



PEMODELAN INTERAKSI ETER MAHKOTA BZ15C5 TERHADAP KATION Zn^{2+} BERDASARKAN METODE *DENSITY FUNCTIONAL THEORY*

Nurul Hidayati¹, Harno Dwi Pranowo² dan Bambang Purwono³

¹Universitas Sebelas Maret, Surakarta, 57126

²Universitas Sebelas Maret, Surakarta, 57126

³Universitas Sebelas Maret, Surakarta, 57126

Email Korespondensi: nurul.hidayati.js@gmail.com

Abstrak

Selektivitas eter mahkota Bz15C5 dalam mengikat kation logam Zn^{2+} pada fasa gas dan fasa larutan menggunakan metode perhitungan DFT dengan himpunan basis LANL2MB. Kajian pengaruh mikrosolvasi dan substituen terhadap selektivitas eter mahkota juga dilakukan. Pemodelan mikrosolvasi dalam penelitian ini yakni penambahan dua molekul air pada kompleks eter mahkota-kation. Selektivitas eter mahkota terhadap kation dikaji dengan analisis parameter struktur, parameter energetika dan muatan bersih atom. Selektivitas kompleks eter mahkota-kation dalam fasa larutan dilakukan dengan menggunakan *Polarized Continuum Model* (PCM). Hasil kajian menunjukkan bahwa pada fasa gas selektivitas eter mahkota dalam mengikat kation dipengaruhi oleh kesesuaian ukuran diameter kation logam dengan kavitas eter mahkota. Selain ukuran kavitas, selektivitas eter mahkota juga dipengaruhi oleh substituen yang terikat pada cincin benzo-eter mahkota. Substituen pendonor elektron dapat meningkatkan selektivitas eter mahkota dalam mengikat kation, sehingga energi interaksi kompleks yang dihasilkan semakin meningkat. Sedangkan substituen penarik elektron menurunkan energi interaksi kompleks. Pada fasa larutan energi interaksi kompleks menjadi menurun akibat pengaruh molekul pelarut yang melemahkan interaksi kation-eter mahkota. Dalam pelarut air, polaritas ligan Bz15C5 tersubstitusi mempengaruhi energi interaksi pembentukan kompleks. Semakin tinggi polaritas ligan eter mahkota, maka energi interaksi pembentukan kompleks ligan-kation makin rendah. Namun, semakin rendah polaritas ligan akan memudahkan interaksi ligan dengan kation dalam membentuk kompleks, sehingga energi interaksi yang dihasilkan meningkat.

Kata Kunci: Selektivitas, DFT, kompleks eter mahkota, mikrosolvasi, PCM

Pendahuluan

Pemodelan molekul untuk mempelajari sifat-sifat fisik dan sifat-sifat kimia sistem molekul dengan perlakuan komputasi merupakan penelitian yang banyak diminati. Bidang kajian kimia makrosiklik mengalami perkembangan yang sangat pesat dan telah diakui kegunaannya dengan diberikannya hadiah nobel bidang kimia pada tahun 1987 untuk tiga peneliti kimia makrosiklik, yaitu Pedersen, Cram dan Lehn.

Eter mahkota (*crown ether*) merupakan salah satu kelompok senyawa makrosiklik. Kemampuan eter mahkota mengikat ion tertentu secara selektif mendapatkan perhatian utama karena dapat diterapkan untuk berbagai keperluan. Eter mahkota telah digunakan secara luas sebagai katalis transfer fasa dalam sintesis polimer, dalam sintesis organik, untuk elektroforesis penyusun membran elektroda selektif ion dan ekstraksi kation. Luasnya aplikasi eter mahkota diberbagai bidang mengakibatkan penelitian mengenai senyawa ini semakin meningkat baik secara eksperimen maupun teori. Penelitian oleh Colton dkk. (1995) tentang kompleks ion-eter mahkota menunjukkan bahwa dalam larutan ada hubungan yang erat antara stoikiometri kompleks logam, ukuran kation logam dan kavitas eter mahkota.

