

# STOIKIOMETRI PERSENYAWAAN LIGAN 3-METILSALISALDEHIDE-4-HIDROKSI BENZOIL HIDRAZON DENGAN ALUMINIUM (III)

**Abdul Malik**

Dosen Program Studi Pendidikan Fisika Universitas Almuslim  
malikmnur@gmail.com

## ABSTRAK

Kimia koordinatan bagi ligan 3-metilsalisaldehyde-4-hidroksi benzoil hidrazon telah dikaji dengan aluminium(III). Tapak koordinatan dengan aluminium (III) telah dikaji berdasarkan data spektroskopi inframerah, spektroskopi ultralembayung-nampak dan  $rmn^1H$  dan  $^{13}C$ . Pengkoordinatan ligan dengan ion aluminium(III) berlaku melalui atom N daripada kumpulan C=N dan atom O daripada kumpulan C=O. Perbandingan molar aluminium(III) terhadap ligan dalam tidak balas pengkompleksannya adalah 1:3, terungkap daripada kajian stoikiometri pengkompleksan. Formula bagi kompleks yang terbentuk boleh diwakili oleh  $[Al(Ligan)_3] (NO_3)_3$ .

**Kata Kunci:** Stoikiometri, 3-Metilsalisaldehyde-4-Hidroksi Benzoil Hidrazon, Spektrofluorimetri, Aluminium (III)

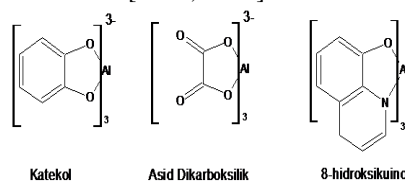
## PENDAHULUAN

Sebahagian besar sifat kimia sebatian organoaluminium sudah dipahaminya berdasarkan teori-teori asid Lewis monomer-monomer organoaluminium yang mana, aluminium cenderung untuk membentuk sebuah atom yang memenuhi sistem oktet elektron-elektron.

Sebatian koordinatan aluminium dengan keadaan pengoksidaan +3 biasanya bersifat penerima elektron dan hasil penambahan yang terbentuk dengan spesies yang kaya dengan elektron menyebabkan kepelbagaian dalam koordinatan aluminium.

Apabila suatu ligan neutral bidentat berinteraksi dengan  $AlX_3$ , (X = Cl, Br, atau I), yang lemah pengkoordinatannya, dua jenis pengkompleksan berlaku. Salah satu daripadanya ialah kumpulan halida akan disingkirkan untuk membentuk  $[AlL_3]^{3+}$  kation yang boleh diidentifikasi secara kristalografi atau spektroskopi dalam keadaan pepejal dan melalui konduktiviti molar dalam larutan tanpa akues. Ligan yang biasa adalah 2,2'-bipiridil, 1,10-fenantrolin dan etanadiamina. Aluminium

membentuk pelbagai struktur dengan ligan bidentat. Dengan 1,10-fenantrolin dan 2,2'-bipiridil, hasil hablurnya adalah spesies ionik seperti  $[Al(bpy)_3]Cl_3$ , tetapi kimia larutan sebatian ini memberikan struktur  $[AlX_2(bpy)_2]X$ ,  $[Al(bpy)_3]X_3$ , dan lain-lain. Dalam pengkompleksan yang kedua, stoikiometrinya mungkin  $AlX_3L$  atau  $AlX_2L_2$  dan setiap satunya boleh diformulasikan sebagai sebatian ionik. Sebagai contohnya,  $AlX_3.bpy$  boleh ditulis sebagai  $[AlX_2(bpy)_2][AlX_4]$  (X=Cl,Br). Ini menjelaskan bahawa faktor saiz ligan adalah penting dalam kajian kimia koordinatan aluminium. Jika X=I, ia akan disingkirkan untuk membentuk  $[AlL_3]$  kerana,  $AlL_4I_2$  dengan nombor koordinatan 6, adalah tidak stabil [Phua, 2000].



Gambar 1. Struktur kompleks aluminium dengan katekol, asid dikarboksilik dan 8-hidroksikumolina

Umumnya, aluminium membentuk kompleks oktahedron dengan beberapa ligan neutral. Seperti yang ditunjukkan dalam Gambar 1, kebanyakan kompleks aluminium mempunyai gelang kelat seperti dengan  $\beta$ -diketon, katekol, asid dikarboksilik dan 8-hidroksikuinolina [Cotton, 1975]. Kompleks neutral larut dalam pelarut organik tetapi tidak larut dalam air. Sifat aluminium dalam larutan agak meragukan kerana ia boleh wujud sebagai Al(III), Al(II)OH, dan spesis polinuklear hidrolitik lain yang bergantung kepada pH.

