

# Pengenalan tentang Kimia Koordinasi, Atom Pusat, dan Ligan

Setia Budi, M.Sc.



## PENDAHULUAN

---

Untuk memberikan gambaran umum mengenai kimia koordinasi, dalam modul pertama ini, akan disampaikan pengantar singkat yang meliputi pengenalan konsep dasar dan awal perkembangan kimia koordinasi. Materi tersebut akan dibagi ke dalam dua kegiatan belajar sebagai berikut:

Kegiatan Belajar 1 : Pengenalan tentang Kimia Koordinasi

Dalam kegiatan belajar ini, akan dibahas mengenai pengantar umum kimia koordinasi, pentingnya mempelajari kimia koordinasi, senyawa kompleks bersejarah pada awal perkembangan kimia koordinasi, dan teori-teori pada awal perkembangan kimia koordinasi.

Kegiatan Belajar 2 : Atom Pusat dan Ligan

Dalam kegiatan belajar ini, akan dibahas tentang atom pusat dan ligan yang dapat membentuk senyawa kompleks yang meliputi ligan monodentat dan ligan polidentat, serta jenis ligan dengan karakteristik khusus, seperti ligan tripod, ligan pengkelat, dan ligan makrosiklik.

Setelah mempelajari modul pertama ini, diharapkan anda memiliki kemampuan berikut:

- 1) menjelaskan definisi kimia koordinasi,
- 2) menganalisis pentingnya mempelajari kimia koordinasi,

- 3) memahami perbedaan konsep ikatan dalam senyawa kompleks berdasarkan teori-teori yang lahir pada awal perkembangan kimia koordinasi,
- 4) menjelaskan kriteria logam yang dapat berperan sebagai atom pusat dalam senyawa kompleks,
- 5) membedakan jenis-jenis ligan berdasarkan jumlah atom donornya, dan
- 6) membedakan jenis ligan tripod, ligan pengkelat, ligan makrosiklik, dan ligan pengenkapsulasi.

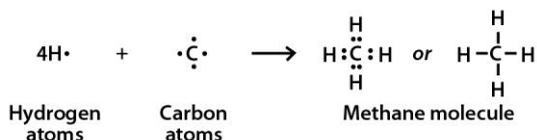
**KEGIATAN BELAJAR 1****Pengenalan terhadap Kimia Koordinasi**

Perkembangan kimia organo logam dalam tiga dekade terakhir telah semakin memperkaya hasanah kajian keilmuan dalam bidang kimia anorganik. Perkembangan tersebut didukung dan diarahkan oleh kemajuan konsep-konsep dasar dalam bidang kimia koordinasi. Faktor utama yang mendorong terjadinya evolusi dalam bidang keilmuan ini adalah adanya minat atau ketertarikan pada zat-zat baru. Ketertarikan terhadap zat atau material baru ini, telah didasari oleh pemahaman yang semakin baik terhadap prinsip-prinsip fundamental yang melandasi beberapa capaian luar biasa dalam teknik sintesis, kombinasi material, dan eksplorasi sifat fisika suatu zat dan bahkan termasuk di dalamnya perkembangan sains dasar.

Kemajuan peralatan instrumentasi yang dapat membantu kimiawan untuk mengungkap konsep-konsep fundamental dari senyawa kompleks, seperti ikatan, struktur, dan sifat senyawa kompleks juga telah membuka misteri yang belum terjawab pada awal abad ke dua puluh. Dengan ditambah peran penting dan potensi pemanfaatan kimia koordinasi diberbagai aplikasi, seperti pengobatan, industri, dan pertambangan telah menjadikannya sebagai bidang yang penting untuk dikaji.

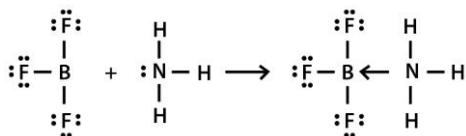
**A. IKATAN DALAM SENYAWA KIMIA**

Sebagaimana sudah kita ketahui dengan baik, senyawa kimia adalah zat murni yang tersusun dari dua atau lebih unsur dengan perbandingan tertentu dan dapat dipisahkan reaksi kimia. Unsur-unsur penyusun suatu senyawa kimia dapat berupa atom-atom, ion-ion, atau keduanya. Senyawa yang tersusun dari atom-atom suatu unsur terbentuk melalui ikatan kovalen, sebagai contoh  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ , dan  $\text{CO}_2$ , sedangkan ion-ion dari suatu unsur akan membentuk suatu senyawa, melalui interaksi elektrostatis antara anion dan kation yang menghasilkan ikatan yang dikenal sebagai ikatan ionik dengan senyawa yang terbentuk disebut sebagai senyawa ionik, seperti  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KBr}$ , dan  $\text{FeCl}_3$ .



Gambar 1.1  
Ilustrasi Struktur Lewis untuk Ikatan Kovalen dalam Metana

Pembentukan ikatan kovalen melibatkan elektron kulit terluar (valensi) dari atom-atom pembentuknya, dimana terjadi sharing dua elektron antara atom-atom yang berikatan. Pembentukan ikatan kovalen umumnya diilustrasikan dengan struktur lewis seperti pada gambar 1.1. Dalam modul kimia dasar, kita telah mempelajari bahwa, apabila dua atom membentuk ikatan kovalen maka pasangan elektron yang terlibat dalam pembentukan ikatan dapat berasal dari kedua atom tersebut atau berasal dari salah satunya saja. Jika pasangan elektron tersebut hanya berasal dari satu atom saja, ikatan yang terbentuk disebut sebagai ikatan kovalen koordinasi. Ikatan antara atom B (Boron), dalam  $\text{BF}_3$ , dan N (nitrogen), dalam  $\text{NH}_3$ , pada pembentukan senyawa  $\text{H}_3\text{NBF}_3$  merupakan salah satu contoh yang banyak digunakan untuk menggambarkan ikatan kovalen koordinasi (Gambar 1.2).



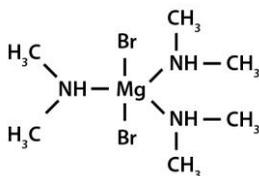
Gambar 1.2  
B-N Coordinate Covalent Bond in  $\text{H}_3\text{NBF}_3$  Molecule

Pembentukan senyawa  $\text{H}_3\text{NBF}_3$  juga dapat dijelaskan dengan teori asam-basa Lewis. Berdasarkan teori tersebut, sebagai spesi yang mendonorkan pasangan elektron dalam ikatan yang terbentuk  $\text{NH}_3$  berperan sebagai basa Lewis, sedangkan  $\text{BF}_3$  sebagai penerima pasangan elektron berperan sebagai asam Lewis.

## B. DEFINISI KIMIA KOORDINASI

Kimia koordinasi merupakan bidang dari disiplin ilmu kimia yang mempelajari pembentukan senyawa melalui pembentukan ikatan kovalen koordinasi antara logam atau ion logam dengan spesi yang dapat berupa ion ataupun molekul netral. Ikatan kovalen koordinasi terbentuk ketika spesi basa Lewis mendonasikan sepasang elektron kepada suatu spesi asam Lewis. Hal ini dianggap sebagai alasan penggunaan istilah kimia koordinasi, yang sebagian kimiawan ada yang mendefinisikannya sebagai studi mengenai pembentukan senyawa dari asam Lewis dan basa Lewis. Senyawa yang terbentuk disebut sebagai senyawa koordinasi atau lebih dikenal sebagai senyawa kompleks. Apabila kita merujuk ke paper-paper internasional, senyawa kompleks lebih populer digunakan, dibandingkan senyawa koordinasi.

Logam atau ion logam dalam senyawa kompleks adalah spesi asam Lewis yang dapat menerima pasangan elektron yang didonasikan dari satu atau lebih ligan. Untuk senyawa kompleks dengan dua atau lebih ligan, logam atau ion logam berada pada bagian tengah atau pusat struktur dan dikelilingi oleh ligan-ligannya. Posisi tersebut kemudian menjadikan logam ataupun ionnya dalam senyawa kompleks disebut atom pusat. Umumnya, atom pusat pada senyawa kompleks yang banyak ditemukan atau berhasil di sintesis adalah kelompok logam transisi. Hal ini karena logam transisi memiliki kecenderungan yang kuat untuk membentuk senyawa atau ion kompleks. Dengan demikian, pada beberapa buku atau paper yang dipublikasikan, topik kimia koordinasi lebih didominasi pada kajian terhadap senyawa kompleks dengan atom pusat logam transisi. Meskipun demikian, kita juga dapat menemukan senyawa kompleks dengan atom pusat bukan logam transisi, seperti logam natrium (Na), kalium (K), berilium (Be), dan magnesium (Mg) yang masing-masing dapat ditemukan dalam senyawa kompleks  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ ,  $[\text{K}(\text{H}_2\text{O})_8]^+$ ,  $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  dan  $[\text{MgBr}_2(\text{C}_2\text{H}_7\text{N})_3]$ .

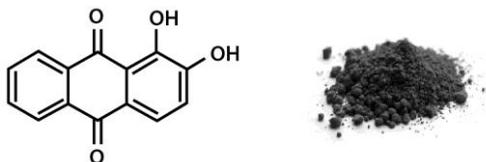


Gambar 1.3  
Dibromidotris (Dimethylamine) Magnesium(II)

Entitas atau spesi lain yang menjadi bagian dari pembentukan senyawa kompleks adalah ligan. Sebagaimana telah disinggung di atas, ligan dapat berupa molekul netral atau bermuatan (ion) yang memiliki atom donor, yaitu atom yang dapat mendonorkan pasangan elektron bebas yang dimilikinya dalam pembentukan ikatan kovalen koordinasi dengan atom pusat. Dalam sudut pandang konsep asam basa Lewis, sebagai pendonor pasangan elektron bebas pembentuk ikatan, ligan berperan sebagai basa Lewis dalam pembentukan senyawa kompleks. Satu ligan dapat memiliki satu atau lebih atom donor yang membuatnya dapat membentuk lebih dari satu ikatan dengan atom pusat.

