

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Pengertian Senyawa Kompleks

Menurut teori asam basa Lewis, asam adalah suatu ion atau senyawa yang menerima pasangan elektron bebas. Sedangkan basa adalah ion atau senyawa yang dapat menyumbangkan pasangan elektron bebasnya. Atom pusat suatu senyawa kompleks dapat dianggap sebagai asam, sedangkan bagian terikat pada pusat dianggap basa (Vogel, 1990).

Suatu senyawa yang dapat terikat pada ion logam yang sama melalui satu atau lebih dari atomnya dinamakan ligan sepiit (khelat) atau ligan multidentat. Senyawa kompleks yang mengandung ligan khelat disebut juga sebagai senyawa kompleks khelat atau kompleks sepiit. Derajat kestabilan senyawa kompleks khelat dipengaruhi oleh keasaman ion logam pusat, sifat basa dari ligan pengkhelat, dan faktor stereokimia, ukuran dan jumlah cincin khelat yang terikat (Vogel, 1990).

2.2. Stabilitas Senyawa Kompleks

Derajat kestabilan senyawa kompleks dipengaruhi beberapa faktor, di antaranya 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 elektron N, O, serta F. Logam kelas b yang elektronegatif seperti platina, emas, raksa, timbal, dan 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)

c. Faktor CFSE

Crystal Field Stabilization Energy (CFSE) dan splitting dari orbital d berubah-ubah sesuai dengan struktur dan jenis ion kompleks. Untuk kompleks *high spin* dari Mn^{2+} - Zn^{2+} dengan ligan tertentu, urutan stabilitasnya sesuai dengan urutan jari-jari 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 (Å)	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 (Sukardjo, 1992).

2.2.2. Pengaruh Ligan

a. Besar dan Muatan Ion

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

b. Sifat Basa

Semakin basa suatu ligan maka semakin stabil kompleks yang terbentuk oleh ligan tersebut dengan atom pusat logam-logam elektropositif, seperti logam transisi deret pertama, logam alkali serta logam alkali tanah (Sukardjo, 1992).

c. Faktor Pembentukan Khelat

Ligan dengan ukuran yang sama, ligan multidentat dapat membentuk senyawa kompleks yang relatif lebih stabil dibandingkan ligan monodentat (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).

f. Pengaruh pH

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

2.3. Tembaga

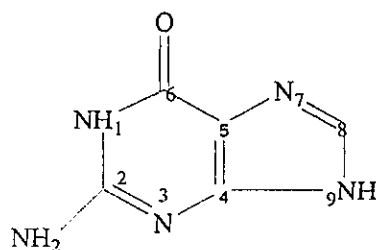
Tembaga memiliki elektron s tunggal di luar kulit 3d yang terisi. Tembaga mudah larut dalam asam nitrat dan asam sulfat dengan adanya oksigen (Cotton dan Wilkinson, 1988). Tembaga adalah logam berwarna merah-muda yang lunak, dapat ditempa, dan liat (Vogel, 1990).

Garam-garam tembaga (II) umumnya berwarna biru, baik dalam bentuk hidrat, padat, maupun dalam larutan (Vogel, 1990). Kebanyakan senyawaan Cu^{I} cukup mudah teroksidasi menjadi Cu^{II} , namun oksidasi selanjutnya menjadi Cu^{III} cukup sulit (Cotton dan Wilkinson, 1988).

2.4. Ligan Guanin

Guanin merupakan basa nukleotida yang termasuk golongan purin sebagai komponen utama penyusun DNA dan RNA. Nama IUPAC guanin adalah 2-amino-1,7-dihydro-6H-purin-6-one atau 2-aminohypozanthine dengan unsur penyusunnya $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5\text{O}$, berat molekul 151,15 dengan C : 39,73 % ; H : 3,33 % ; N : 46,34 % ; dan O : 10,59 % . Guanin ditemukan dalam guano sebagai garam kalsium atau

terkombinasi sebagai nukleotida, terdekomposisi di atas 360° C dengan sublimasi parsial. Gambar 2.1 memperlihatkan struktur ligan guanin (Budavari, 1989).



Gambar 2.1. Struktur guanin

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, golongan purin (guanin beserta turunannya) mampu bertindak sebagai donor elektron (ligan) (Suhartana, 1999).

