

## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

#### 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). Sebagai akibat dari perpindahan kerapatan elektron ini pasangan elektron menjadi kepunyaan bersama antara ligan dan ion pusat. Proses pembentukan ikatan pemberi dan penerima elektron tersebut dapat dituliskan dengan persamaan berikut:



M adalah ion logam dan L adalah ligan yang mempunyai pasangan elektron (Rivai, 1995).

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 fungsi 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 (Cotton dan Wilkinson, 1988).

## **2.2 Stabilitas Senyawa Kompleks**

Derajat kestabilan senyawa kompleks dipengaruhi beberapa faktor, diantaranya yaitu keasaman ion pusat dan sifat basa ligan penyusunnya.

### **2.2.1 Pengaruh Ion Pusat.**

#### **a. Ukuran dan Muatan Ion Pusat**

Stabilitas ini dipengaruhi oleh besarnya muatan dan jari-jari ion logam. Ion kompleks disusun oleh ion-ion yang mempunyai muatan berlawanan atau ion-ion dengan molekul yang memiliki dipol (Sukardjo, 1992). Oleh karena itu pengaruh dari gaya elektrostatis dalam sistem 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 Distribusi Muatan**

Logam kelas a yang elektropositif seperti logam alkali, alkali tanah, atau logam transisi pertama akan membentuk kompleks yang lebih stabil dengan ligan yang memiliki atom donor N, O, serta F. 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 yang lebih berat misalnya P, S, dan I (Sukardjo, 1992).

## 2.2.2 Pengaruh Ligan

### a. Besar dan Muatan Ion

Untuk ligan-ligan yang bermuatan, semakin besar muatan dan semakin kecil jari-jarinya, maka semakin stabil kompleks yang dibentuk. Contoh: kompleks  $F^-$  dengan  $Fe^{3+}$  lebih stabil daripada  $I^-$  dengan  $Fe^{3+}$  (Sukardjo, 1992).

### b. Sifat Basa

Makin besar sifat basa (basa lewis), makin stabil kompleks yang dibentuk oleh ligan ini dengan logam kelas a (Sukardjo, 1992).

### c. Faktor Pembentukan Khelat

Jika atom donor tidak berubah, maka pembentukan cincin khelat meningkatkan kestabilan kompleks, makin banyak cincin khelat dalam kompleks semakin stabil kompleks yang terbentuk. Kompleks yang terbentuk dari ligan bidentat relatif lebih stabil dibanding dengan kompleks yang terbentuk dari ligan monodentat, ligan tridentat relatif lebih stabil dibandingkan ligan bidentat, begitu seterusnya (Sukardjo, 1992).

### d. Faktor Besarnya Ligan

Ligan yang dapat membentuk khelat jika tidak memiliki ikatan rangkap, maka kompleks yang paling stabil adalah yang tersusun dari lingkaran lima atom. Namun ligan yang berikatan rangkap, lingkaran enam atom merupakan kompleks yang paling stabil (Sukardjo, 1992).

#### e. Faktor Geometri

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).

### 2.3 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

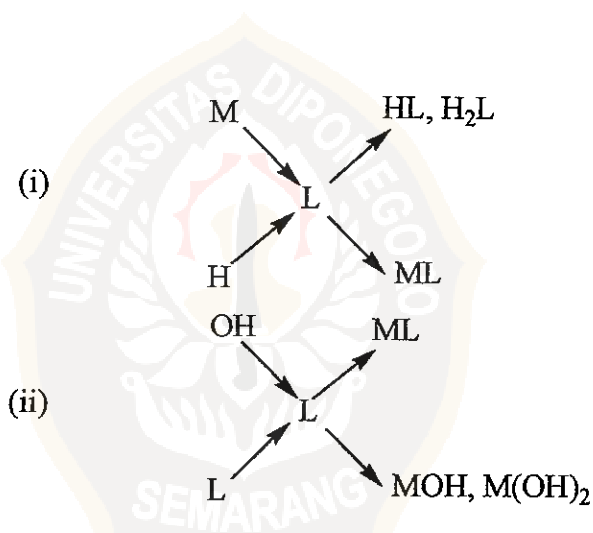
Karena ligan selalu bertindak sebagai basa, maka akan selalu ada persaingan antara proton dan ion logam untuk mendapatkan pasangan elektron dari ligan tersebut. Dalam larutan yang bersifat asam, kepekatan proton agak tinggi sehingga pengikatan proton oleh ligan bisa berlangsung cukup besar. Tidak hanya proton yang dapat berinteraksi dengan ligan dalam keadaan setimbang dengan reaksi utama, ion-ion lainpun dapat bersaing untuk mendapatkan ligan (Syafudin, 1994).

#### b. Reaksi Samping Ion Logam

Reaksi samping ion logam terjadi dalam pembentukan senyawa kompleks yang dapat larut dalam air dengan 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 (Rivai, 1995).

