

PENGARUH pH TERHADAP PEMBENTUKAN SENYAWA KOMPLEKS KOBAL(II)HIPOKSANTIN

Devina Ingrid Anggraini¹, Suhartana², Pardoyo²

¹ Sekolah Tinggi Ilmu Farmasi (STIFAR) Yayasan Pharmasi Semarang

² Jurusan Kimia FMIPA Universitas Diponegoro Semarang

ABSTRACT

Cobalt ion has electron configuration that enable as a center ion of complex compound such as cobalt(II)hypoxanthine. Complexation of cobalt(II)hypoxanthine is necessary to learn due to its biological system involvement in purine catabolism. Complex formation is affected by pH of hypoxanthine. The objective is to learn the influence of pH on cobalt(II)hypoxanthine complex formation. This effect was studied by varying solution pH from 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, and complex formed was extracted using chloroform.

Qualitative characterization of the complex was performed by analysing its infrared and ultraviolet spectra, and quantitative test using atomic absorption spectrophotometer. Result show that optimum process was reached at pH of 9. Cobalt bonds with hypoxanthine via N₉, as supported by its ultraviolet and infrared spectra as well.

Keywords: cobalt, hypoxanthine, pH, complex formation

PENDAHULUAN

Kobal merupakan logam transisi deret pertama yang mempunyai sifat keras, kuat, titik leleh dan titik didihnya tinggi, serta dapat menghantarkan panas dengan baik (Cotton dan Wilkinson, 1988). Saat ini penggunaan kobal berkembang dalam berbagai bidang industri, diantaranya sebagai campuran pembuatan porselen, kaca, ubin, yang akan memberikan warna biru permanen (Stoeppler, 1992).

Logam kobal termasuk golongan VIII B dengan konfigurasi elektron [Ar]3d⁷4s². Kobal mempunyai susunan elektron yang tidak berpasangan. Orbital kosong yang terbentuk ketika ion Co²⁺ berinteraksi dengan ligan

dapat ditempati oleh elektron-elektron dari ligan, sehingga dapat membentuk senyawa kompleks (Sukardjo, 1992).

Menurut Juan, dkk. (2004), kobal dapat membentuk kompleks dengan ligan purin dan adenin. Ligan-ligan purin maupun adenin mempunyai gugus fungsi CN dan NH yang memiliki pasangan elektron bebas. Pasangan elektron bebas pada gugus tersebut bertanggung jawab atas terbentuknya senyawa kompleks kobal dengan ligan-ligan, senyawa kompleks dengan gugus fungsi sejenis diharapkan juga dapat membentuk kompleks dengan kobal. Hipoksantin sebagai suatu senyawa turunan purin yang bergugus CO, CN, dan NH memiliki pasangan-pasangan

elektron bebas sehingga dimungkinkan dapat berperan sebagai ligan. Dubler dan Gyr (1988) menunjukkan bahwa logam transisi dapat membentuk kompleks dengan ligan yang memiliki atom donor N maupun O, dan terdistribusi dalam fasa organik, akibatnya kadar Co^{2+} dalam larutan awal (air) berkurang. Adanya penurunan kadar Co^{2+} dalam fasa air pada proses ekstraksi tersebut dapat menjadi bukti awal bahwa telah terbentuk kompleks antara kobal dan hipoksantin.

Reaksi pengomplekan merupakan dasar aplikasi metode ekstraksi dalam kajian pengambilan logam atau spesiasi kimia. Metode ini relatif lebih mudah, cepat, sederhana dan dapat mengikat logam sampai konsentrasi ppm (Purwonugroho, 1999).

Dalam reaksi pengomplekan, konsentrasi dan pH sangat berperan dalam menentukan terbentuknya senyawa kompleks. Pada tingkat keasaman tinggi ligan sangat sulit dalam deprotonasi sehingga terjadi penurunan kemampuan dalam berinteraksi dengan ion logamnya. Sedangkan pada tingkat keasaman rendah akan terdapat banyak ion hidroksil yang mendeponasi ligan sehingga terbentuk kompleks (Chowdurry, dkk., 2000).

