

# **LIGAN**

**Outline :**

**Jenis-jenis Ligan**

**Ligan Tripod, Ligan  
Makrosiklik dan Ligan  
Pengapsul**

**Bilangan Koordinasi**

# Pengertian Ligan

- Molekul-molekul atau ion-ion **mendonorkan** yang elektron-elektron, biasanya merupakan *electron pair*
  - Basa Lewis  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  dan  $\text{Cl}^-$  (Asam
- Molekul yang mempunyai pasangan elektron ikatan  $\pi$  : asetilena, etilen, benzen memiliki pasangan elektron  $\pi$  dan elektron tidak berpasangan  $\text{C}_5\text{H}_5$  (Cp),  $\text{C}_3\text{H}_5$  (alil) dan  $\text{NO}$  (nitrosil)



- **Ligan prespektif baru :**

Di dalam Ligan terdapat atom donor yaitu

Atom yang memiliki pasangan elektron bebas memiliki elektron tak berpasangan atau atom yang terikat melalui ikatan  $\pi$  .

Ligan membentuk **Ikatan Kovalen Koordinasi**

# Ikatan Kovalen Koordinasi

- Suatu ikatan kovalen, dimana kedua elektron yang digunakan untuk berikatan berasal dari salah satu atom



Contoh **NH<sub>4</sub><sup>+</sup> Cl**

**Cu[H<sub>2</sub>O]<sub>4</sub><sup>2+</sup> SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> · H<sub>2</sub>O** **CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O**  
(biru tua) bila dipanaskan ????

# Mengapa Kompleks Logam Transisi Berwarna ????

- Kompleks Cr urea (Ungu)
- Kompleks Cu (acac) (biru)
- Kompleks Mn(acac) (ungu)
  1. Belum lengkapnya pengisian orbital d
  2. Sifat dari ligan yang diikatnya oleh ion pusat
  3. Perubahan elektron dalam orbital d-d

Ingat :  $d_{xy}$   $d_{xz}$   $d_{yz}$  ( $t_{2g}$ )  $d_{x^2-y^2}$   $d_z^2$   
(eg)

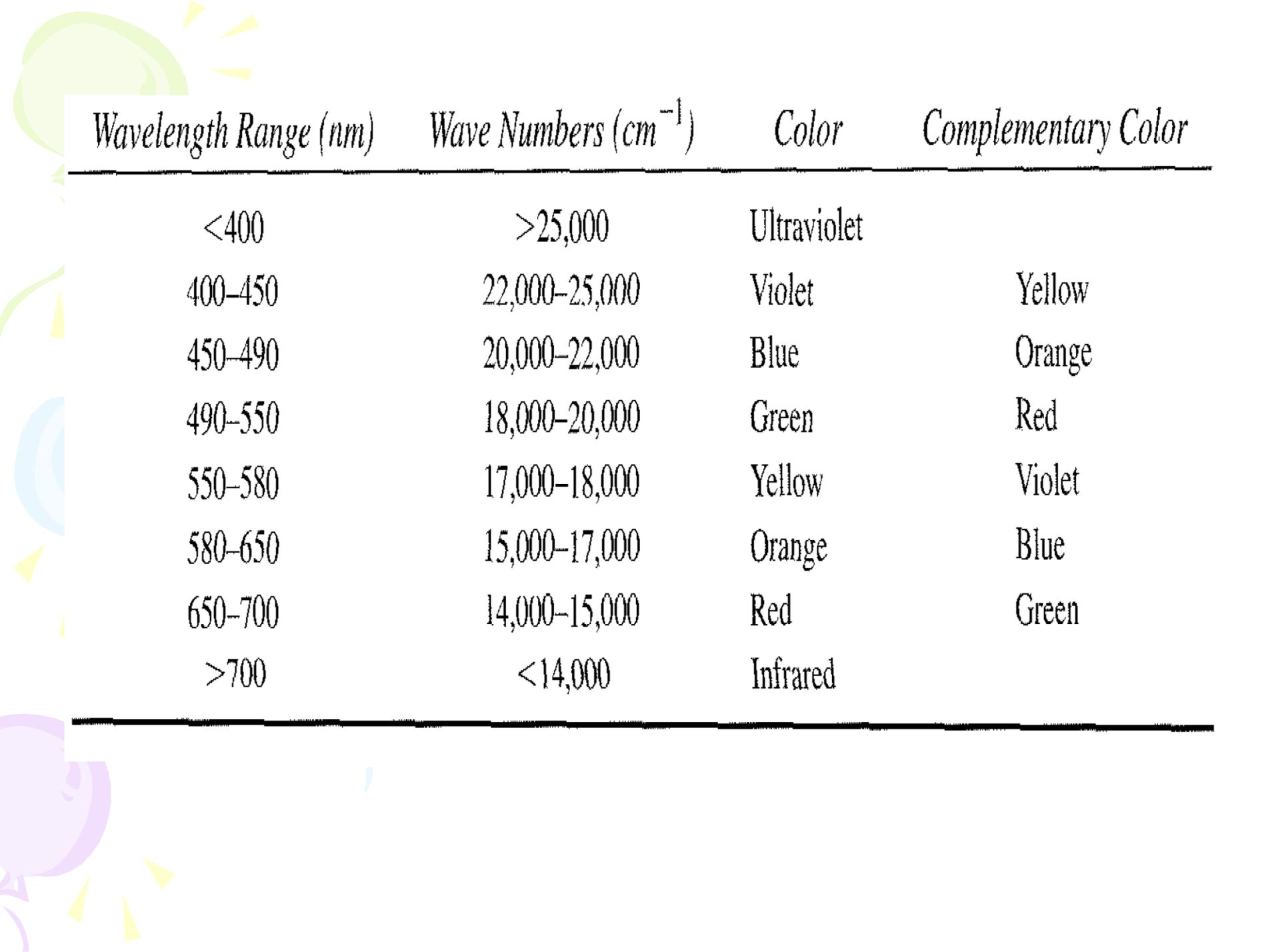
- Contoh  $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  menyerap kuantum cahaya sehingga elektron tereksitasi dari  $t_{2g}$  ke  $e_g$

dari persamaan kuantum Energi cahaya hijau diserap maka warna  $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$

(cahaya putih)-(cahaya hijau)

= cahaya ungu (warna yang diemisikan oleh larutan)

Teori medan Kristal /Ligan (CFT)



<i>Wavelength Range (nm)</i>	<i>Wave Numbers (cm<sup>-1</sup>)</i>	<i>Color</i>	<i>Complementary Color</i>
------------------------------	---------------------------------------	--------------	----------------------------

<400

>25,000

Ultraviolet

400–450

22,000–25,000

Violet

Yellow

450–490

20,000–22,000

Blue

Orange

490–550

18,000–20,000

Green

Red

550–580

17,000–18,000

Yellow

Violet

580–650

15,000–17,000

Orange

Blue

650–700

14,000–15,000

Red

Green

>700

<14,000

Infrared

# Sifat Kemagnetan kompleks Transisi

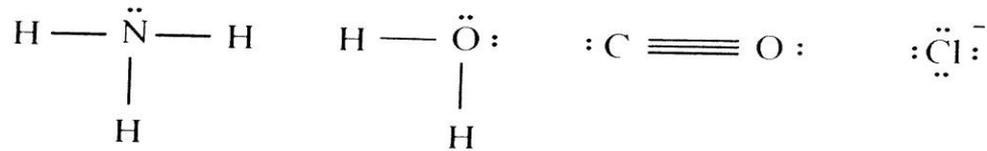
- Arus listrik yang mengalir melalui kawat dihasilkan momen magnet atau momen magnet yang ditimbulkan suatu atom/ion diakibatkan oleh **gerakan elektron pada sumbunya**
- Elektron yang menempati orbital sama mempunyai spin yang berlawanan : maka momen magnet = 0
- Sifat kemagnetan unsur kompleks transisi bergantung dari banyaknya elektron d tunggal