Pranowo dkk. (2006) telah melakukan kajian tentang pemodelan molekul kompleks $[M^{n+}.DBz16C5]$, dimana $M = Li^+, Na^+$ dan Zn^{2+} dengan Metode Semiempirik MNDO/d. Diperoleh hasil bahwa selektivitas eter mahkota terhadap ion tertentu disebabkan oleh faktor kesesuaian antara besarnya jejari ion dengan kavitas eter mahkota. Penambahan substituen berpengaruh terhadap kemampuan eter mahkota dalam mengikat kation. Hadisaputra dkk. (2012) juga mengkaji kemampuan ekstraksi 18-mahkota-6 tersubstitusi oleh gugus penarik dan pendonor elektron. Analisis interaksi 18C6 terhadap

Sr^{2+} dilihat dari segi parameter struktur, energetika dan termodinamika dari eter mahkota menggunakan metode DFT/B3LYP pada fasa gas dan larutan. Pada penelitian ini efek pelarut dimasukkan dengan *Polarized Continuum Model* (PCM). Konstanta dielektrik yang digunakan untuk pelarut air adalah 78,4.

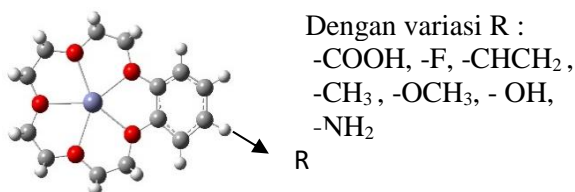
Boda dkk. (2012) dalam penelitiannya tentang eter mahkota membentuk kompleks dengan kation Li^+ dilakukan pada fasa gas dan fasa pelarut. Pada fasa gas, dihasilkan adanya perubahan energi ikat disebabkan karena adanya efek induksi dari penambahan gugus penarik dan pendonor elektron yang berkorelasi dengan nilai pergeseran kerapatan elektron. Energi ikat pada fasa pelarut menurun karena adanya molekul pelarut yang melemahkan ikatan ligan– logam.

Kemampuan eter 15-mahkota-5 membentuk kompleks dengan beberapa kation logam (Li^+ , Na^+ , K^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} dan Hg^{2+}) telah dilakukan Yahmin dkk. (2012) menggunakan metode mekanika kuantum *ab initio*. Perhitungan *ab initio* yang dilakukan dalam penelitian ini pada tingkat teori RHF/LANL2MB. Hasil kajian menunjukkan bahwa selektivitas eter mahkota dalam mengikat kation logam mengikuti urutan $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Hg}^{2+}$.

Pada penelitian ini akan dilakukan kajian tentang selektivitas eter mahkota Bz15C5 tersubstitusi gugus penarik dan pendonor elektron terhadap kation Zn^{2+} . Perhitungan dilakukan menggunakan metode DFT pada tingkat teori RHF/LANL2MB. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui parameter struktur, parameter energetika, pengaruh mikrosolvasi dan pengaruh adanya pelarut air dengan metode PCM.

Metode Penelitian

Penelitian ini merupakan kajian teoritis dengan menggunakan pendekatan kimia komputasi, sehingga data eksperimental digunakan sebagai data sekunder dalam membandingkan data yang diperoleh dari analisis kimia komputasi. Optimasi struktur eter mahkota Bz-15C5 dilakukan untuk mendapatkan konformasi struktur yang paling stabil dilakukan dengan metode DFT pada tingkat teori RHF/LANL2MB. Dilakukan variasi gugus/substituen pada gugus fenil yang terikat pada eter mahkota.



Gambar 1. Struktur Eter Mahkota dengan variasi substituen R

Struktur eter mahkota yang telah dibuat diinteraksikan dengan ion logam transisi yakni Zn^{2+} . Langkah berikutnya dilakukan optimasi sistem mikrosolvasi, yakni dengan penambahan dua molekul air pada sistem kompleks $[\text{Zn}^{2+} \cdot \text{Bz15C5}]$ tersubstitusi. Kajian dalam fasa pelarut juga dimasukkan dengan menggunakan metode PCM, dengan konstanta dielektrik untuk pelarut air = 78,4 (Hadisaputra, dkk. 2012).