Khairinnada (2004) telah melakukan reaksi pengomplekan antara krom(III) dan hipoksantin dengan atom pendonor elektron adalah N dan O. Kompleks dimer antara tembaga dengan ligan hipoksantin berhasil disintesis oleh Dubler, dkk. (1990). Kemampuan hipoksantin dalam mengomplekkan ion logam tersebut memungkinkan ligan tersebut juga dapat membentuk kompleks dengan ion Co^{2+} . Harapan ini didukung oleh konsep Pearson bahwa asam lunak lebih suka berkoordinasi dengan basa lunak membentuk senyawa kompleks yang kestabilannya dipengaruhi oleh atom pusat dan ligan penyusunnya. Ligan hipoksantin digolongkan sebagai basa lunak dan kobal(II) bersifat asam *borderline* (Huheey, 1983). Menurut Sukardjo (1992), logam transisi deret pertama dapat membentuk kompleks yang stabil dengan ligan yang memiliki atom donor N, O, dan F. Hipoksantin memiliki atom donor N dan O, sedangkan kobal termasuk logam transisi deret pertama. Dengan demikian, diharapkan kobal dapat membentuk kompleks yang stabil dengan hipoksantin dan pembentukan senyawa kompleksnya dipengaruhi pH. Oleh karena itu penelitian ini mengkaji bagaimana pengaruh kondisi tersebut dalam pembentukan senyawa kompleks kobal (II) hipoksantin.

METODOLOGI

Alat dan Bahan

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini meliputi satu set alat pengaduk magnetik merk Spinbar ukuran 2 cm dan hot plate Labinco L-32. Alat gelas laboratorium dan instrumen yang digunakan meliputi erlenmeyer, pipet volum, corong gelas, labu ukur, gelas beker, corong pisah, pengatur waktu, neraca analitik Quadruple Beam Balance MB-311, Spektrometer inframerah FTIR-8201 PC Shimadzu, dan Spektrofotometer serapan atom PE3110.

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ p.a., $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}$ p.a., CHCl_3 , NH_4OH , dan CH_3COOH yang semuanya buatan Merck, pH universal (Merck), serta akuades.

Prosedur Kerja

Penelitian ini bertujuan mempelajari pengaruh pH pada pembentukan senyawa kompleks kobal (II) hipoksantin dan menentukan pH optimum pembentukan kompleks kobal (II) hipoksantin. Untuk mencapai tujuan tersebut dilakukan proses reaksi dengan mencampurkan sebanyak 20 mL larutan hipoksantin 500 mg/L dimasukkan ke

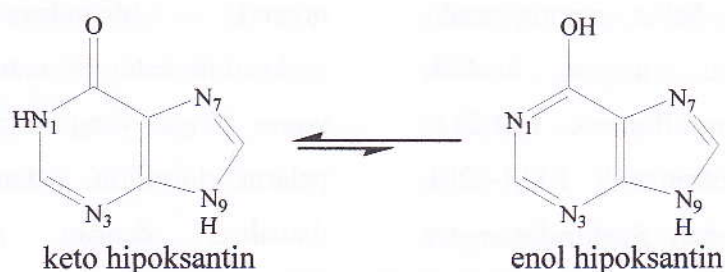
dalam erlenmeyer dan ditambah CH_3COOH serta NH_4OH hingga pH 3. Selanjutnya campuran tersebut ditambah 20 mL larutan kobal 100 mg/L dan 20 mL CHCl_3 serta diaduk dengan pengaduk magnetik selama 30 menit. Setelah pengadukan, didiamkan hingga dua fasa (organik dan air) terpisah, kemudian dipisahkan. Fasa organik dianalisis dengan spektrofotometer IR untuk mendeteksi gugus fungsi yang terlarut di dalam pelarut kloroform, sedangkan fasa air dianalisis dengan AAS untuk menentukan konsentrasi kobal yang tersisa pada fasa air. Prosedur yang sama dikerjakan untuk kondisi pH 4,5,6, 7, 8, 9, 10, 11, dan 12.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Penelitian ini menguji pengaruh pH pada pembentukan senyawa kompleks kobal (II) hipoksantin. Kompleks murni diperoleh melalui metode ekstraksi. Ekstraksi dilakukan menggunakan pelarut organik kloroform dengan beberapa campuran larutan yang mengandung ion Co^{2+} dan hipoksantin pada berbagai variasi pH, yaitu pH 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, dan 12. Variasi pH tersebut dilakukan untuk mengetahui kemampuan deprotonasi