Senyawaan hidrazon telah dikenal secara meluas sebagai agen pengkomplek di dalam analisis kimia, terutama dalam penentuan ion-ion logam secara spektrofotometri. Akan tetapi, turunan keto dari hidrazon belum banyak mendapat perhatian. Penggunaannya sebagai reagen pengkompleks dalam analisis ion-ion logam belum banyak dibahas, hal ini diketahui dari hanya terdapat sedikit sahaja laporan yang berkenaan dengannya.

Dalam beberapa tahun terakhir ini, satu siri dari terbitan ketohidrazon telah berhasil disintesis dan didapati sangat baik sebagai reagen pendarfluor dalam penentuan kandungan ion aluminium. Turunan ketohidrazon dengan N dan O sebagai atom pengkelatnya didapati sangat selektif di dalam reaksi pengkelatan. Oleh kerana itu, kajian penggunaan reagen organik seperti senyawaan ketohidrazon perlu dikembangkan, dengan mengkaji reaksi pembentukan, pentautomeran, dan sifat pengkompleksannya dengan ion-ion logam kerana, laporan terdahulu menunjukkan bahawa senyawaan ketohidrazon sangat berpotensi digunakan sebagai reagen pengkompleksan dalam analisis logam aluminium secara spektrofotometri.

Tujuan penulisan artikel ini adalah untuk membahas sintesis senyawaan ketohidrazon dan kompleksnya dengan aluminium dan menentukan potensinya untuk digunakan sebagai reagen dalam

analisis spektrofotometri aluminium(III). Senyawaan hidrazon dipilih kerana gugus fungsi dalam hidrazon diperkirakan bisa mengambil bahagian dalam reaksi pengkompleksan dengan ion aluminium untuk membentuk kompleks berpendarfluor yang dapat digunakan untuk mengembangkan metode analisa logam aluminium secara kualitatif dan kuantitatif di dalam sampel air.

## METODE PENELITIAN

### Bahan dan Alat Penelitian

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini terdiri dari spektrofotometer ultraviolet-nampak 2501PC (Shimadzu, Kyoto, Jepang) dengan sel kuarza 0.5 cm. Untuk pengukuran spektrum ultraviolet-nampak. Sebuah pH meter digital *Cyberscan* 500 dengan elektrod kombinasi kaca-kalomel digunakan untuk penentuan pH. Inframerah (IM) diperoleh melalui lempeng KBr dengan menggunakan spektrometer FTIR Perkin Elmer Model 1650 dalam frekuensi  $400\text{ cm}^{-1}$  hingga  $4000\text{ cm}^{-1}$ . Spektrum Resonans Magnet Nukleus proton dan karbon ( $^1\text{H}$  &  $^{13}\text{C}$ ) pada 400 MHz diperoleh dengan cara melarutkan sampel dalam pelarut DMSO- $d_6$ . Titik lebur hasil yang didapati telah ditentukan dengan menggunakan peralatan titik lebur digital elektrotermal.

Semua bahan kimia yang digunakan adalah jenis bahan bergred tinggi. Air ternyahion dua kali (DDW) digunakan untuk menyediakan kesemua larutan. Etanol mutlak diperoleh daripada *Fluka Chemie GmbH*. Larutan penimbal yang digunakan adalah campuran larutan asid asetik-natrium asetat. Larutan aluminium(III)  $1 \times 10^{-3}$  M disediakan dengan melarutkan aluminium nitrat nanohidrat,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (0.3752 g) menjadi 1000 mL dalam DDW dan larutan piawai yang dikehendaki disediakan melalui pencairan. Larutan ligan I  $1 \times 10^{-3}$  M disediakan dengan melarutkan ligan I (0.0271 g) menjadi 100 mL dalam etanol mutlak.

### Pengukuran pengaruh pH terhadap ligan

Larutan ligan I  $1 \times 10^{-3}$  M (5 mL) dicairkan dengan etanol di dalam labu ukur 50 mL untuk mendapatkan larutan ligan I berkonsentrasi  $1 \times 10^{-4}$  M. Larutan ligan I  $1 \times 10^{-4}$  M (10 mL) dengan pH 1 disediakan dengan menambah HCl. Langkah yang sama diulang untuk mendapatkan larutan dengan pH 3 dan pH 5. Bagi larutan yang mempunyai pH 7, pH 9 dan pH 11, HCl diganti dengan NaOH dan langkah yang sama diulangi. Kemudian ditentukan spektrum ultralembayung-nampak bagi semua larutan.

### Pengaruh pelarut terhadap ligan

Larutan ligan I berkonsentrasi  $1 \times 10^{-3}$  M disediakan dengan melarutkan ligan (0.0115 g) menjadi 50 mL dalam pelarut DMSO- $d_6$ . Kemudian, larutan tersebut (1,0 mL) dicairkan menjadi 10 mL dan spektrum ultralembayung-nampak ditentukan. Langkah yang sama diulang menggunakan pelarut dimetilformamida.