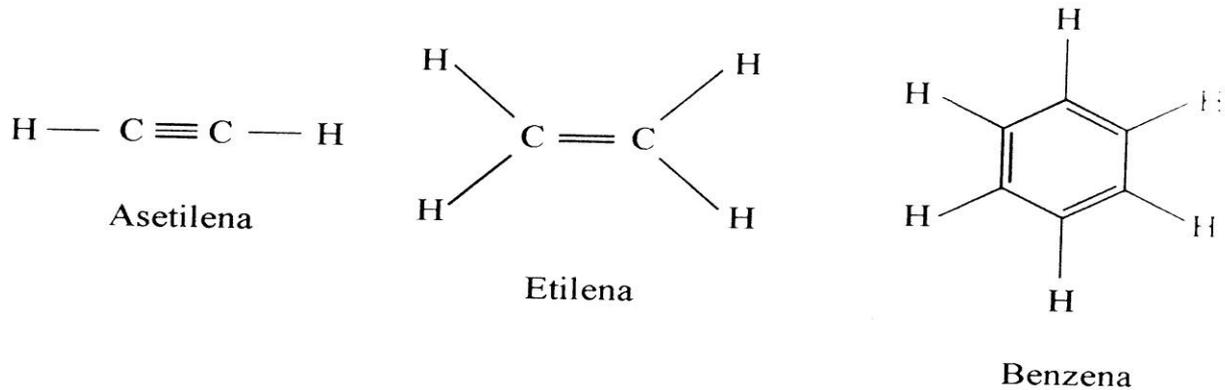
# Jenis-jenis Ligan

- Ligan monodentat  
 $H_2O$ ,  $CO$ ,  $Cl^-$ ,  $NH_3$   
 $CO$  (ingat)  
 $EPh_3$  dan  $ECy$
- Ligan bidentat
- Ligan tridentat
- Ligan tetradentat atau kuadridentat
- Ligan pentadentat
- Ligan heksadentat
- Ligan Tripod, makrosiklik dan pengapsul