hipoksantin dalam pembentukan senyawa kompleks. Pemilihan kloroform sebagai pelarut organik dalam proses ekstraksi pada penelitian ini karena pelarut tersebut mempunyai sifat yang non polar dibandingkan dengan air dan tidak bercampur dengan air. Sifat kepolaran akan sangat

berpengaruh terhadap kemudahan kompleks terdistribusi dalam pelarut organik, sedangkan sifatnya yang tidak bercampur dengan air akan memudahkan dalam proses pemisahan kompleks tersebut dari campurannya dalam fasa air.



Gambar 1. Tautomeri hipoksantin

Variasi pH menarik untuk dikaji melihat kenyataan bahwa hipoksantin mempunyai dua bentuk tautomeri. Pada kondisi asam sampai netral hipoksantin berada dalam bentuk keto sedangkan dalam suasana basa berada dalam bentuk enol, sebagaimana ditunjukkan pada gambar 1 (Chowdurry, dkk., 2000).

Secara kuantitatif, pembentukan senyawa kompleks kobal(II)hipoksantin diindikasikan oleh konsentrasi Co^{2+} dalam fasa air yang menurun. Perubahan konsentrasi Co^{2+} dianalisis menggunakan AAS. Penurunan konsentrasi Co^{2+} teramati membentuk

pola tertentu terhadap perbedaan pH pengomplekan.

Penurunan kadar Co^{2+} tersebut menunjukkan telah ada sebagian ion Co^{2+} yang tertarik ke fasa organik. Di dalam fasa organik, Co^{2+} mampu berikatan dengan hipoksantin membentuk senyawa kompleks dan terdistribusi dalam pelarut organik. Data hubungan antara pH dengan penurunan kadar Co^{2+} dalam fasa air ditunjukkan dalam tabel 1. Dari tabel terlihat bahwa penurunan kadar Co^{2+} dalam fasa air terjadi pada semua pH dan pada pH 9 menunjukkan penurunan paling besar yaitu 74,8 %.

Tabel 1. Pengaruh pH terhadap penurunan kadar Co^{2+} dalam fasa air

pH	Penurunan kadar Co^{2+} (%)
3	48,7
4	49,0
5	50,4
6	50,9
7	51,2
8	64,0
9	74,8
10	74,4
11	62,5
12	52,9

Pada suasana terlalu asam, terjadi persaingan antara ion logam kobal dan proton dari lingkungan asam untuk mengikat hipoksantin sehingga terbentuk kompleks bermuatan yang kurang stabil. Oleh karena itu senyawa kompleks kobal(II)hipoksantin pada suasana asam sulit terbentuk. Pada suasana lingkungan sedikit basa (pH = 9), merupakan suasana optimum sehingga proses deprotonasi berlangsung lebih mudah. Hal ini menyebabkan proses pemberian elektron paling efektif dan membentuk kompleks yang stabil.

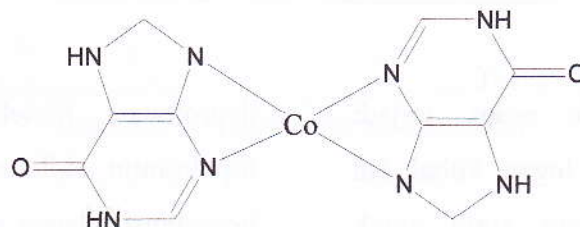
Pada pH yang terlalu basa, tingkat kerapatan elektron yang terakumulasi pada atom-atom donor akan lebih rendah. Dalam kondisi tersebut akan menyebabkan terjadinya

deprotonasi berlebih pada struktur hipoksantin, akibatnya atom-atom yang berpotensi sebagai atom pendonor akan lebih banyak sehingga muatan total struktur akan didistribusikan ke lebih banyak atom. Ini akan berakibat berkurangnya kesiapan dari N_9 dalam mendonorkan elektronnya.

