

**KAJIAN TEORITIS KESTABILAN KOMPLEKSASI ETER TETRAAZA-18CROWN6
(TA-18C6) TERHADAP KATION Cd^{2+} DAN KATION Cu^{2+} DENGAN MENGGUNAKAN
TEORI FUNGSI KERAPATAN (*DENSITY FUNCTIONAL THEORY* = DFT)
M. Syaifuddin¹, Kasmui²**

ABSTRAK

Teknologi komputer telah mempengaruhi perkembangan ilmu pengetahuan. Komputer menjadi bagian yang sangat penting dalam pengembangan ilmu di segala bidang. Perkembangan komputer juga telah mempengaruhi bidang ilmu kimia yang memunculkan bidang ilmu kimia komputasi. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui sifat kompleksasi eter tetraaza-18Crown6 terhadap kation Cd^{2+} dan kation Cu^{2+} menggunakan metode Density Functional Theory (DFT) dengan berbagai macam basis set dalam program Gaussian 03W. Pada penelitian ini molekul eter tetraaza-18Crown6 disisipi kation (Cd^{2+} dan Cu^{2+}) di tengah-tengah rongganya. Kemudian ke dalamnya ditambahkan 2 molekul air yang diletakkan di bagian atas dan di bagian bawah molekul eter tetraaza-18Crown6. Selanjutnya dihitung energi masing-masing molekul sebelum dan sesudah penambahan 2 molekul air. Berdasarkan hasil penelitian dapat diketahui bahwa kation Cu^{2+} dapat membentuk kompleks yang lebih stabil dengan molekul tetraaza-18Crown6 daripada kation Cd^{2+} yang dilihat dari besarnya energi ikat. Dengan penambahan 2 molekul air dapat meningkatkan energi ikat dari kedua kompleks. Jari-jari kavitas tetraaza-18Crown6 dengan penambahan molekul air meningkat setelah adanya penambahan 2 molekul air.

Kata Kunci: Eter Tetraaza-18Crown6 (TA-18C6), DFT, basis set, energi ikat.

PENDAHULUAN

Latar Belakang

Teknologi komputer telah mempengaruhi perkembangan ilmu pengetahuan. Para ilmuwan terus merancang dan mengembangkan teknologi komputer untuk dapat memecahkan masalah-masalah yang rumit, terutama permasalahan yang tidak bisa dipecahkan oleh manusia secara manual. Perkembangan komputasi yang sangat pesat dimulai pada tahun 1950 yang mengubah diskripsi suatu sistem kimia dengan masuknya unsur baru diantara eksperimen dan teori yaitu eksperimen komputer (*computer experiment*). Metode-metode yang digunakan untuk memecahkan permasalahan di bidang kimia dalam ilmu komputasi antara lain : metode mekanika molekular, metode semiempiris, metode *ab initio* dan metode DFT (*Density Functional Theory*). Pemodelan molekul merupakan salah satu bagian komputasi kimia tentang studi struktur molekul, yang mempelajari tentang struktur, sifat, karakteristik dan kelakuan suatu molekul. Pemodelan molekul dapat digunakan untuk

merancang suatu molekul sebelum dibuat di laboratorium sehingga dapat diperoleh molekul yang diinginkan secara lebih efisien

Senyawa makrosiklik menjadi salah satu bidang kajian yang sangat banyak diminati oleh para peneliti, sejak ditemukannya senyawa makrosiklik pertama oleh Pedersen pada tahun 1967. 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.

Salah satu kelompok senyawa makrosiklik adalah eter mahkota (*Crown ether*). Eter mahkota dapat digunakan sebagai pereaksi pengompleks suatu kation logam. Kemampuan eter mahkota sebagai pengompleks ion berhubungan dengan jari-jari kavitas (*cavity*) eter mahkota dan jari-jari kation logam..

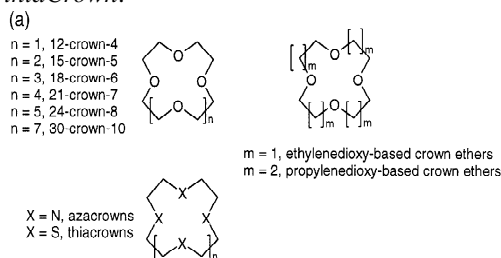
Pada penelitian ini dilakukan penentuan kestabilan kompleksasi dari Tetraaza-18Crown6 (TA-18C6) terhadap kation Cd^{2+} dan Cu^{2+} menggunakan metode *Density Functional Theory* (DFT) dengan variasi 3

basis set yaitu STO-3G, 3-21G dan LANL2DZ. Pemilihan metode ini karena mempunyai akurasi yang lebih tinggi daripada metode semiempiris dan mekanika molekular.

Eter Mahkota (*Crown Ether*)

Eter mahkota adalah eter siklik yang strukturnya terdiri dari satuan berulang – OCH₂CH₂– yang diturunkan dari 1,2-etanadiol. Senyawa ini diberi nama sebagai *x-Crown-y*, dengan x adalah jumlah atom dalam cincin dan y adalah jumlah atom oksigen dalam cincin. Eter mahkota disintesis pertama kali oleh Luthringhans tahun 1937 diturunkan dari resorsinol, sedangkan Adam dan Witchill pada tahun 1941 mensintesis eter mahkota dar hidrokuinon.

Pada gambar 1 menunjukkan bahwa kerangka utama dari eter mahkota. Apabila atom O pada eter mahkota diganti dengan atom N maka disebut dengan *azaCrown* dan apabila diganti dengan atom S maka disebut dengan *thiaCrown*.