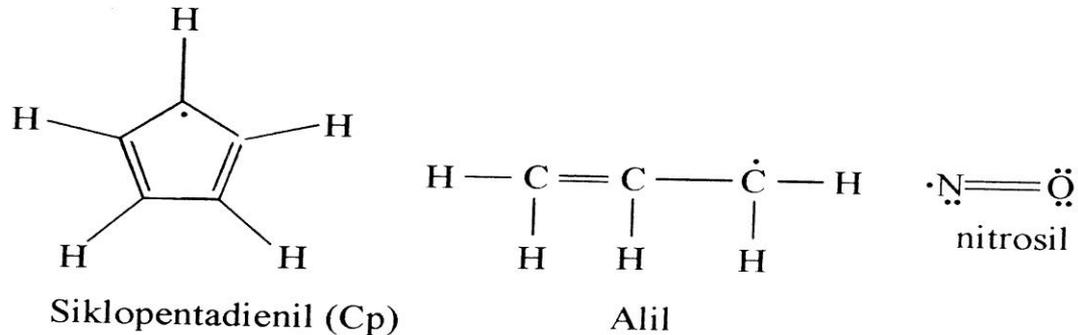
# Ligan monodentat



**Gambar 2.1** Ligan dengan pasangan elektron bebas.

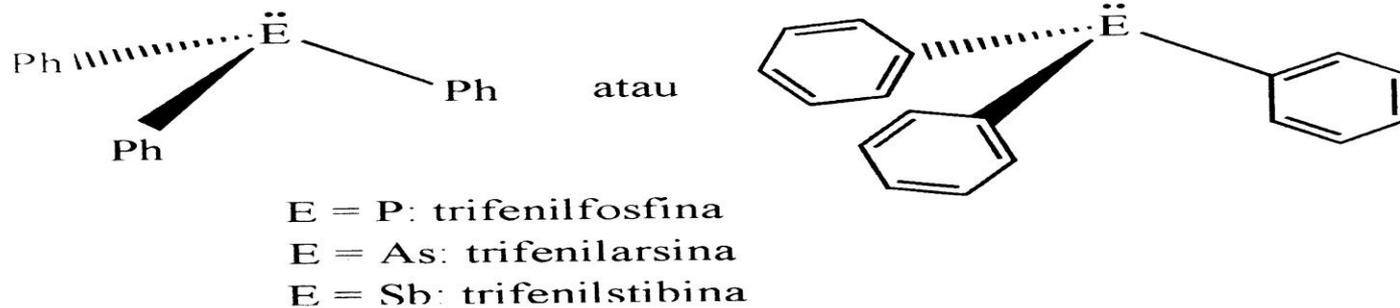


**Gambar 2.2** Ligan dengan pasangan elektron ikatan  $\pi$ .



**Gambar 2.3** Ligan dengan pasangan elektron ikatan  $\pi$  dan elektron tak berpasangan.

# • Ligan monodentat

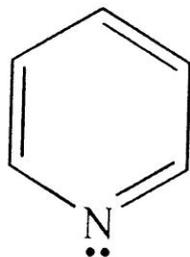


**Gambar 2.4** Ligan  $\text{EPh}_3$  (E = P, As, Sb).

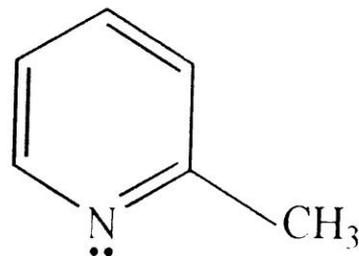


**Gambar 2.5** Ligan  $\text{ECy}_3$  (E = P, As).

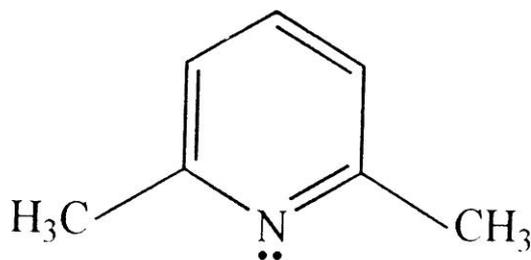
# Ligan monodentat



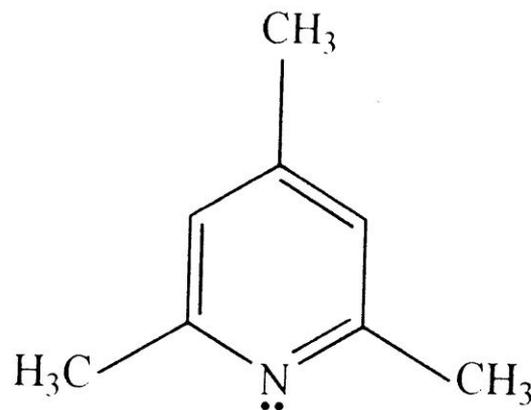
Piridina



2-Metilpiridina

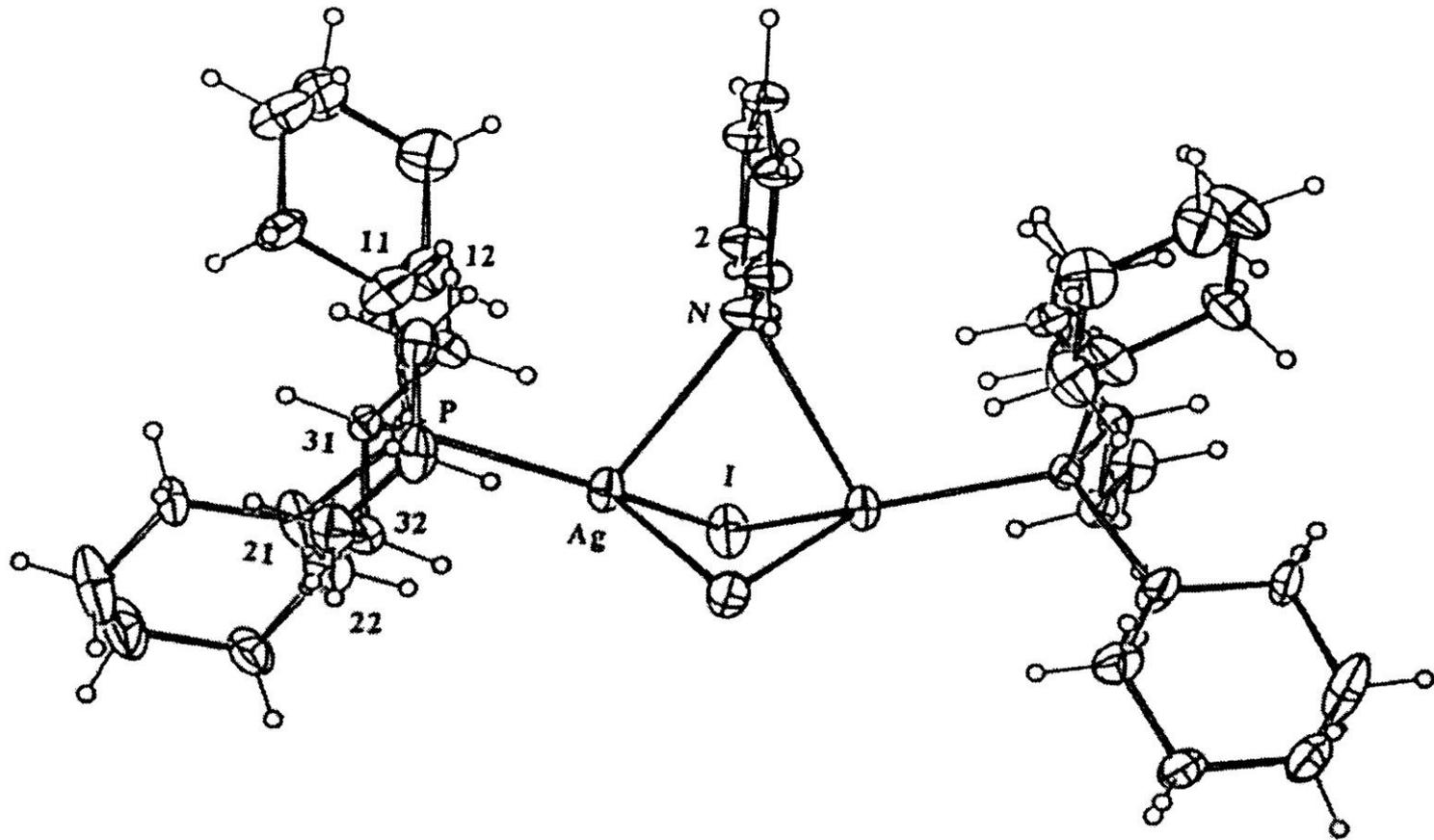


2,4-Dimetilpiridina



2,4,6-Trimetilpiridina

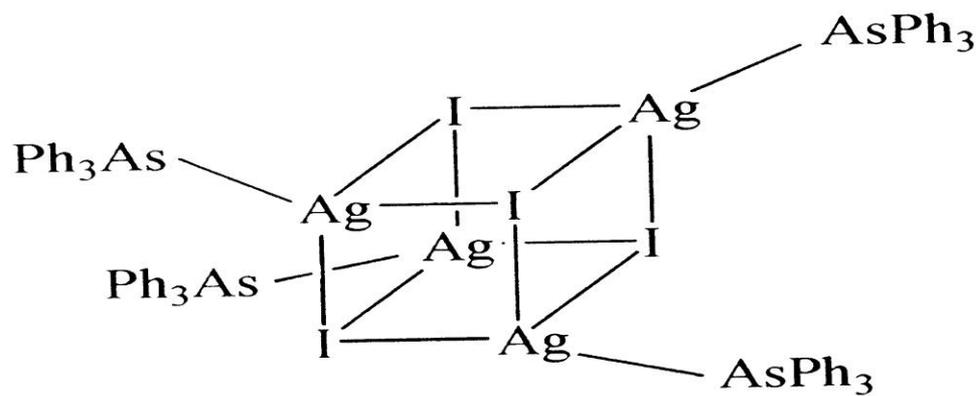
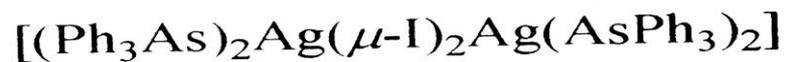
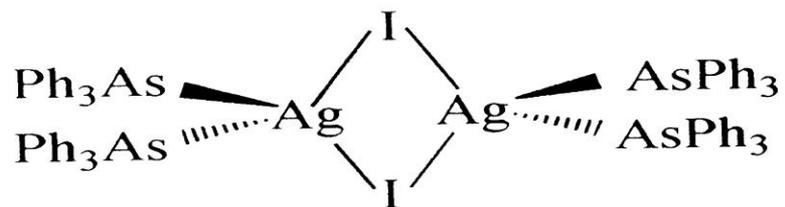
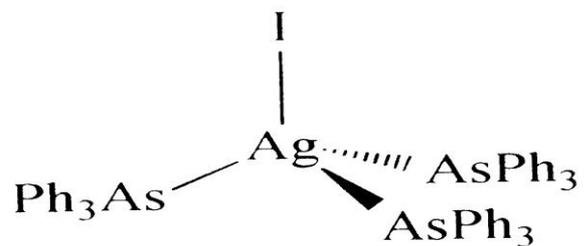
**Gambar 2.6** Ligan piridina dan beberapa turunannya.



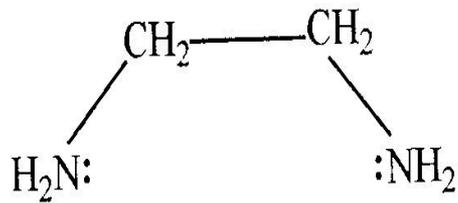
**Gambar 2.7**

Ligan piridina (py) yang terkoordinasi pada dua atom Ag pada kompleks  $[(\text{Cy}_3\text{P})\text{IAg}(\mu\text{-py})\text{AgI}(\text{PCy}_3)]$ . (Dikutip dari Bowmaker *et. al.*, 1996: 2459).

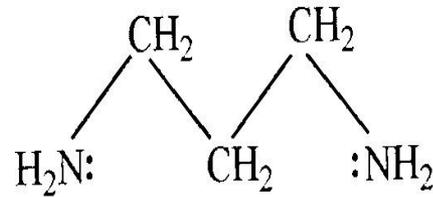
Piridin dapat membentuk dua ikatan kovalen



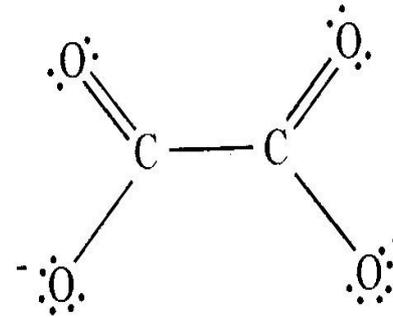
- Ligan bidentat



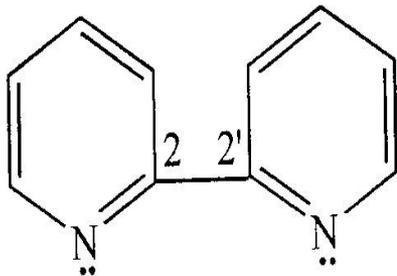
1,2-Diaminoetana  
atau  
etilenadamina (en)