Pada senyawa kompleks kobal(II)hipoksantin, hipoksantin berperan sebagai ligan bidentat. Kobal berikatan dengan dua hipoksantin pada atom N_9 dan N_3 . Kobal(II) membentuk kompleks dengan bilangan koordinasi 4 (Sukardjo, 1992), yang menghasilkan orbital hibrida sp^3 yang kosong. Orbital hibrida ini diisi oleh elektron-elektron dari ligan, sehingga struktur kompleks yang terjadi berupa tetrahedral.

Ligan hipoksantin termasuk ligan bidentat karena mempunyai dua atom donor yang dapat terikat pada ion logam yang sama, sehingga membentuk kompleks khelat. Ligan bidentat dapat membentuk senyawa kompleks yang relatif lebih stabil dibandingkan ligan monodentat (Sukardjo, 1992). Kompleks khelat dengan atom pusat Co^{2+} yang telah berhasil disintesis antara lain Co-para-

tetraaminofenilporpiri (Ramirez, dkk., 2004). Zobi, dkk. (2004), juga berhasil membentuk senyawa kompleks dengan ligan cis-Bis guanin yang merupakan turunan purin melalui atom pendonor pada N_9 . Dari asumsi ini diharapkan kompleks yang terbentuk merupakan kompleks netral sehingga terlarut dalam kloroform. Struktur hipotetik senyawa kompleks kobal(II)hipoksantin diusulkan seperti pada gambar 2.



Gambar 2. Struktur hipotetik kompleks kobal(II)hipoksantin

Struktur hipotetik tersebut menunjukkan bahwa hipoksantin berada dalam bentuk keto hipoksantin. Hal tersebut terjadi karena struktur hipoksantin mempunyai sebuah hidrogen yang berposisi α terhadap suatu gugus karbonil sehingga menyebabkan hipoksantin tersebut bersifat asam. Sifat asam tersebut hanya dapat disingkirkan dengan suatu basa kuat. Pengaturan pH dalam penelitian ini menggunakan basa lemah, sehingga tidak mampu menyingkirkan keasaman hidrogen alfa, akibatnya struktur hipotetik kompleks

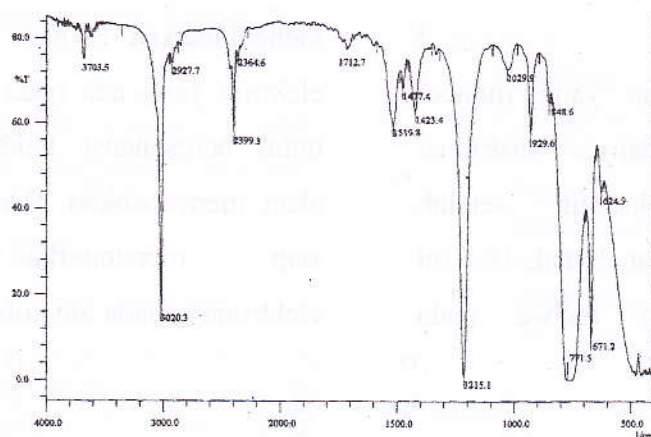
kobal(II)hipoksantin masih berada dalam bentuk keto hipoksantin walaupun berada dalam lingkungan basa.