## C. BEBERAPA SENYAWA KOMPLEKS DALAM SEJARAH PERKEMBANGAN KIMIA KOORDINASI

### 1. Alizarin



Gambar 1.4  
Structure and Physical Appearance of Alizarin

Senyawa kompleks dianggap paling awal diketahui adalah pewarna merah-cerah alizarin yang merupakan senyawa kelat dari hidrosiantraquinone. Pewarna tersebut pertama kali digunakan di India dan kemudian dikenal di Persia dan Mesir kuno, jauh sebelum akhirnya

digunakan di Yunani dan Romawi. Warna yang dihasilkan alizarin bergantung kepada logam yang digunakan, warna merah dihasilkan dengan logam aluminium, violet dengan logam besi, dan warna merah kecoklatan dengan logam kromium.

## 2. Ion Tetraaminatembaga (II)

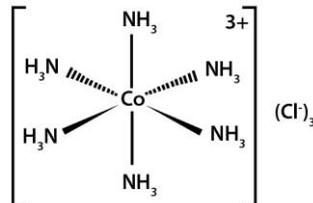
Ion kompleks tetraaminatembaga(II),  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , merupakan senyawa koordinasi pertama yang tercatat dalam penelitian ilmiah. Ion kompleks ini teramati sekitar akhir abad ke-16, ketika larutan jenuh dari kalsium hidroksida yang mengandung ammonium klorida berubah menjadi biru ketika mengenai brass (alloy tembaga dan seng).

## 3. Prussian Biru

Kalium besi(III) hexacyanoferrate(II) yang dikenal sebagai biru prussian, diperoleh secara tidak sengaja pada tahun 1704 oleh Diesbach, seorang pembuat warna di Berlin. Formula untuk menghasilkan senyawa kompleks tersebut telah dirahasiakan selama 20 tahun sejak penemuannya dengan tujuan keuntungan materi dari penemuan tersebut.

## 4. Ion Heksaaminakobalt(III)

Senyawa kompleks ini dihasilkan dengan menambahkan ammonium berlebih ke dalam larutan kobalt klorida atau kobalt nitrat yang menghasilkan warna mahogany kecoklatan.



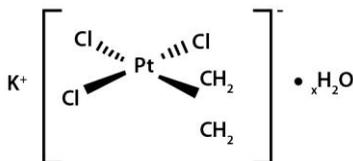
Gambar 1.5  
Hexaamminecobalt(III) Klorida

## 5. Senyawa Gmelin

Beberapa sumber menyebutkan bahwa senyawa kompleks amina yang pertama kali diisolasi dalam bentuk padat adalah senyawa heksaaminakobalt (III) oksalat,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ , yang berwarna kuning kemerahan. Senyawa kompleks ini ditemukan pada tahun 1822 oleh Leopold Gmelin (1788-1853).

## 6. Garam Zeise

Garam Zeise adalah senyawa yang berperan penting dalam perkembangan teori ikatan, baik dalam bidang kimia organik maupun anorganik. Garam Zeise istilah yang dikenal untuk senyawa kompleks yang berhasil ditemukan oleh William Christoffer Zeise (1789-1847), yaitu kalium trikloro(etena)platinat(II),  $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Anion  $[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$  merupakan ion kompleks dengan bentuk geometri square planar. Penemuan senyawa tersebut telah mendorong aktivitas penelitian terhadap teknik preparasi dan karakterisasi senyawa-senyawa kompleks berbasis platina-alkena.



Gambar 1.6  
Potassium Trichloro(ethene)platinate(II)

## D. MENGAPA KITA PERLU MEMPELAJARI KIMIA KOORDINASI?

Kimia koordinasi dan senyawa kompleksnya dapat dikatakan sebagai ‘sesuatu yang penting’, yang menjadi bagian hidup kita dalam berbagai ruang lingkup kehidupan, mulai dari vitamin yang kita perlukan sampai aktivitas pertambangan. Oleh karena itu, konsep kimia koordinasi atau senyawa kompleks dapat dengan mudah ditemukan penerapannya dalam berbagai aplikasi industri, seperti finishing logam, fotografi, dan industri pertambangan. Bahkan, warna yang indah pada perhiasan yang Anda

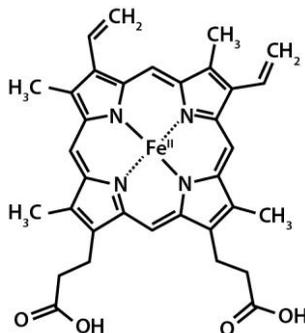
pakaipun, dapat berasal dari keberadaan senyawa kompleks. Dalam dunia farmasi, senyawa-senyawa kompleks tertentu dipercaya memiliki potensi atau bahkan telah dimanfaatkan sebagai obat kanker. Contoh-contoh sederhana di bawah ini diharapkan dapat meningkatkan motivasi Anda untuk mempelajari modul ini, yang meliputi bidang keilmuan yang erat kaitannya dengan kehidupan sekitar.

### 1. Garam Dapur

Sebagaimana yang telah lama Anda ketahui bahwa zat utama penyusun garam dapur yang kita konsumsi sehari-hari sebagai bumbu makanan adalah NaCl (natrium klorida). Apabila garam tersebut dituangkan ke dalam air atau semangkuk sup maka NaCl akan meng-ion menghasilkan ion kompleks yang Anda nikmati, yaitu  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ .

### 2. Haemoglobin

Darah dalam tubuh kita memiliki banyak fungsi, salah satunya adalah untuk melarutkan atau mengikat oksigen  $\text{O}_2$  dan mengedarkannya ke seluruh tubuh. Komponen utama penyusun darah adalah air, dimana oksigen tidak larut dengan baik dalam air. Komponen darah yang memegang peranan dalam mengikat oksigen dalam darah adalah haemoglobin yang tersusun oleh empat rantai polipeptida yang mengandung satu heme dengan satu ion besi. Ion besi tersebutlah yang berperan sebagai situs dalam mengikat satu molekul  $\text{O}_2$ , sehingga setiap satu haemoglobin dapat mengikat 4 molekul  $\text{O}_2$ .

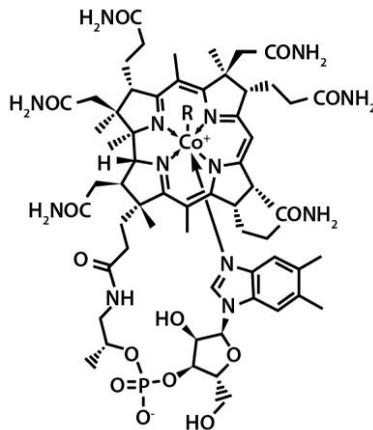


Gambar 1.7  
Heme dengan Satu Ion Besi ( $\text{Fe}^{2+}$ )

### 3. Vitamin B12

Vitamin B12 adalah salah satu vitamin yang larut dalam air dan memiliki peran penting dalam memelihara kesehatan otak, sistem saraf, dan pembentukan sel darah. Oleh karena itu, bersama vitamin B1 dan vitamin B6, vitamin B12 ini dikelompokkan ke dalam golongan vitamin neurotropik. Asupan vitamin neurotropik yang cukup dapat memperbaiki gangguan metabolisme sel pada sistem saraf dan menjaga kinerja saraf pada kemampuan optimumnya. Kekurangan vitamin B12 dapat menyebabkan rentan terhadap penyakit neuropati, terutama ketika usia di atas 40 tahun, sehingga kita perlu menjaga asupan vitamin neurotropik, termasuk di dalamnya vitamin B12 yang cukup, sejak dini. Sebaiknya asupan ini berasal dari sumber alami, yaitu makanan, seperti telur, ikan, kerang, daging (terutama hati), unggas, susu, dan produk susu.

Tahukah Anda bahwa vitamin B12 yang sedang kita bicarakan, merupakan senyawa kompleks dengan atom pusat ion kobalt dan porfirin sebagai ligan. Gambar di bawah menunjukkan struktur molekul vitamin B12

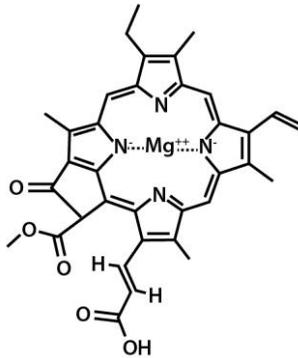


Gambar 1.8  
Vitamin B12

### 4. Klorofil

Tumbuhan merupakan makhluk hidup yang kita anggap dapat menghasilkan makanan sendiri melalui fotosintesis. Tumbuhan dapat menghasilkan bahan makanan dengan bantuan sinar matahari karena

memiliki klorofil. Kita telah lama mengenalnya, khususnya ketika kita mempelajari topik rantai makanan dalam pelajaran biologi. Namun, tahukah Anda bahwa klorofil yang memiliki peran kunci sintesis makanan dalam tumbuhan adalah senyawa kompleks? Ya, klorofil yang Anda kenal itu, merupakan senyawa kompleks dari ion magnesium ( $Mg^{2+}$ ) dengan porfirin.