Dalam larutan yang bersifat asam (kepekatan proton tinggi), kesetimbangan bisa berpindah kearah 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-hidroksa. Seperti terlihat pada gambar II.1 (Syafrudin, 1994).



Gambar 2.1. Bagan proses persaingan dalam reaksi samping (Syafrudin, 1994)

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.

## 2.4 Krom.

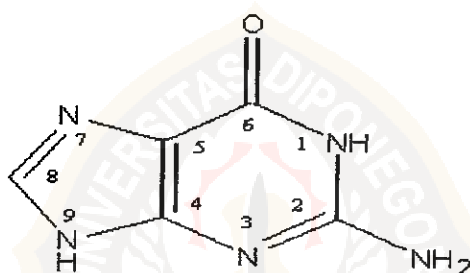
Logam krom (Cr) telah dimanfaatkan secara luas dalam kehidupan manusia, banyak digunakan sebagai bahan pelapis (plating) pada bermacam-macam peralatan, pembuatan alloy, zat warna, penyamakan kulit, sebagai bahan peledak, pencelupan fotografi, dan sebagai geretan (korek api). Limbah krom yang dibuang ke lingkungan dapat menimbulkan dampak negatif bagi makhluk hidup karena logam ini sangat toksik dan karsinogenik (Haryanto, 1994).

Logam krom memiliki nomor atom 24, dalam tabel periodik berada pada golongan VI, berat atom 51,996, bervalensi 2,3, dan 6. Sifat logam krom adalah keras, rapuh, semi logam berwarna, tahan korosi. Massa jenis krom 7,1g/mL. Titik leleh 190 °C, dan titik didih 220 °C. Logam krom tahan korosi, karenanya digunakan sebagai lapisan pelindung pada pelapisan elektrolitik. Krom mudah larut dalam HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, dan HClO<sub>4</sub> tetapi menjadi pasif oleh HNO<sub>3</sub>. Krom merupakan salah satu dari logam berat dengan 3 bentuk valensi utama yaitu: 2, 3, dan 6, dari ketiga valensi tersebut yang paling toksik adalah krom (VI). Semua senyawa krom (VI) adalah senyawa okso dan umumnya merupakan oksidator kuat (Cotton dan Wilkinson, 1988).

Ion krom dalam larutan dapat berada dalam bentuk ion kromat CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> yang berwarna kuning atau ion dikromat Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> yang berwarna jingga. Berdasarkan Peraturan Pemerintah (PP) nomor 12 tahun 1995 tentang Pengolahan Limbah B3, limbah yang mengandung krom digolongkan ke dalam limbah B3 yang harus dikelola dengan baik agar tidak menimbulkan bahaya terhadap lingkungan dan kesehatan manusia.

## 2.5 Ligan Guanin

Guanin merupakan basa nukleotida yang termasuk golongan purin sebagai komponen utama penyusun DNA dan RNA. Nama lengkapnya adalah 2-amino-1,7-dihidro 6H-purin-6-one atau 2-aminohipoxantin dengan unsur penyusunnya  $C_5H_5N_5O$ , berat molekul 151,15 dengan komposisi C, H, N, dan O berturut-turut adalah 39,73 %, 3,33 %, 10,59 %, dan 46,34 %. Guanin ditemukan dalam guano sebagai garam kalsium atau terkombinasi sebagai nukleotida, terdekomposisi di atas  $360\text{ }^{\circ}\text{C}$  dengan sublimasi parsial. Struktur ligan guanin adalah sebagai berikut



Gambar 2.2. Struktur Guanin (Fessenden dan Fessenden, 1999)

Dari pasangan elektron yang dimiliki senyawa tersebut, jika  $N_1$ ,  $N_3$ ,  $N_7$ , dan  $N_9$  terprotonasi, atom-atom nitrogen tersebut dapat berfungsi sebagai donor pasangan elektron, oleh karena itu guanin mampu bertindak sebagai donor elektron (ligan).

Penelitian terhadap senyawa kompleks yang mempunyai khasiat sebagai obat anti kanker telah berhasil disintesis oleh Susan O. Ano, Francesco P. Intini, Giovanni Natile, dan Luigi G.M. (1999) dengan memakai ligan 2,2-Bibiperdine dan turunan guanin. Interaksi yang terjadi antara 2,2-Bibiperdine dan turunan

guanin dengan logam Pt membentuk kompleks  $\text{BipPtG}_2$  (ligan 2,2-Bibiperdine) $\text{PtG}_2$ . Beberapa macam senyawa kompleks lain juga telah berhasil disintesa memakai ligan turunan guanin seperti dilaporkan C.P. de. Costa dan H. Sigel (2000) telah berhasil mensintesis dan mengkarakteristik kompleks timbal(II) dengan ligan guanosin monofosfat, adenin monofosfat dan guanosin, dilaporkan dapat berfungsi sebagai zat anti tumor dan anti arthritis.