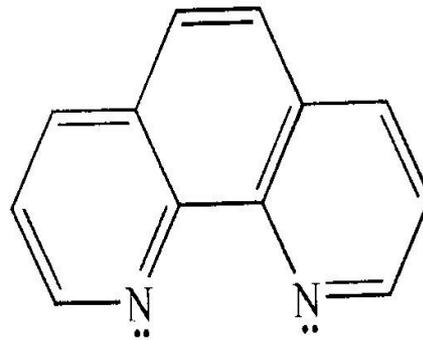
1,3-Diaminopropana



Ion oksalat

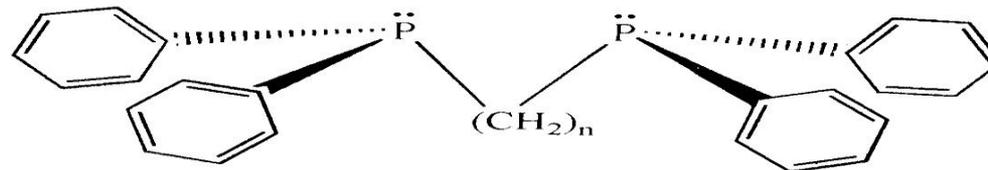


2,2'-Bipiridina (2,2'-bipy)



1,10-Fenantrolina (phen)

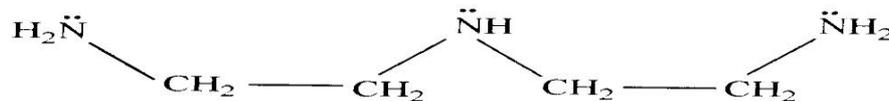
**Gambar 2.9** Ligan bidentat, 1,2-diaminoetana, 1,3-diaminopropana, ion oksalat, 2,2'-bipiridina dan 1,10-fenantrolina.



- $n = 1$ : 1,1-Bis(difenilfosfino)metana (dppm)  
 $n = 2$ : 1,2-Bis(difenilfosfino)etana (dppe)  
 $n = 3$ : 1,3-Bis(difenilfosfino)propana (dppp)  
 $n = 4$ : 1,4-Bis(difenilfosfino)butane (dppb)  
 $n = 5$ : 1,5-Bis(difenilfosfino)pentana (dppn)  
 $n = 6$ : 1,6-Bis(difenilfosfino)heksana (dpph)

**Gambar 2.10**

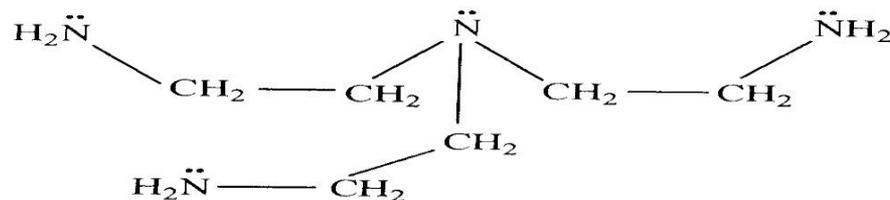
Ligan 1,n-bis(difenilfosfino)alkana ( $n = 1-6$ ).



Dietilenatriamina (dien)

**Gambar 2.11**

Ligan tridentat dietilenatriamina dan 2,2',6',2"-terpiridina.



**Gambar 2.12** Ligan tetradentat tris(2-aminoetil)amina.

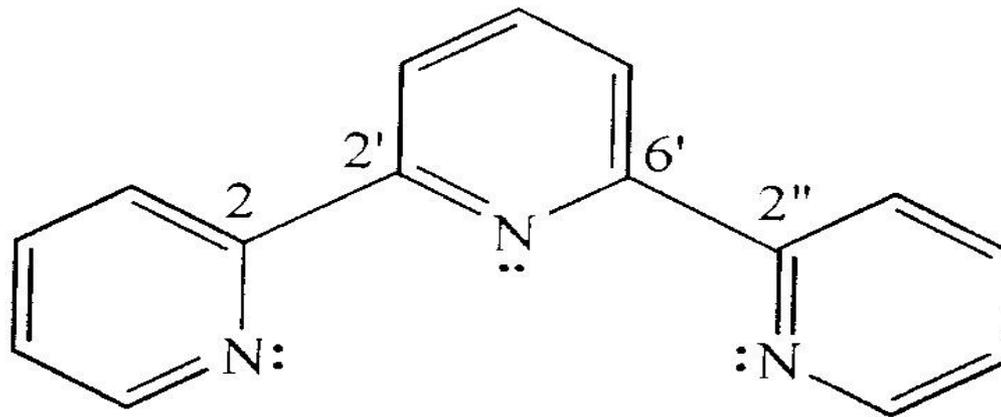
2

r

t

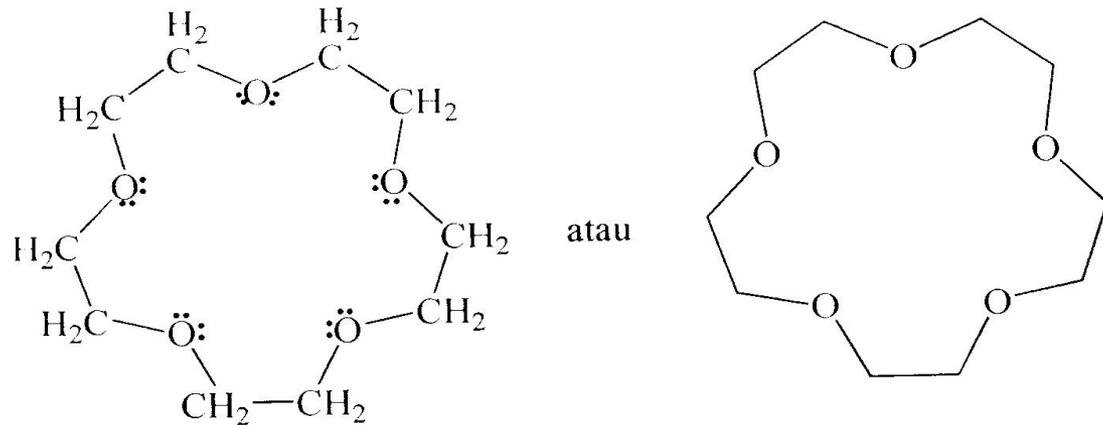
d

- Ligan tridentat

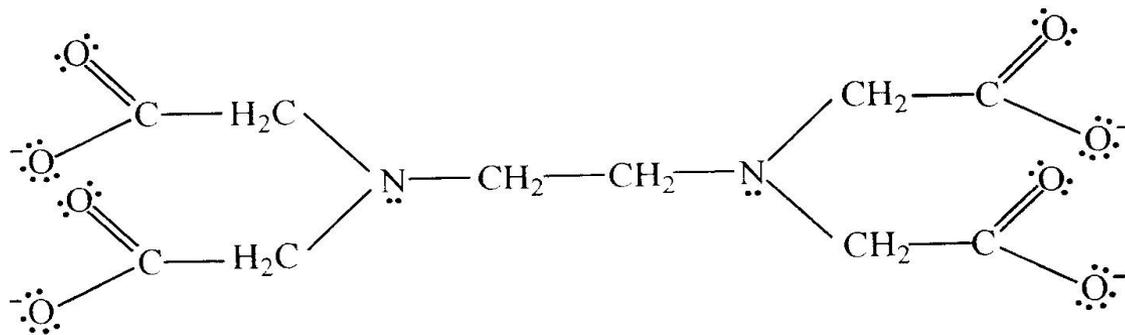


2,2',6',2''-Terpiridina (terpy)

