

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Senyawa Kompleks

Suatu ion atau molekul kompleks terdiri dari satu atom (ion) pusat dan sejumlah ligan yang terikat dengan atom (ion) pusat itu. Banyak ikatan yang dibentuk oleh ligan dengan atom logam pusat disebut bilangan koordinasi logam^[11].

Reaksi kompleks merupakan suatu reaksi asam basa Lewis dengan ligan bertindak sebagai basa yang menyumbangkan pasangan elektronnya kepada kation yang merupakan asamnya. Ikatan yang terbentuk antara atom pusat dan ligan sering bersifat kovalen. Beberapa kompleks mengalami reaksi substitusi dengan sangat cepat maka kompleks tersebut dikatakan labil. Kompleks yang mengalami reaksi substitusi dengan sangat lambat disebut kompleks inert^[12].

Molekul ataupun ion yang bertindak sebagai ligan mengandung suatu atom elektronegatif, seperti nitrogen, oksigen atau salah satu halogen. Kompleks yang terdiri dari ligan-ligan polidentat sering disebut sepi (kelat). Nama ini berasal dari kata Yunani untuk sepi kepiting, yang menggigit suatu obyek seperti ligan-ligan polidentat "menjepit" ion pusatnya.^[11]

2.2. Faktor-Faktor yang Mempengaruhi Stabilitas Ion Kompleks

Stabilitas ion kompleks sangat dipengaruhi oleh atom pusat dan ligan yang menyusunnya. Pengaruh ion pusat terhadap stabilitas ion kompleks yaitu besar dan muatan dari ion pusat, dan distribusi muatan. Besar dan muatan ligan, sifat basa,

faktor pembentuk kelat, besarnya lingkaran dan faktor sterik merupakan berbagai macam faktor yang berpengaruh terhadap stabilitas kompleks yang berasal dari ligan^[13].

2.2.1. Pengaruh Ion Pusat

2.2.1.1. Besar dan muatan dari ion pusat

Semakin kecil jari-jari suatu atom pusat maka medan listrik dari atom tersebut semakin besar dan akan menyebabkan ion kompleksnya akan semakin stabil. Apabila semakin besar kation maka medan listrik semakin kecil. Semakin tinggi perbandingan muatan dan jari-jarinya, maka semakin stabil kompleks yang terbentuk^[11].

2.2.1.2. Faktor Distribusi Muatan

Logam dibagi menjadi dua kelas, yaitu logam kelas a dan b. Logam kelas a adalah logam kelas elektropositif, logam alkali, alkali tanah, transisi pertama. Logam kelas b ialah logam-logam yang lebih elektronegatif, yaitu logam-logam Pt, Au, Hg dan Pb serta logam-logam transisi ringan dengan bilangan oksidasi rendah.

Logam a membentuk kompleks stabil dengan ligan yang atom donornya adalah N, O atau F, seperti NH_3 dan H_2O . Logam b membentuk kompleks yang stabil dengan ligan yang atom donornya lebih berat dari N, O atau F, seperti P, S dan I. Stabilisasi kompleks logam b karena adanya kontribusi ikatan kovalen antara logam dan ligan dan transfer rapat elektron dari logam ke ligan melalui ikatan π ^[13].

2.2.2. Pengaruh Ligan

2.2.2.1. Besar dan Muatan Ligan

Untuk ligan-ligan yang bermuatan, makin besar muatan dan makin kecil jari-jarinya, makin stabil kompleks yang dibentuk^[13].

2.2.2.2. Sifat basa

Kestabilan ion kompleks bergantung pada kekuatan basa Lewis dan kemampuan ikatan π ligan^[13]. Kekuatan asam dan basa menurut Lewis tidak merupakan sifat yang tetap dari spesies yang dibahas, tetapi agak bervariasi sesuai dengan pasangannya. Jadi urutan kekuatan basa dari sederet basa Lewis dapat berubah bila jenis asam yang bereaksi dengan basa tersebut berubah. Hal ini dapat disesuaikan dengan aturan Pearson yaitu asam keras lebih menyukai basa keras dan asam lunak lebih menyukai basa lunak^[14]. Timbal merupakan asam *borderline* dan lebih mudah berinteraksi dengan basa golongan *borderline* yang memiliki atom pendonor yaitu N dan O yang dimiliki oleh hipoksantin^[10].