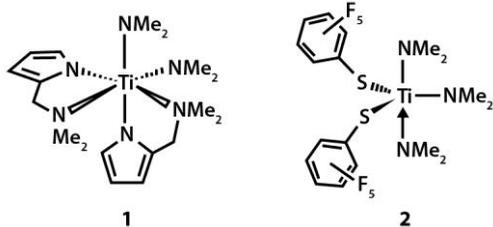
Gambar 1.9  
Klorofil

## 5. Pengobatan Kanker

Senyawa kompleks telah lama dikenal sebagai senyawa yang memiliki potensi penerapan dalam dunia farmasi, khususnya untuk pengobatan kanker. Senyawa kompleks dengan atom pusat platinum dan rhodium adalah contoh kompleks yang berdasarkan laporan yang telah dipublikasikan dari banyak penelitian dan serangkaian uji klinis menunjukkan aktivitas antitumor. Salah satu dari kompleks yang banyak menarik minat peneliti bidang ini adalah *cis*-diammine-dichloroplatinum(II) (cisplatin).

## 6. Industri

Salah satu penggunaan senyawa kompleks di dunia industri adalah sebagai katalis. Dalam proses di suatu industri katalis banyak digunakan salah satunya adalah untuk efisiensi proses, khususnya dalam menghasilkan proses yang lebih cepat dan konsumsi energi yang lebih rendah. Senyawa kompleks titanium pada Gambar 1.10 adalah salah satu contoh katalis dari senyawa kompleks.



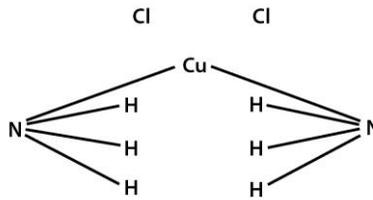
Gambar 1.10  
Kompleks Titanium yang Digunakan sebagai Katalis

## E. TEORI-TEORI PADA AWAL PERKEMBANGAN SENYAWA KOMPLEKS

Pada awal abad ke-19, penemuan senyawa-senyawa kompleks masih sedikit, dan banyak ditemukan secara sporadis, serta tidak sengaja. Jika kebanyakan dalam bidang sains teori selalu jauh tertinggal di belakang tataran praktis, dalam kimia koordinasi ketertinggalan teori tidak terlalu jauh karena adanya ketertarikan dan kepentingan yang sangat besar dalam bidang ini, untuk dapat menjawab pertanyaan mengenai ikatan kimia dalam senyawa yang terbentuk. Berikut ini, kita akan mempelajari teori-teori yang berkembang pada awal perkembangan kimia koordinasi. Teori-teori ini bertumpu pada usaha untuk menjelaskan ikatan proses pembentukannya pada senyawa kompleks.

### 1. Teori Ammonium Graham

Teori ammonium Graham dianggap sebagai teori yang lahir bersamaan dengan senyawa-senyawa amina logam, yaitu senyawa tersubstitusi ammonium. Graham berusaha untuk menjelaskan pembentukan ikatan pada senyawa amina logam, seperti diamminatembaga(II) klorida melalui struktur ikatan, seperti yang tampak pada Gambar 1.11.



Gambar 1.11  
Struktur Ikatan Senyawa Kompleks Diamminatembaga(II) Klorida menurut Graham

Graham mengajukan konsep ikatan dalam senyawa kompleks diamminatembaga(II) klorida dengan membuat analogi terhadap unsur tembaga dan hidrogen. Menurut dia, dua atom hidrogen masing-masing satu dari molekul ammonia digantikan oleh atom tembaga yang memiliki valensi dua, sedangkan  $\text{Cl}^-$  berperan sebagai anion dalam garam diamminatembaga(II) klorida. Oleh karena itu, ketika senyawa kompleks tersebut dilarutkan dalam air  $\text{Cl}^-$  dapat diendapkan dengan menambahkan larutan perak nitrat yang dapat menghasilkan endapan  $\text{AgCl}$ . Teori yang diajukan oleh Graham hanya dapat diterapkan untuk senyawa kompleks dengan jumlah molekul ammonia sama dengan elektrovalensi dari logamnya.

## 2. Teori Konjugasi

Pada tahun 1841, Berzelius (1779-1848) mengajukan teorinya yang dikenal sebagai teori konjugasi untuk menjelaskan ikatan yang terbentuk dalam senyawa kompleks. Berzelius memandang bahwa amina logam sebagai senyawa terkonjugasi yang terdiri dari ammonium dan sebuah konjugat atau *copula*. Konjugat dapat dipisahkan melalui reaksi dengan asam dan tidak meningkatkan maupun menurunkan kapasitas kejenuhan basa. Dengan kata lain, logam yang terkonjugasi dengan ammonium masih memiliki kemampuan untuk bergabung dengan zat atau spesi lainnya.

## 3. Teori Ammonium Claus

Teori Ammonium ini diajukan oleh Carl Ernst Claus (1796-1864). Pada tahun 1854, Claus menolak teori ammonium dan menyarankan untuk kembali menggunakan teori konjugasi dalam memahami ikatan pada senyawa kompleks. Dia membandingkan senyawa ammonium platina dengan logam oksida, bukan dengan garam ammonium atau ammonium hidroksida. Claus

menunjukkan bahwa molekul senyawa koordinasi ammonia adalah pasif dan berbeda dengan kondisi alkalin dalam garam ammonium yang aktif sehingga dapat dengan mudah dideteksi dan digantikan dengan spesi basa lain.

Dalil yang diajukan oleh Claus dapat dituliskan dalam sebuah paper, dipublikasikan pada tahun 1856 yang dapat dirangkum dalam tiga postulat berikut:

- a. Jika sejumlah molekul ammonium (dari dua sampai enam) bergabung dengan logam klorida dalam jumlah yang ekuivalen, akan terbentuk zat yang netral dimana sifat dasar molekul ammonium tidak tampak.
- b. Apabila klorin dalam senyawa-senyawa amina logam digantikan oleh oksigen, akan diperoleh senyawa basa kuat dengan kapasitas kejenuhannya ditentukan oleh jumlah oksigen yang terikat dalam senyawa tersebut dan bukan oleh jumlah ammonium.
- c. Jumlah ekuivalen ammonium yang memasuki senyawa amina logam ditentukan oleh jumlah ekuivalen air yang terkandung dalam senyawa hidrat dari logam oksida yang dapat memasuki senyawa logam amina sebagaimana ammonium.

Ketiga postulat yang diajukan oleh Claus tersebut, banyak ditentang oleh ilmuwan pada masa itu. Karl Weltzien (1813-1870) menentang postulat pertama, sementara Hugo Schiff (1834-1915) menentang postulat pertama dan kedua. Setelah hampir empat dekade sejak dicetuskan, ketiga postulat di atas kemudian dimunculkan kembali dalam versi yang telah diperbaiki dalam teori koordinasi Werner.

#### 4. Valensi Konstan dan Senyawa Molekuler Kekule

Pada saat postulat Claus mengenai senyawa amina logam dipublikasikan, konsep valensi tengah dikembangkan oleh beberapa kimiawan. Kesulitan yang dihadapi berkenaan dengan konsep ini terletak pada penerapannya dalam semua tipe senyawa kimia, dan salah satu kontroversi utama berkaitan dengan jumlah valensi unsur, apakah suatu unsur dapat memiliki lebih dari satu valensi?

Kekule membagi senyawa ke dalam dua kelompok yang berbeda, yaitu senyawa atomik dan senyawa molekuler. Langkah tersebut dimaksudkan untuk mendukung pendapatnya tentang valensi konstan. Yang termasuk dalam senyawa atomik adalah senyawa yang perbandingan jumlah atom penyusunnya sama dengan valensi tetap masing-masing atom, contoh  $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $HCl$ ,  $PCl_3$ ,  $NaCl$ , dan  $CoCl_3$ . Sementara itu, senyawa molekuler

merupakan senyawa yang terbentuk dari penggabungan dua atau lebih senyawa atomik. Contoh  $\text{NH}_4\text{Cl}$  dianggap senyawa molekuler dari  $\text{NH}_3$  dan  $\text{HCl}$  sehingga rumusnya ditulis  $\text{NH}_3.\text{HCl}$ .  $\text{PCl}_5$  dari  $\text{PCl}_3$  dan  $\text{Cl}_2$  ditulis  $\text{PCl}_3.\text{Cl}_2$ . Berdasarkan teori yang diajukannya, senyawa kompleks  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  adalah senyawa molekuler yang tersusun dari senyawa atomik  $\text{CoCl}_3$  dan  $\text{NH}_3$  dan rumusnya ditulis  $\text{CoCl}_3.6\text{NH}_3$ . Dengan demikian, atom-atom dalam senyawa molekuler tetap mengikuti kaidah valensi konstan. Kemudian, dalam senyawa kimia, dianggap ada dua gaya berbeda yang bekerja, yaitu gaya yang bekerja antaratom, yang menghasilkan senyawa atomik dan gaya yang bekerja antarmolekul atomik, yang menghasilkan senyawa molekuler. Gaya yang pertama memiliki kekuatan yang lebih besar dibandingkan gaya yang kedua sehingga senyawa atomik dianggap akan lebih stabil jika dibandingkan dengan senyawa molekuler. Teori ini didukung oleh beberapa senyawa dengan stabilitas termal yang terbatas, yang digunakan oleh Kekule sebagai contoh senyawa molekuler yang diajukannya, seperti phosphorus(V) klorida, ammonium klorida, dan tembaga(II) sulfat pentahidrat yang terdekomposisi dalam bentuk gas. Namun demikian, hal tersebut bersifat relatif dan bukanlah sebuah fenomena yang absolut. Oleh karena itu, pada masa itu banyak kimiawan yang menganggap pengelompokan senyawa berdasarkan teori yang diajukan Kekule sebagai sesuatu yang tak bermakna dan tidak dapat dijadikan landasan teoritis.