Energi interaksi senyawa eter mahkota dengan kation menggunakan persamaan:

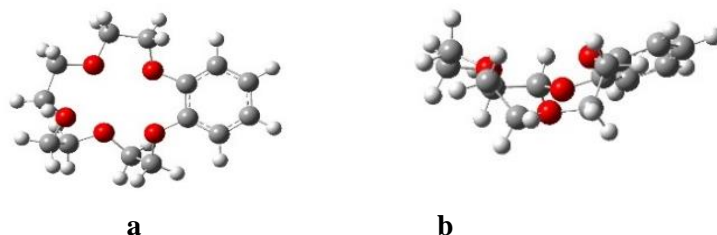
$$\Delta E_{\text{interaksi}} = E_{\text{EM-ion}} - E_{\text{ion}} - E_{\text{EM}}$$

Hasil dan Pembahasan

Molekul eter mahkota memiliki gugus hidrofilik dan lipofilik, dimana gugus hidrofilik berasal dari atom oksigen sedangkan gugus lipofilik berasal dari gugus etilen. Keuntungan adanya gugus hidrofilik dari atom oksigen yang kaya akan elektron ini dapat dipergunakan untuk mengikat suatu kation, salah satunya dapat dipergunakan untuk mengikat kation Zn^{2+} . Kation ini memiliki konfigurasi $[\text{Ar}]3d^{10}4s^0$, dimana elektron mengisi secara penuh orbitalnya sehingga tidak ada kontaminasi spin dan perhitungan dilakukan pada tingkat *Restricted Hartree Fock* (RHF).

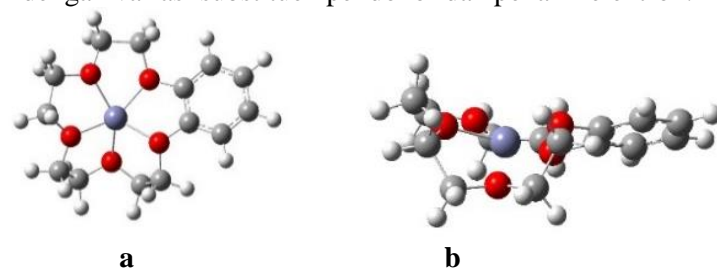
Dipilih himpunan basis LANL2MB dalam penelitian ini karena perhitungan yang dilakukan melibatkan kation dengan nomer atom besar sehingga digunakan himpunan basis yang telah mempertimbangkan efek relativistik dan elektron dalam (*core electron*).

Penambahan substituen pada eter mahkota dimaksudkan untuk mempertahankan konformasi eter mahkota yang bersifat fleksibel agar dapat mempertahankan satu bentuk tertentu sehingga kavitas eter mahkota relatif tetap. Substituen-substituen tersebut juga diharapkan dapat meningkatkan kerapatan elektron di dalam rongga kavitas eter mahkota sehingga eter mahkota lebih kuat berinteraksi dengan kation logam yang diikatnya.



Gambar 2. Hasil optimasi Bz15C5 tampak dari (a) atas dan (b) samping

Konformasi Bz15C5 sebelum berikatan dengan kation pada Gambar 2 menunjukkan bahwa kelima atom oksigen tidak berada pada satu bidang. Konformasi eter mahkota ini akan mengalami penyesuaian dengan ukuran kation yang diikatnya. Optimasi dilakukan pada kompleks eter mahkota mengikat kation Zn^{2+} dengan variasi substituen pendonor dan penarik elektron.



Gambar 3 Struktur $[Zn^{2+} \cdot Bz15C5]$ tampak dari (a) atas dan (b) samping

- Parameter Struktur

Salah satu faktor yang mempengaruhi selektivitas eter mahkota dalam mengikat kation adalah kesesuaian kavitas Bz15C5 dengan ukuran kation Zn^{2+} (1,48 Å).