2.2.2.3. Faktor Pembentuk Khelat

Ligan-ligan multidentat, asal tidak terlalu besar, membentuk kompleks lebih stabil daripada ligan monodentat^[13]. Ligan multidentat/polidentat merupakan ligan yang mengandung dua atau lebih atom donor, yang masing-masing secara serempak membentuk ikatan dua atau lebih donor elektron yang sama kepada ion logam. Yang termasuk ligan polidentat adalah ligan bidentat, tridentat, kuadridentat, pentadentat dan heksadentat^[14].

2.2.2.4. Faktor Besarnya Lingkaran

Bila ligan yang membentuk kelat tidak berikatan rangkap, kompleks yang paling stabil adalah yang terdiri dari lingkaran lima atom. Untuk ligan yang berikatan rangkap, lingkaran enam atom merupakan kompleks yang paling stabil^[13].

2.2.2.4. Faktor Ruang

Faktor ini dipengaruhi oleh adanya rintangan sterik dari ligan terhadap atom pusat yang sama pada suatu kompleks. Ligan yang lebih sederhana akan membentuk kompleks yang relatif lebih stabil daripada ligan yang mempunyai cabang lebih banyak^[13].

2.3. Timbal

Dalam sistem periodik unsur timbal merupakan unsur golongan 14 atau IVA dan terletak pada periode keenam. Timbal memiliki konfigurasi elektron $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$ dan tingkat oksidasi +2 dan +4^[2]. Ion plumbo, Pb^{++} , terhidrolisis sebagian dalam air, sesuai dengan Persamaan 2.1.

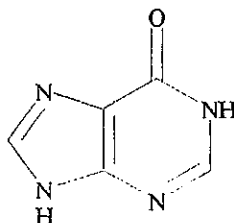


Kebanyakan garam timbal hanya larut sebagian dalam air dan beberapa diantaranya, misalnya PbSO_4 atau PbCrO_4 tidak larut. Garam larut yang umum adalah $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ dan dalam asam nitrat timbal ada dalam bentuk ionnya^[15]. Timbal tetraklorida terhidrolisis sempurna dalam air, dengan adanya kelebihan asam akan membentuk anion klorida^[15].

2.4. Hipoksantin

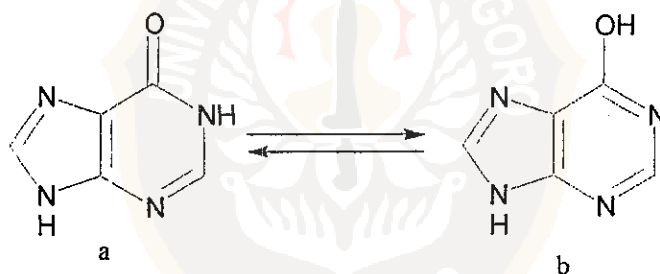
Hipoksantin ($C_5H_4N_4O$) terdiri dari C = 44,12 %; H = 2,96 %; N = 41,17 %; O = 11,75 %. Ligan ini memiliki berat molekul 136,11 gram/mol^[16].

Struktur hipoksantin disajikan pada Gambar 2.1.



Gambar 2.1. Struktur hipoksantin.

Pada kondisi keasaman yang berbeda, molekul ini berada dalam dua bentuk tautomeri, keto dan enol^[5]. Struktur molekul hipoksantin bentuk keto dan enol disajikan pada Gambar 2.2.



Gambar 2.2. Tautomeri keto dan enol hipoksantin.

