

MOLECULAR MODELLING OF M^{n+} .[DBz16C5] COMPLEXES, $M = Li^+$, Na^+ AND Zn^{2+} BASED ON MNDO/d SEMIEMPIRICAL METHOD

Pemodelan Molekul Kompleks M^{n+} .[DBz16C5], $M = Li^+$, Na^+ dan Zn^{2+} dengan Metode Semiempirik MNDO/d

Harno Dwi Pranowo* and Chairil Anwar

^a Austrian-Indonesian Center for Computational Chemistry (AIC), Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Gadjah Mada University, Yogyakarta 55281

Received 29 April 2006; Accepted 15 May 2006

ABSTRACT

The effect of substituent on dibenzo-16-crown-5 (DBz16C5) and interaction between these crown ether with metal cations was evaluated using computational chemistry calculations. Substituents which are connected to the benzene ring on the DBz16C5 are -COOH, -Br, -COOC₂H₅, -CHO, -CH=CHCO₂H, -CH=CHCO₂C₂H₅ and -CH(OH)CH₃. The analysis based on computational chemistry calculation using MNDO/d semi empirical method was done. The first step is structure optimization of crown ether followed by optimization of crown ether-metals cation complexes M^{n+} .[DBz16C5], where M is Li^+ , Na^+ and Zn^{2+} . Interactions of the crown ether and cation were discussed in term of the structure parameter of crown ether, atomic charges and energy interaction of the crown ether-metals cation. Electron donating groups increase the capability of crown ether to bind cation by means of induction effect, while electron withdrawing groups reduce the ability of crown ether to bind cation. Any substituent on the benzene in DBz16C5 which can be make the symmetrical form of the crown ether-metals cation complexes will increase the selectivity of the crown ether to bind the cation. Selectivity of the crown ether to bind cation also depends on the compatibility of the diameter of cation and cavity of crown ether. DBz16C5 has higher selectivity to bind the Na^+ compare to the Li^+ and Zn^{2+} .

Keywords: selectivity, dibenzo-16-crown-5, MNDO/d

PENDAHULUAN

Eter mahkota (*crown ether*) merupakan salah satu kelompok senyawa makrosiklik yang banyak dikaji oleh para peneliti. Eter mahkota dapat digunakan sebagai pereaksi pengompleks suatu kation yang bersifat selektif. Hasil penelitian menunjukkan bahwa ada korelasi antara jejari kavitas (*cavity*) dengan jari-jari kation logam alkali dan alkali tanah [1].

More dkk. telah melakukan penelitian tentang kompleks kation-eter dalam fasa gas [2]. Salah satu kompleks yang dipelajari adalah K^+ (12-crown-4). Penggunaan dua unit eter mahkota telah digunakan untuk mengkompleks ion logam bervalensi dua seperti Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} dan Ba^{2+} . Penelitian ini dilakukan oleh Ushakov dkk. [3] dengan menggunakan senyawa yang mengandung dua gugus benzo-15-mahkota-5 yang dianalisis secara spektrofotometri.

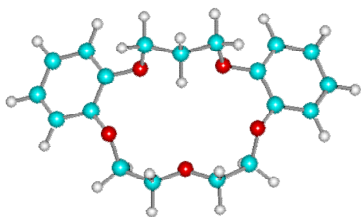
Selain penelitian eksperimental, perkembangan yang cepat juga terjadi pada penelitian eter mahkota secara teoritis dengan menggunakan pendekatan semi empiris maupun *ab initio* orbital molekul. Yeh dan Su [4] melakukan perhitungan *ab initio* terhadap kompleks Na^+ .[12-mahkota-4]. Mikrosolvasi beberapa kompleks kation bervalensi satu dari logam alkali dengan 18-mahkota-6 juga secara intensif diteliti oleh Feller [5]. Feller mempertimbangkan adanya molekul air yang mensolvasi kation dalam proses terjadinya kompleks

kation-eter mahkota. Selektivitas eter mahkota dalam mengkompleks suatu kation ditentukan juga oleh kemudahan kation melepaskan molekul air yang menghidrasinya.