# • Ligan pentadentat dan heksadentat



**Gambar 2.13** Eter mahkota *15-crown-5*.

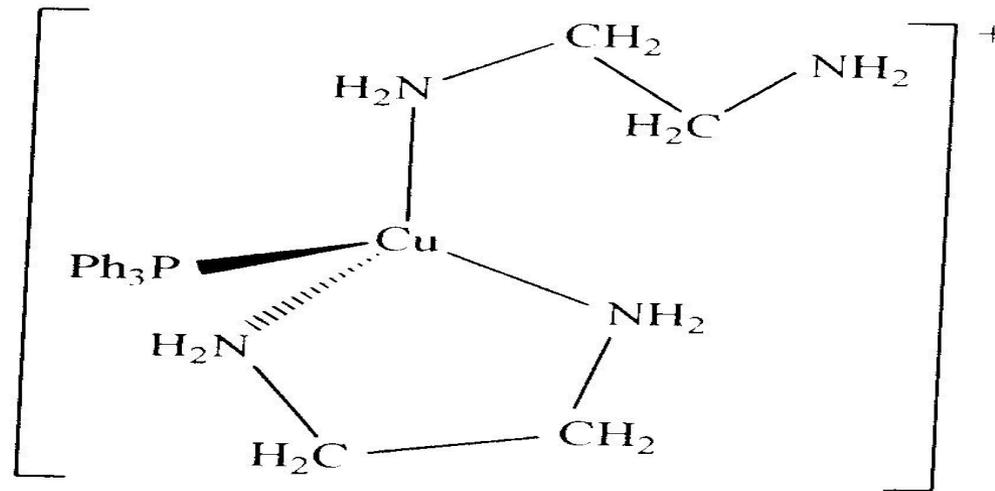
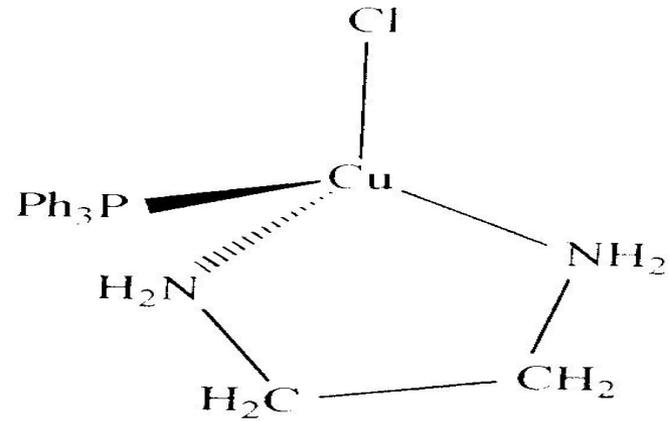


**Gambar 2.14** Ion etilenadiaminatetraasetat (EDTA)

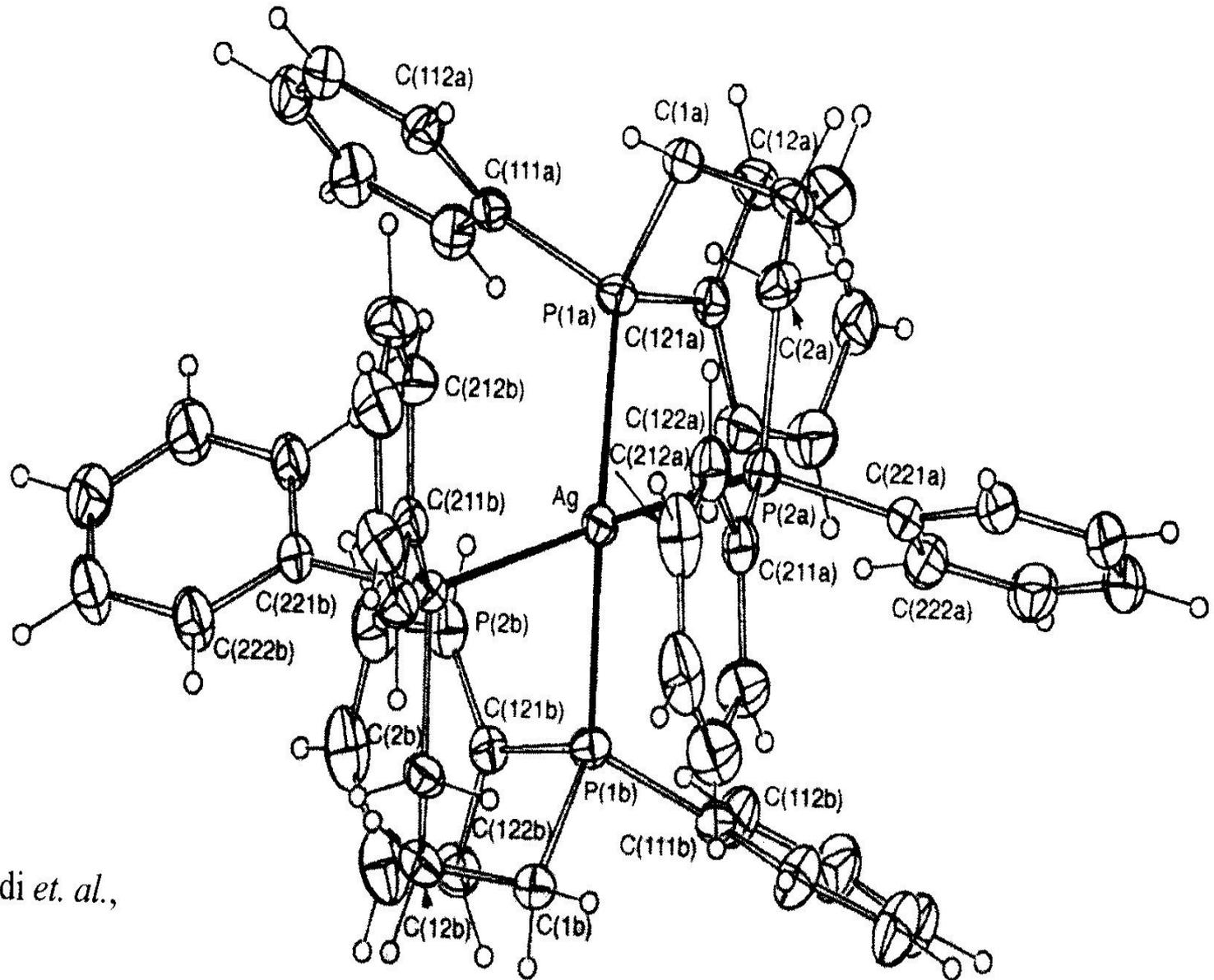
Tabel 2.1 Singkatan nama gugus atau substituen

Singkatan	Nama	Singkatan	Nama
Me	metil	Ac	asetil
Et	etil	Cy	sikloheksil
Pr	propil	Cp atau cp	siklopentadienil
Bu	butil	Ph	fenil
Bzl	benzil		

**Gambar 2.15**  
Ligan etilenadiamina  
(en) membentuk  
kompleks sepit.

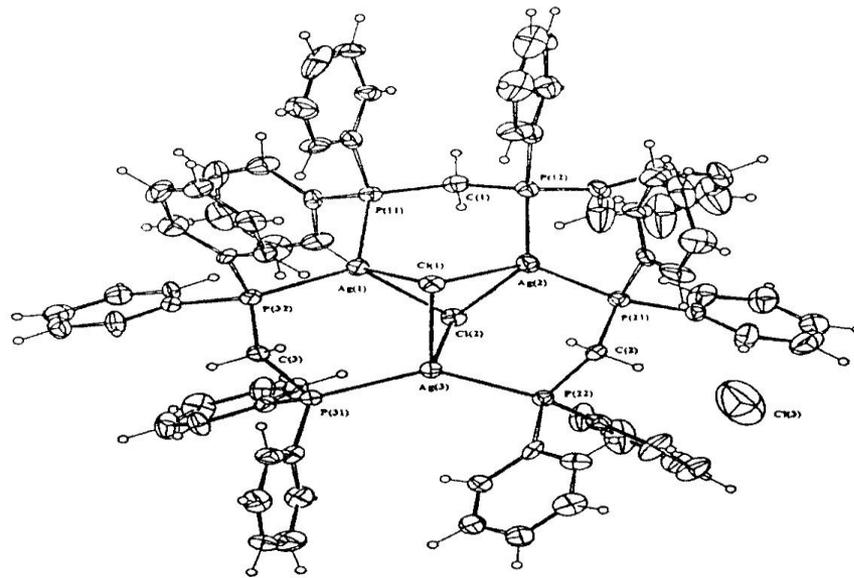


**Gambar 2.16**  
Dua ligan etilenadiamina (en), satu mengoordinasi atom pusat dengan dua atom donor, yang lain mengoordinasi atom pusat dengan satu atom donor .



