

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 (Day dan Underwood, 1988).

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 yang memiliki ligan khelat dikenal sebagai senyawa kompleks khelat atau kompleks sepi (Cotton dan Wilkinson, 1988).

2.2 Stabilitas Senyawa Kompleks

Beberapa faktor yang mempengaruhi stabilitas senyawa kompleks:

2.2.1 Pengaruh Ion Pusat

a. Ukuran dan Muatan Ion Pusat

Stabilitas senyawa kompleks 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 elektrostatik 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. Crystal Field Stabilization Energy (Faktor CFSE)

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^{10}	d^7	d^8	d^9	d^{10}
Jari-jari ion (A)	0,91	0,83	0,82	0,78	0,74	0,69

Semakin kecil jari-jari atom pusat, kemampuan atom pusat untuk menikat ligan semakin besar, sehingga kompleks yang terbentuk semakin stabil (Sukardjo, 1992).

c. Faktor Distribusi Muatan

Logam kelas a adalah logam-logam elektropositif seperti logam alkali, alkali tanah, atau logam transisi pertama membentuk kompleks yang lebih stabil dengan ligan yang memiliki atom donor N, O serta F. Logam kelas b ialah logam yang lebih 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 Fosfor, Belerang dan Iodin (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 akan 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 (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 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 (Rivai, 1995).

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 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.

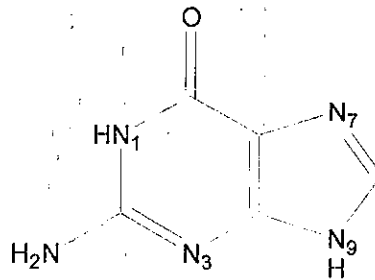
2.4 Kobal

Kobal termasuk unsur yang jarang dan merupakan unsur ke 32 yang melimpah di bumi. Kobal mempunyai berat atom 58,9 g/mol; nomor atom 27; densitas 8,9; titik lebur 1490⁰C, titik didih 2870⁰C. Logam kobal berwarna abu-kebiru-biruan (*steel-grey*), mengkilap, berbentuk padatan tetapi rapuh dan bersifat magnetik. Tingkat oksidasi kobal adalah +2 dan +3 (Stoeppler, 1992). Logam kobal mudah melarut dalam asam-asam mineral encer. Dalam larutan air dari senyawa-senyawa kobal (II), terdapat ion Co^{2+} yang merah. Senyawa-senyawa kobal (II) yang tak berhidrat atau tak berdisosiasi berwarna biru. Ion kobal (III), Co^{3+} tidak stabil tetapi kompleks-kompleksnya stabil. Kompleks-kompleks kobal (II) dapat dioksidasi dengan mudah menjadi kompleks-kompleks kobal (III) (Vogel, 1985).

2.5 Ligan 2-amino 1,7 dihydro 6H-purin-6-one (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 $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5\text{O}$, 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).

Kemudian untuk 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 semakin rendah kerapatan elektron pada N_1 , N_3 , N_7 dan N_9 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 dan 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 (Manurung, 2000). 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, 2000). Penelitian terhadap senyawa kompleks yang mempunyai khasiat sebagai obat anti kanker juga berhasil disintesis oleh Ano et.al (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 anti tumor dan anti arthritis (Suhartana, 1999).

2.6 Ekstraksi Ion Logam

Ekstraksi pelarut merupakan cara pemisahan yang penting dalam analisis kimia. Dengan cara ini suatu ion logam misalnya dapat dipisahkan dari ion logam lainnya yang mengganggu. Prinsip metode ini didasarkan pada distribusi zat

terlarut dengan perbandingan tertentu antara dua pelarut yang tidak saling bercampur (Day dan Underwood, 1988).

Dalam ekstraksi ion logam metode yang digunakan secara luas adalah pembentukan molekul khelat dengan agen pengkhelat senyawa organik. Agen pengkhelat mengandung dua atau lebih gugus pengompleks. Khelat yang terbentuk tidak larut dalam air tetapi larut dalam pelarut organik seperti kloroform, karbonditetraklorida atau metilen klorida (Day dan Underwood, 1988).

Nernst menyatakan bahwa suatu zat terlarut akan terdistribusi diantara dua pelarut yang tidak saling bercampur, sehingga perbandingan konsentrasi saat kesetimbangan pada suhu tertentu adalah tetap, maka berlaku :

$$K_D = \frac{[X_1]}{[X_2]} \quad (1)$$

Dengan K_D = koefisien partisi

$[X_1]$ = konsentrasi zat terlarut x dalam fasa organik

$[X_2]$ = konsentrasi zat terlarut x dalam fasa air

Koefisien partisi atau konstanta distribusi ini tidak bergantung pada konsentrasi total zat terlarut pada kedua fasa tersebut. Pada keadaan ideal K_D sama dengan D yang disebut konstanta distribusi, yaitu perbandingan konsentrasi total zat terlarut dalam kedua pelarut (Day dan Underwood, 1988).

$$D = \frac{[A_1]_{total}}{[A_2]_{total}} \quad (2)$$

Dengan $[A_1]$ = konsentrasi zat terlarut A dalam fasa organik

$[A_2]$ = konsentrasi zat terlarut A 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 menyempotkannya kedalam 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).

$$A = a.b.c \quad (3)$$

dengan A = absorpsi

a = serapan spesifik

b = tebal media serapan

c = konsentrasi larutan

2.7.2. Spektroskopi Inframerah (IR)

Pancaran infra merah pada umumnya mengacu pada bagian spektrum elektromagnetik yang terletak diantara daerah tampak dan daerah mikro. Bila suatu molekul menyerap radiasi infra merah, maka energi yang diserap menyebabkan kenaikan dalam amplitudo getaran atom-atom yang terikat itu (Silverstein, 1991). 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 (Fessenden dan Fessenden, 1999).

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 dari 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 dari 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).

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

Persamaan Hooke :

$$\sigma = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K(m_1 + m_2)}{m_1 \cdot m_2}} \quad (4)$$

σ = bilangan gelombang (cm^{-1})

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

m_1 = massa atom 1

m_2 = massa atom 2

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

Tabel 2.1 Harga kira-kira absorpsi inframerah (Silverstein, 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

2.7.3. Spektroskopi Ultraviolet (UV)

Prinsipnya yaitu 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 digunakan terutama untuk senyawa-senyawa yang memiliki ikatan rangkap terkonjugasi (Silverstein, 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, 1991).

Radiasi inframerah merupakan radiasi yang relatif berenergi rendah. Absorpsi radiasi inframerah oleh suatu molekul mengakibatkan naiknya vibrasi ikatan-ikatan kovalen. Baik radiasi UV maupun 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, 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), maka spektrum UV dapat digunakan untuk mengidentifikasi jenis senyawa (Silverstein, 1991).