Metode kimia komputasi yang digunakan dalam menganalisis sifat eter mahkota sebagai pengompleks ion tidak hanya metode *ab initio* saja. Hal ini disebabkan karena pada umumnya eter mahkota terdiri dari banyak atom yang memungkinkan waktu operasi yang lama jika digunakan metode *ab initio*. Anderson dkk. [6] telah menggunakan beberapa metode mekanika molekular dan semiempiris untuk menentukan konformasi yang stabil pada senyawa 9-mahkota-3. Nicholas dan Hay [7] melakukan kajian teoritis dengan menggunakan metode *ab initio* terhadap ikatan antara ion logam alkali dengan anisol. Anisol ini digunakan sebagai model untuk senyawa eter mahkota kaliksarena dan sferand.

Metode MNDO, AM1, dan PM3 hanya dapat digunakan untuk atom-atom yang melibatkan orbital *s* dan *p*, dan tidak dapat digunakan untuk sebagian besar unsur-unsur dalam tabel periodik. Model NDDO yang bisa melibatkan orbital *d* untuk digunakan dalam hubungannya dengan MNDO, yang disebut MNDO/d. Parameter yang digunakan dalam MNDO/d hampir sama dengan parameter yang digunakan dalam MNDO, AM1, atau PM3 [8].

* Corresponding author. Phone/Fax : 0062-274-545188
Email address : harnodp@ugm.ac.id



Gambar 1. Struktur dibenzo-16-crown-5 (DBz16C5)

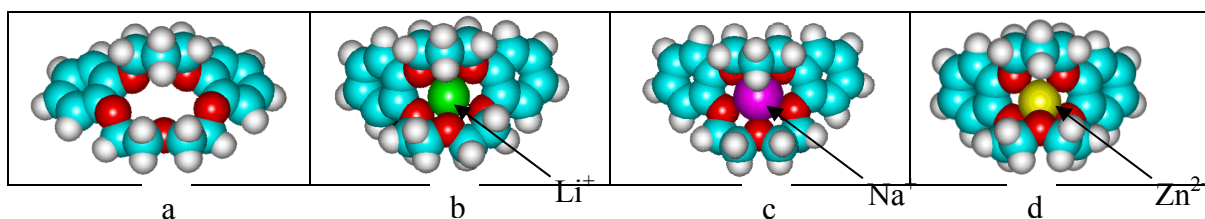
Pada penelitian ini, akan dilakukan kajian tentang selektivitas senyawa eter mahkota DBz16C5 (dibenzo-16C5) tersubstitusi, dengan substituen $-\text{CH}=\text{CH}_2$; $-\text{OCH}_3$, $-\text{OH}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{CHO}$ dan $-\text{COOH}$ dalam mengikat beberapa kation Na^+ , Li^+ dan Zn^{2+} . Perhitungan kimia komputasi semiempiris MNDO/d digunakan dalam menentukan sifat sistem, sedangkan analisis didasarkan pada energi interaksi, jarak interaksi kation-eter mahkota dan muatan atomik kation dan atom oksigen eter mahkota pada kompleks kation-eter mahkota.

METODE PENELITIAN

Struktur senyawa eter mahkota digambarkan dalam bentuk 3D menggunakan program HyperChem versi 7. Konformasi eter mahkota diatur agar gugus etilen berada ke arah luar kavitas eter mahkota, sedangkan atom-atom oksigen mengarah ke dalam kavitas eter mahkota. Hal ini sesuai dengan asumsi bahwa eter mahkota berada dalam lingkungan sistem yang bersifat non polar. Kation diletakkan tepat di tengah-tengah kavitas eter mahkota. Optimasi struktur eter mahkota dilakukan untuk mendapatkan konformasi struktur yang paling stabil. Metode semi empiris yang digunakan MNDO/d dengan batas konvergensi ditentukan sampai gradien $0,001 \text{ kkal}/\text{\AA}.\text{mol}$. Struktur eter mahkota yang diteliti adalah DBz16C5, dengan substituen $-\text{COOH}$, $-\text{Br}$, $-\text{COOC}_2\text{H}_5$, $-\text{CHO}$, $-\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{H}$, $-\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ dan $-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$. Kation yang digunakan sebagai ion pusat adalah Na^+ , Li^+ dan Zn^{2+} .