Kemudian untuk kemampuan mendonorkan elektron dari suatu ligan golongan purin sangat ditentukan oleh tingkat kerapatan elektron yang terakumulasi pada N_1 , N_3 , N_7 , dan N_9 . Semakin besar kerapatan elektronnya pada N_1 , N_3 , N_7 , dan N_9 semakin mudah ligan guanin tersebut bertindak sebagai donor elektron atau ligan. Begitu pula sebaliknya, jika kerapatan elektron pada N_1 , N_3 , N_7 , dan N_9 semakin berkurang, berakibat semakin sulit bertindak sebagai donor elektron atau ligan (Suhartana, 1999).

Beberapa macam senyawa kompleks telah berhasil disintesis memakai ligan guanin beserta turunannya, seperti yang telah dilakukan Costa dkk. (2000). Mereka telah berhasil mensintesis dan mengkarakterisasi kompleks timbal(II) dengan ligan guanidin monofosfat, adenin monofosfat, dan guanidin, dimana logam Pb berinteraksi dengan guanin pada N_7 dan O (atom C_6) dari guanin yang berfungsi

sebagai khelat dan N₉ untuk senyawa fosfat (Manurung, 2004). 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) (Manurung, 2004). Penelitian terhadap senyawa kompleks yang mempunyai khasiat sebagai obat antikanker juga berhasil disintesis oleh Ano dkk. (1999) dengan memakai ligan 2,2'-Bipiperidine dan turunan guanin. Interaksi yang terjadi antara ligan guanin dengan logam Pt menjadi kompleks BipPtG₂ (2,2'-Bipiperidine)PtG₂ (Manurung, 2004).

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. Yaitu Au₆(μ₃-X) (μ-dpph)₃Br₃, (Au₄(μ-TT) (μ-dpph)₂Br₂, dan (Au₂(HME)₂ (μ-dppb)H₂O ketiga senyawa tersebut dilaporkan dapat berfungsi sebagai zat antitumor dan antiarthritis (Suhartana, 1999).

2.5. Reaksi Samping

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

a. Reaksi Samping Ligan

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, jumlah 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 lain pun dapat bersaing untuk mendapatkan ligan (Rivai, 1995).

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 tersebut untuk ikut serta dalam reaksi utama (Rivai, 1995).

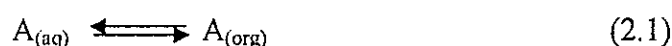
Pada larutan yang bersifat asam, kesetimbangan bisa berpindah ke arah pembentukan kompleks proton-ligan. Dalam larutan yang bersifat basa, ligan akan terbebas dari reaksi samping, tetapi ion logam dapat tertarik dari reaksi utama karena terbentuknya kompleks-hidroksida (Rivai, 1995).

2.6. Ekstraksi Pelarut

Ekstraksi pelarut adalah metode pemisahan yang didasarkan pada distribusi zat terlarut diantara dua pelarut yang tidak saling campur. 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 diantara dua pelarut yang tidak saling melarutkan. Apabila di dalam 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 adalah tidak bergantung kepada jumlah total spesies A sehingga didapatkan harga koefisien distribusi (Christian, 1994).

$$K_D = \frac{A_{org}}{A_{aq}} \quad (2.2)$$

A_{org} = konsentrasi zat terlarut A dalam fasa organik

A_{aq} = konsentrasi zat terlarut A dalam fasa air

2.6.2. Rasio Distribusi (D)

Rasio distribusi didefinisikan sebagai perbandingan konsentrasi dari semua spesies zat terlarut diantara dua pelarut yang tidak saling bercampur. Untuk sistem yang sederhana, nilai rasio distribusi sama dengan koefisien distribusi. Sedangkan untuk sistem yang rumit memiliki nilai D dan K_D berbeda (Christian, 1994).

$$D = \frac{C_{org}}{C_{aq}} \quad (2.3)$$

C_{org} = konsentrasi zat terlarut C dalam fasa organik

C_{aq} = konsentrasi zat terlarut C dalam fasa air

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 menyembrotkannya 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 absorbansi, maka hukum Bouger-Lambert-Beer dapat digunakan jika sumbernya adalah monokromatis. Hubungan antara absorbansi A dengan konsentrasi zat pengabsorpsi adalah linear (Cantle, 1982).

$$A = a b C \quad (2.4)$$

A = absorbansi

a = serapan spesifik

b = tebal media serapan

C = konsentrasi larutan

Logam tembaga menyerap cahaya pada panjang gelombang 324,8 nm (Anonim, 1996). Cahaya pada panjang gelombang tersebut memiliki cukup energi

untuk mengubah tingkat elektronik atom tembaga. Transisi elektronik suatu unsur bersifat spesifik. Energi akan dipancarkan ketika atom akan tereksitasi kembali ke tingkat energi dasar.