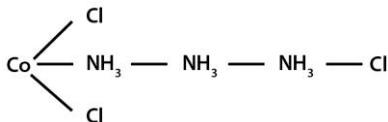
Selain itu, kriteria ketidakstabilan senyawa molekuler yang diajukan oleh Kekule juga sepenuhnya gagal dalam menjelaskan fenomena yang ditemukan pada senyawa-senyawa kompleks. Sebagai contoh, meskipun senyawa kompleks heksaaminakobalt(III) klorida mengandung molekul atomik ammonium, namun senyawa tersebut tetap stabil pada pemanasan sedang dan ketika direaksikan dengan asam, tidak membentuk garam ammonium. Selain itu, penambahan basa ke larutan kompleks tersebut tidak menghasilkan endapan kobalt(III) hidroksida terhidrat.

## 5. Teori Rantai Blomstrand-Jorgensen

Pada akhir abad ke-19, bidang kimia organik mengalami perkembangan luar biasa pesat, yang pada akhirnya mempengaruhi bidang-bidang lainnya dalam ilmu kimia. Dengan menganalogikan terhadap rantai karbon ( $-\text{CH}_2-$ ), Blomstrand mengembangkan teori rantai untuk menjelaskan ikatan dalam senyawa amina logam. Dalam teorinya, dia mengatakan bahwa molekul-

molekul ammonium dapat rantai ( $-\text{NH}_3^-$ ), sebagaimana karbon dalam senyawa hidrokarbon. Saat itu, dalam formula yang diajukan oleh Blomstrand, atom nitrogen digambarkan dapat membentuk lima ikatan dengan atom lainnya. Ini berbeda dengan yang kita pahami sekarang bahwa nitrogen dapat memiliki empat ikatan. Jumlah molekul ammonium yang berikatan langsung dengan logam bergantung pada logam dan valensinya. Sebagai contoh, logam kobalt (Co) dengan valensi 3 dapat mengikat tiga molekul  $\text{NH}_3$  sehingga apabila jumlah molekul  $\text{NH}_3$  lebih dari tiga maka molekul keempat dan seterusnya akan membentuk rantai  $\text{NH}_3^-$ . Dengan demikian, panjangnya rantai yang terbentuk dalam senyawa kompleks akan bergantung dengan jumlah molekul ammonium dan valensi logamnya.

Apabila terdapat halogen dalam senyawa kompleks, misalnya klorin (Cl) maka atom halogen dapat menempati dua posisi yang berbeda, yaitu sebagai halogen jauh (*farther halogen*) atau halogen dekat (*nearer halogen*). Halogen jauh adalah halogen yang tidak terikat langsung pada atom logam dan dalam larutan air, halogennya dapat diendapkan dengan penambahan larutan perak nitrat membentuk  $\text{AgCl}$ , sedangkan halogen dekat adalah halogen yang berikatan langsung dengan atom logam dalam kompleksnya dan tidak bisa diendapkan dengan penambahan perak nitrat. Artinya, posisi klorin yang tidak terikat langsung pada logam atom pusat dalam senyawa kompleks dapat teridentifikasi karena akan meng-ion sebagai anion klorin.



Gambar 1.12

Struktur Senyawa Kompleks  $\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$  Berdasarkan Teori Rantai, dengan Satu Klorin Jauh dan Dua Klorin Dekat

Gambar 1.12, mengilustrasikan struktur ikatan senyawa kompleks  $\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$  berdasarkan teori rantai yang mengindikasikan bahwa senyawa kompleks tersebut bersifat elektrolit dengan terbentuknya satu anion klorin ( $\text{Cl}^-$ ) yang berasal dari halogen jauh. Namun, fakta menunjukkan bahwa penambahan  $\text{AgNO}_3$  terhadap larutan kompleks  $\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$  tidak menghasilkan endapan putih  $\text{AgCl}$ . Berdasarkan fakta ini, asumsi adanya anion klorin ( $\text{Cl}^-$ ) dari halogen jauh tidak terbukti sehingga struktur senyawa

kompleks  $\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$  yang didasarkan pada teori rantai tidak sesuai dengan fakta eksperimen



## LATIHAN

---

Untuk memperdalam pemahaman Anda mengenai materi di atas, kerjakanlah latihan berikut!

- 1) Tuliskan contoh senyawa kimia yang tersusun dari atom-atom dan yang terbentuk dari ion-ion!
- 2) Tulis salah satu contoh senyawa yang di dalamnya terdapat ikatan kovalen koordinasi antara asam lewis dan basa Lewis, kemudian gambarkan struktur lewisnya!
- 3) Menurut Anda, apa manfaat yang akan diperoleh setelah mempelajari kimia koordinasi?
- 4) Jelaskan struktur ikatan senyawa kompleks diamminatembaga(II) klorida menurut teori ammonium Graham!
- 5) Jelaskan kelemahan teori rantai dalam mendeskripsikan ikatan yang terbentuk pada senyawa  $\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$

### *Petunjuk Jawaban Latihan*

- 1) Contoh senyawa kompleks
- 2) Perhatikan gambar pada kegiatan belajar 1 bagian A
- 3) Pelajari kembali fenomena dan aplikasi senyawa kompleks dalam kehidupan sebagaimana tertulis dalam Kegiatan Belajar 1. Kemudian tuliskan dalam bahasa anda sendiri manfaat dari mempelajari kimia koordinasi.
- 4) Gambarkan struktur ikatan senyawa kompleks diamminatembaga(II) klorida dan kemudian jelaskan alasan yang dikemukakan Graham sehingga dia mengajukan teori ikatan seperti itu.
- 5) Gambarkan dan jelaskan struktur ikatan senyawa  $\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$  sesuai teori rantai. Kemudian bandingkan sifat senyawa yang diprediksi berdasarkan struktur ikatannya dan sifat berdasarkan fakta eksperimen yang diperoleh. Selanjutnya, analisis kelemahan konsep yang dikemukakan dalam teori tersebut.



Kimia koordinasi merupakan bidang dari disiplin ilmu kimia yang mempelajari senyawa yang memiliki ikatan kovalen koordinasi antara logam atau ion logam dengan spesi yang dapat berupa ion ataupun molekul netral. Ikatan kovalen koordinasi terbentuk ketika spesi basa Lewis mendonasikan sepasang elektron kepada suatu spesi asam Lewis. Logam atau ion logam dalam senyawa kompleks adalah spesi asam Lewis yang dapat menerima pasangan elektron yang didonasikan dari satu atau lebih ligan. Senyawa yang terbentuk disebut sebagai senyawa koordinasi atau lebih dikenal sebagai senyawa kompleks.

Senyawa kompleks diketahui telah digunakan sejak beberapa abad yang lalu. Hal ini bisa dilihat dari beberapa senyawa yang memiliki akar historis dalam perkembangan kimia koordinasi, seperti alizarin, Ion kompleks tetraaminatembaga(II)  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , Kalium besi(III) hexacyanoferrate(II) yang dikenal sebagai biru prussian, ion heksaaminocobalt(III)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ , senyawa heksaaminakobalt(III) oksalat  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  dikenal sebagai senyawa Gmelin, dan Garam Zeise kalium trikloro(etena)platinat(II),  $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Kimia koordinasi sangat menarik dan penting untuk dipelajari karena merupakan bidang ilmu yang sangat erat kaitannya dengan berbagai aspek kehidupan manusia, mulai dari vitamin yang kita perlukan sampai aktivitas industri dan pertambangan. Oleh karena itu, konsep kimia koordinasi atau senyawa kompleks dapat dengan mudah ditemukan penerapannya dalam berbagai aplikasi industri, seperti finishing logam, fotografi, dan industri pertambangan. Dalam bidang farmasi, senyawa-senyawa kompleks tertentu dipercayai memiliki potensi atau bahkan telah dimanfaatkan sebagai obat kanker.

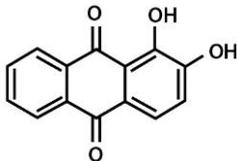
Sebagaimana bidang ilmu lainnya, teori kimia koordinasi juga tertinggal perkembangannya, jika dibandingkan dengan praktisnya. Awal abad ke-19 dianggap sebagai permulaan perkembangan teori kimia koordinasi. Pada saat itu, kimiawan berusaha untuk memahami dan menjelaskan ikatan yang terbentuk pada senyawa-senyawa logam amina sebagai senyawa kompleks yang berhasil ditemukan dan dapat disintesis, meskipun banyak yang terbentuk secara tidak disengaja. Diantara teori yang berkembang saat itu adalah teori ammonium Graham, Teori Konjugasi, Teori Ammonium Claus, Teori Valensi Konstan dan Senyawa Molekuler Kekule, dan Teori Rantai Blomstrand-Jorgensen.



TES FORMATIF 1 \_\_\_\_\_

Pilihlah satu jawaban yang paling tepat!