Penentuan energi interaksi kation dengan eter mahkota menggunakan persamaan :

$$\Delta E_{\text{interaksi}} = E_{\text{kation-eter mahkota}} - E_{\text{kation}} - E_{\text{eter mahkota}}$$



Gambar 2. Struktur kompleks hasil optimasi dengan metode semi empiris MNDO/d untuk a. 16C5, b. $\text{Li}^+[\text{DBz16C5}]$, c. $\text{Na}^+[\text{DBz16C5}]$, dan d. $\text{Zn}^{2+}[\text{DBz16C5}]$

HASIL DAN PEMBAHASAN

Eter mahkota 16C5 mempunyai jumlah atom oksigen yang sama dengan eter mahkota 15C5 dan berbeda hanya pada jumlah atom karbon. Akibat adanya tiga atom karbon yang terletak di antara dua atom oksigen, menyebabkan peningkatan fleksibilitas konformasi struktur eter mahkota. Pada Gambar 2(a) diperlihatkan struktur DBz16C5 tanpa adanya kation. Struktur DBz16C5 menunjukkan bahwa kelima atom oksigen tidak secara tepat berada pada satu bidang.

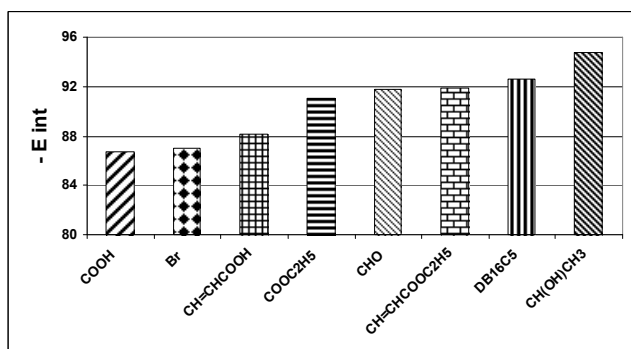
Jejari kavitas yang relatif lebih besar dibandingkan dengan 15C5 menyebabkan kation yang kecil kurang dapat diikat secara kuat dalam eter mahkota. Terlihat pada Gambar 2(c), bahwa ion logam Na^+ dapat diikat secara baik oleh DBz16C5 dibandingkan dengan ion Li^+ dan Zn^{2+} . Hal ini ditandai oleh tersusunnya kelima atom oksigen eter mahkota dalam satu bidang dengan kation logam yang diikat.

Kompleks $\text{Li}^+[\text{Bz16C5}]$ tersubstitusi

Hasil optimasi pada kompleks $\text{Li}^+[\text{DBz16C5}]$ menunjukkan bahwa Li^+ tidak dapat berada di tengah-tengah kavitas eter mahkota. Walaupun sudah mendapat tambahan substituen pada cincin benzeno, tapi ternyata tidak mampu membantu agar ion Li^+ tepat di tengah-tengah kavitas eter mahkota. Hal ini dimungkinkan karena jejari ion Li^+ ($1,2 \text{ \AA}$) relatif lebih kecil dibandingkan dengan jejari kavitas eter mahkota ($1,8 \text{ \AA}$).

Ditinjau dari pengaruh gugus yang terikat pada benzena, terlihat bahwa gugus pemberi elektron seperti $-\text{COOH}$, $-\text{Br}$, $-\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{H}$, $-\text{COOC}_2\text{H}_5$, $-\text{CHO}$ dan $-\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ memberikan penurunan energi interaksi antara eter mahkota dengan ion Li^+ (Gambar 3). Gugus pemberi elektron seperti $-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ memberikan efek kenaikan energi interaksi. Hal ini berkaitan dengan peningkatan kerapatan elektron pada atom oksigen eter mahkota akibat adanya aliran elektron dari gugus pemberi elektron, sehingga menaikkan efektivitas atom oksigen dalam mengikat kation logam.

