

# Teori Kimia Koordinasi

## Part I

### Definisi

Asas dan hukum umum yang menjadi dasar untuk kimia koordinasi (senyawa kompleks)

## Part II

### Teori Kimia Koordinasi

#### Teori Werner

Sejak zaman dahulu kala, senyawa kompleks yang sebagian besar memiliki warna warni yang indah sudah menarik perhatian para ahli kimia yang berusaha menjelaskan sifat-sifatnya. Sebagai contoh pengamatan untuk beberapa kompleks amonia dari Kobalt (III) berikut :

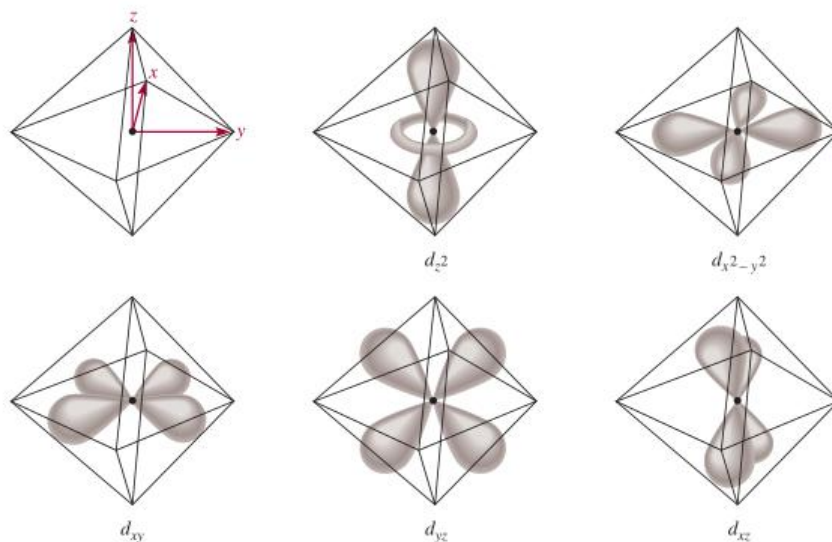
| Formula asli                       | Warna senyawa | Formula modern  |
|------------------------------------|---------------|---|
| $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ | Jingga        | $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$                         |
| $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ | Ungu          | $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$                |
| $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ | Hijau         | <i>trans</i> - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ |
| $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ | Violet        | <i>cis</i> - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$   |

Pada 1893 ahli kimia dari Swiss bernama Alfred Werner mengajukan sebuah teori yang dapat menjelaskan pengamatan pada kompleks Kobalt (III) amonia di atas. Dalam teorinya Werner menyatakan bahwa semua ion logam memiliki valensi primer dan sekunder. Valensi primer adalah bilangan atau tingkat oksidasi logam tersebut, sebagai contoh Kobalt (III) memiliki valensi primer +3. Sementara valensi sekunder adalah jumlah atom yang terikat kepada ion logam tersebut, yang pada era modern disebut bilangan koordinasi. Pada senyawa kompleks di atas, Werner menyatakan bahwa ion Kobalt (III) memiliki valensi sekunder 6.

#### Teori Medan Kristal

##### 1. *Splitting* medan kristal dalam kompleks oktahedral

Teori medan kristal menjelaskan ikatan dalam ion kompleks merupakan gaya elektrostatis. Dalam ion kompleks, ada dua jenis interaksi elektrostatis. Salah satunya ialah tarik-menarik antara ion logam positif dengan ligan yang bermuatan negatif atau ujung bermuatan negatif dari suatu ligan polar. Inilah gaya yang mengikat ligan dengan logam. Jenis kedua ialah interaksi tolak menolak elektrostatis antara pasangan elektron bebas pada ligan dengan elektron pada orbital *d* dari logam. Sebagaimana diketahui bahwa orbital-orbital *d* mempunyai orientasi yang berbeda-beda, tetapi jika tidak ada gangguan eksternal, semua orbital ini akan mempunyai energi yang sama. Dalam kompleks oktahedral, satu atom logam pusat dikelilingi oleh enam pasangan elektron bebas (pada keenam ligan), sehingga kelima orbital *d* mengalami tolakan elektrostatis. Besarnya tolakan ini bergantung pada orientasi orbital *d* yang terlibat. Lihat gambar di bawah ini.