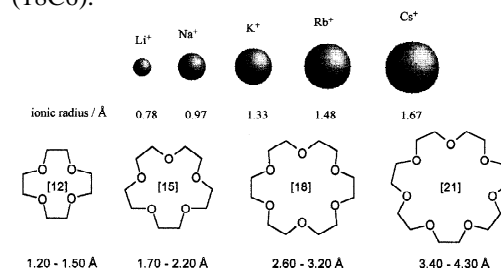


Gambar 1. Kerangka utama dari eter mahkota

Eter mahkota memiliki kemampuan yang istimewa dalam membentuk kompleks yang stabil dengan ion logam alkali. Keistimewaan ini karena strukturnya yang mempunyai lubang atau rongga di tengah sehingga mampu menjebak ion logam dengan ukuran yang sesuai. Kavitas (jejari rongga) yang berbeda akan mengompleks kation yang berbeda pula, bahkan bagi atom netral. Mengingat bentuk cincinnya yang tidak terlalu rigid, eter mahkota dapat membentuk berbagai konformasi untuk mencapai tingkat energi terendah.

Pada gambar 2 ditunjukkan perbandingan besarnya jari-jari kation logam alkali dengan diameter kavitas (rongga) eter mahkota. Kekuatan ikat eter mahkota dengan

kation logam alkali bergantung terhadap kekesesuaian jari-jari kation logam alkali tersebut dengan ukuran kavitas eter mahkota. Seperti contohnya kation logam Na⁺ dapat dikomplekskan dengan baik oleh 15-Crown-5 (15C5) dan kation logam K⁺ akan dapat dikomplekskan dengan baik oleh 18-Crown-6 (18C6).



Gambar 2 Perbandingan jari-jari ion logam alkali dengan diameter kavitas eter mahkota

Eter mahkota adalah salah satu jenis senyawa makrosiklik yang atom oksigennya berfungsi sebagai donor elektron dalam pembentukan kompleksnya. Umumnya interaksi yang terjadi adalah interaksi dipol-dipol antara atom-atom oksigen dari cincin eter mahkota dan kation yang bersifat asam dari substrat. Hal ini didukung oleh penelitian More et al (1997) yang menunjukkan bahwa interaksi antara kation dan eter mahkota juga dipengaruhi kepadatan elektron selain oleh radius ion dan kavitas eter mahkota. Dengan demikian, hal ini juga menjelaskan kekuatan interaksi di antara logam-logam yang masuk ke dalam eter mahkota.

Umit Cakır and Baki Cicek (2004) telah melakukan penelitian secara ekperimental perbedaan diantara tetraaza-18Crown6 (TA-18C6) dan tetrabeno tetraaza-18Crown6 (TBTA-18C6) dalam kemampuannya membentuk kompleks kation logam transisi Fe³⁺, Cu²⁺, Mn²⁺, Co²⁺, Cd²⁺, Ni²⁺, dan Zn²⁺ dalam keadaan lipofilik dengan menggunakan pelarut CH₂Cl₂ and CHCl₃. Dalam penelitian Umit Cakır* and Baki Cicek (2004), diperoleh urutan kekuatan ikatan dari TA-18C6 dan TBTA-18C6 adalah Fe³⁺ > Cu²⁺ > Mn²⁺ > Co²⁺ > Cd²⁺ > Ni²⁺ > Zn²⁺ dan Fe³⁺ > Cu²⁺ > Co²⁺ > Mn²⁺ > Ni²⁺ > Cd²⁺ > Zn²⁺.

Logam Berat Kadmium

Kadmium adalah suatu unsur kimia dalam tabel periodik yang memiliki lambang Cd dan nomor atom 48. Kadmium (Cd) ini pertama kali ditemukan oleh seorang ilmuwan Jerman yang bernama Friedrich Strohmeyer pada tahun 1817. Logam Cd ini ditemukan dalam bebatuan *Calamine* (Seng Karbonat). Nama kadmium sendiri diambil dari nama latin dari "*calamine*" yaitu "*Cadmia*"

Kadmium merupakan salah satu jenis logam berat yang berbahaya karena elemen ini beresiko tinggi terhadap pembuluh darah. Kadmium berpengaruh terhadap manusia dalam jangka waktu panjang dan dapat terakumulasi pada tubuh khususnya hati dan ginjal. Secara prinsipil pada konsentrasi rendah berefek terhadap gangguan pada paru-paru, *emphysema* dan *renal tubular disease* yang kronis. Jumlah normal kadmium di tanah berada di bawah 1 ppm, tetapi angka tertinggi (1.700 ppm) dijumpai pada permukaan sample tanah yang diambil di dekat pertambangan biji seng (Zn). Kadmium lebih mudah diakumulasi oleh tanaman dibandingkan dengan ion logam berat lainnya seperti timbal. Logam berat ini bergabung bersama timbal dan merkuri sebagai *the big three heavy metal* yang memiliki tingkat bahaya tertinggi pada kesehatan manusia. Menurut badan dunia FAO/WHO, konsumsi per minggu yang ditoleransikan bagi manusia adalah 400-500 μg per orang atau 7 μg per kg berat badan..

Tembaga

Logam berat tembaga (Cu) merupakan salah satu logam berat yang mencemari lingkungan perairan. Logam berat Cu dapat menyebabkan pengaruh negatif atau bersifat toksik terhadap organisme air dan manusia pada batas konsentrasi tertentu. Gejala-gejala yang nampak akibat toksikasi logam Cu pada manusia adalah hawa mulut berbau, kerongkongan dan perut kering, rasa ingin muntah dan diare terus menerus selama sehari-hari, terdapat darah pada kotoran (*feces*), pusing-pusing dan demam (Darmono, 1995). Keberadaan Cu di lingkungan perlu mendapat perhatian mengingat kecilnya batas konsentrasi yang diijinkan. Berdasarkan

keputusan menteri negara KLH Kep. 02/ Men-KLH/1998 tentang Pedoman Penetapan Baku Mutu Lingkungan, keberadaan Cu dalam lingkungan diharapkan nihil, sedangkan batas maksimal yang diperbolehkan adalah 1 ppm.