Panjang ikatan $\text{Li}-\text{O}$ pada Gambar 4 menunjukkan variasi yang cukup tinggi dan ini memberikan indikasi rendahnya kesimetrisan kompleks $\text{Li}^+[\text{DBz16C5}]$



Gambar 3. Energi interaksi (kcal mol^{-1}) dari Li^+ dengan DBz16C5 tersubstitusi

tersubstitusi. Urutan pertama dan kedua adalah jarak Li-O dari eter mahkota yang gugus etilen mengikat benzena sebelah kanan, urutan ketiga adalah Li-O dari eter mahkota yang gugus etilen tidak mengikat benzena, dan dua yang lain adalah dari atom oksigen eter mahkota yang mengikat gugus benzena yang lain. Terlihat bahwa walaupun benzena mengikat substituen yang sama, ternyata tidak menghasilkan jarak Li-O yang identik. Hal ini menunjukkan bahwa eter mahkota mengorbankan kesimetrisan struktur dalam upaya mengikat ion Li^+ secara efektif.

Rerata jejari eter mahkota DBz16C5 yang telah mengikat ion Li^+ sebesar 2,225 Å tidak terlalu jauh dibandingkan dengan jejari Bz15C5 yang sebesar 2,23 Å. Hal ini tentu berkaitan dengan perbedaan satu gugus metilen antara 15C5 dan 16C5.

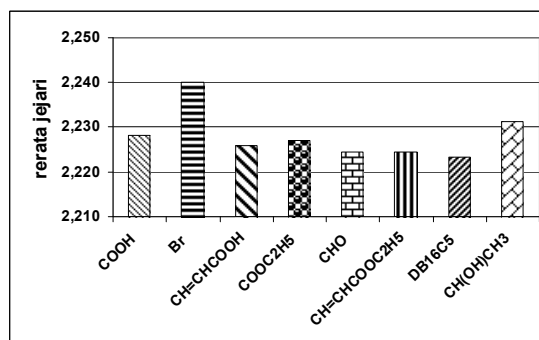
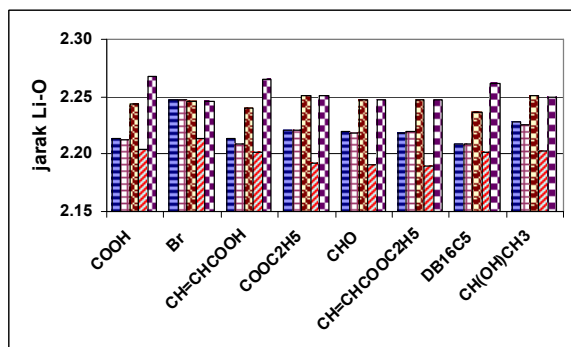
Efek pergeseran elektron dari atom oksigen eter mahkota ke arah ion Li^+ dapat diamati pada Gambar 5(a). Jika dilengkapi dengan informasi pada Gambar 4(b) tentang rerata jarak Li-O, maka dapat diamati bahwa semakin panjang jarak Li-O, maka muatan bersih ion Li akan semakin besar (semakin positif) akibat ketergantungan tarikan elektron oleh gugus terhadap jarak interaksi.

Efek pergeseran elektron ini ternyata memberikan gambaran yang berbeda jika dilihat dari muatan bersih atom oksigen eter mahkota DBz16C5. Gambar 5(b) menunjukkan bahwa keempat atom oksigen eter mahkota mempunyai muatan bersih atom oksigen yang sama, dan hanya berbeda pada satu atom oksigen saja, yaitu salah satu atom oksigen yang gugus etilen mengikat benzena.

