil dengan ligan yang mempunyai atom donor lebih berat seperti P, S, dan I (Sukardjo, 1992). Stabilisasi dari logam b karena adanya kontribusi ikatan kovalen antara logam dan ligan dan dari transfer rapat elektron dari logam ke ligan melalui ikatan  $\pi$  (Huheey, 1989).

## B. Pengaruh Ligan

### a. Ukuran dan Muatan Ion

Untuk ligan-ligan yang bermuatan, semakin besar muatan dan semakin kecil jari-jarinya, maka semakin stabil kompleks yang terbentuk. Misalnya kompleks  $F^-$  dengan  $Fe^{2+}$  lebih stabil daripada kompleks  $I^-$  dengan  $Fe^{2+}$  (Sukardjo, 1992).

### b. Sifat basa

Kestabilan ion kompleks semakin tinggi dengan kekuatan basa lewis dan kemampuan ikatan  $\pi$  ligan. Bila suatu ligan mempunyai orbital  $\pi^*$  atau orbital d yang memungkinkan terjadinya ikatan balik- $\pi$  maka disebut ligan akseptor  $\pi$ . Pengaruhnya terhadap penambahan kekuatan ikatan adalah menaikkan harga CFSE. Deret yang memuat urutan kekuatan ligan yang mempunyai efek akseptor  $\pi$  kuat ke efek donor  $\pi$  kuat disebut deret spektrokimia yaitu:



(Miessler, 1991)

### c. Faktor Pembentuk Khelat.

Kemampuan suatu ligan untuk membentuk sistem cincin khelat akan menstabilkan kompleks yang terbentuk. Sifat ini biasanya dimiliki oleh ligan multidentat dengan jumlah pasangan elektron yang lebih dari satu. Ligan dengan ukuran yang sama, ligan multidentat dapat membentuk senyawa kompleks yang relative lebih stabil dibandingkan ligan monodentat (Sukardjo, 1992)

### d. Faktor Ruang.

Faktor geometri ini dipengaruhi oleh adanya rintangan sterik dari ligan terhadap atom pusat yang sama pada suatu kompleks. Ligan yang lebih sederhana

akan membentuk kompleks yang relatif lebih stabil daripada ligan yang mempunyai cabang lebih banyak (Sukardjo, 1992).

#### **e. Faktor Besarnya Lingkaran.**

Bila ligan yang membentuk khelat tidak berikatan rangkap, kompleks yang paling stabil adalah yang terdiri dari lingkaran lima atom. Untuk ligan yang berikatan rangkap, lingkaran enam atom merupakan kompleks yang paling stabil (Sukardjo, 1992).

#### **f. Pengaruh pH**

Kemampuan deprotonasi suatu ligan dipengaruhi oleh keasaman lingkungan (pH). Oleh karena itu perbedaan pH akan mempengaruhi kemampuan pengikatan atom pusat oleh ligan tersebut (Yulianti, 2002).

### **2.3 Analisis dan Karakterisasi**

#### **2.3.1 Spektroskopi Inframerah**

Dalam suatu molekul, inti-inti atom yang terikat oleh ikatan kovalen mengalami getaran (vibrasi). Bila molekul-molekul menyerap radiasi inframerah, energi yang diserap menyebabkan kenaikan dalam amplitudo getaran atom-atom yang terikat sehingga molekul berada dalam keadaan vibrasi tereksitasi (Fessenden dan Fessenden, 1999).

Spektrum getaran yang dihasilkan berupa pita-pita. Letak pita di dalam spektrum IR dinyatakan dengan bilangan gelombang ( $\text{cm}^{-1}$ ), sedangkan intensitas pita dinyatakan dengan transmitansi (T). Spektrofotometer IR dapat digunakan untuk

mendeteksi gugus fungsional, di mana tiap gugus fungsional memiliki daerah absorpsi tertentu yang khas (Silverstein et. al, 1991).

Daerah spektra yang terdiri dari vibrasi ulur ikatan tunggal dan vibrasi tekuk dari sistem molekul disebut daerah sidik jari. Daerah spektra ini disebut sidik jari karena pada daerah ini setiap molekul mempunyai spektra yang berbeda dan spesifik. Oleh karena itu spektra serapan yang dihasilkan merupakan gabungan atau hasil dari berbagai interaksi ini dan tergantung pada struktur keseluruhan dari molekul yang dianalisis (Fessenden dan Fessenden, 1999).

### 2.3.2 Spektroskopi Ultraviolet (UV)

Prinsip spektroskopi ultraviolet adalah transisi elektronik, dimana suatu atom atau orbital atom bisa pindah dari keadaan dasar ke keadaan tereksitasi, kemudian berpindah ke keadaan dasar lagi dengan memancarkan energi UV. Spektroskopi UV terutama digunakan pada senyawa-senyawa yang memiliki ikatan rangkap terkonjugasi (Silverstein et. al, 1991)

Panjang gelombang UV dan tampak, jauh lebih pendek dari pada panjang gelombang radiasi inframerah. Spektrum tampak terentang dari sekitar 400 nm (ungu) sampai 750 nm (merah), sedangkan spektrum UV terentang dari 100-400 nm (Silverstein et al, 1991).

Radiasi UV dan tampak berenergi lebih tinggi daripada radiasi inframerah. Absorpsi cahaya UV maupun tampak mengakibatkan transisi elektronik yaitu promosi elektron dari tingkat energi yang lebih rendah ke tingkat energi yang lebih tinggi. Energi yang diserap dibuang dalam bentuk kalor, sebagai cahaya atau tersalurkan dalam reaksi kimia (Silverstein et. al, 1991).

Panjang gelombang UV atau tampak tergantung pada mudahnya promosi elektron. Molekul yang membutuhkan energi lebih tinggi akan mempunyai panjang gelombang yang lebih pendek daripada molekul yang membutuhkan energi lebih rendah. Senyawa yang menyerap cahaya pada daerah tampak mempunyai elektron yang lebih mudah dipromosikan daripada senyawa yang menyerap cahaya UV. Oleh karena setiap senyawa mempunyai tipe serapan yang karakteristik (berbeda-beda), maka spektrum UV dapat digunakan untuk mengidentifikasi jenis senyawa (Silverstein et. al, 1991)