- 1) Pasangan senyawa di bawah yang merupakan senyawa kovalen dan ionik adalah....
  - A. KBr dan NH<sub>3</sub>
  - B. KBr and FeCl<sub>3</sub>
  - C. NH<sub>3</sub> dan CO<sub>2</sub>
  - D. NH<sub>3</sub> dan NaCl
  
- 2) Dalam senyawa H<sub>3</sub>NBF<sub>3</sub> ikatan kovalen koordinasi terbentuk antara atom-atom....
  - A. F dan B
  - B. B dan F
  - C. N dan F
  - D. B dan N
  
- 3) Dalam senyawa H<sub>3</sub>NBF<sub>3</sub>, spesi yang berperan sebagai basa Lewis adalah....
  - A. BF<sub>3</sub>
  - B. NH<sub>3</sub>
  - C. NBF<sub>3</sub>
  - D. tidak ada jawaban yang benar
  
- 4) Contoh senyawa kompleks dengan atom pusat bukan logam transisi adalah....
  - A. [Na(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>+</sup>
  - B. [K(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>]<sup>+</sup>
  - C. [Be(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>
  - D. semua benar
  
- 5) Struktur di bawah ini adalah struktur molekul dari...



- A. alizarin
- B. prussion blue

- C. senyawa Gmelin  
D. salah semua
- 6) Kalium trikloro(etena)platinat(II),  $K[PtCl_3(C_2H_4)] \cdot H_2O$  tercatat sebagai salah satu senyawa kompleks yang telah ditemukan pada awal perkembangan kimia koordinasi. Kompleks tersebut memiliki bentuk geometri....  
A. tetrahedral  
B. oktahedral  
C. planar segiempat  
D. trigonal
- 7) Garam dapur ketika dilarutkan dalam air akan menghasilkan ion kompleks....  
A.  $[Na(H_2O)_6]^+$   
B.  $[Cl(H_2O)_6]^-$   
C.  $[Na(H_2O)_4]^+$   
D.  $[Cl(H_2O)_4]$
- 8) Tumbuhan merupakan makhluk hidup yang dapat mensintesis sendiri makanan yang dibutuhkannya melalui proses fotosintesis yang berlangsung dalam daun yang klorofil. Klorofil sendiri merupakan senyawa kompleks yang terbentuk dari....  
A. ion kobalt ( $Co^{2+}$ ) dengan ligan porfirin  
B. ion kobalt ( $Co^{3+}$ ) dengan ligan porfirin  
C. ion magnesium ( $Mg^{2+}$ ) dengan ligan porfirin  
D. ion magnesium ( $Mg^{2+}$ ) dengan ligan etilendiamina
- 9) Berdasarkan teori senyawa molekuler, senyawa kompleks  $[Co(NH_3)_6]Cl_3$  merupakan senyawa molekuler yang terbentuk dari dua senyawa atomik .... dan ....  
A.  $CoCl_3$  dan  $NH_3$   
B.  $[Co(NH_3)_6]$  dan  $Cl$   
C.  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$  dan  $Cl$   
D.  $CoCl_3$  dan  $NH_3OH$
- 10) Klorin ( $Cl^-$ ) yang berada sebagai posisi halogen jauh dapat diidentifikasi dengan penambahan perak nitrat ( $AgNO_3$ ) dalam pelarut air yang akan membentuk endapan...  
A.  $AgCl$   
B.  $AgCl_2$

- C.  $\text{AgCl}_3$
- D.  $\text{Ag}(\text{NO}_3)\text{Cl}$

Cocokkanlah jawaban Anda dengan Kunci Jawaban Tes Formatif 1 yang terdapat di bagian akhir modul ini. Hitunglah jawaban yang benar. Kemudian, gunakan rumus berikut untuk mengetahui tingkat penguasaan Anda terhadap materi Kegiatan Belajar 1.

$$\text{Tingkat penguasaan} = \frac{\text{Jumlah Jawaban yang Benar}}{\text{Jumlah Soal}} \times 100\%$$

Arti tingkat penguasaan: 90 - 100% = baik sekali  
80 - 89% = baik  
70 - 79% = cukup  
< 70% = kurang

Apabila mencapai tingkat penguasaan 80% atau lebih, Anda dapat meneruskan dengan Kegiatan Belajar 2. **Bagus!** Jika masih di bawah 80%, Anda harus mengulangi materi Kegiatan Belajar 1, terutama bagian yang belum dikuasai.

## KEGIATAN BELAJAR 2

## Atom Pusat dan Ligan

Senyawa koordinasi, atau yang lebih dikenal sebagai senyawa kompleks, adalah senyawa kimia yang terdiri dari logam atau ion logam yang terikat melalui ikatan kovalen koordinasi ke satu atau lebih atom donor dalam suatu ligan. Dalam senyawa kompleks, atom atau ion logam disebut sebagai atom pusat. Pada awal perkembangan kimia koordinasi, senyawa kompleks umumnya disintesis menggunakan logam transisi sebagai atom pusatnya. Dalam Kegiatan Belajar 2 ini, kita akan mempelajari mengenai atom pusat dan ligan pembentuk senyawa kompleks.

**A. ATOM PUSAT**

Senyawa kompleks terbentuk ketika atom atau ion logam terekspose kepada ion atau molekul yang dapat membentuk ikatan kovalen koordinasi sehingga terjadi pengkompleksan. Umumnya, proses ini dapat terjadi dalam banyak kondisi, baik yang sederhana maupun yang rumit. Apabila Anda melarutkan garam dalam air, garam akan terionisasi menghasilkan kation dan anion. Kedua ion yang dihasilkan dari garam tersebut akan terhidrasi dalam air. Ion logam ( $\text{Na}^+$ ) bertindak sebagai asam Lewis, sedangkan molekul air bertindak sebagai basa lewis.

Penggunaan istilah “atom pusat” bertujuan untuk menggambarkan letak atom atau ion logam yang umumnya terletak pada posisi di tengah-tengah molekul, dan mengikat semua atom yang berperan sebagai atom donor dalam ligannya. Meskipun pada senyawa kompleks posisi atom pusat, tidak selalu berada dalam posisi dikelilingi oleh ligannya. Misalnya saja pada kompleks yang terbentuk dengan satu ligan monodentat pada senyawa  $\text{AgCN}$ .

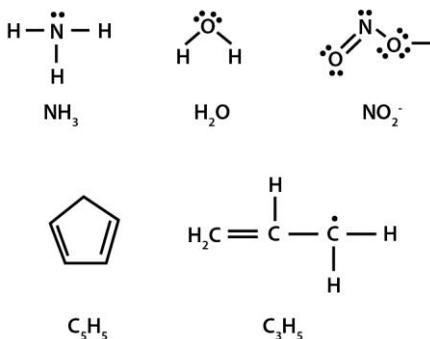
Logam dapat berperan sebagai atom pusat, baik ketika bermuatan positif ataupun netral. Muatan atom pusat berasal dari tingkat oksidasi tersebut logamnya. Logam yang terdapat dalam senyawa kompleks umumnya adalah kelompok logam transisi atau unsur-unsur yang terletak pada golongan B dalam sistem periodik unsur. Meskipun demikian, seiring dengan perkembangan penelitian bidang kimia koordinasi, sampai saat ini telah banyak ditemukan senyawa kompleks dengan atom pusatnya bukan berasal

dari logam golongan transisi. Pada umumnya, unsur-unsur non-golongan transisi yang dapat membentuk senyawa kompleks adalah logam yang dalam bentuk ion-nya memiliki harga potensial ionik yang relatif tinggi, yaitu mendekati nilai potensial ionik dari kelompok logam transisi.

## B. LIGAN

Ligan adalah suatu kesatuan (entitas) atau spesi yang terikat kepada atom atau molekul lain. Dalam kimia koordinasi, ligan dapat berupa sebuah ion atau molekul netral yang memiliki atom donor, yang dapat membentuk ikatan kovalen koordinasi dengan atom pusat. Yang dimaksud dengan atom donor, yaitu atom yang terdapat pada ligan dan memiliki pasangan elektron bebas, yang dapat digunakan dalam pembentukan ikatan langsung dengan atom pusat melalui ikatan kovalen koordinasi. Setiap ligan bisa terdiri dari satu atau lebih atom donor sehingga ligan tersebut, dapat terikat ke atom pusat melalui lebih dari satu ikatan.

Spesi yang dapat terikat oleh logam sebagai ligan sangat beragam karena meliputi atom, ion, dan molekul organik dan anorganik. Salah satu jenis ligan yang banyak ditemukan dalam senyawa kompleks adalah ion atau molekul netral yang memiliki pasangan elektron bebas seperti  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cl}^-$ , dan  $\text{NO}_2^-$ . Ligan tersebut dikenal juga sebagai basa Lewis, yang bisa mendonasikan pasangan elektron bebas untuk membentuk ikatan dengan atom pusat yang bertindak sebagai asam Lewis. Ligan jenis lainnya dapat berupa spesi yang memiliki ikatan  $\pi$ , seperti pada  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ , dan  $\text{C}_6\text{H}_6$ . Anion atau molekul netral yang memiliki pasangan elektron bebas dari ikatan  $\pi$  bonding dan elektron tunggal, juga dapat berperan sebagai ligan, contohnya adalah  $\text{C}_5\text{H}_5^-$ ,  $\text{C}_3\text{H}_5^-$ , dan  $\text{NO}$ .



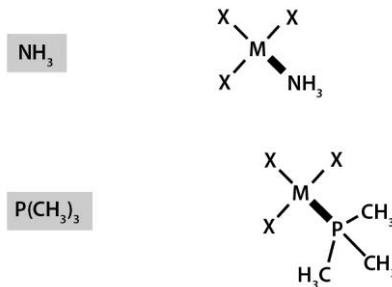
Gambar 1.13

Anion dan Molekul Netral yang Dapat Terikat kepada Logam sebagai Ligan

Ligan-ligan dikelompokkan berdasarkan jumlah atom donor yang dimilikinya ke dalam group ligan monodentat dan ligan polidentat sebagaimana akan diuraikan dalam tulisan di bawah ini.