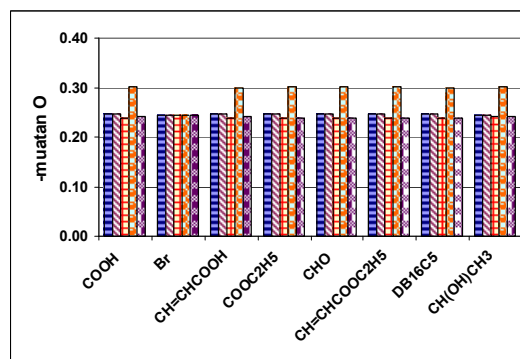
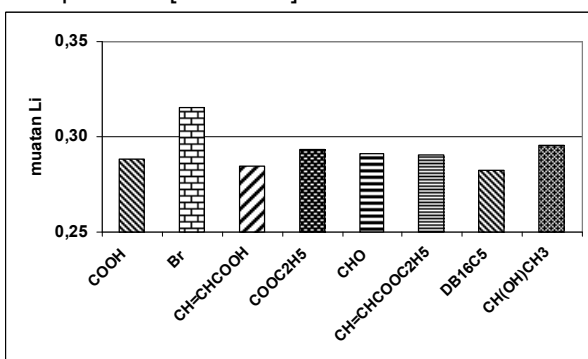
Kompleks $\text{Na}^+ \cdot [\text{DBz16C5}]$ tersubstitusi

Berbeda dengan kompleks $\text{Li}^+ \cdot [\text{DBz16C5}]$, ternyata kompleks $\text{Na}^+ \cdot [\text{DBz16C5}]$ menunjukkan kesimetrisan yang lebih tinggi. Hal ini dimungkinkan karena jejari ion Na^+ (1,9 Å) lebih besar daripada Li^+ sehingga ion Na^+ lebih sesuai dengan kavitas eter mahkota DBz16C5.

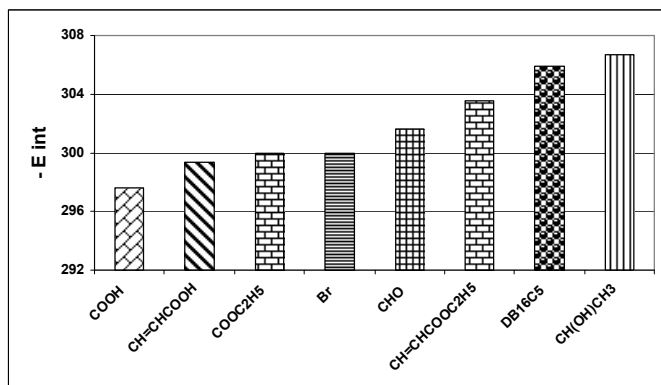
Gugus yang terikat pada benzena ternyata mempengaruhi kemampuan eter mahkota dalam mengikat ion.



Gambar 4. Jarak Li-O (Å) eter mahkota (a) dan Rerata jejari eter mahkota (b) dalam kompleks $\text{Li}^+ \cdot [\text{DBz16C5}]$ tersubstitusi



Gambar 5. Muatan bersih atom Li (a) dan O (b) dalam kompleks $\text{Li}^+ \cdot [\text{DBz16C5}]$ tersubstitusi



Gambar 6. Energi interaksi (kkal mol⁻¹) dari Na⁺ dengan DBz16C5 tersubstitusi

Terlihat bahwa gugus pemberi elektron seperti -COOH, -Br, -CH=CHCO₂H, -COOC₂H₅, -CHO dan -CH=CHCO₂C₂H₅ memberikan penurunan energi interaksi antara eter mahkota dengan ion Na⁺ (Gambar 6). Gugus pemberi elektron seperti -CH(OH)CH₃ memberikan efek kenaikan energi interaksi. Hal yang sama juga terjadi pada kompleks Li⁺. [DBz16C5]. Hal ini berkaitan dengan peningkatan ketersediaan elektron pada atom oksigen eter mahkota akibat adanya aliran elektron dari gugus pemberi elektron, sehingga menaikkan efektivitas atom oksigen dalam mengikat ion logam.