Density Functional Theory (DFT)

Merupakan salah satu dari beberapa pendekatan populer untuk perhitungan struktur elektron banyak-partikel secara mekanika kuantum untuk sistem molekul dan bahan rapat. Teori Fungsi Kerapatan (DFT) adalah teori mekanika kuantum yang digunakan dalam fisika dan kimia untuk mengamati keadaan dasar dari sistem banyak partikel.

Metode tradisional dalam perhitungan struktur elektron, seperti teori *Hartree-Fock* didasarkan pada fungsi gelombang banyak-elektron yang rumit. Sasaran utama dari teori fungsi kerapatan adalah menggantikan fungsi gelombang elektron banyak-partikel dengan kerapatan elektron sebagai besaran dasarnya. Fungsi gelombang partikel-banyak bergantung pada 3N variabel, yaitu tiga variabel ruang untuk masing-masing N elektron, sedangkan kerapatan hanya merupakan fungsi dari 3 variabel, jadi merupakan suatu besaran yang sederhana untuk ditangani, baik secara konsep maupun secara praktis.

Walaupun teori fungsi kerapatan memiliki dasar konseptualnya dalam model *Thomas-Fermi*, DFT tidak berlandaskan pijakan teoretis yang kuat sampai munculnya teorema *Hohenberg-Kohn* (HK) yang menunjukkan adanya pemetaan satu-satu antara kerapatan elektron keadaan dasar dengan fungsi gelombang keadaan dasar dari sistem banyak-partikel. Selain itu, teorema HK membuktikan bahwa kerapatan keadaan dasar meminimalkan energi elektron total sistem tersebut. Karena teorema HK berlaku hanya untuk keadaan dasar, DFT juga merupakan sebuah teorema keadaan dasar.

Teorema *Hohenberg-Kohn* hanya suatu teorema keberadaan, yang menyatakan bahwa penggambaran itu ada, tetapi tidak menghasilkan penggambaran apapun yang tepat seperti itu. Teorema tersebut dalam penggambaran ini dibuat pendekatan. Penggambaran yang paling terkenal adalah

pendekatan kerapatan lokal (LDA) yang memberikan pendekatan penggambaran dari kerapatan sistem terhadap energi total. LDA digunakan untuk gas elektron yang seragam, dikenal juga sebagai *jellium*.

Pada kenyataannya, teorema HK jarang digunakan secara langsung untuk membuat perhitungan. Sebagai gantinya, implementasi teori fungsi kerapatan yang paling umum digunakan saat ini adalah metode *Kohn-Sham*. Dalam kerangka DFT *Kohn-Sham*, masalah interaksi elektron banyak partikel, potensial statis eksternal direduksi menjadi sebuah masalah yang mudah dikerjakan dengan penggantian elektron yang tidak berinteraksi menjadi sebuah potensial efektif. Potensial efektif meliputi potensial eksternal dan pengaruh interaksi "Coulomb" antar elektron.

Dalam banyak kasus DFT dengan pendekatan kerapatan lokal memberikan hasil yang memuaskan jika dibandingkan dengan data eksperimen pada daya komputasi yang relatif rendah, ketika dibandingkan dengan cara-cara penyelesaian masalah mekanika kuantum banyak-partikel yang lain.

DFT menjadi sangat terkenal untuk perhitungan dalam fisika keadaan padat sejak tahun 1970. Akan tetapi, DFT tersebut tidak dapat dipertimbangkan cukup akurat untuk perhitungan kimia kuantum sampai tahun 1990, ketika pendekatan digunakan dalam teori dihasilkan perbaikan yang lebih baik. DFT kini merupakan suatu metode yang mengarahkan pada perhitungan struktur elektron dalam berbagai bidang.

Akan tetapi, masih ada sistem yang tidak dapat dijelaskan dengan baik dengan LDA. LDA tidak dapat menjelaskan dengan baik interaksi antar molekul, terutama gaya *van der Waals* (dispersi). Hasil lain yang terkenal adalah perhitungan celah pita dalam semikonduktor, tetapi larangan ini tidak dapat memperlihatkan kegagalan, karena DFT adalah teori keadaan dasar dan celah pita adalah sifat keadaan tereksitasi. Oleh karena itu, dalam pendekatan DFT saat ini tidak mungkin untuk menghitung kesalahan perhitungan tanpa membandingkannya dengan metode lain ataupun dengan eksperimen.

Basis Set

Basis set dalam ilmu kimia adalah kumpulan fungsi matematika yang digunakan untuk menyusun gugus orbit suatu molekul. Kumpulan fungsi-fungsi matematika yang ada disusun dalam kombinasi linier dengan menyertakan nilai koefisien di dalamnya. Fungsi yang digunakan umumnya adalah gugus-gugus orbit atom penyusun molekul tersebut.

Dalam kimia komputasi, perhitungan kimia kuantum umumnya dilakukan dalam satu set basis perhitungan yang terdiri atas fungsi gelombang yang ada disusun secara linier. Pada proses perhitungan, kumpulan orbital atomik akan disusun mengikuti kaidah Slater, yang kemudian disebut orbital Slater. Secara garis besar, orbital Slater berbentuk lengkungan eksponensial turun yang umumnya didekati dengan linier kombinasi dari fungsi Gaussian.

Saat ini terdapat sekitar ratusan komposisi atau kombinasi linier orbital Gaussian. Basis set terkecil disebut sebagai *basis set minimum* yang tersusun atas beberapa fungsi minimum yang dibutuhkan untuk dapat menyatakan konfigurasi elektron pada setiap atom. Basis set yang besar dapat terdiri dari puluhan hingga ratusan fungsi untuk setiap atomnya.

Terdapat dua tipe fungsi basis yang umum digunakan dalam perhitungan struktur elektronik yaitu: orbital tipe Slater (STO) dan orbital tipe Gaussian (GTO).

Himpunan basis diklasifikasikan menurut jumlah fungsi primitifnya dan cara pembentukan fungsi Gaussian terluaskan. Himpunan basis minimal berisi satu fungsi basis untuk mewakili masing-masing (kulit dalam dan kulit valensi) orbital atomik.