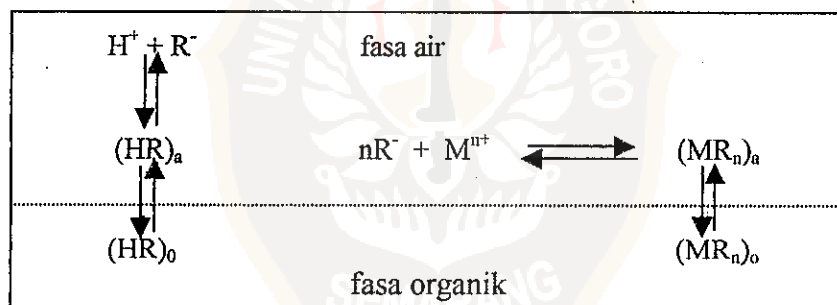
2.5. Ekstraksi Ion Logam

Ekstraksi pelarut merupakan suatu 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.

Dalam ekstraksi ion logam metode yang digunakan secara luas adalah pembentukan molekul kelat dengan agen pengkelat senyawa organik. Agen pengkelat mengandung dua atau lebih gugus pengompleks. Kelat yang terbentuk tidak larut dalam air tetapi larut dalam pelarut organik seperti kloroform, karbontetraklorida atau metilen klorida.

Kebanyakan agen pengkelat merupakan asam lemah yang terionisasi dalam air; proton yang terionisasi digantikan oleh ion logam membentuk kelat dan muatan senyawa organik dinetralkan oleh muatan ion logam^[12].

Hal yang biasa dilakukan adalah menambahkan agen pengkelat dalam fasa organik. Proses ekstraksi terdiri dari empat langkah kesetimbangan, setiap langkah memiliki konstanta kesetimbangan yang diilustrasikan dalam Gambar 2.3.



Gambar 2.3. Kesetimbangan yang terlibat dalam ekstraksi pelarut kelat logam^[12].

Distribusi suatu senyawa dalam dua pelarut sangat dipengaruhi oleh pH. Hubungan angka banding distribusi D dengan pH pada sistem ekstraksi kompleks kelat dapat dirumuskan sebagai berikut:

$$D = \frac{K_{ekstraksi} \times [HX]_o^a}{[H_3O^+]_a^n} \dots \dots \dots (2.2)$$

Selanjutnya persamaan di atas dapat disederhanakan sebagai berikut:

$$\log D = \log K_{\text{ekstraksi}} + n \log [\text{HX}]_0 + n \text{pH} \dots\dots\dots(2.3)$$

dimana:

$$K_{\text{ekstraksi}} = \frac{K_{D(\text{MX}_n)} \times K_{st} \times K_{a(\text{HX})}}{(K_{D(\text{HX})})^n} \dots\dots\dots(2.4)$$

Dari Persamaan 2.2 terlihat hubungan antara D dengan pH^[17].

2.7. ANALISIS DENGAN SPEKTROFOTOMETER

2.7.1. Spektrofotometer Serapan Atom

Prinsip dari spektrofotometer serapan atom adalah melewati larutan air yang mengandung logam yang harus ditetapkan misalnya Pb^{2+} atau Cu^{2+} dalam nyala sebagai suatu aerosol, yakni suatu kabut yang terdiri dari suatu tetesan-tetesan yang sangat halus. Ketika butiran ini melewati nyala, pelarutnya menguap dan dihasilkan bintik-bintik halus dari materi berupa partikel. Zat padat ini kemudian berdisosiasi untuk menghasilkan atom-atom logam^[12]. Beberapa atom tereksitasi secara termal oleh nyala tersebut, tetapi kebanyakan berada dalam keadaan dasar. Atom pada keadaan dasar ini dapat menyerap radiasi yang diberikan oleh sumber khusus yaitu lampu *hollow cathode* yang spesifik untuk masing-masing unsur. Panjang gelombang radiasi yang diberikan sumber sama dengan yang diserap oleh atom dalam nyala^[18].

Logam-logam yang mudah diuapkan seperti Cu, Pb, Zn, Cd, umumnya ditentukan pada suhu yang rendah sedangkan untuk unsur-unsur yang tidak mudah diatomisasi diperlukan suhu tinggi. Kandungan timbal dalam sampel dianalisis pada panjang gelombang 217 nm dengan tipe nyala udara asetilen^[19].