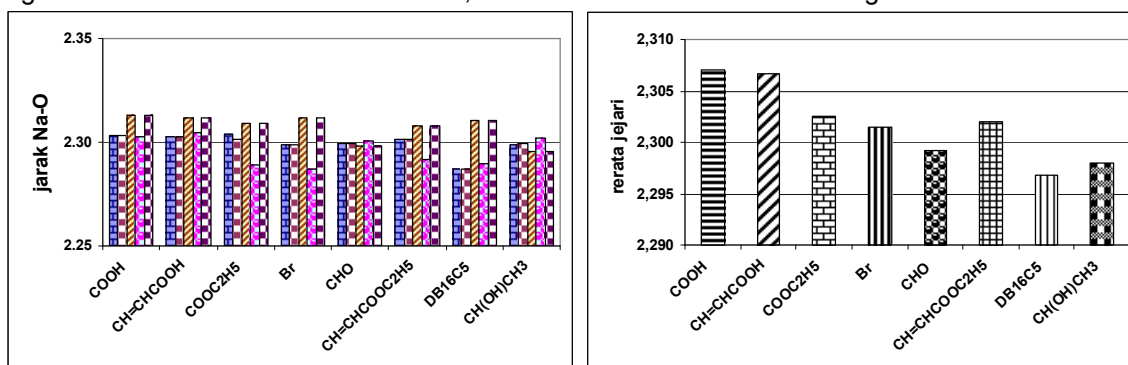
Kesimetrisan kompleks Na⁺. [DBz16C5] tersubstitusi ternyata didukung oleh jarak Na-O yang tidak bervariasi (Gambar 7(a)). Hal ini terjadi karena perubahan konformasi dari bentuk awal ke bentuk yang sudah mengikat eter mahkota tidak terlalu besar, dan ini

dapat diamati dari pelaksanaan prosedur optimasi senyawa yang berjalan lebih cepat daripada ketika mengoptimasi struktur kompleks Li⁺. [DBz16C5] tersubstitusi.

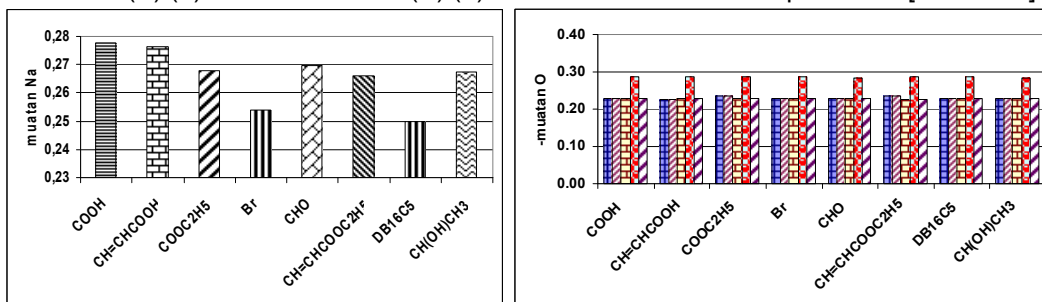
Rerata jejari kavitas [DBz16C5] tersubstitusi sebesar 2,3 Å sesuai dengan hasil eksperimental [3] dan ternyata gugus pemberi elektron cenderung memperbesar jejari kavitas eter mahkota jika dibandingkan dengan yang tidak mendapatkan gugus samping. Kaitan antara panjang ikatan Na-O dengan muatan bersih atom Na dapat dilihat dari Gambar 7(a) dan Gambar 8(a). Jarak yang makin besar dari Na-O akan berakibat tarikan ion positif terhadap atom oksigen eter mahkota menjadi tidak efektif sehingga muatan bersih Na masih berdekatan dengan +1, yaitu muatan ion sebelum didekatkan ke eter mahkota. Kelima jarak Na-O hampir sama, dan ini dapat diamati bahwa keempat muatan bersih atom oksigen pada kompleks ini juga hampir sama, kecuali pada atom oksigen pada urutan keempat.