## 2.6 Ekstraksi Pelarut

Ekstraksi pelarut adalah metoda pemisahan yang didasarkan pada distribusi zat terlarut di antara dua pelarut yang tidak saling bercampur. Koefisien distribusi ( $K_D$ ) dan rasio distribusi (D) digunakan untuk menerangkan distribusi zat terlarut (Christian, 1994).

### 2.6.1 Koefisien Distribusi ( $K_D$ )

Koefisien distribusi adalah konstanta kesetimbangan yang menunjukkan distribusi spesies zat terlarut antara dua pelarut yang tidak saling melarutkan. Apabila didalam suatu larutan berair terdapat zat terlarut (A) kemudian digojok dengan pelarut organik maka pada kesetimbangan didapatkan persamaan:



Pada kondisi yang ideal perbandingan spesies (A) di dalam kedua fasa tidak bergantung kepada jumlah total spesies A sehingga didapatkan harga koefisien distribusi (Christian, 1994).

$$K_D = \frac{A_{org}}{A_{aq}} \quad (2.3)$$



### 2.6.2 Rasio Distribusi

Rasio distribusi didefinisikan sebagai perbandingan konsentrasi dari semua spesies zat terlarut diantara dua pelarut yang tidak saling bercampur.

Untuk system yang sederhana, nilai rasio distribusi sama dengan koefisien distribusi. Sedangkan untuk sistem yang rumit memiliki nilai  $D$  dan  $K_D$  berbeda (Christian, 1994).

$$D = \frac{C_{org}}{C_{aq}} \quad (2.4)$$

## 2.7 Analisis dan Karakterisasi

### 2.7.1 Spektroskopi Serapan Atom (AAS)

pada analisis menggunakan spektrofotometer serapan atom unsur yang dianalisis harus dalam keadaan tingkat energi dasar dan disinari dengan berkas sinar yang berasal dari sumber sinar lampu katoda. Proses ini dilakukan dengan menghisap larutan cuplikan melalui pipa kapiler dan menyemprotkannya ke dalam nyala api sebagai kabut halus. Parameter yang diukur adalah banyaknya pancaran energi yang diserap atom unsur yang diteliti. Proses penyerapan pancaran energi spesifik yang dipancarkan oleh lampu katoda diserap atom-atom yang berada pada keadaan dasar. Pancaran energi yang diserap atom akan dideteksi oleh detektor kemudian dicatat dalam bentuk serapan. Alat ini mengukur konsentrasi unsur total dan tidak membedakan spesies yang ada (Khopkar, 1990).

Ditinjau dari hubungan antara konsentrasi dan absorpsi, maka hukum Bouger-Lambert-Beer dapat digunakan jika sumbernya adalah monokromatis.

Hubungan antara absorpsi  $A$  dengan konsentrasi zat pengabsorpsi adalah linier (Cantle, 1982).

$$A = a \cdot b \cdot c \quad (2.5)$$

Dimana:

$A$  = absorpsi

$a$  = serapan spesifik

$b$  = tebal media serapan

$c$  = konsentrasi larutan

### 2.7.2 Spektroskopi Inframerah (IR)

Dalam suatu molekul, inti-inti atom yang terikat oleh ikatan kovalen mengalami getaran (vibrasi). Bila molekul menyerap radiasi inframerah, energi yang diserap menyebabkan kenaikan 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 didalam spektrum IR dinyatakan dengan bilangan gelombang ( $\text{cm}^{-1}$ ), sedangkan intensitas pita dinyatakan dengan transmitansi ( $T$ ). Spektrometer IR dapat digunakan untuk mendeteksi gugus fungsi. Tiap gugus fungsional memiliki daerah absorpsi tertentu yang khas (Silverstein, 1991).

Jika suatu molekul diatomik bergerak harmonis, bilangan gelombangnya dapat ditentukan. Bilangan gelombang ini dapat dicari dengan menggunakan Hukum Hooke (Silverstein, 1991).

Persamaan Hooke:

$$\sigma = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K(m_1 + m_2)}{m_1 m_2}} \quad (2.6)$$

$\sigma$  = bilangan gelombang ( $\text{cm}^{-1}$ )

K = tetapan gaya ikatan ( $\text{g} \cdot \text{det}^{-2}$ )

$m_1$  = massa atom 1

$m_2$  = massa atom 2

c = kecepatan cahaya ( $\text{cm} \cdot \text{det}^{-1}$ )

Tabel 2.1. Harga kisaran absorpsi inframerah (Silverstein, 1991).

Jenis ikatan	Daerah serapan ( $\text{cm}^{-1}$ )
C-C, C-O, C-N	1400-800
C=C, C=O, C=N	1900-1400
C-H, N-H	3800-2700

Daerah spektra yang terdiri dari vibrasi ulur ikatan tunggal 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 sebab 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).