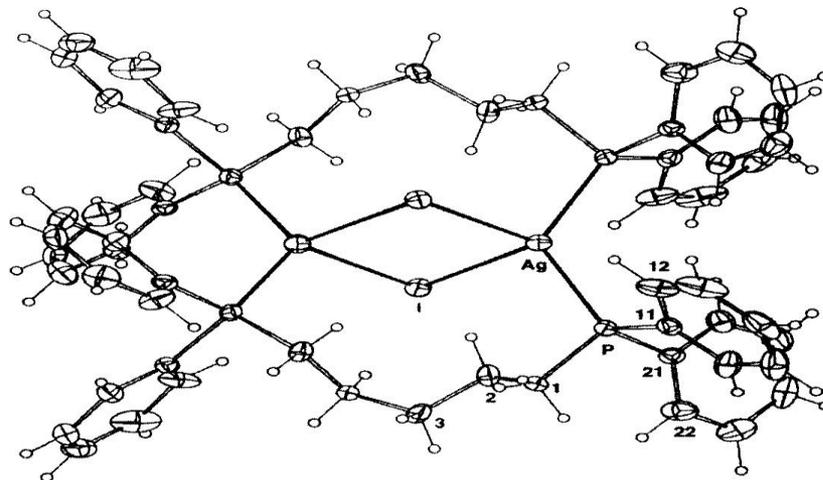
**Gambar 2.17**

Ion kompleks seperti  
 $[Ag(dppp-P,P')_2]^+$ .  
 (Dikutip dari Affandi *et. al.*,  
 1997: 1141)

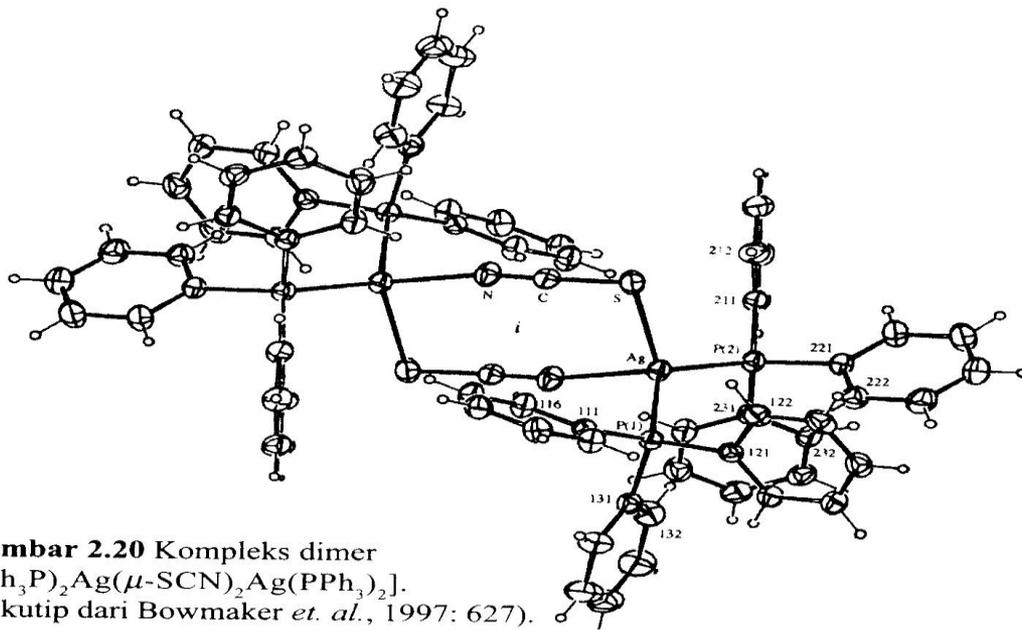


**Gambar 2.18**

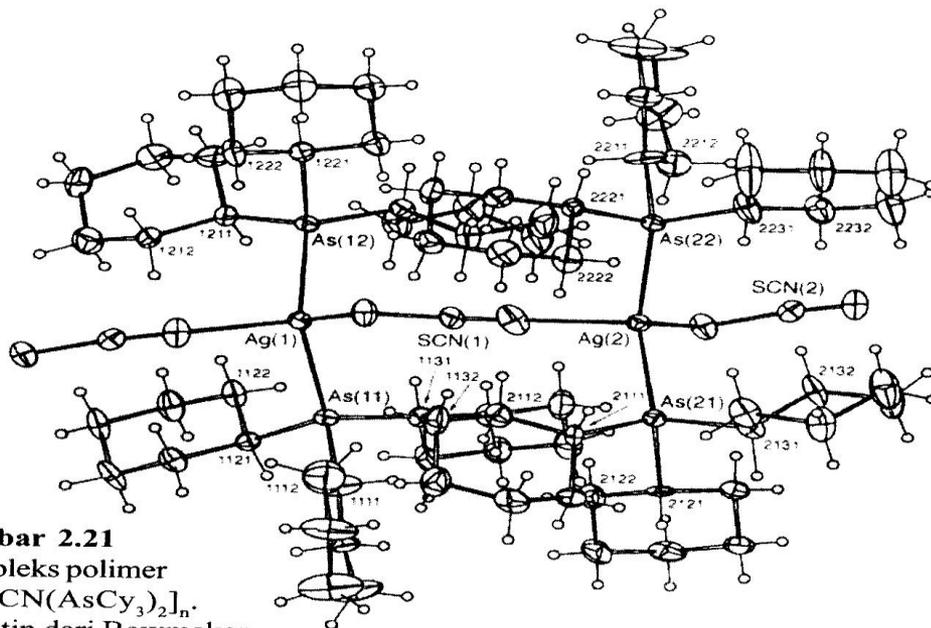
Senyawa kompleks  $[Ag_3Cl_2(dppm)_3]Cl$  dengan ligan dppm yang berlaku sebagai ligan jembatan.  
(Dikutip dari Di Nicola *et. al.*, 2005: 720)



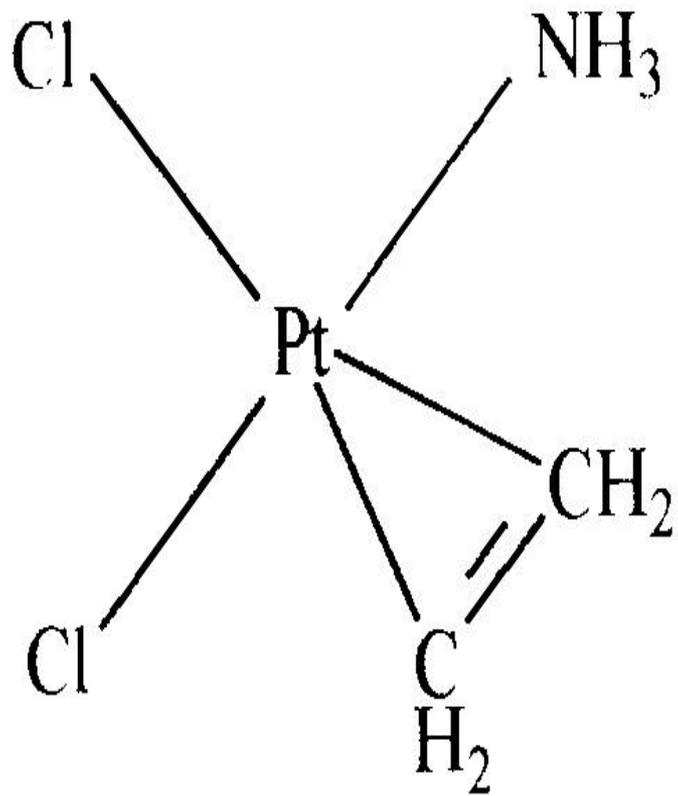
**Gambar 2.19** Senyawa kompleks dimer  $[AgI(dppn)_2]$  dengan ligan dppn berlaku sebagai ligan jembatan.  
(Dikutip dari Effendy *et. al.*, 2005: 763)