Kompleks Zn²⁺. [DBz16C5] Tersubstitusi

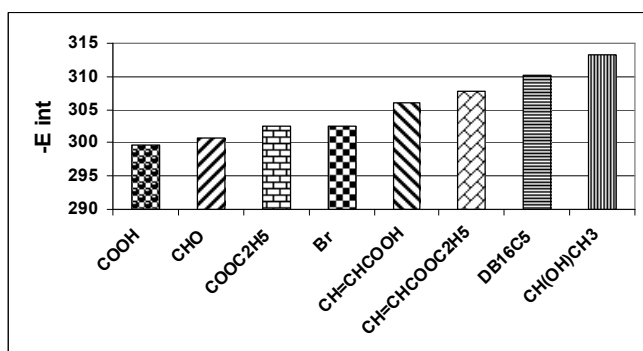
Sudah dapat diprediksi bahwa kompleks Zn²⁺. [DBz16C5] akan mempunyai kesimetrisan yang rendah karena kecilnya jejari ion Zn²⁺ dibandingkan dengan jejari kavitas eter mahkota DBz16C5 tersubstitusi. Kelima atom oksigen DBz16C5 tidak berada pada bidang yang sama dengan ion Zn²⁺ dan terlihat bahwa gugus samping yang terikat pada benzena cenderung dalam bentuk tertekuk.



Gambar 7. Jarak Na-O (Å) (a) dan rerata Na-O (Å) (b) eter mahkota dalam kompleks Na⁺. [DBz16C5] tersubstitusi



Gambar 8. Muatan bersih atom Na (a) dan O (b) dalam kompleks Na⁺. [DBz16C5] tersubstitusi



Gambar 9. Energi interaksi (kkal mol⁻¹) dari Zn²⁺ dengan DBz16C5 tersubstitusi

Sama dengan yang terjadi pada kompleks Li⁺.[DBz16C5] dan Na⁺.[DBz16C5], pada kompleks Zn²⁺.[DBz16C5] teramati adanya pengaruh gugus pemberi elektron yang meningkatkan efektivitas eter mahkota dalam mengikat ion, sedangkan gugus penarik elektron akan menurunkan kemampuan eter mahkota dalam mengikat ion positif (Gambar 9). Hal ini memperkuat kesimpulan adanya efektivitas pengaruh gugus pemberi elektron dalam meningkatkan kekuatan eter mahkota dalam mengikat kation tertentu.

Jarak Zn-O pada kompleks Zn²⁺.[DBz16C5] rata-rata 2,07 Å, berbeda 0,3 dari jarak Li-O dan Na-O, hal ini menunjukkan bahwa eter mahkota merubah secara drastis konformasinya sehingga sedapat mungkin mengakomodasi jejari ion Zn²⁺. Gambar 10 menunjukkan bahwa kelima jarak Zn-O mempunyai perbedaan yang signifikan dan ini menunjukkan

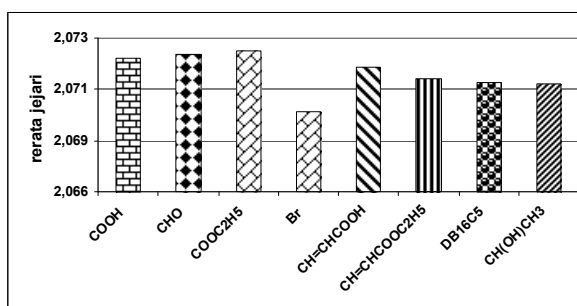
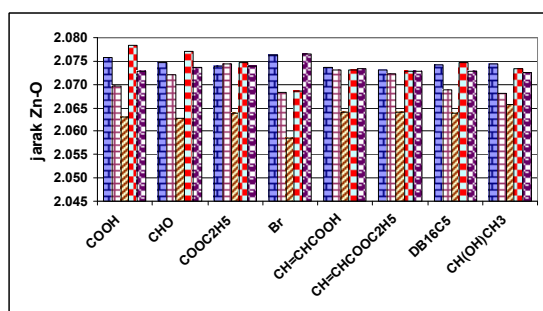
kesimetrisan yang rendah dari kompleks Zn²⁺.[DBz16C5]. Rerata jejari kavitas eter mahkota sebesar 2,07 Å relatif berbeda jauh dengan hasil eksperimen yang menyatakan bahwa jarak M-O mempunyai kisaran 2,3-2,5 Å.

Gambar 11 menyatakan bahwa tarikan Zn terhadap elektron pada atom oksigen eter mahkota sangat kuat, maka dapat diamati bahwa muatan negatif dari atom oksigen menjadi kecil, yaitu rata-rata -0,21.