### Pengkompleksan aluminium (III)-ligan

Untuk mensintesis kompleks aluminium (III)-ligan, perbandingan aluminium (III) terhadap ligan dalam reaksi pengkompleksan atau stoikiometri ditentukan terlebih dahulu. Stoikiometri pengkompleksan dapat ditentukan dengan menggunakan metode Jobs.

Dengan menggunakan larutan aluminium (III)  $1 \times 10^{-3}$  M dan larutan ligan I  $1 \times 10^{-3}$  M, suatu campuran dengan jumlah isipadu 2.0 mL disediakan supaya pecahan mol ligan I ialah 0.500, 0.665, 0.750, 0.800, dan 0.835 dalam labu ukur 10 mL (Tabel 1). Larutan penimbal asid asetik-natrium asetat pH 5 (3 mL) dicampurkan ke dalam larutan dan dicairkan dengan DDW sehingga ke tanda batas, digoncang dan dibiarkan 5 minit sebelum spektrum ultralembayung-nampak ditentukan.

Tabel 1. Kuantitas ligan ( $C_L$ ) dan kuantitas logam ( $C_M$ ) dengan pecahan mol ligan ( $X_L$ ) yang berlainan bagi ligan I

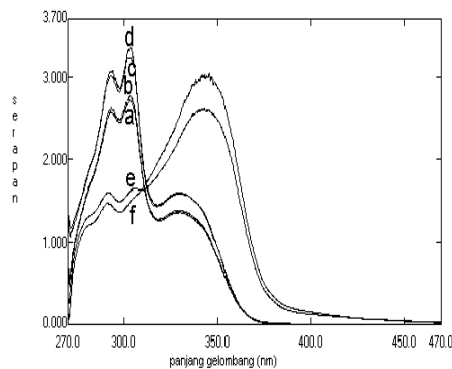
$X_L$	$C_L$ (mL)	$C_M$ (mL)	Isi padu akhir (mL)
0.500	1.00	1.00	10
0.665	1.33	0.67	10
0.750	1.50	0.50	10
0.800	1.60	0.40	10
0.835	1.67	0.33	10

### HASIL DAN PEMBAHASAN

Spektrum ultralembayung-nampak larutan ligan I dalam etanol pada berbagai pH menunjukkan serapan maksimum yang berbeda-beda (Gambar 3), ligan bersifat sebagai sebuah molekul dengan dua spesies dasar yang berlainan, bergantung kepada pH.

Secara keseluruhan, spektrum ultralembayung-nampak larutan ligan I menunjukkan adanya tiga puncak serapan yang berbeda, satu yang agak lebar sekitar 330 nm dan yang dua lagi agak tajam sekitar 280 dan 300 nm. Pada pH yang tinggi, puncak maksimum pada 330 nm teruja ke panjang gelombang yang lebih besar disertai dengan peningkatan nilai serapan. Sebaliknya serapan bagi puncak maksimum pada 280 dan 300 nm menurun. Kehadiran titik isobestik pada sekitar 310 nm menunjukkan terjadinya satu keseimbangan yang melibatkan spesies yang berlainan struktur. Dengan demikian, faktor pH adalah penting dalam berbagai interaksi yang melibatkan ligan ini.

Spektrum ultralembayung-nampak bagi larutan ligan I dalam berbagai pelarut tidak menunjukkan perbezaan yang terlalu besar antara satu pelarut dengan pelarut yang lain (Tabel 2). Hal ini berarti bahawa ligan tidak mengalami berbagai perubahan yang ketara bagi struktur molekulnya dalam pelarut yang berbeda kutub.



Gambar 2. Spektrum ultralembayung-nampak ligan I ( $2 \times 10^{-4}$  M) pada: a) pH 1, b) pH 3, c) pH 5, d) pH 7, e) pH 9, dan f) pH 11

Tabel 2. Puncak serapan ultralembayung-nampak bagi ligan pada berbagai pelarut

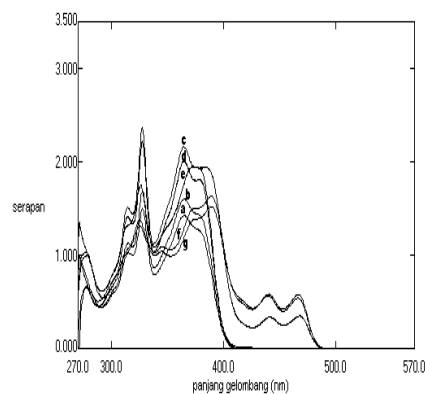
Panjang gelombang serapan ultralembayung-nampak pada berbagai pelarut, nm		
Etanol	DMSO	DMF
292.50	295.00	293.50
302.50	305.40	305.00
329.50	329.40	328.00