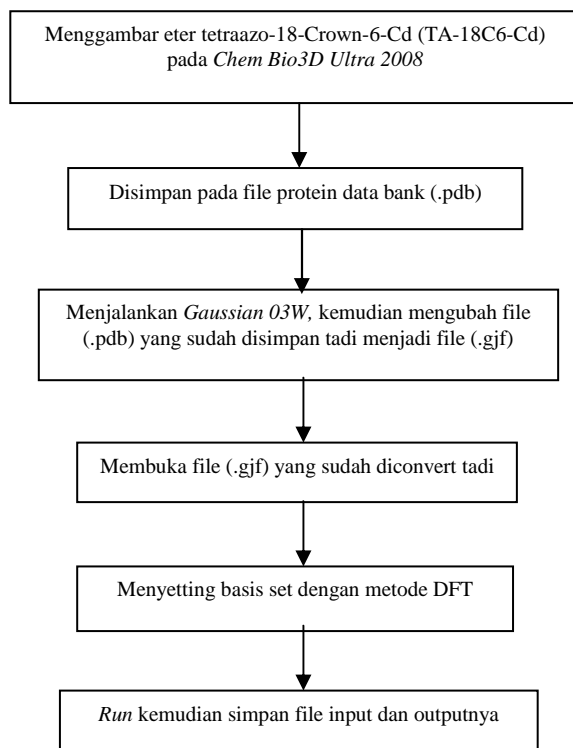
Himpunan basis yang dikembangkan oleh Pople adalah minimal himpunan basis STO-LG, dengan *L* adalah gaussian primitif yang diperluaskan menjadi satu fungsi yang menghasilkan perlakuan fungsional orbital Slater. Suatu penamaan yang berbeda diambil oleh Pople dkk, yaitu penamaan standar untuk *n-ijG* atau *n-ijkG*, *n* adalah jumlah himpunan basis primitif untuk kulit dalam, *ij* atau *ijk* mewakili jumlah primitif untuk perluasan dikulit valensi. Selanjutnya *n-ijG* disebut

dengan himpunan basis *zeta* ganda dan *n-ijk* disebut *zeta* rangkap tiga. Selanjutnya, kedua himpunan basis ditambah dengan fungsi polarisasi dan dispersi.

METODE PENELITIAN

Pemodelan Struktur kompleks $\text{Cd}^{2+}[\text{TA-18Crown6}]$

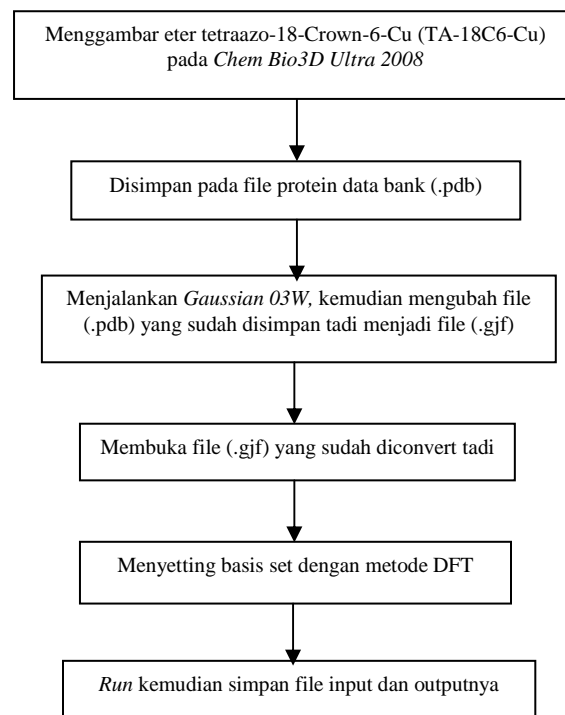
Dilakukan pemodelan molekul eter $\text{Cd}^{2+}[\text{TA-18Crown6}]$ dengan menggunakan perangkat lunak *Chem BioOffice 2008* yang kemudian disimpan dalam bentuk file protein data bank (.pdb). File yang sudah disimpan kemudian dibuka pada perangkat lunak *Gaussian 03W* yang kemudian diubah dalam bentuk file *Gaussian job file* (.gjf). Bagan alir proses pemodelan Molekul eter tetraazo-18-Crown-6-Cu (TA-18C6-Cu) terlihat pada gambar 3.



Gambar 3. Bagan Alir Proses Pemodelan Struktur Kompleks $\text{Cd}^{2+}[\text{TA-18Crown6}]$

Pemodelan Struktur kompleks $\text{Cu}^{2+}[\text{TA-18Crown6}]$

Dilakukan pemodelan struktur kompleks $\text{Cu}^{2+}[\text{TA-18Crown6}]$ dengan menggunakan perangkat lunak *Chem BioOffice 2008* yang kemudian disimpan dalam bentuk file protein data bank (.pdb). File yang sudah disimpan kemudian dibuka pada perangkat lunak *Gaussian 03W* yang kemudian diubah dalam bentuk file *Gaussian job file* (.gjf). Bagan alir proses pemodelan Molekul eter tetraazo-18-Crown-6-Cu (TA-18C6-Cu) terlihat pada gambar 4.