Gugus-gugus fungsi dan jenis ikatan yang terdapat pada struktur hipotetik kompleks yang diusulkan, dapat dilakukan dengan analisis spektroskopi inframerah untuk mengetahui serapan-serapan khas yang muncul pada spektra struktur sebelum maupun sesudah reaksi berlangsung. Prinsip evaluasi tersebut adalah adanya pergeseran spektra suatu gugus fungsi dalam senyawa tersebut pada daerah

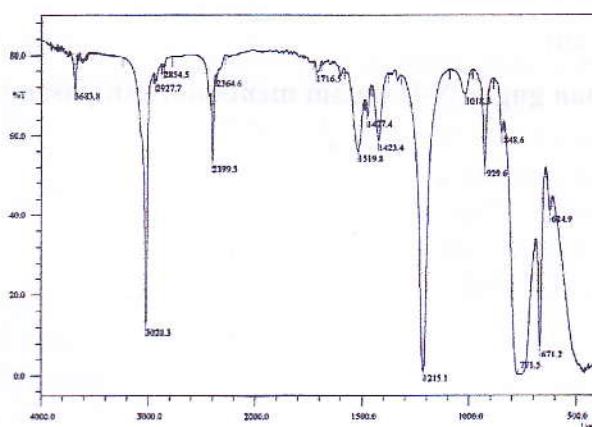
bilangan gelombang tertentu dan spesifik. Spektra inframerah hipoksantin dalam kloroform digunakan sebagai kontrol terhadap spektra kompleks kobal(II)hipoksantin. Dari hasil analisis diketahui bahwa telah terjadi perubahan struktur komponen sebelum dan sesudah reaksi berlangsung. Gambar 3 dan 4 memberikan informasi spektrometrik hipoksantin dan kompleks.

Spektra FTIR baik pada hipoksantin dalam kloroform maupun

kompleks tidak menunjukkan adanya puncak yang tajam untuk gugus C=O, terlihat pada daerah $1712,7 \text{ cm}^{-1}$ pada kontrol dan $1716,5 \text{ cm}^{-1}$ pada kompleks. Hal tersebut disebabkan oleh suasana lingkungan yang encer sehingga pelarut sangat dominan dan besar kemungkinan untuk terjadinya interaksi antara gugus karbonil dengan pelarut. Ini menunjukkan bahwa tidak terjadi ikatan pada gugus karbonil antara kobal dengan hipoksantin membentuk senyawa kompleks.



Gambar 3. Spektra FTIR hipoksantin dalam kloroform pada pH = 9



Gambar 4. Spektra FTIR kompleks kobal(II)hipoksantin pada pH = 9

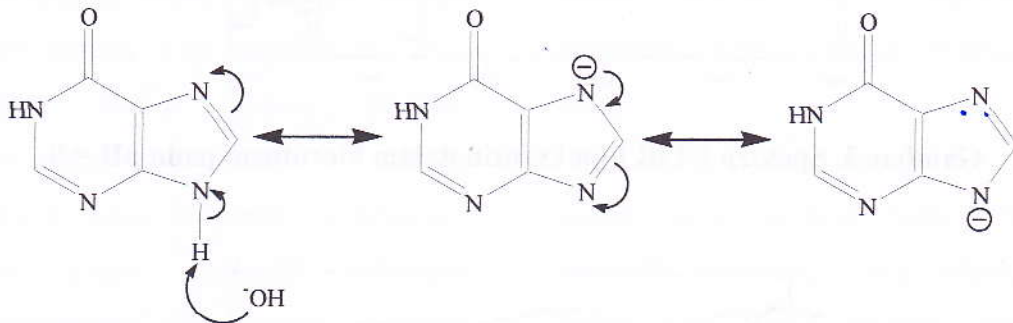
Gugus N-H amina hipoksantin dalam kloroform mempunyai serapan pada $3703,5 \text{ cm}^{-1}$ sedangkan dalam kompleks kemunculan serapan $3683,8 \text{ cm}^{-1}$ dengan intensitas yang hampir sama. Pergeseran ini mengindikasikan telah terbentuknya ikatan koordinasi pada gugus N-H amina hipoksantin dengan ion kobal.

Serapan hipoksantin dalam kloroform maupun kompleks pada daerah $1500-1400 \text{ cm}^{-1}$ tidak terjadi perubahan. Hal ini mengindikasikan tidak terjadi pemutusan ikatan C-H selama reaksi.

Serapan-serapan yang muncul mengindikasikan adanya distribusi persenyawaan hipoksantin setelah direaksikan dengan ion kobal. Hal ini memperkuat dugaan bahwa pada

spektra kompleks telah terjadi ikatan antara ion logam dengan hipoksantin.