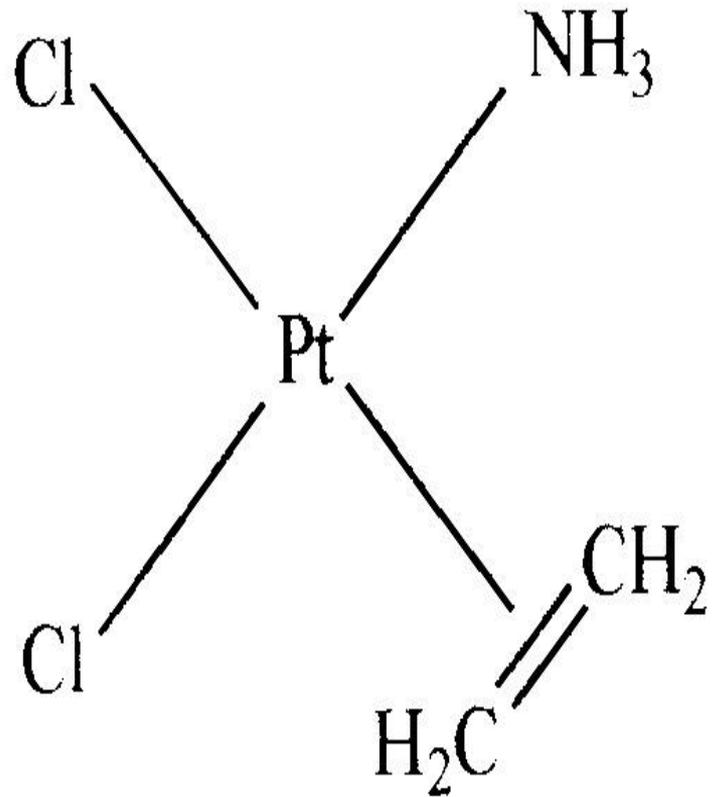
**Gambar 2.20** Kompleks dimer  
 $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ag}(\mu\text{-SCN})_2\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]$ .  
 (Dikutip dari Bowmaker *et. al.*, 1997: 627).



**Gambar 2.21**  
 Kompleks polimer  
 $[\text{AgSCN}(\text{AsCy}_3)_2]_n$ .  
 (Dikutip dari Bowmaker  
*et. al.*, 1998: 2123).

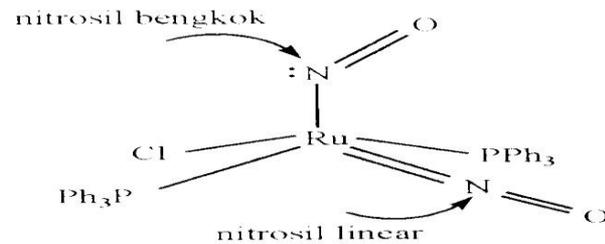


atau



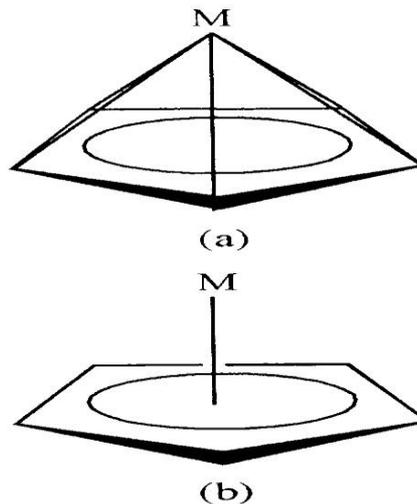
Dua model penggambaran ikatan antara atom pusat dengan dua atom karbon yang terlibat dalam ikatan pi

Ligan dengan pasangan elektron pi dan elektron tak berpasangan



**Gambar 2.22** Nitrosil (NO) bengkok dan linear.

**Gambar 2.23**  
Dua model penggambaran ikatan antara atom pusat dengan dua atom karbon yang terlibat dalam ikatan  $\pi$ .

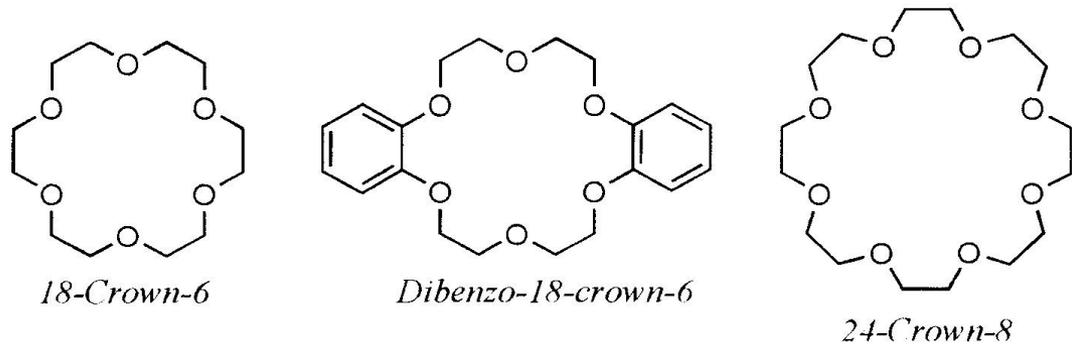


**Gambar 2.24** Dua model penggambaran koordinasi siklopentadienil pada atom pusat.

# Ligan makrosiklik

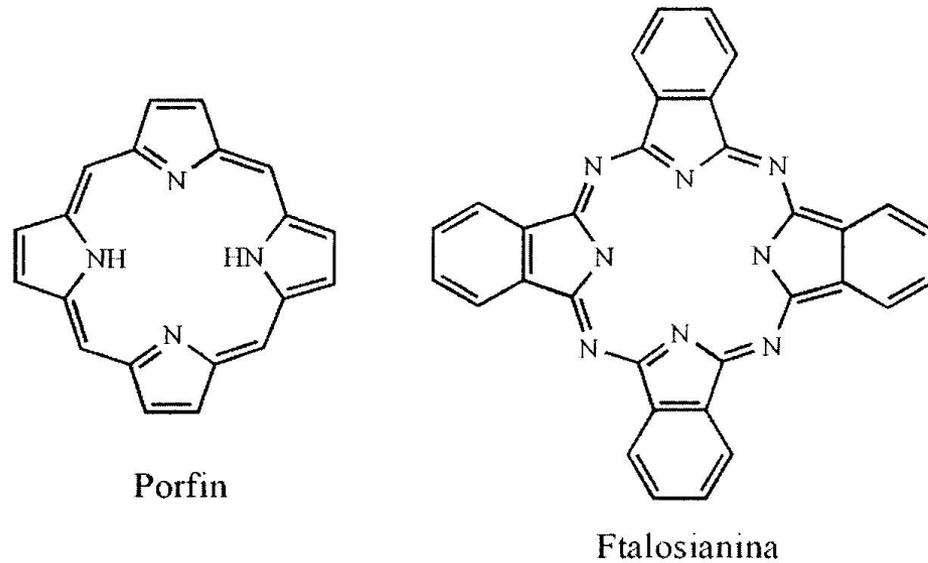
**Gambar 2.26**

Eter mahkota *18-crown-6*,  
*dibenzo-18-crown-6*, dan  
*24-crown-8*.