Spektrofotometer serapan atom secara prinsip sama dengan spektrometer serapan yang lain. Absorbansinya mengikuti Hukum Beer, yaitu absorbansi berbanding langsung dengan panjangnya lintasan dan konsentrasi uap atomik dalam nyala. Kedua variabel ini sulit ditentukan, tetapi panjangnya lintasan gelombang dapat dikonstantakan dan konsentrasi uap atomik berbanding langsung dengan konsentrasi analit dalam larutan yang dianalisis. Untuk menentukan konsentrasi analit digunakan kurva kalibrasi konsentrasi larutan standar versus absorbansi. Kelemahan utama penggunaan spektrometer serapan atom adalah membutuhkan sumber yang berbeda untuk masing-masing unsur^[18].

2.7.2. Spektrofotometer Inframerah

Spektrofotometer inframerah merupakan salah satu metode yang digunakan oleh ahli kimia untuk mengidentifikasi senyawa organik dan anorganik karena semua spesies molekul menyerap radiasi inframerah. Serapan inframerah tidak hanya terjadi pada molekul organik tetapi juga pada senyawa kompleks logam yang berikatan secara kovalen, yang biasanya aktif dalam daerah inframerah jauh^[20]. Fungsi utama spektroskopi inframerah sebagai alat analitis adalah: (a). pengenalan gugus fungsi molekul dan (b). identifikasi senyawa dengan membandingkan spektra standar dengan spektra yang ada^[21].

Bila sinar inframerah dilewatkan melalui cuplikan senyawa organik, maka sejumlah frekuensi diserap sedang frekuensi yang lain diteruskan/ditransmisikan tanpa diserap. Jika kita gambarkan antara persen absorbansi atau persen transmitansi lawan frekuensi maka akan dihasilkan suatu spektrum inframerah^[22].

Kebanyakan senyawa memiliki bentuk spektrum inframerah yang khas, terutama di daerah 1350-750 cm^{-1} , biasa disebut daerah sidik jari (*fingerprint region*)^[21]. Idealnya, gerak vibrasi suatu ikatan mematuhi Hukum Hooke, yaitu gerak vibrasi sebanding dengan gaya ikat pada sistem. Persamaan frekuensi ν adalah sebagai berikut:

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \dots\dots\dots(2.5)$$

$$\mu = \frac{m_1 \times m_2}{m_1 + m_2} \dots\dots\dots(2.6)$$

dimana c adalah kecepatan cahaya, k adalah konstanta gaya ikat (berhubungan dengan kuat ikat), μ merupakan masa tereduksi, m_1 dan m_2 adalah masa dua atom yang membentuk ikatan. Dari persamaan berikut, tanpa memperhatikan faktor yang lain, frekuensi vibrasi suatu ikatan meningkat dengan meningkatnya kuat ikatan dan juga menurunnya masa tereduksi^[21].

2.7.3. Spektrofotometer Ultraviolet

Panjang gelombang ultraviolet dekat antara 200 sampai 380 nm. Serapan molekul dalam daerah tampak dan ultraviolet bergantung pada struktur elektronik molekul tersebut. Energi total molekul merupakan jumlah dari energi elektronik, vibrasi dan rotasinya. Energi yang terserap dalam daerah ultraviolet menghasilkan perubahan energi elektronik molekul mengakibatkan transisi elektron. Terdiri dari eksitasi elektron dari orbital terisi (orbital nonbonding atau orbital π bonding) ke orbital dengan energi lebih tinggi (orbital antibonding π^* atau σ^*).^[23]

Intensitas serapan bergantung pada dua faktor: probabilitas interaksi antara energi radiasi dengan sistem elektronik dan perbedaan antara *ground state* dan *excited state*. Keuntungan dari serapan ultraviolet adalah gugus-gugus karakteristik dapat dikenal dalam molekul-molekul yang sangat kompleks^[23].

2.8. Hipotesis

Hipotesis yang akan dibuktikan kebenarannya:

1. Ligan hipoksantin dapat membentuk kompleks dengan ion timbal karena adanya atom pendonor elektron yaitu N dan O.
2. Kemampuan ligan hipoksantin dalam menurunkan konsentrasi timbal dapat diketahui dari keberhasilan sintesis senyawa kompleks timbal-hipoksantin.
3. Harga pH ekstraksi mempengaruhi sintesis kompleks timbal-hipoksantin.