Tabel 1 Perhitungan jejari kavitas eter mahkota

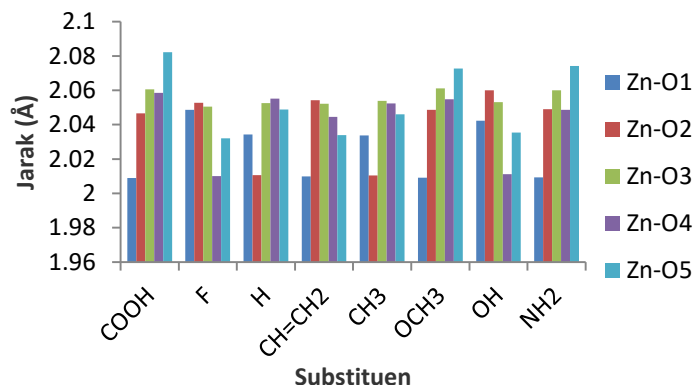
No	Variasi	Jejari kavitas ligan EM (Å)	Jejari kavitas EM** (Å)
1.	15C5*	1,99	2,11
2.	15C5Bz-COOH	2,10	2,05
3.	15C5Bz-F	2,08	2,04
4.	15C5Bz	2,08	2,04
5.	15C5Bz-CHCH ₂	2,11	2,04
6.	15C5Bz-CH ₃	2,08	2,04
7.	15C5Bz-OCH ₃	2,08	2,05
8.	15C5Bz-OH	2,08	2,04
9.	15C5Bz-NH ₂	2,10	2,05

* Hasil eksperimen kavitas 15C5 adalah 1,7-2,2 Å [6]

** Setelah terbentuk kompleks dg Zn^{2+}

Setelah terbentuknya kompleks eter mahkota Bz15C5 tersubstitusi dengan kation Zn^{2+} , ternyata jarak ikat yang dihasilkan pada struktur kompleks antara Zn^{2+} dengan atom oksigen (O1-O5) berbeda-beda seperti ditunjukkan pada Gambar 4. Variasi yang cukup tinggi memberikan indikasi rendahnya kesimetrisan struktur kompleks $Zn^{2+} \cdot [Bz15C5]$ tersubstitusi, sebagaimana juga ditunjukkan pada Gambar 3b. Secara umum jarak ikat Zn-O yang pendek urutan pertama dan kedua adalah jarak Zn-O

dari eter mahkota yang gugus etilen mengikat benzena. Hal ini menunjukkan adanya efek pergeseran elektron atom oksigen eter mahkota dari substituen yang terikat pada benzena dalam pengikatan kation Zn^{2+} .

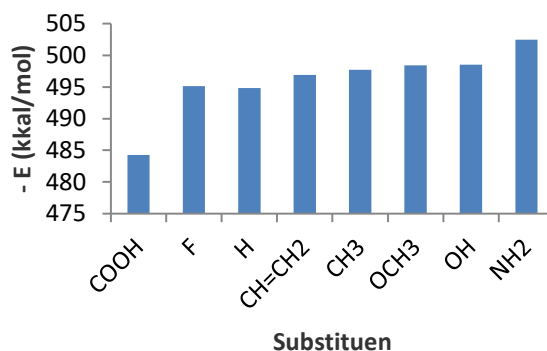


Gambar 4. Jarak ikat Zn-O kompleks [Zn²⁺.Bz15C5] tersubstitusi

Jika ditinjau dari Tabel 1, kavitas ligan Bz15C5 memiliki ukuran yang relatif lebih besar dibandingkan dengan ukuran diameter kation Zn^{2+} (1,48 Å). Hal ini menyebabkan atom oksigen (O1-O5) pada Bz15C5 mengkerut untuk mengikat Zn^{2+} sehingga jarak Zn-O_{eter mahkota} kurang simetris dan menyebabkan kation Zn^{2+} kurang dapat terikat secara kuat dalam eter mahkota. Meskipun telah ditambahkan substituen pada cincin benzo, ternyata belum mampu membantu agar kation Zn^{2+} untuk berada tepat di tengah kavitas eter mahkota.

- Parameter energetika

Selain ukuran ion dan kavitas, selektivitas eter mahkota juga dipengaruhi oleh substituen yang terikat pada cincin benzo-eter mahkota. Substituen pendonor elektron dapat meningkatkan selektivitas eter mahkota dalam mengikat kation, sehingga energi interaksi kompleks yang dihasilkan semakin meningkat dan substituen penarik elektron menurunkan energi interaksi kompleks.