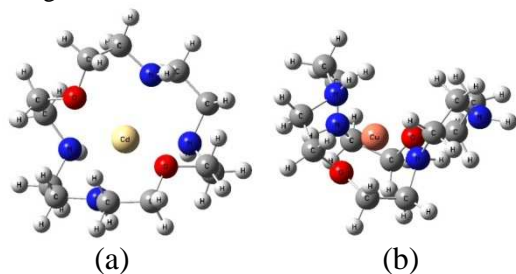
Gambar 4. Bagan Alir Proses Pemodelan Struktur Kompleks $\text{Cu}^{2+}[\text{TA-18Crown6}]$

HASIL DAN PEMBAHASAN

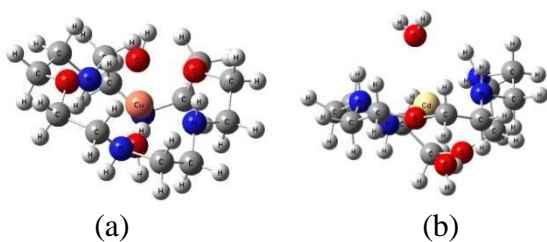
Struktur Kompleks Hasil Optimasi

Setelah dilakukan optimasi geometri dengan memakai metode DFT RB3LYP (*Restricted Becke Lee, Yang, and Parr*) untuk molekul $\text{Cd}^{2+}[\text{TA-18C6}]$ dan metode DFT UB3LYP (*Unrestricted Becke Lee, Yang, and Parr*) untuk molekul $\text{Cu}^{2+}[\text{TA-18C6}]$

didapatkan hasil seperti terlihat pada gambar 5 dan gambar 6.



Gambar 5 Kompleks teroptimasi untuk struktur : TA18C6-Cd²⁺ (a), TA18C6-Cu²⁺ (b)



Gambar 6. Kompleks teroptimasi untuk struktur : TA18C6-Cu²⁺.2H₂O (a) TA18C6-Cd²⁺.2H₂O (b)

Dari gambar 5 terlihat bahwa dari kedua senyawa kompleks tersebut kation Cu²⁺ dan Cd²⁺ tetap berada di tengah rongga sehingga dapat dikatakan bahwa senyawa tetraaza-18Crown6 bisa mengkomplekskan kedua kation logam tersebut dengan baik. Eter mahkota akan stabil membentuk kompleks dengan suatu kation logam jika jari-jari kation logam yang akan disisipkan tersebut sesuai dengan besarnya ukuran rongga eter mahkota tersebut.

Dari gambar 6 terlihat bahwa dengan adanya 2 molekul air dalam senyawa TA-18Crown6 membuat kation Cd²⁺ dan Cu²⁺ bisa tetap di tengah rongga dari senyawa TA-18Crown6. Dengan demikian 2 molekul air tersebut bisa menahan kation Cd²⁺ dan Cu²⁺ tetap berada di tengah rongga.

Jarak molekul air dengan logam pusat (kation Cu²⁺ dan Cd²⁺) divariasikan dari 1.96, 2.00, 2.10, 2.20 dan 2.30 Å. Ternyata untuk kation Cu²⁺ bisa stabil pada jarak 2.10 Å sedangkan kation Cd²⁺ bisa stabil pada jarak 2.30 Å. Hal ini disebabkan karena ukuran jari-

jari kation Cu²⁺ lebih kecil daripada jari-jari kation Cd²⁺. Untuk mendapatkan bentuk geometri yang baik dibutuhkan pemodelan yang baik dengan cara mengatur jarak molekul air dengan kation Cd²⁺ dan Cu²⁺ dan molekul TA-18C6. Jarak molekul air yang terlalu dekat dengan kation Cd²⁺ dan Cu²⁺ maupun molekul TA-18C6 akan merusak pemodelan konformasi kompleks eter mahkota ketika dioptimasi geometri. Hal ini dimungkinkan karena oksigen pada molekul air mempunyai keelektronegatifan yang besar sehingga akan menarik awan elektron yang terdapat pada molekul TA-18C6. Sebaliknya jarak molekul air yang terlalu jauh tidak akan mampu memberikan interaksi yang baik dalam mengikat kation Cd²⁺ dan Cu²⁺.

Pada molekul eter mahkota terdapat gugus hidrofilik dan gugus lipofilik. Gugus hidrofilik berasal dari atom oksigen sedangkan gugus lipofilik berasal dari gugus metilen (-CH₂-CH₂-). Akibat adanya dua gugus dengan kepolaran yang bertolak belakang ini akan mempengaruhi kelarutan eter mahkota tersebut. Eter mahkota dapat larut dalam pelarut polar seperti air dan alkohol, tetapi juga dapat larut dalam pelarut non polar seperti benzena dan kloroform. Jenis media yang melarutkan eter mahkota tersebut dapat mempengaruhi konformasi geometri dari eter mahkota tersebut.

Dalam media hidrofobik, atom oksigen yang bersifat polar akan tertarik keluar bidang eter mahkota yang akan menyebabkan gugus metilen masuk ke dalam menuju rongga. Sebaliknya dalam media lipofilik atom oksigen akan tertekan ke dalam rongga sedangkan gugus metilen yang bersifat non polar akan menuju keluar bidang eter mahkota (Vogtle, 1993).

Pada penelitian ini pemodelan molekul dilakukan dengan mengasumsikan eter mahkota berada dalam media yang bersifat lipofilik, sehingga atom oksigen yang mempunyai elektronegativitas yang tinggi akan berada di bagian dalam rongga yang akan mengakibatkan rongga eter mahkota tersebut kaya akan elektron. Kondisi ini akan sangat menguntungkan jika eter mahkota akan disisipi kation logam, sehingga kation logam akan lebih mudah terikat melalui ikatan

koordinasi. Ion logam yang merupakan ion positif akan lebih menyukai gugus yang mempunyai muatan negatif dalam melakukan ikatan koordinasi.

Energi Ikatan

Data Energi dan Panjang Ikatan dari kompleks $Cd^{2+}[TA-18Crown6]$ dan kompleks $Cu^{2+}[TA-18Crown-6]$ sebelum dan sesudah penambahan molekul air dapat dilihat pada tabel 4.1. dan tabel 4.2.