### 1. Ligan Monodentat

Ligan monodentat adalah ligan dengan hanya satu atom donor yang dapat berperan dalam pembentukan ikatan dengan atom pusat. Contoh klasik untuk ligan monodentat yang telah dikenal sejak awal perkembangan kimia koordinasi adalah ammonia (NH<sub>3</sub>). Satu-satunya pasangan elektron bebas yang dimiliki oleh atom donor nitrogen (N) menjadikan molekul ammonia bisa bertindak sebagai basa Lewis dan membentuk ikatan kovalen koordinasi dengan atom pusat. Gambar 1.14 di bawah mengilustrasikan ikatan yang terbentuk antara logam (M) dengan ligan monodentat NH<sub>3</sub> dan P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, dan central atom M. Contoh lainnya dari ligan yang hanya memiliki satu atom donor diantaranya adalah H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, SCN<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, X<sup>-</sup> (halida).



Gambar 1.14  
Ikatan Kovalen Koordinasi antara Atom Pusat (M) dengan  
Ligan Monodentat NH<sub>3</sub> dan P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

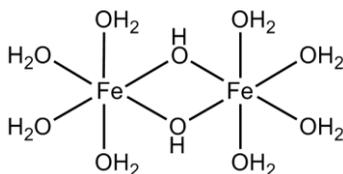
Suatu ligan monodentat bisa saja memiliki lebih dari satu pasang elektron bebas pada atom donornya. Misalnya saja, molekul air (H<sub>2</sub>O), meskipun memiliki dua pasang elektron bebas pada atom donornya, yaitu oksigen, yang tetap dikelompokkan sebagai ligan monodentat. Bahkan, ion halogen memiliki empat pasangan elektron bebas, namun keempat pasang elektron itu berada pada empat sudut tetrahedron yang berbeda sehingga pasangan yang efektif untuk membentuk ikatan dengan suatu ion atau atom logam hanya satu, sedangkan tiga pasang lainnya berada pada arah yang berjauhan. Walaupun di satu sisi, ketiga pasangan elektron tersebut dapat berikatan dengan atom atau ion logam lain. Dengan demikian, semua ligan R<sub>3</sub>N, R<sub>2</sub>O dan X<sup>-</sup> (X = halogen) baik dengan satu, dua, atau bahkan lebih pasangan elektron dikategorikan sebagai ligan monodentat. Perbedaannya terletak pada kemampuan ligan-ligan tersebut berperan sebagai ligan jembatan (*bridge*) yang dapat menghubungkan dua atom pusat yang berbeda melalui ikatan yang terbentuk dengan atom donornya.

#### a. *Crevice coordination*

Umumnya, ligan monodentat dengan satu pasang elektron bebas pada atom donornya hanya akan membentuk satu ikatan kovalen koordinasi dengan atom pusatnya. Namun demikian, pyridine diketahui dapat membentuk dua ikatan kovalen koordinasi dalam senyawa kompleks [(C<sub>3</sub>P)IAg(μ-py)AgI(PCy<sub>3</sub>)], PCy<sub>3</sub>: trectylohexylphosphine. Fenomena dimana suatu ligan monodentat membentuk dua ikatan kovalen koordinasi dengan atom atau ion logam dikenal sebagai *crevice coordination*.

b. *Bridging ligan*

Sebagaimana telah disinggung di atas, ligan monodentat adalah ligan dengan hanya satu atom donor. Namun, definisi tersebut bukan berarti bahwa ligan harus hanya memiliki satu pasang elektron bebas karena banyak ligan monodentat yang ternyata memiliki jumlah pasangan elektron bebas lebih dari satu, seperti pada  $I^-$  and  $OH^-$ . Ligan monodentat dengan jumlah pasangan elektron bebas yang lebih dari satu pada atom donornya dapat menghubungkan dua atau tiga atom pusat yang berbeda melalui ikatan kovalen koordinasi. Ligan monodentat dengan atom donor yang memiliki lebih dari satu pasang elektron bebas dan dapat membentuk lebih dari satu ikatan kovalen koordinasi disebut sebagai ligan jembatan (*bridging ligand*). Gambar 1.15 menunjukkan senyawa kompleks dengan dua atom pusat Fe yang dihubungkan melalui ikatan yang terbentuk oleh ligan jembatan  $OH^-$ .



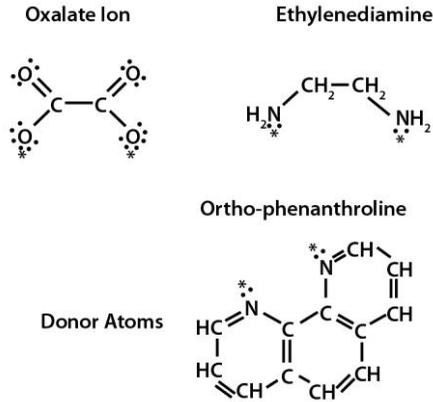
Gambar 1.15.  
Senyawa Komplek dengan Bridging Ligand  $OH^-$ .

## 2. Ligan Polidentat

Ligan yang memiliki dua atau lebih atom donor disebut sebagai ligan polidentat. Ligan polidentat kemudian diklasifikasikan berdasarkan jumlah atom donornya sebagai berikut:

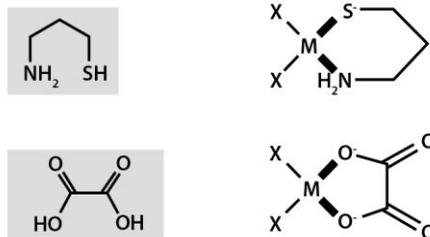
a. *Ligan Bidentat*

Ligan bidentat terdiri dari dua atom donor yang dapat terikat ke atom pusat melalui dua posisi yang berbeda, misalnya 1,2-diamineethana ( $H_2N(CH_2)_2NH_2$ ) yang dikenal sebagai ethylenediamina, 1,3-diamminepropana ( $H_2N(CH_2)_3NH_2$ ), oxalate ion, ortho-phenanthroline dan 2,2'-bipyridine.



Gambar 1.16  
Contoh Ligan Bidentat

Dalam senyawa kompleks, ikatan kovalen koordinasi antara atom pusat dengan atom donornya dapat diilustrasikan, seperti pada Gambar 1.16, yang menunjukkan contoh senyawa pembentukan ikatan ligan bidentat pada ion kompleks  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ ,  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  dan  $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_4(\text{o-phen})]^{3+}$ .

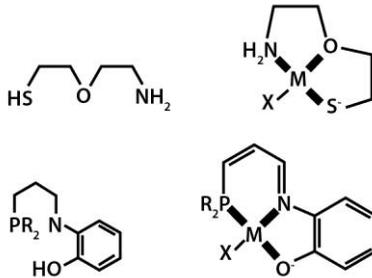


Gambar 1.17  
Dua Situs Donor dari Ligan Bidentat Membentuk Ikatan Kovalen dengan Atom Pusat (M)

*b. Ligan Tridentate*

Ligan yang terdiri dari tiga atom donor yang dapat membentuk ikatan dengan atom atau ion logam disebut sebagai ligan tridentat. Contoh ligan tridentat yaitu Diethylenetriamine ( $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$ ) dan 2,2',6',2''-terpyridine. Masing-masing atom donor dapat mendonasikan

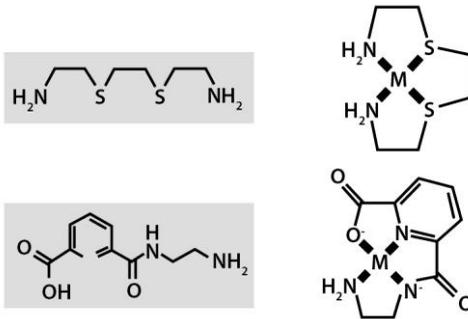
pasangan elektron bebasnya untuk berikatan kovalen koordinasi dengan atom pusat M (Gambar 1.18).



Gambar 1.18

Tiga Atom Donor dari Ligan Tridentat Berikatan dengan Atom Pusat (M)

c. *Ligan Tetrudentat*



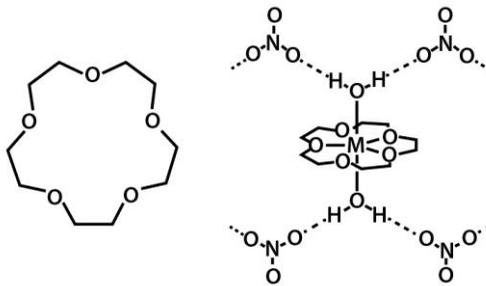
Gambar 1.19

Empat Atom Donor dari Ligan Tetrudentat Berikatan dengan Atom Pusat (M)

Ligan tetradentate memiliki empat atom donor yang dapat berikatan dengan atom pusat melalui empat situs yang berbeda. Diantara ligan tetradentat yang banyak ditemukan dalam senyawa kompleks adalah tris(2-aminoethyl)amine (trien),  $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}_2)-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$ . Gambar 1.19, menunjukkan bagaimana ikatan kovalen koordinasi terbentuk antara empat atom donor dari ligan tetradentat dengan atom atau ion logam (M).

d. *Ligan Pentadentat*

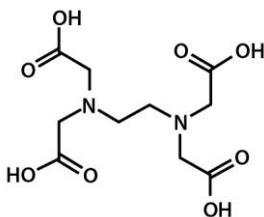
Ligan polidentat yang memiliki lima atom donor yang dapat berikatan dengan atom pusat melalui lima situs yang berbeda di sebut ligan pentadentat. 15-crown-5 merupakan contoh yang populer untuk ligan pentadentat. Pembentukan ikatan kovalen koordinasi yang melibatkan kelima atom donor oksigen (O) dari ligan 15-crown-5 dapat ditemukan pada ion kompleks  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(15\text{-crown-5})]^{2+}$ . Dalam ion kompleks tersebut, ion dari logam nikel ( $\text{Ni}^{2+}$ ) mengikat 1 ligan 15-crown-5 dan dua molekul  $\text{H}_2\text{O}$  (Gambar 1.20).