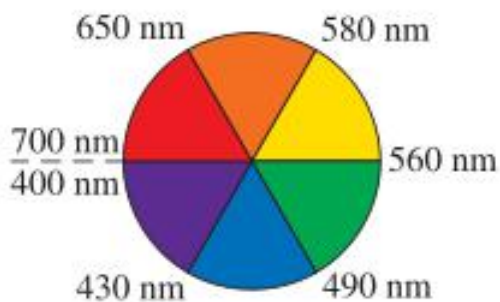


Pada orbital  $d_{x^2-y^2}$ , *cuping* orbital orbital ini mengarah pada sudut-sudut oktahedron disepanjang sumbu x dan y, tempat pasangan elektron bebas terdapat. Jadi, elektron yang menempati orbital ini akan mengalami tolakan lebih besar dari ligan dibandingkan seandainya elektron berada, misalnya  $d_{xy}$ . Akibatnya energi orbital  $d_{x^2-y^2}$  meningkat relatif dibandingkan orbital pada  $d_{xy}, d_{yz},$  dan  $d_{xz}$ . Energi dari orbital  $d_{z^2}$  juga lebih besar, karena *cuping* orbitalnya mengarah ke ligan pada sumbu z.

Sebagai akibat dari interaksi logam-ligan ini, kelima orbital  $d$  dalam kompleks oktahedral terbelah menjadi dua set tingkat energi: tingkat yang lebih tinggi dengan dua orbital ( $d_{x^2-y^2}$  dan  $d_{z^2}$ ) yang energinya sama dan tingkat energi yang lebih rendah berenergi sama ( $d_{xy}, d_{yz},$  dan  $d_{xz}$ ), sebagaimana ditunjukkan pada gambar dibawah ini. Pemebelahan (splitting) medan kristal ( $\Delta$ ) ialah selisih energi antara dua set orbital  $d$  dalam atom logam ketika ada ligan. Besarnya  $\Delta$  bergantung pada logam dan jenis ligan. Besarnya medan kristal berdampak langsung pada warna dan sifat magnetik ion kompleks.

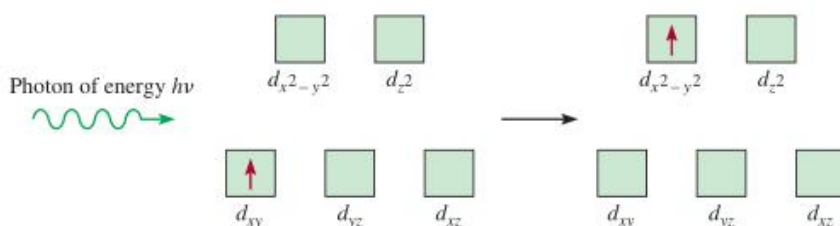
## 2. Warna

Kita tahu bahwa cahaya putih, seperti cahaya matahari, adalah gabungan dari semua warna. Suatu zat tampak hitam bila menyerap semua cahaya tampak yang menimpunya. Jika zat tidak menyerap cahaya tampak, warnanya akan putih atau tidak berwarna. Suatu objek tampak hijau apabila ia menyerap semua warna namun hanya warna hijau yang dipantulkan. Suatu objek juga tampak hijau jika ia memantulkan semua warna kecuali merah, yaitu warna komplementer dari hijau.



**Figure 22.18** A color wheel with appropriate wavelengths. A compound that absorbs in the green region will appear red, the complementary color of green.

Warna berkaitan dengan foton. Bila energi foton sama dengan selisih antara keadaan dasar dan keadaan tereksitasi, absorpsi terjadi ketika foton menumbuk atom (atau ion atau senyawa), dan satu elektron pindah ke tingkat yang lebih tinggi.



Dengan demikian, memungkinkan untuk menghitung perubahan energi yang terlibat dalam transisi elektron. Energi sebuah foton, diberikan pada persamaan

$E = h\nu$ , dimana  $h$  menyatakan konstanta Planck ( $6,63 \times 10^{-34} Js$ ) dan  $\nu$  adalah frekuensi radiasi ( $\frac{c}{\lambda}$ ; dimana  $c$  adalah kecepatan cahaya dan  $\lambda$  adalah panjang gelombang). Disini  $E = \Delta$ . (catatan: energi ini adalah energi yang diserap oleh satu ion)

Jika panjang gelombang foton yang diserap oleh sebuah ion terletak diluar daerah tampak, cahaya yang ditransmisikan tampak sama seperti cahaya datang (putih) dan ion kelihatan tidak berwarna.

Dengan adanya data spektroskopi sejumlah kompleks dengan ion logam yang sama namun dengan ligan yang berbeda, kimiawan menghitung pembelahan kristal untuk setiap ligan dan menetapkan deret spektrokimia, yaitu daftar ligan yang diurutkan dari ligan dengan kemampuan membelah tingkat energi orbital d kecil ke besar.