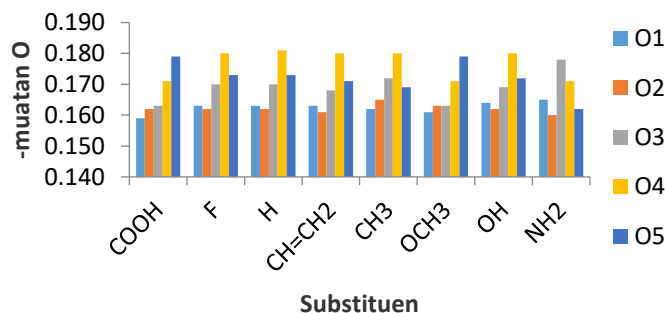
Gambar 5. Energi Interaksi kompleks [Zn²⁺.Bz15C5] tersubstitusi

Urutan energi interaksi dari terbentuknya kompleks [Zn²⁺.Bz15C5] akibat variasi substituen penarik dan pendonor elektron yakni kompleks dengan substituen $-COOH < -F < -CHCH_2 < -OH < -CH_3 < -OCH_3 < -NH_2$. Ternyata meskipun dilakukan perhitungan kompleks eter mahkota yang berbeda, seperti yang telah dilakukan Hadisaputra dkk. (2012) [Sr²⁺.Bz18C6] dengan variasi substituen yang sama juga menghasilkan urutan kenaikan energi interaksi yang sama.

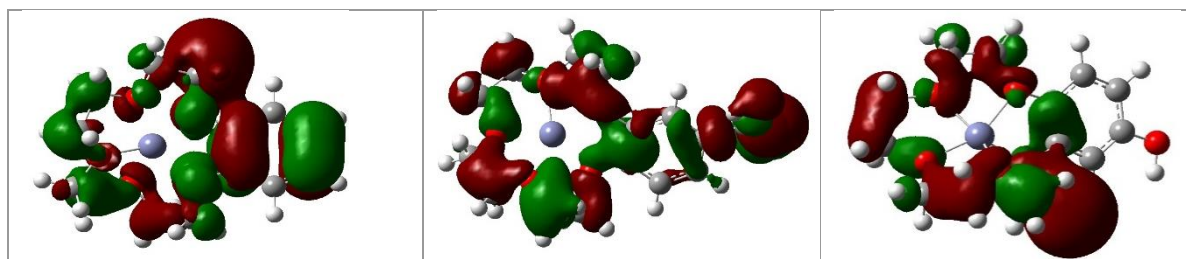
Hasil penelitian menunjukkan bahwa dengan penambahan substituen pendonor elektron meningkatkan kestabilan dari kompleks [Zn²⁺.Bz15C5] dan substituen penarik elektron menurunkan kestabilan kompleks [Zn²⁺.Bz15C5].

- Muatan Atom

Efek pergeseran elektron dari atom oksigen eter mahkota ke arah kation Zn^{2+} dalam kompleks $[Zn^{2+}.Bz15C5]$ tersubstitusi dapat dijelaskan dari besarnya muatan atom oksigen setelah terbentuk kompleks.



Gambar 6. Muatan atom oksigen eter mahkota pada kompleks $[Zn^{2+}.Bz15C5]$



Gambar 7. Orbital HOMO-LUMO (a) $[Zn^{2+}.Bz15C5]$, (b) $[Zn^{2+}.15C5Bz-COOH]$ dan (c) $[Zn^{2+}.15C5Bz-OH]$

Pergeseran kerapatan elektron atom oksigen dari ligan eter mahkota yang tersubstitusi gugus pendonor elektron ke kation Zn^{2+} lebih besar daripada pergeseran kerapatan elektron atom oksigen dari ligan eter mahkota yang tersubstitusi gugus penarik elektron, seperti yang ditunjukkan pada gambar 7.