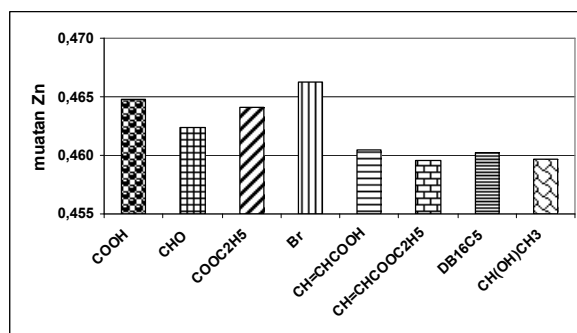
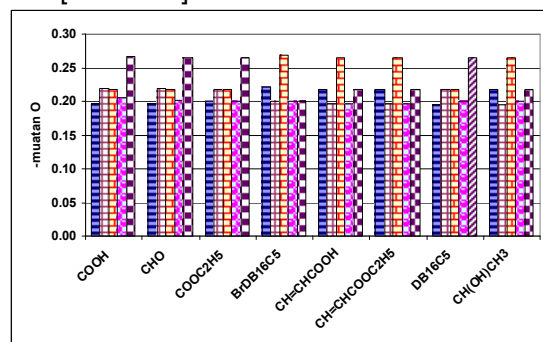
Muatan atom Zn berubah drastis dari +2 menjadi rata-rata +0,46, hal ini menunjukkan adanya geseran elektron yang kuat dari atom oksigen eter mahkota (Gambar 10(b)). Hal ini sesuai dengan kaidah elektronegativitas yang menyatakan bahwa ion bermuatan ganda positif akan lebih elektronegatif dibandingkan dengan dari spesies yang bermuatan tunggal.

KESIMPULAN

Gugus pemberi elektron akan meningkatkan kemampuan eter mahkota dalam mengikat kation melalui efek induksi, sedangkan gugus penarik elektron akan menurunkan efektivitas eter mahkota dalam mengikat ion tertentu. Gugus yang terikat pada benzena yang dapat meningkatkan kesimetrisan kompleks antara kation dengan eter mahkota akan menaikkan selektivitas eter mahkota dalam mengikat kation.



Gambar 10. Jarak Zn-O (Å) (a) dan rerata Jarak Zn-O (Å) (b) eter mahkota dalam kompleks Zn²⁺.[DBz16C5] tersubstitusi



Gambar 11. Muatan bersih atom O (a) dan Zn (b) dalam kompleks Zn²⁺.[DBz16C5] tersubstitusi

Selektivitas eter mahkota terhadap ion tertentu disebabkan oleh faktor kesesuaian antara besarnya jejari ion dengan kavitas eter mahkota. Eter mahkota DBz16C5 mempunyai selektivitas tinggi dalam mengikat ion Na^+ dibandingkan dengan Li^+ dan Zn^{2+} .

DAFTAR PUSTAKA

1. Lamb, J. D., Izatt, R. M., Christensen, J. J., and Eatough, D. J., 1979, *Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds*, Plenum, New York.
2. More, M. B., Ray D., and Armentrout, P. B., 1997, *J. Phys. Chem. A*, 101, 4254-4262.
3. Ushakov E. N., Gromov S. P., Fedorova O. A., Pershina Y. V., Alfimov, M. V., Barigelletti, F., Flamigni, L., and Balzani, V., 1999, *J. Phys. Chem.*, 103, 11188-11193.
4. Yeh T.-S., and Su T.-M., 1998, *J. Phys. Chem., A*, 102, 6017-6024.
5. Feller, D., 1997, *J. Phys. Chem. A.*, 1001, 2723-2731.
6. Anderson, W. P., Behm, Jr. P., Glennon, T. M., and Zerner, M. C., 1997, *J. Phys. Chem. A.*, 101, 1920-1926.
7. Nicholas, J. B., and Hay, B. P., 1999, *J. Phys. Chem., A*, 103, 9815-9820.
8. Leach, A. R., 1996, *Molecular Modeling, Principles and Applications*, Longman, Singapore.