Tabel 1. Energi Ikatan total senyawa kompleks $Cd^{2+}[TA-18Crown6]$ dan kompleks $Cu^{2+}[TA-18Crown-6]$ tanpa molekul air

Basis Set	Energy (kJ/mol)	
	$Cd^{2+}[TA-18Crown6]$	$Cu^{2+}[TA-18Crown-6]$
STO-3G	-1888.78	-2185.20
3-21G	-1565.32	-1990.91
LANL2DZ	-1387.83	-1718.38

Tabel 2. Energi Ikatan total senyawa kompleks $Cd^{2+}[TA-18Crown6]$ dan kompleks $Cu^{2+}[TA-18Crown-6]$ dengan molekul air

Basis Set	Energy (kJ/mol)	
	$Cd^{2+}[TA-18Crown6]$	$Cu^{2+}[TA-18Crown-6]$
LANL2DZ	-1534.93	-1930.26

Berdasarkan data dari tabel 1 diketahui bahwa untuk ketiga jenis basis set yang digunakan ternyata senyawa kompleks $Cu^{2+}[TA-18Crown-6]$ mempunyai energi ikat yg lebih besar dibanding dengan senyawa kompleks $Cd^{2+}[TA-18Crown-6]$. Data ini sama dengan data penelitian secara eksperimental yang menunjukkan bahwa kation logam Cu^{2+} mempunyai konstanta kesetimbangan yang lebih besar dalam membentuk kompleks dengan senyawa eter tetraaza-18Crown6 dibanding dengan kation logam Cd^{2+} . Seharusnya secara teori kation logam Cd^{2+} yang mempunyai jari-jari atom sebesar 0,95 Å

bisa lebih stabil daripada kation logam Cu^{2+} yang hanya mempunyai jari-jari atom sebesar 0,78 Å. Hal ini disebabkan karena adanya pengaruh campuran antara donor atom oksigen netral dengan donor atom nitrogen yang ada dalam senyawa eter tetraaza-18Crown6.

Berdasarkan tabel 4.1 diketahui bahwa basis set minimum (STO-3G) memberikan nilai energi ikat yang lebih negatif dari pada basis set sedang (3-21G) dan basis set besar (LANL2DZ), tapi untuk kecenderungan kestabilan kompleks untuk ketiga basis set tersebut sama yaitu kompleks $Cu^{2+}[TA-18C6]$ lebih stabil daripada kompleks $Cd^{2+}[TA-18C6]$ yang dapat dilihat dari energi ikat kompleks $Cu^{2+}[TA-18C6]$ yang lebih negatif daripada kompleks $Cd^{2+}[TA-18C6]$.

Untuk penilaian basis set mana yang paling baik atau cocok dari ketiga basis set tersebut terlebih dahulu harus dibandingkan dengan data secara eksperimen, tetapi dalam bentuk geometri setelah optimasi, basis set LANL2DZ lebih baik daripada basis set STO-3G dan 3-21G yang dapat dilihat dari posisi kation Cu^{2+} maupun Cd^{2+} yang tetap di tengah rongga kavitas.

Berdasarkan tabel 2 dapat dilihat bahwa energi ikat kompleks yang setelah ditambahkan molekul air lebih bernilai negatif daripada energi kompleks sebelum ditambahkan molekul air yang berarti bahwa dengan ditamhkannya 2 molekul air di bagian atas dan di bagian bawah kompleks eter mahkota dapat meningkatkan kestabilan senyawa kompleks tersebut. Untuk optimasi molekul $Cd^{2+}[TA-18C6]$ dan $Cu^{2+}[TA-18C6]$ yang ditambahkan molekul air hanya menggunakan basis set LANL2DZ karena untuk basis set STO-3G dan 3-21G sulit memperoleh molekul yang konvergen.

Donor atom oksigen netral memberikan pengaruh terhadap ukuran kation logam dalam kestabilan membentuk kompleks dengan eter mahkota. Kation logam besar akan lebih stabil membentuk kompleks daripada kation logam kecil, hal ini disebabkan karena kation logam besar mempunyai bilangan koordinasi yang besar daripada kation logam kecil sehingga akan lebih mampu menampung donor atom oksigen dari eter mahkota. Sedangkan donor atom nitrogen netral

memberikan pengaruh terbalik dengan pengaruh donor atom oksigen netral yaitu kation logam kecil akan lebih stabil membentuk kompleks daripada kation logam besar.

Berdasarkan hasil penelitian eksperimental diketahui bahwa kation logam Cu^{2+} semakin stabil seiring dengan bertambahnya atom nitrogen (N) yang mensubstitusi oksigen (O) dalam senyawa eter mahkota (Arthur E. Marthell, 1996). Hal ini bertentangan dengan eter mahkota dalam mengkomplekskan kation logam alkali dan alkali tanah, eter mahkota akan stabil membentuk kompleks dengan logam alkali dan alkali tanah jika jari-jari kation logam yang akan disisipkan tersebut sesuai dengan besarnya ukuran rongga eter mahkota tersebut. Pertentangan kestabilan ini disebabkan adanya campuran antara donor atom oksigen dan donor atom nitrogen. Kation logam Cu^{2+} dan Cd^{2+} akan lebih stabil lagi apabila semua donor atom oksigen yang ada di dalam senyawa eter mahkota diganti dengan donor atom nitrogen.

Kation Logam Cu^{2+} lebih stabil membentuk kompleks daripada kation logam Cd^{2+} karena pada orbital d pada kation logam Cu^{2+} berisi 9 elektron sedangkan pada kation logam Cd^{2+} berisi penuh yaitu 10 elektron sehingga kation logam Cd^{2+} tidak mempunyai ruang orbital lagi untuk membentuk kompleks. Kation Cd^{2+} membentuk kompleks membutuhkan energi yang lebih besar daripada kation logam Cu^{2+} karena penuhnya orbital d pada kation logam Cd^{2+} .

Alasan lain bisa dijelaskan dengan teori HSAB (*Hard Soft Acid Base*), dimana donor atom nitrogen lebih bersifat basa lunak daripada donor atom oksigen dan kation Cu^{2+} lebih bersifat asam keras daripada kation Cd^{2+} . Sehingga menurut teori HSAB, maka asam keras akan lebih stabil membentuk kompleks dengan basa lunak dan asam lunak akan lebih stabil membentuk kompleks dengan basa keras.