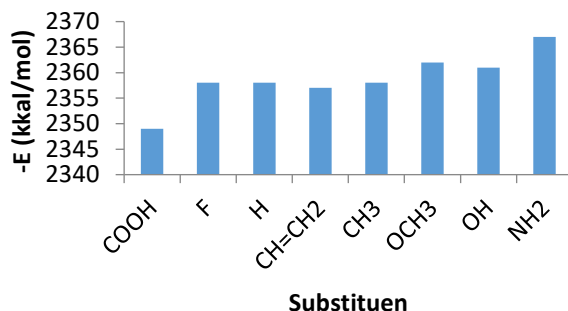
Tabel 2 Muatan kation Zn^{2+} setelah terbentuk kompleks $[Zn^{2+}.15C5Bz]$

No	Kompleks	Muatan Zn
1	$[Zn^{2+}.15C5Bz-COOH]$	0,968
2	$[Zn^{2+}.15C5Bz-F]$	0,973
3	$[Zn^{2+}.15C5Bz]$	0,974
4	$[Zn^{2+}.15C5Bz-CHCH_2]$	0,974
5	$[Zn^{2+}.15C5Bz-CH_3]$	0,973
6	$[Zn^{2+}.15C5Bz-OCH_3]$	0,966
7	$[Zn^{2+}.15C5Bz-OH]$	0,971
8	$[Zn^{2+}.15C5Bz-NH_2]$	0,967

Muatan atom Zn berubah cukup drastis, dari +2 menjadi bermuatan 0,966-0,974, hal ini menunjukkan adanya geseran elektron yang cukup kuat dari atom oksigen eter mahkota, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 6. Terdapat kaitan antara jarak ikat Zn-O dengan muatan bersih atom Zn yang dapat dilihat dari Gambar 4 dan Tabel 1. Jarak yang semakin besar dari Zn-O akan berakibat tarikan ion positif terhadap atom oksigen eter mahkota menjadi tidak efektif sehingga muatan positif atom Zn masih cenderung besar.

- Mikrosolvasi

Dengan penambahan dua molekul air pada pemodelan kompleks $[Zn^{2+}.Bz15C5]$ tersubstitusi yang ditunjukkan melalui Gambar 9(a) menyebabkan energi interaksi kompleks menjadi meningkat, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 8.

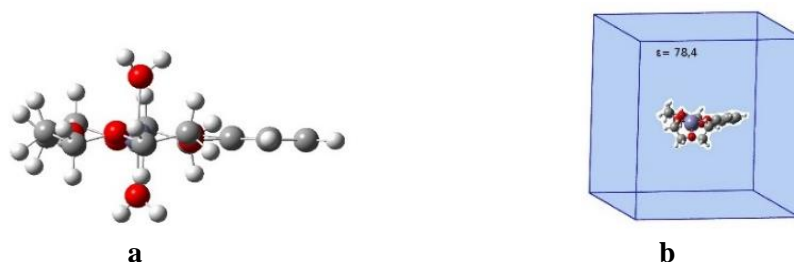


Gambar 8. Energi Interaksi mikrosolvasi kompleks $[Zn^{2+}.Bz15C5]$ tersubstitusi

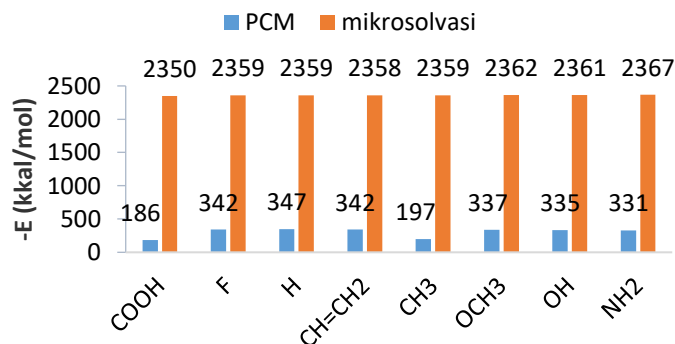
Peningkatan energi interaksi ini disebabkan adanya tolakan oleh kedua molekul air pada atom oksigen eter mahkota, sehingga membuat konformasi kompleks $[2H_2O.Zn^{2+}.Bz15C5]$ menjadi lebih baik. Interaksi elektrostatik antara kation Zn^{2+} dengan dua molekul air yang berseberangan dapat mengurangi ketidakteraturan konformasi geometri kompleks eter mahkota.

- Pengaruh Pelarut dengan *Polarized Continuum Model (PCM)*

Pada fasa larutan, yakni dalam pelarut air ($\epsilon = 78,4$) menggunakan metode *Polarized Continuum Model (PCM)* energi interaksi kompleks menjadi menurun akibat pengaruh molekul pelarut yang melemahkan interaksi kation-eter mahkota.