Spektrum ultralembayung-nampak larutan kompleks aluminium(III)-ligan I pada berbagai perbandingan mol

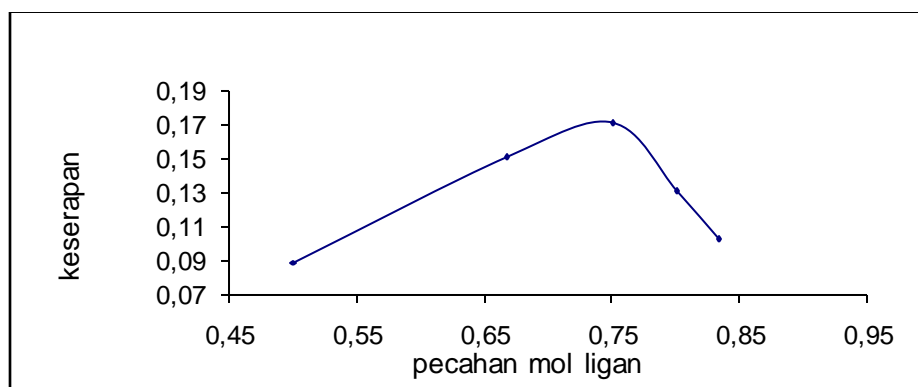
aluminium (III) terhadap ligan ditunjukkan dalam Gambar 2.

Plot kekuatan serapan ultralembayung-nampak pada 396.4 nm terhadap pecahan mol ligan I (Gambar 3) menunjukkan bahwa nilai serapan maksimum terjadi pada 0.75 pecahan mol ligan I. Bilangan mol ligan yang sesuai bisa dihitung yaitu:

$$n = \frac{x}{(1-x)} = \frac{0.75}{(1-0.75)} = 3$$



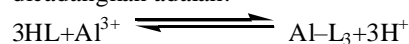
Gambar 3. Spektrum ultralembayung-nampak larutan kompleks aluminium (III)-ligan I pada berbagai perbandingan mol aluminium (III) terhadap ligan



Gambar 4. Pengaruh pecahan mol ligan terhadap serapan spektrum ultra lembayung larutan kompleks aluminium (III)-ligan I pada panjang gelombang 396.4 nm

Ini menunjukkan bahwa kompleks aluminium (III)-ligan I terbentuk dengan komposisi 1:3 aluminium (III) terhadap ligan I atau mempunyai stoikiometri 1:3.

Persamaan reaksi pengkompleksan yang dicadangkan adalah:



Tiga mol ligan akan tepat habis bereaksi dengan satu mol ion logam aluminium (III).

## PENUTUP

### Kesimpulan

Dari kenyataan dan uraian yang di atas maka dapat diambil kesimpulan bahwa perbandingan molar aluminium terhadap ligan dalam reaksi pengkompleksannya adalah 1:3. Perbandingan ini terungkap dari kajian stoikiometri pengkompleksan.

### Saran

Kimia koordinatan bagi ligan yang disintesis terhadap aluminium telah diketahui terjadi dengan perbandingan mol 1:3. Oleh karena itu, penulis menyarankan dilakukan penelitian lebih lanjut berkaitan dengan sifat-sifat senyawa kompleks senyawa ketohidrazon ini dengan aluminium dan pemanfaatannya sebagai reagen dalam analisis fluorimetri atau dalam analisis-analisis yang lainnya.

## DAFTAR RUJUKAN

- Constable, E. C. (1996). "Metal and Ligand Reactivity, an Introduction to the Organic Chemistry of Metal Complexes." New York: VCH.
- Cotton, F. A. and Wilkinson, G. (1975). "Advanced Inorganic

Chemistry." 2<sup>nd</sup> ed. New Delhi: Wiley Eastern Private Limited.

- Hill, Z. D. and Patrick MacCarthy (1990). "Novel approach to Job's method." *Journal of Chemical Education*. 63.
- Jiang, C., Bo Tang, R. Wang and J. Yen (1997). "Spectrofluorimetric determination of trace amounts of aluminium with 5-bromo-salicylaldehyde salicyloylhydrazone." *Talanta*. 44.
- Mole, T and Jeffry, E. A. (1972). "Organoaluminium Compounds." New York: Elsevier Publishing Company. 23.
- Phua, Pim Huat (2000). "Sintesis dan Pencirian Kompleks Aluminium(III)-Hidrazon." Universiti Teknologi Malaysia: Tesis Sarjana Muda.
- Richard Bos, N. W. Barnett, G. A. Dyson, and R. A. Russell (2002). "Characterisation of a synthesized fluorescent ligand (4-acridinol-1-sulphonic acid) using nuclear magnetic resonance spectroscopy." *Analytica Chimica Acta*. 454.