Panjang Ikatan dan Rongga Kavitas

Setelah dilakukan optimasi dengan menggunakan metode Density Functional Theory (DFT) dengan menggunakan 3 macam

basis set didapatkan data panjang ikatan dari senyawa kompleks $\text{Cd}^{2+}[\text{TA-18C6}]$ dan $\text{Cu}^{2+}[\text{TA-18C6}]$ yang dilihat dalam tabel 3 dan tabel 4.

Tabel 3 Data Panjang Ikatan Rata-rata kompleks $\text{Cd}^{2+}[\text{TA-18C6}]$

Basis Set	Cd-N (Å)	Cd-O (Å)	C-C (Å)	C-O (Å)	C-N (Å)
STO-3G	2.2599	2.2733	1.5654	1.4883	1.5388
3-21G	2.3847	2.3764	1.5340	1.4864	1.5133
LANL2DZ	2.4313	2.3946	1.5367	1.4785	1.5045

Tabel 4. Data Panjang Ikatan Rata-rata kompleks $\text{Cu}^{2+}[\text{TA-18C6}]$

Basis Set	Cu-N (Å)	Cu-O (Å)	C-C (Å)	C-O (Å)	C-N (Å)
STO-3G	2.3474	2.4208	1.5651	1.4871	1.5387
3-21G	2.5924	2.6388	1.5333	1.4869	1.5144
LANL2DZ	2.45459	2.5045	1.5374	1.4843	1.5023

Tabel 5. Data Panjang Ikatan Rata-rata kompleks Setelah Penambahan molekul air dengan basis set LANL2DZ

Senyawa Kompleks	$\text{M}^{2+}\text{-N}$ (Å)	$\text{M}^{2+}\text{-O}$ (Å)	C-C (Å)	C-O (Å)	C-N (Å)
$\text{Cd}^{2+}[\text{TA18C6}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2.5525	2.9767	1.5314	1.4672	1.4996
$\text{Cu}^{2+}[\text{TA18C6}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2.6328	2.9442	1.5310	1.4688	1.5069

Berdasarkan tabel 3 dan 4 terlihat panjang ikatan antara kation logam Cu dengan atom N dan O cenderung lebih besar dibanding dengan panjang ikatan antara kation logam Cd dengan atom N dan O. Hal ini disebabkan memang karena kation logam Cu mempunyai jari-jari atom yang kecil (0.59 Å) dibanding dengan kation logam Cd yang mempunyai jari-jari atom yang sedikit besar (0.95 Å).

Untuk ikatan antara atom C-C, C-O dan C-N untuk kompleks $\text{Cu}^{2+}[\text{TA-18Crown6}]$ dan $\text{Cd}^{2+}[\text{TA-18Crown6}]$ cenderung sama untuk ketiga basis set yang digunakan. Hal ini menandakan bahwa dengan adanya kation logam tidak mempengaruhi panjang ikatan atom C-C, C-O dan C-N.

Berdasarkan tabel 3, 4 dan 5 terlihat bahwa panjang ikatan C - C, C-O dan C-N

pada eter tetraaza-18Crown6 sebelum penambahan kation tidak berbeda jauh dengan eter tetraaza-18Crown6 setelah penambahan kation Cd^{2+} dan Cu^{2+} . Sehingga penambahan kation pada eter tetraaza-18Crown6 tidak berpengaruh terhadap panjang ikatan C-C, C-O dan C-N dalam eter tetraaza-18Crown6.

Berdasarkan tabel 5 dapat dilihat bahwa kompleks yang ditambahkan molekul air di bagian atas dan di bagian bawah mempunyai panjang ikatan kation Cu^{2+} dan Cd^{2+} dengan atom oksigen dan nitrogen lebih panjang dari kompleks yang belum ditambahkan molekul air. Molekul air mengandung atom oksigen yang mempunyai keelektronegatifan yang cukup besar, begitu juga dengan atom oksigen yang terdapat pada molekul TA-18Crown6. Muatan elektron yang sama akan mengakibatkan terjadinya tolak menolak. Akibat gaya tolak menolak ini akan menyebabkan panjang ikatan oksigen dari molekul TA-18Crown6 dengan kation Cd^{2+} dan Cu^{2+} akan semakin panjang. Jika ikatan atom oksigen dari molekul TA-18Crown6 semakin panjang, maka ukuran rongga eter mahkota juga akan semakin besar.

Pemodelan molekul air dilakukan pada sisi yang berbeda yaitu pada bagian atas dan bagian bawah kompleks eter mahkota. Pemodelan seperti ini dilakukan dengan mempertimbangkan jari-jari ionik kation logam Cd^{2+} dan Cu^{2+} yang relatif kecil untuk ukuran rongga molekul TA-18C6. Menurut Feller (1997) untuk ukuran kation yang kecil, energi terendah akan diperoleh jika molekul air yang mengikat kation Cd^{2+} dan Cu^{2+} terletak pada dua sisi yang berlawanan.

Jari-jari kavitas eter mahkota menunjukkan besarnya ukuran rongga suatu eter mahkota tersebut. Jari-jari kavitas ini dapat menentukan selektivitas suatu eter mahkota terhadap suatu ion tertentu.

Jari-jari kavitas diperoleh dengan cara menjumlahkan panjang ikatan masing-masing atom oksigen dan atom nitrogen dari molekul TA-18Crown6 dengan kation logam Cu^{2+} dan Cd^{2+} lalu dibagi 6.