Gugus N-H amina hipoksantin merupakan gugus yang paling siap dalam mendonorkan elektron. Ligan hipoksantin mempunyai pasangan elektron pada N_1 , N_3 , N_7 , dan N_9 yang dapat terprotonasi, atom-atom nitrogen tersebut berfungsi sebagai donor pasangan elektron. Adanya efek induksi dari gugus karbonil menyebabkan ion logam lebih mudah berikatan dengan hipoksantin melalui N_9 daripada dengan N_1 . Adanya OH^- dari lingkungan mengakibatkan H pada N_9 lepas dan elektron yang ada pada N_9 digunakan untuk beresonansi. Pelepasan atom H akan menyebabkan N amina semakin siap mendonorkan pasangan elektronnya pada ion kobal.



Gambar 5. Kesiapan gugus N-H dalam mendonorkan pasangannya

SIMPULAN

Hasil analisis AAS dan FTIR menunjukkan bahwa hipoksantin dapat membentuk senyawa kompleks dengan kobal yang dipengaruhi oleh pH.

Pembentukan senyawa kompleks kobal(II)hipoksantin berlangsung optimum pada pH 9.

DAFTAR PUSTAKA

- Chowdurry, J., Mukherjee, K. M., dan Misra, T. N. 2000. A pH Dependent Surface-Enhanced Raman Scattering Study of Hypoxanthine. *J. Raman Spectroscopy, Anal. Chem.* **31** : 427-431
- Cotton, F. A. dan Wilkinson, G. 1989. *Advanced Inorganic Chemistry*. Edisi ke-5. New York : John Willey & Sons.
- Dubler, E. dan Gyr, E. 1988. New Metal Complexes of the Antitumor Drug 6-Mercaptopurin. *J. Inorg. Chem.* **27** : 1466-1473
- Dubler, E., Hanggi, G., dan Schrmalle, H. 1990. Synthesis and Structure of Dimeric Metal Complexes with N(3)/N(9)-Chelating Hypoxanthine Ligands and with Bridging Water Molecules; $(M_2(\mu\text{-hyxan})_2\text{SO}_4)_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2$. *J. Inorg. Chem.* **29** : 2518-2523
- Huheey, J. E. 1983. *Principle Of Structure and Reactivity*. London : Harper International
- Juan, P., Teran, G., Castillo, O., Luque, A., Garcia-Couceiro, U., Roman, P., dan Lloret, F. 2004. One-Dimensional Oxalato-Bridged Cu(II), Co(II), and Zn(II) Complexes with Purine and Adenine as Terminal Ligands. *J. Inorg. Chem.* **38** : 5761
- Khairinnada, N. 2004. Pengaruh pH Pada Sintesis Krom(III)-Hipoksantin dalam Pelarut Kloroform. *Skripsi*. Semarang : Universitas Diponegoro
- Purwonugroho, D. 1999. Ekstraksi Emas(III) Menggunakan 8-Metilxantin dan 6-Amino-5-Asetil Urasil. *Thesis*. Yogyakarta : Universitas Gadjah Mada
- Ramirez, G., Cornejo, G., Lucero, M., Riquelme, A., Azocar, I., Armijo, F., Agguire, M. J., dan Trollund, E. 2004. Chemical Metallation of Poly-p-Tetraaminophenylporphyrin Film Grown By Cyclic Voltametry on Conducting Glass Electrodes. *J. Chil Chem. Soc.* **49**. (3) : 261-266
- Stoeppler, M. H. 1992. *Metals in The Environment*. Amsterdam : Elsevier Science Publisher
- Sukardjo. 1992. *Kimia Koordinasi*. Jakarta : Rineka Cipta
- Zobi, F., Blacque, O., Schmalle, H. W., Spingler, B., dan Alberto, R. 2004. Head-to-Head (HH) and Head-to-Tail (HT) Conformer of cis-Bis Guanine Ligand Bound to the $[\text{Re}(\text{CO})_3]^+$ Core. *J. Inorg. Chem.* **43** : 2087-2096