Gambar 1.20  
Ligan 15-crown-5 dan Ion Kompleks  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(15\text{-crown-5})]^{2+}$

e. *Ligan Heksadentat*

Ligan heksadentat memiliki enam atom donor yang dapat membentuk ikatan dengan atom pusat dengan mendonorkan pasangan elektron bebas yang dimilikinya. Salah satu ligan heksadentat yang telah dikenal dan banyak digunakan adalah ethylenediaminetetraacetic acid, atau lebih dikenal sebagai EDTA (Gambar 1.21). Karakteristik istimewa dari ligan ini adalah kemampuannya dalam membentuk kelat atau membentuk ion kompleks dengan perbandingan komposisi EDTA : logam 1 : 1.

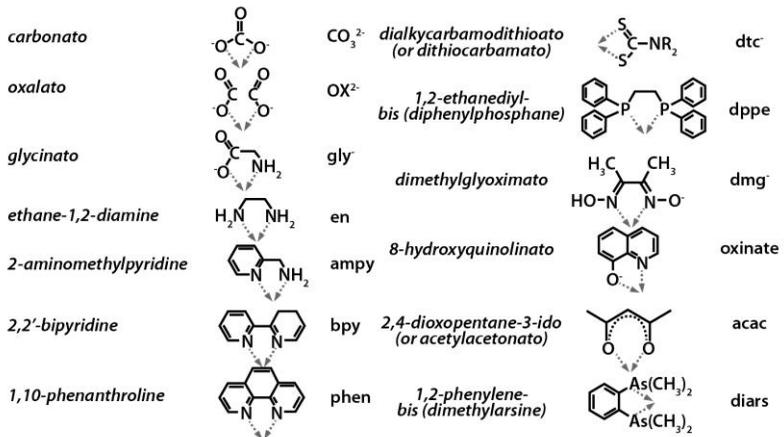


Gambar 1.21  
Ethylenediaminetetraacetic Acid (EDTA)

### 3. Pembentukan Kelat

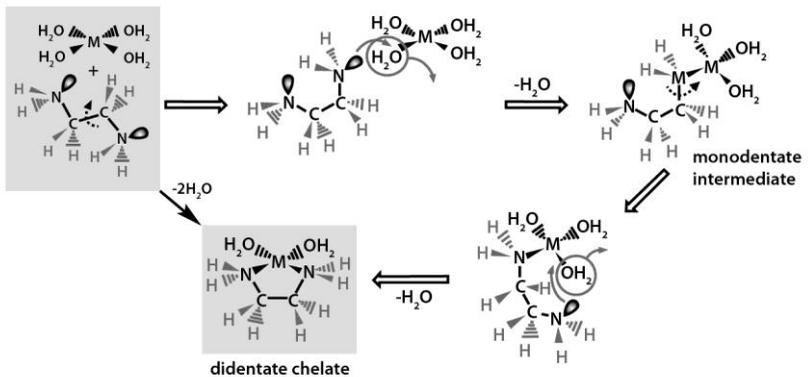
Ligan polidentat dapat membentuk dua atau lebih ikatan dengan atom pusat melalui atom donor yang berbeda. Dalam kimia koordinasi, ligan yang membentuk ikatan-ikatan dengan atom atau ion logam melalui atom disebut sebagai ligan pengkelat, atau ligan pembentuk kelat. Kelat yang paling sederhana hanya terdiri dari dua atom donor yang potensial, yang terikat ke suatu rantai karbon dalam posisi atau struktur yang memungkinkan kedua atom donor tersebut membentuk ikatan pada situs yang berbeda dari atom logam yang sama. Meskipun bukan merupakan suatu keniscayaan bagi ligan seperti itu untuk membentuk kelat, tetapi banyak fakta menunjukkan bahwa struktur ligan tersebut mengindikasikan kecenderungan yang besar untuk pembentukan kelat. Kompleks yang terbentuk melalui pengkelatan umumnya lebih stabil dibandingkan kompleks lainnya. Gambar 1.22 menunjukkan beberapa ligan bidentat yang dapat membentuk kelat.

Proses pembentukan kelat yang melibatkan ligand ethane-1,2-diamine. Ligan ini dianggap memiliki struktur yang fleksibel dan mudah dalam menghasilkan rotasi pada ikatan C-C dan C-N. Hal ini memudahkannya untuk bergerak di sekitar atom pusat untuk mengadopsi bentuk yang sesuai dalam pembentukan kelat dalam senyawa kompleksnya. Ketika suatu molekul dari ligan bebas dan ion logam yang sesuai bereaksi, maka produk yang paling stabil yang dapat dihasilkan adalah spesi yang membentuk kelat.



Gambar 1.22

Ligan Bidentat yang Diketahui Dapat Berperan sebagai Ligan Pengkelat



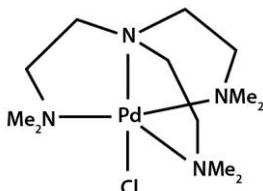
Gambar 1.23

Proses Pembentukan Kelat yang Melibatkan Ligan Ethane-1,2-diamine Ligan dan Atom Pusat (M)

#### 4. Ligan Polidentat Lainnya

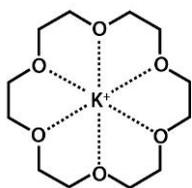
Sebagian ligan polidentat yang memiliki empat atau lebih atom donor dapat diklasifikasikan sebagai ligan tripod, ligan makrocyclic, atau ligan pengenkapsulasi. Ligan-ligan ini menghasilkan senyawa dengan struktur

yang sangat kompleks. Sebagai contoh, derivat ligand triethylenetetramine merupakan ligan multidentat yang dapat membentuk kompleks tripod, sehingga disebut sebagai ligan tripod.

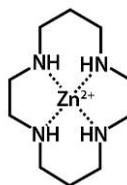


Gambar 1.24  
Kompleks Logam Pd dengan Ligan Tripod

Ligan makrosiklik adalah molekul organik besar yang dapat membentuk ikatan yang kuat dengan logam ketika terdapat beberapa heteroatom dalam strukturnya yang berbentuk seperti cincin. Kimiawan lain menyebutkan bahwa yang dimaksud dengan ligan makrosiklik adalah molekul organik yang terdiri dari 15 atom atau lebih atom dalam struktur berbentuk cincin. Contoh ligan makrosiklik yang banyak ditemukan dalam kompleks adalah K<sup>+</sup>18-Crown-6Zn<sup>2+</sup>Cyclam, Gambar 1.25 menunjukkan ion kompleks yang terbentuk dari kedua ligan tersebut.



K<sup>+</sup>18-Crown-6

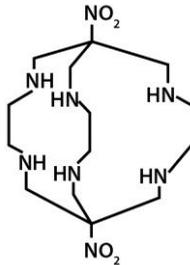


Zn<sup>2+</sup>Cyclam

Gambar 1.25  
Complexes of the Macrocyclic Ligands

Ligan pengenkapsulasi (*encapsulating ligands*) merupakan molekul yang terbentuk melingkungi ion logam yang bertindak sebagai atom pusat. Ligan pengenkapsulasi dapat membentuk ikatan yang sangat kuat dengan atom pusat dan menghasilkan senyawa kompleks yang sangat kuat sehingga

memungkinkan untuk menguji reaksi redoks dalam kondisi pH yang sangat ekstrim.



Gambar 1.26  
Contoh Struktur Ligan Pengenkapsulasi



## LATIHAN

---

Untuk memperdalam pemahaman Anda mengenai materi di atas, kerjakanlah latihan berikut!

- 1) Logam non-golongan transisi dapat berperan sebagai atom pusat dalam suatu senyawa kompleks, apabila memiliki....
- 2) Jelaskan apa yang dimaksud dengan ligan!
- 3) Tuliskan syarat-syarat dari suatu spesi sehingga dapat digunakan sebagai ligan!
- 4) Apa yang dimaksud dengan ligan jembatan?
- 5) Ligan pengkelat dapat membentuk kompleks yang lebih stabil, apabila dibandingkan dengan ligan monodentat. Jelaskan!