Tembaga merupakan logam yang mudah diuapkan, pada umumnya dapat ditentukan pada suhu yang relatif lebih rendah dibanding logam lain. Suhu pengatoman tersebut diperoleh dengan gas pembakaran udara asetilena, yaitu pada suhu 2300° C. Sensifitas untuk logam tembaga adalah 0,45 mg/L, batas deteksinya 0,02 mg/L (Anonim, 1996).

2.7.2. Spektroskopi Infra-merah

Dalam suatu molekul, inti-inti atom yang terikat oleh ikatan kovalen mengalami getaran (vibrasi). Bila molekul-molekul menyerap radiasi infra-merah, 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 infra-merah dinyatakan dengan bilangan gelombang (cm^{-1}), sedangkan intensitas pita dinyatakan dengan transmitansi (T). Spektrofotometer infra-merah dapat digunakan untuk mendeteksi gugus fungsional, dimana tiap gugus fungsional memiliki daerah absorpsi tertentu yang khas (Silverstein dkk., 1991)

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

Persamaan Hooke :

$$\sigma = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K(m_1 + m_2)}{m_1 m_2}} \quad (2.5)$$

dimana :

σ = bilangan gelombang (cm^{-1})

K = tetapan gaya ikatan (g det^{-2})

m_1 = massa atom 1

m_2 = massa atom 2

c = kecepatan cahaya (cm det^{-1})

Tabel 2.1. Harga kira-kira absorpsi infra-merah (Silverstein dkk., 1991)

Jenis ikatan	Daerah serapan (cm^{-1})
C - C, C - O, C - N	1300-800
C=C, C=O, C=N	1900-1500
C - H, O - H, N - H,	3800-2700

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 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).

Spektrum inframerah pada prinsipnya, dihasilkan dengan cara melewatkan radiasi inframerah yang telah didispersikan oleh grating menembus sampel kemudian ditangkap oleh detektor dan akhirnya dicetak pada kertas rekorder. Gugus-gugus

fungsi sampel yang mengabsorpsi radiasi akan nampak sebagai puncak-puncak pada daerah panjang gelombang tertentu. Spektrum tersebut biasanya dilukiskan sebagai kurva transmitansi versus bilangan gelombang. Sejalan dengan perkembangan analisis kimia, teknik pengumpulan data spektrum tersebut di atas dirasakan kurang mampu memadai baik ditinjau dari segi kecepatan maupun sensitivitasnya. Kelemahan ini akhirnya dapat diatasi dengan munculnya teknologi interferometri. Sekarang radiasi tidak lagi didispersikan menggunakan prisma atau grating tetapi diproses menggunakan interferometer. Hasil interferogramnya kemudian diubah berdasarkan operasi matematik *Fourier Transform*, dan oleh karenanya disebut sebagai *Fourier Transform Infrared* (Griffith, 1975).

Kelebihan alat FTIR dibandingkan dengan IR dispersi terletak pada kemampuannya untuk menghasilkan spektra dengan ratio antara sinyal (S) dan noise (N), S/N, yang lebih tinggi dalam waktu yang relatif lebih singkat. Interferometer 1000 kali lebih sensitif dibandingkan dengan sistem dispersi lainnya. Hal ini disebabkan karena tidak perlu ada celah (slit) dan semua panjang gelombang radiasi IR dari sumber dideteksi serentak (Lee Smith, 1979).

Ada tiga keuntungan interferometer dibandingkan grating atau alat pendispersi sinar lainnya:

1. Semua frekuensi spektra diukur serentak oleh detektor. Ini berarti bahwa FTIR mengukur serapan inframerah jauh lebih cepat daripada IR dispersi.
2. Berkas radiasi dari sumber tidak dibatasi oleh sempitnya celah. Dengan demikian kepekaan FTIR jauh diatas IR dispersi.

3. Interferometer mempunyai resolusi tinggi, sehingga ketepatan (akurasi) panjang gelombang lebih tinggi (Lee Smith, 1979).

2.7.3. 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 dkk., 1991).

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

Radiasi infra-merah merupakan radiasi yang berenergi relatif lebih rendah. Absorpsi radiasi inframerah oleh suatu molekul mengakibatkan naiknya vibrasi ikatan-ikatan kovalen. Baik radiasi 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 dkk., 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 dkk., 1991).