Tabel 6. Data jari-jari kavitas $Cd^{2+}[TA18Crown6]$ dan $Cu^{2+}[TA18Crown6]$

Basis Set	Jari-jari kavitas TA18C6 (Å)			
	$Cd^{2+}[TA18C6]$	$Cu^{2+}[TA18C6]$	$Cd^{2+}[TA18C6].2H_2O$	$Cu^{2+}[TA18C6].2H_2O$
STO-3G	2.2643	2.3719	-	-
3-21G	2.3819	2.5579	-	-
LANL2DZ	2.4203	2.4994	2.6939	2.7337

Dari tabel 4.7. terlihat bahwa kompleks $Cu^{2+}[TA18C6]$ mempunyai harga jari-jari kavitas yang lebih besar daripada kompleks $Cd^{2+}[TA18C6]$ karena ukuran jari-jari kation logam Cu^{2+} yang lebih kecil daripada ukuran jari-jari kation logam Cd^{2+} . Untuk senyawa kompleks yang ditambahkan 2 molekul air dapat memperbesar jari-jari kavitas yang disebabkan bertambah panjangnya ikatan antara kation Cd^{2+} dan Cu^{2+} dengan atom oksigen dan nitrogen. Terlihat bahwa semakin besar jari-jari kavitas maka kestabilan membentuk kompleks akan meningkat pula. Mungkin hal ini disebabkan karena rongga kavitas yang besar maka reaksi ikat dan tolakan antara kation dengan donor atom oksigen dan nitrogen akan semakin stabil.

KESIMPULAN

- (1) Melalui metode DFT dengan menggunakan 3 basis set yaitu STO-3G, 3-21G dan LANL2DZ dapat diketahui bahwa kation logam Cu^{2+} lebih stabil dalam membentuk kompleks dengan molekul TA-18Crown6 daripada kation logam Cd^{2+} yang dapat dilihat dari energi ikat kompleks $Cu^{2+}[TA-18Crown6]$ lebih negatif daripada energi ikat kompleks $Cd^{2+}[TA-18Crown6]$.
- (2) Semakin kecil jenis basis set maka akan memberikan nilai energi ikat eter tetraaza-18Crown6 semakin negatif tetapi untuk kecenderungan kestabilan kompleks dari ketiga basis set sama yaitu kompleks $Cu^{2+}[TA-18Crown6]$ lebih stabil daripada kompleks $Cd^{2+}[TA-18Crown6]$.
- (3) Penambahan 2 molekul air menyebabkan senyawa kompleks $Cd^{2+}[TA-18Crown6]$ dan $Cu^{2+}[TA-18Crown6]$ lebih stabil yang dapat

dilihat dari letak kation C^{d2+} dan C^{u2+} yang tetap berada di dalam rongga molekul TA-18Crown6 dan energi ikat yang lebih bernilai negatif daripada sebelum ditambahkan 2 molekul air.

SARAN

- (1) Perlu dilakukan penelitian yang sama terhadap molekul TA-18Crown6 dengan menggunakan kation logam lain seperti Fe^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , dan Ni^{2+} .
- (2) Perlu dilakukan penelitian lanjutan dengan mengganti molekul TA-18Crown6 dengan molekul Heksaaza-18Crown6.
- (3) Perlu dilakukan penelitian lanjutan yang tidak hanya sekedar pemodelan molekul tetapi sudah memasuki tahap simulasi sehingga lebih mendekati eksperimen. Karena dengan melakukan penelitian komputasi yang bersifat simulasi berarti penelitian ini bersifat lebih nyata.

DAFTAR PUSTAKA

- Bradshaw, J.S and Izzat Rr. M. 1997. *Crown Ethers : The Search for Selective Ion Ligating Agents*. Acc. Chem. Res., 30.338-345.
- Darmono. 1995. *Logam dan Sistem Biologi Makhluk Hidup*. Jakarta: Universitas Indonesia Press.
- Ermawati, Destin Diyah. 2009. *Penentuan Struktur Solvasi Kalsium dalam Amonia Cair dengan Simulasi Dinamika Molekular*. Skripsi. Yogyakarta : UGM.
- Feller, D. 1997. *Ab Initio Study of M^+ : 18-Crown-6 Microsolvation*. J. Phys. Chem. A. 1001.2723-2731.
- Gokel, G. 1994. *Crown Ethers & Cryptands*. The Royal Society of Chemistry : Cambridge.
- Gokel, G. 2001. *Macrocyclic Polyethers as Probes to Assess and Understand Alkali Metal cation- π Interactions*. Coordination Chemistry Reviews 222. 127-154.
- Golberg, I. 1989. *Library of Congress Cataloging in Publication Data : Crown Ethers and Analogs*. John Wiley and Sons Ltd. Chichester.
- <http://bse.pnl.gov/bse/portal> (dikunjungi tanggal 20 Juni 2009).
- http://id.wikipedia.org/wiki/Teori_fungsi_rapatan (dikunjungi tanggal 30 Desember 2008).
- <http://id.wikipedia.org/wiki/Kadmium> (dikunjungi tanggal 30 Desember 2008)
- Pedersen, J.C. 1967. *Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal Salts*. J.Am.Chem.Soc. 89. 7017-7036.
- Pranowo, H.D. 2000. *Kimia Komputasi*. Yogyakarta : FMIPA UGM
- Pradipta, M.F. 2000. *Studi Konformasi Dan Ikatan Hidrogen Pada Etilmetilammonium-Dimetilsulfonilamidat Dengan Metode Mekanika Molekular dan Semi Empirik*. Skripsi. Yogyakarta : FMIPA UGM.
- Umit, Cakır and Baki, Cicek. 2003. *Extraction Ability and Selectivity of tetraaza-crown ethers for transition metal cations*. Turki : University of Balikesir
- Vogtle, F. 1993. *Supramolecular Chemistry*. John Wiley and Sons Ltd : Chichester.
- Yeh T.M., Su, T.M. 1998. *Conformational Analysis of the Sodium / 12-Crown-4 Complex : Photoionization and Ab Initio Molecular Orbital Studies*. J.Phys.Chem. A. 102. 6017-6024.