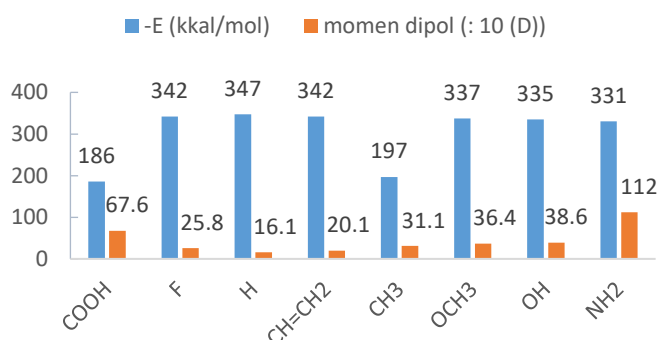


Gambar 9. (a) mikrosolvasi, dan (b) pengaruh pelarut dengan PCM



Gambar 10. Energi Interaksi kompleks $[Zn^{2+}.Bz15C5]$ tersubstitusi dengan Mikrosolvasi dan PCM

Dalam pelarut air, polaritas ligan Bz15C5 tersubstitusi mempengaruhi energi interaksi pembentukan kompleks. Semakin tinggi polaritas ligan eter mahkota, maka energi interaksi pembentukan kompleks ligan-kation makin rendah. Namun, semakin rendah polaritas ligan akan memudahkan interaksi ligan dengan kation dalam membentuk kompleks, sehingga energi interaksi yang dihasilkan meningkat.



Gambar 11. Histogram momen dipol ligan Bz15C5 tersubstitusi dengan energi interaksi kompleks $[Zn^{2+}.Bz15C5]$ tersubstitusi

Dalam keadaan netral, besarnya energi interaksi ligan-lon ketika membentuk kompleks dalam medium pelarut berkisar antara -10 hingga -15 kkal/mol [7]. Dari dua pemodelan interaksi dengan molekul air, yakni dengan mikrosolvasi dan medium pelarut didapatkan bahwa energi interaksi yang lebih mendekati energi interaksi kompleks dalam medium pelarut yakni pemodelan dengan PCM. Masih cukup tingginya energi interaksi yang dihasilkan, yakni antara -112 hingga -347 kkal/mol disebabkan karena kompleks masih dalam keadaan bermuatan.

Simpulan, Saran dan Rekomendasi

1. Pada kompleks $[Zn^{2+}.Bz15C5]$, substituen pendonor elektron meningkatkan energi interaksi sedangkan substituen penarik elektron menurunkan energi interaksi.
2. Adanya penambahan dua molekul air meningkatkan energi interaksi pada kompleks $[Zn^{2+}.Bz15C5]$ tersubstitusi.
3. Pada medium pelarut penambahan substituen pada ligan eter mahkota berpengaruh terhadap energi interaksi kompleks yang dihasilkan. Tingkat polaritas ligan mempengaruhi energi interaksi kompleks yang dihasilkan. Eter mahkota Bz15C5 dapat digunakan sebagai ligan pengompleks kation Zn^{2+} karena memiliki polaritas yang lebih rendah, sehingga kestabilan kompleks lebih tinggi.

Daftar Pustaka

Colton R., Mitchell S. dan Traeger J.C., (1995). *Inorg. Chem. Acta*, 231, 87-93.

Pranowo, H.D., (2006). *Indo. J. Chem.*, 6, 2, 144-149.

Hadisaputra, S., Pranowo, H.D dan Armunanto, Ria., (2012). *Indo. J. Chem.*, 12, 3, 207 – 216.

Boda, A., Ali S.M., Sheno, M.R.K., Rao, H., dan Ghosh, S.K., (2012). *J. Mol. Model.*, 17, 5,1091-1108

Yahmin., Pranowo, H.D dan Armunanto, Ria., (2012) *Indo. J. Chem.*, 12, 2, 135 – 140.

Bradshaw, J. S., Izatt R. M.. (1997), *Acc. Chem. Res.*, 30, 338-345.

Young, David., (2001). *Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real World Problems*, John Wiley & Sons, Inc., New York.