$I < Br < S^{2-} < SCN < Cl < NO_3 < N^3 < F < OH < C_2O_4^{2-} < H_2O < NCS < CH_3CN < py < NH_3 < en < 2, 2' - bipyridina < phen < NO_2 < PPh_3 < CN < CO$

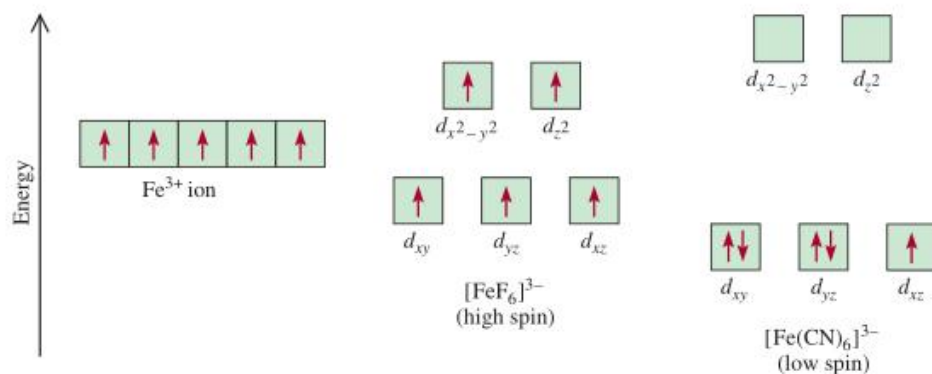
Ligan-ligan ini tersusun dari nilai  $\Delta$  kecil ke besar. CO dan  $CN^-$  dinamakan dengan ligan kuat karena dapat menyebabkan pembelahan kristal yang besar pada tingkat energi orbital d. Ion halida dan ion hidroksida adalah ligan lemah, karena kemampuannya untuk membelah tingkat energi orbital d lebih rendah..

### 3. Sifat Magnetik

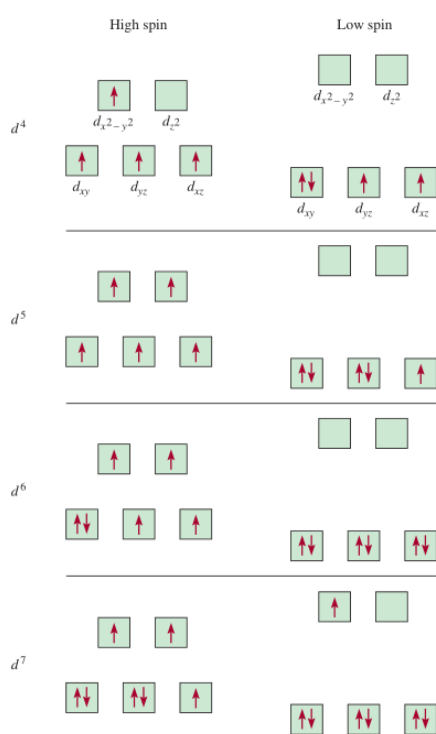
Besarnya pembelahan medan kristal juga menentukan sifat magnetik suatu ion kompleks. Ion  $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ , yang hanya memiliki satu elektron d, selalu paramagnetik. Namun, untuk ion dengan beberapa elektron d, situasinya tidak semudah itu. Contohnya pada kompleks oktahedral

$[\text{FeF}_6]^{3-}$  dan  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ . Konfigurasi elektron pada  $\text{Fe}^{3+}$  ialah  $[\text{Ar}] 3d^5$ , dan ada dua kemungkinan untuk mendistribusikan kelima elektron d pada orbital-orbital d. Berdasarkan aturan Hund, kestabilan maksimum tercapai apabila elektron tersebar pada kelima ruang dengan spin paralel. Akan tetapi, susunan ini bisa terpaai dengan satu syarat; dua dari lima elektron harus dipromosikan ke orbital  $d_{x^2-y^2}$  dan  $d_{z^2}$  yang energinya lebih tinggi. Energi sebesar ini tidak diperlukan jika kelima elektron memasuki orbital  $d_{xy}, d_{yz}, \text{ dan } d_{xz}$ . Menurut prinsip larangan Pauli, hanya akan ada satu elektron tak berpasangan dalam kasus ini.