### *Petunjuk Jawaban Latihan*

- 1) Yang memiliki harga potensial yang bagaimana ?
- 2) Baca kembali Kegiatan Belajar 2 bagian ligan
- 3) Yang dapat mendonasikan dan memiliki ikatan apa
- 4) Pelajari penjelasan gambar 1.14
- 5) Baca kembali penjelasan pembentukan kelat



Senyawa kompleks adalah senyawa yang terdiri dari atom atau ion logam yang berikatan dengan satu atau lebih ligan. Dalam senyawa kompleks, atom atau ion logam disebut sebagai atom pusat. Logam dapat berperan sebagai atom pusat, baik pada keadaan dasarnya maupun pada keadaan bermuatan sesuai dengan bilangan oksidasinya. Pada awal perkembangan kimia koordinasi, senyawa kompleks umumnya disintesis menggunakan logam transisi sebagai atom pusatnya. Namun, saat ini telah banyak ditemukan dan berhasil disintesis senyawa-senyawa kompleks dengan atom pusat logam non-golongan transisi. Pada umumnya, unsur-unsur non-golongan transisi yang dapat membentuk senyawa kompleks adalah logam yang dalam bentuk ionnya memiliki harga potensial ionik yang relatif tinggi, yaitu mendekati nilai potensial ionik dari kelompok logam transisi.

Spesi lain yang berperan penting dalam pembentukan kompleks adalah ligan, yang merupakan suatu kesatuan (entitas) atau spesi yang terikat kepada atom atau molekul lain. Dalam kimia koordinasi, ligan dapat berupa sebuah ion atau molekul netral yang memiliki atom donor, yang dapat membentuk ikatan kovalen koordinasi dengan atom pusat. Yang dimaksud dengan atom donor, yaitu atom yang terdapat pada ligan dan memiliki pasangan elektron bebas yang dapat digunakan dalam pembentukan ikatan langsung dengan atom pusat melalui ikatan kovalen koordinasi.

Berdasarkan jumlah atom donor yang dimilikinya, ligan dikelompokkan menjadi dua, yaitu ligan monodentat dan ligan polidentat. Ligan monodentat yaitu ligan yang hanya mempunyai atom donor satu buah. Sementara itu, ligan polidentat, yaitu ligan yang memiliki dua atau lebih atom donor. Ligan polidentat sendiri terdiri dari berbagai jenis ligan, mulai dari ligan bidentat, tridentat, dan seterusnya dinamakan sesuai dengan jumlah atom donor yang dimilikinya. Ligan polidentat dapat membentuk kelat melalui pembentukan dua atau lebih ikatan dengan atom pusat pada atom donor yang berbeda dan menghasilkan kompleks yang sangat stabil. Berdasarkan struktur molekul yang dimilikinya, terdapat jenis ligan polidentat lainnya yang dikenal sebagai ligan makrosiklik, ligan pengenkapsulasi, dan ligan tripod. Ketiga ligan ini dapat membentuk senyawa kompleks dengan struktur yang sangat rumit. Ligan pengenkapsulasi dapat membentuk ikatan yang sangat kuat dengan atom pusat dan menghasilkan senyawa kompleks yang sangat kuat sehingga memungkinkan untuk menguji reaksi redoks dalam kondisi pH yang sangat ekstrim.



TES FORMATIF 2

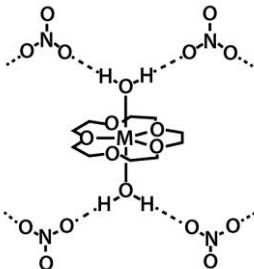
Pilihlah satu jawaban yang paling tepat!

- 1) Spesi di bawah ini yang dapat berperan sebagai ligan adalah...
  - A. ion molekul organik
  - B. molekul organik yang memiliki ikatan phi
  - C. anion yang memiliki pasangan elektron bebas
  - D. benar semua
  
- 2) Senyawa organik  $C_6H_6$  dengan rumus struktur di bawah ini, diketahui dapat berperan sebagai ligan, pasangan elektron yang digunakannya untuk berikatan dengan atom pusat berasal dari...
  - A. ikatan phi
  - B. pasangan elektron bebas
  - C. radikal
  - D. rantai karbon



- 3) Dari keempat ligan di bawah ini, struktur manakah yang akan melibatkan ikatan phi dalam pembentukan senyawa kompleks?
  - A.  $H_3C-C=CH_2$
  - B.  $H-\ddot{N}-H$   
|  
H
  - C.  $H-\ddot{O}-H$
  - D.  $\ddot{O}=\ddot{N}-\ddot{O}^-$

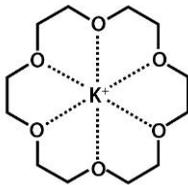
- 4) Di bawah ini adalah contoh ligan monodentat, *kecuali*....
- SCN<sup>-</sup>
  - Cl<sup>-</sup>
  - HCl
  - H<sub>2</sub>O
- 5) *Crevice coordination* dapat terjadi pada jenis ligan....
- ligan monodentat
  - ligan bidentat
  - ligan tetradentat
  - semua ligan polidentat
- 6) Struktur di bawah ini menunjukkan kemampuan ligan monodentat tertentu dalam bertindak sebagai...
- ligan poliatom
  - ligan jembatan
  - ligan tripod
  - benar semua
- 7) Di bawah ini adalah ligan polidentat dengan dua atom donor, *kecuali*....
- 1,3-diamminepropana
  - ion oksalat
  - ortho-phenanthroline
  - tiosianat
- 8) Kompleks di bawah ini terdiri dari atom pusat M dan ligan....



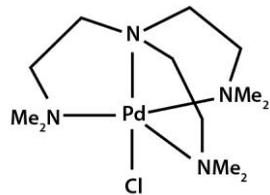
- 15-crown-5
- dua molekul H<sub>2</sub>O
- 15-crown-5 dan dua molekul H<sub>2</sub>O
- 15-crown-5, dua molekul H<sub>2</sub>O dan empat molekul NO<sub>3</sub>

- 9) Contoh ligan makrosiklik yang banyak ditemukan dalam senyawa kompleks adalah....
- $K^+$ 18-Crown-6
  - EDTA
  - 2,2',6',2''-terpyridine
  - tris(2-aminoethyl)amine
- 10) Struktur senyawa kompleks di bawah ini yang mengandung ligan tripod adalah....

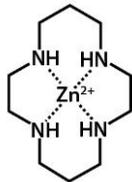
A.



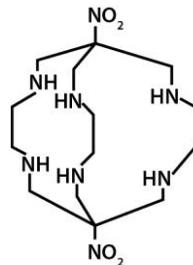
C.



B.



D.



Cocokkanlah jawaban Anda dengan Kunci Jawaban Tes Formatif 2 yang terdapat di bagian akhir modul ini. Hitunglah jawaban yang benar. Kemudian, gunakan rumus berikut untuk mengetahui tingkat penguasaan Anda terhadap materi Kegiatan Belajar 2.

$$\text{Tingkat penguasaan} = \frac{\text{Jumlah Jawaban yang Benar}}{\text{Jumlah Soal}} \times 100\%$$

- Arti tingkat penguasaan: 90 - 100% = baik sekali  
 80 - 89% = baik  
 70 - 79% = cukup  
 < 70% = kurang

Apabila mencapai tingkat penguasaan 80% atau lebih, Anda dapat meneruskan dengan modul selanjutnya. **Bagus!** Jika masih di bawah 80%, Anda harus mengulangi materi Kegiatan Belajar 2, terutama bagian yang belum dikuasai.

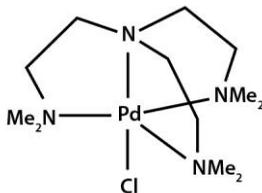
## Kunci Jawaban Tes Formatif

### *Tes Formatif 1*

- 1) A. KBr dan NH<sub>3</sub>
- 2) D. B dan N
- 3) B. NH<sub>3</sub>
- 4) D. Semua benar
- 5) A. Alizarin
- 6) C. Planar segiempat
- 7) A. [Na(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>+</sup>
- 8) C. Ion magnesium (Mg<sup>2+</sup>) dengan ligan porfirin
- 9) A. CoCl<sub>3</sub> dan NH<sub>3</sub>
- 10) A. AgCl

### *Tes Formatif 2*

- 1) D. Benar semua
- 2) A. Ikatan phi
- 3) A.  $\text{H}_3\text{C}-\overset{\cdot}{\text{C}}=\text{CH}_2$
- 4) C. HCl
- 5) A. Ligan monodentat
- 6) B. Ligan jembatan
- 7) D. Tiosinat
- 8) C. 15-crown-5 dan dua molekul H<sub>2</sub>O
- 9) A. K<sup>+</sup>18-Crown-6
- 10) C.



## Daftar Pustaka

- Anonim. 2010. *Interaksi Antar Bahan Terlarut*.  
[Http://benito.staff.ugm.ac.id/interaksi%20antar%20bahan%20terlarut.html](http://benito.staff.ugm.ac.id/interaksi%20antar%20bahan%20terlarut.html)  
ml diakses pada 18 Mei 2010
- Huheey, J.E., Keiter, E.A., and Keiter, R.L. (1993). *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*. 4th Ed. New York : Harper Collins College Publishers.
- IUPAC. (2004). *Nomenclature of Inorganic Chemistry*. United Kingdom: University of Bristol.
- Shriver, D.F., Atkins, P.W., and Langford, C.H. (1996). *Inorganic Chemistry*, 5th Ed. Tokyo : Oxford University Pres.
- Sukardjo, 1992, *Kimia Koordinasi*, Rineka Cipta, Jakarta
- Tim Dosen Kimia Anorganik. 2010. *Penuntun Praktikum Kimia Anorganik*. Makassar : Laboratorium Kimia, FMIPA, UNM.
- Youssef, S.N., Eman, E.Z., Ahmed, M.A., Caselli, A., Cenini, S., 2009, ” *Synthesis and Characterization of some Transition Metal Complexes with a Novel Schiff Base Ligand and their use as Catalysts for Olefin Cyclopropanation*”, *Journal of Molecular Catalysis*, Vol. 308, hal. 159-168