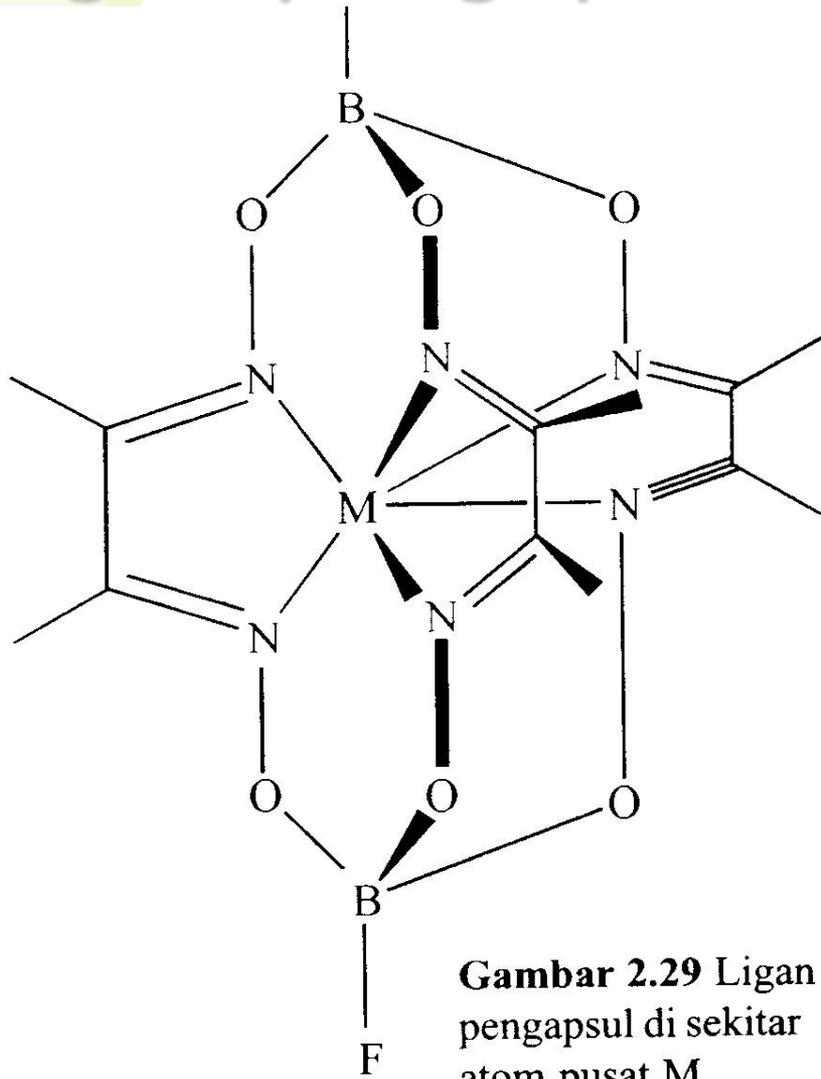


**Gambar 2.27**

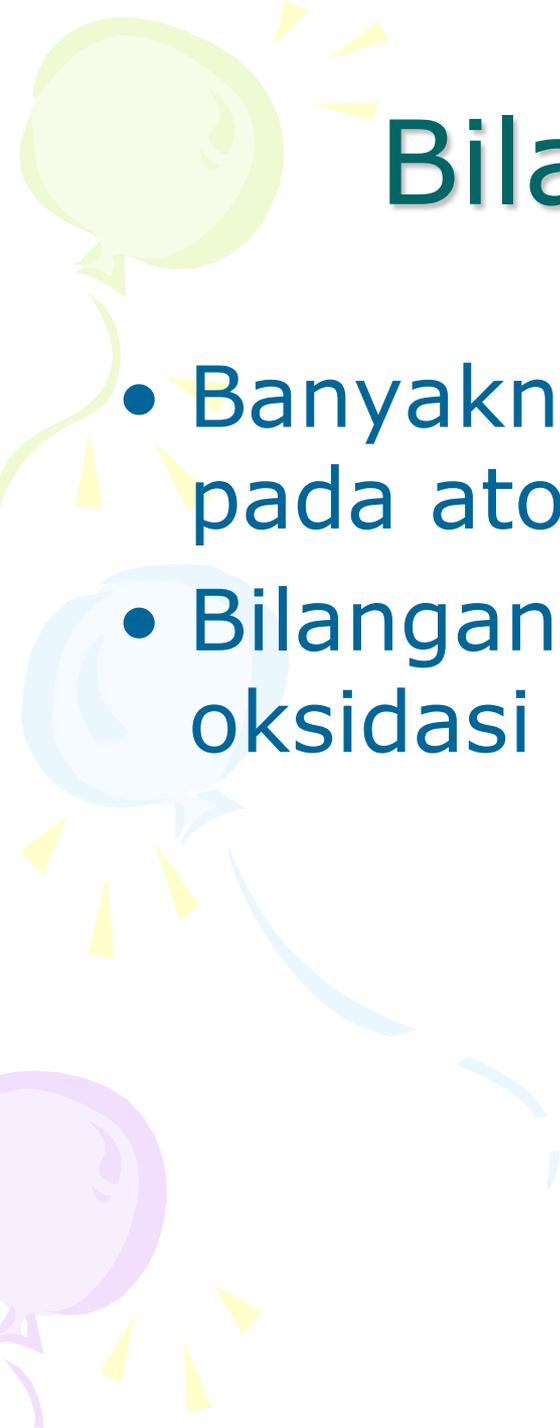
Porfin dan ftalosianina.



# Ligan pengapsul



**Gambar 2.29** Ligan pengapsul di sekitar atom pusat M.



# Bilangan Koordinasi

- Banyaknya atom donor yang terikat pada atom pusat
- Bilangan koordinasi  $\neq$  bilangan oksidasi atau tingkat oksidasi



# Bilangan Oksidasi

- Bilangan oksidasi dari atom yang berikatan adalah muatan yang dimiliki oleh atom tersebut apabila elektron-elektron dalam setiap ikatan diberikan pada atom yang lebih elektronegatif

**Tabel 2.2** Bilangan koordinasi dan bilangan oksidasi atom pusat beberapa ion kompleks dengan ligan monodentat

<b>Kompleks</b>	<b>Atom Pusat</b>	<b>Bilangan koordinasi Atom Pusat</b>	<b>Bilangan oksidasi Atom Pusat</b>
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$\text{Ag}^+$	2	+1
$[\text{HgI}_3]^-$	$\text{Hg}^{2+}$	3	+2
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$	4	+2
$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$	$\text{Fe}$	5	0
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$\text{Fe}^{3+}$	6	+3
$[\text{ZrF}_7]^{3-}$	$\text{Zr}^{4+}$	7	+4
$[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$	$\text{Mo}^{4+}$	8	+4

**Tabel 2.3** Bilangan koordinasi dan bilangan oksidasi atom pusat beberapa ion kompleks dengan ligan bidentat

<b>Kompleks</b>	<b>Atom Pusat</b>	<b>Bilangan koordinasi Atom Pusat</b>	<b>Bilangan oksidasi Atom Pusat</b>
$[\text{Pt}(\text{en})_2]^{2+}$	$\text{Pt}^{2+}$	4	+2
$[\text{Ag}(\text{phen})_2]^+$	$\text{Ag}^+$	4	+1
$[\text{Ag}(2,2'\text{-bipy})_2]^+$	$\text{Ag}^+$	4	+1
$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$	$\text{Co}^{3+}$	6	+3