Gambar dibawah ini menunjukkan distribusi elektrton diantara orbital-orbital d yang menghasilkan kompleks spin rendah dan spin tinggi. Susunan sebenarnya dari elektron-elektron ini ditentukan berdasarkan besarnya kestabilan yang didapatkan dengan mempunyai spin paralel maksimum versus investigasi energi yang diperlukan untuk mempromosikan elektron ke orbital d yang lebih tinggi. Karena  $\text{F}^-$  merupakan ligan lemah, kelima elektron d memasuki lima orbital d dengan spin paralel sehingga terciptalah kompleks spin tinggi. Sebaliknya, ion sianida adalah ligan kuat, sehingga secara energi kelima elektron memilih berada pada orbital rendah dan karena itu terbentuklah kompleks spin rendah. Kompleks spin tinggi lebih paramagnetik dari pada kompleks spin rendah.



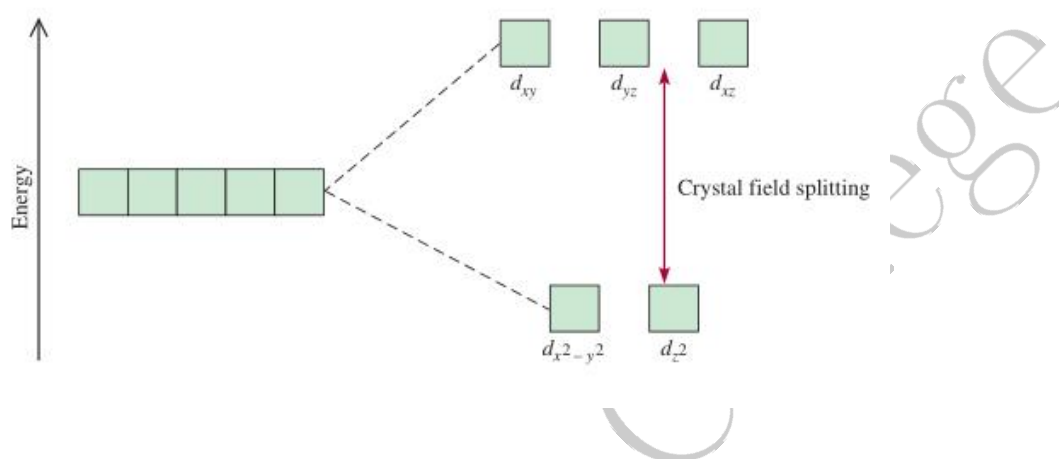
Kompleks oktahedral spin tinggi dan spin rendah lainnya.



#### 4. Kompleks Tetrahedral dan Segi-empat Datar

Pembelahan tingkat energi orbital d juga terjadi pada kompleks tetrahedral dan segi-empat datar. Pembelahan tingkat energi orbital d pada kompleks tetrahedral tidak lain adalah kebalikan dari kompleks oktahedral. Pada kasus ini orbital  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ , dan  $d_{xz}$  lebih dekat mengarah ke ligan dan dengan demikian memiliki energi lebih tinggi di dibandingkan  $d_{x^2-y^2}$  dan  $d_{z^2}$ . Kebanyakan kompleks tetrahedral adalah kompleks spin tinggi. Mungkin, susunan tetrahedral mengurangi besarnya interaksi logam-ligan, menghasilkan  $\Delta$  yang lebih kecil.

Pola pembelahan untuk kompleks segi-empat planar adalah yang paling rumit karena  $d_{x^2-y^2}$  dan  $d_{z^2}$  mempunyai energi yang tertinggi, dan  $d_{xy}$  kedua tertinggi. Namun penempatan relatif dari orbital-orbital  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ , dan  $d_{xz}$  tidak dapat ditetapkan melainkan hanya dengan pengamatan namun harus dihitung.



### Part III

## Contoh Soal dan Pembahasan

- Menurut aturan IUPAC, nama yang benar untuk senyawa kompleks  $[Cr(NH_3)_5Cl]Cl_2$  dengan bilangan oksidasi ion pusat adalah...

jawab:

Jika dibuat reaksi ionisasinya, yaitu  $[Cr(NH_3)_5Cl]Cl_2 \rightarrow [Cr(NH_3)_5Cl]^{2+} + 2Cl^-$

Cari muatan ion pusat, yaitu

$$Cr + 5(NH_3) + Cl = +2$$

$$Cr + 5(0) + (-1) = +2$$

$Cr = +3$ , Jadi bilangan oksidasi ion pusat adalah +3 dan nama senyawa kompleksnya adalah Pentaaminmonoklorokromium(III) klorida