

KAJIAN TEORITIS SIFAT KOMPLEKSASI *THIACROWN ETHER* 18S6 DAN 18-UT-6  
TERHADAP SENYAWA LOGAM TRANSISI  $HgCl_2$   
DENGAN METODE SEMIEMPIRIK PM3

SISKA HAMDANI, IQMAL TAHIR, KARNA WIJAYA  
*Australian Indonesian Centre for Computational Chemistry  
Jurusan Kimia, Fakultas MIPA Universitas Goddard Maula*

ABSTRAK

Telah dilakukan kajian teoritis penentuan selektivitas *thiacrown ether* jenuh 1,4,7,10,13,16-heksatasiklootadekana (18S6) dan tak jenuh 1,4,7,10,13,16-heksatasiklootadekana (18-UT-6) terhadap senyawa-senyawa logam transisi  $HgCl_2$  dengan metode semiempirik PM3 berdasarkan energi ikat dan struktur geometri kompleksnya. Hasil perhitungan menunjukkan bahwa kompleks *thiacrown ether* tak jenuh (18-UT-6) memiliki selektivitas yang lebih tinggi terhadap senyawa  $HgCl_2$  jika dibandingkan dengan *thiacrown ether* jenuh (18S6). Analisis geometri kompleks  $Hg(18S6)Cl_2$  dan  $Hg(18-UT-6)Cl_2$  dengan metode semiempirik PM3 ini menunjukkan hasil yang hampir sama dengan data eksperimen *X-Ray Crystallography*.

*Kata kunci* : *Thiacrown ether*, pemodelan molekul, energi ikat

1. PENDAHULUAN

$HgCl_2$  merupakan salah satu jenis senyawa merkuri anorganik yang bersifat paling toksik dan banyak mencemari air tawar maupun air laut. Dalam air laut dan air sungai dengan kadar alkalinitas rendah maka logam merkuri berada dalam bentuk senyawa kompleks klorida, sedangkan dalam air sungai dengan kadar alkalinitas tinggi maka logam merkuri berada dalam bentuk kompleks hidroksi. Sumber pencemaran logam berat merkuri ini banyak berasal dari pertambangan, industri cat, industri kertas, sebagai katalis pada industri PVC serta sumber-sumber lainnya (Darmono, 2001). Sampai saat ini belum ditemukan antidot atau obat untuk keracunan kronis yang disebabkan oleh logam merkuri. Sementara itu untuk keracunan akut yang disebabkan oleh garam-garam merkuri, biasanya diberikan suntikan senyawa kelator (Palar, 1994).

Eter mahkota merupakan salah satu polimer makrosiklik yang banyak digunakan sebagai zat khelat untuk mengikat suatu kation logam alkali, alkali tanah, transisi dan molekul netral (Bartsch, 1989). *Thiacrown ether* merupakan salah satu jenis eter mahkota dengan atom oksigen yang disubstitusi oleh atom sulfur sebagai atom donor (Jones, 1997). Menurut Bradshaw dan Izatt (1997), *thiacrown ether* memiliki afinitas yang tinggi terhadap logam-

logam asam lunak seperti  $Hg^{2+}$ ,  $Pd^{2+}$  dan  $Cu^{2+}$ . Selektivitas kation oleh *thiacrown ether* disebabkan oleh besarnya afinitas atom donor belerang terhadap kation logam lunak. Riset-riset selanjutnya menunjukkan bahwa *thiacrown ether* memiliki kemampuan ekstraksi yang lebih tinggi terhadap kation logam perak ([www.gingantet.org](http://www.gingantet.org)).

Tsuchiya *et al* (2003) juga telah melakukan penelitian eksperimental tentang sifat pengomplekan *thiacrown ether* jenuh dan tak jenuh terhadap senyawa-senyawa logam transisi  $HgCl_2$ ,  $CdCl_2$  dan  $ZnCl_2$  dalam aseton pada temperatur normal. Pada eksperimen yang telah dilakukan oleh Tsuchiya *et al* (2003), didapatkan kristal kompleks  $Hg(18S6)Cl_2$  dan  $Hg(18-UT-6)Cl_2$  dengan dengan jumlah yang sama, yaitu sekitar 95%.

Interaksi antara *thiacrown ether* dengan suatu kation logam ataupun senyawa netral tidak hanya ditentukan oleh ukuran diameter ion dan ukuran rongga *thiacrown ether*, tapi juga dipengaruhi oleh faktor-faktor lain seperti jumlah dan posisi atom-atom donor dalam molekul ligan, perubahan konformasi molekul, baik sebagai akibat interaksi dengan logam maupun karena interaksi dengan pelarut, karakter atom donor dan densitas elektron (Tsuchiya *et al*, 2002).

Pada analisis teoritis dengan menggunakan basis perhitungan kimia komputasi, kestabilan kompleks antara *thiacrown ether* dengan senyawa logam transisi  $HgCl_2$  dapat dilihat dari konformasi geometri dan energi ikat total yang dimiliki oleh kompleks (Anderson *et al.*, 1997). Dengan asumsi bahwa semakin kecil energi ikat total kompleks, atau semakin besar selisih energi ikat kompleks berarti semakin stabil konformasi geometri kompleks yang terbentuk ([www.cmste.unce.edu](http://www.cmste.unce.edu))

Pemodelan molekul menuntun pada pemahaman yang lebih dalam tentang fenomena hubungan sifat dengan struktur dan mendorong pengembangan lebih lanjut tentang efisiensi dan selektivitas senyawa-senyawa pengompleks (Krueger *et al.*, 1996). Krueger *et al.* (1996) telah melakukan pemodelan molekul senyawa-senyawa tio siklik dan rantai terbuka serta selektivitasnya terhadap logam transisi merkuri dan perak dengan menggunakan metode semiempirik PM3.

Pemodelan molekul dan penentuan selektivitas *thiacrown ether* jenuh 18S6 dan *thiacrown ether* tak jenuh 18-UT-6 terhadap senyawa logam transisi  $CF_3COOAg$  dan  $CdCl_2$  dengan menggunakan metode semiempirik ZINDO/1 telah dilakukan oleh Hamdani *et al.* (2004) dengan hasil perhitungan yang berkesesuaian dengan data eksperimen.

Pada penelitian ini dilakukan penentuan selektivitas *thiacrown ether* jenuh dan tak jenuh terhadap logam transisi Hg dalam bentuk molekul  $HgCl_2$  yang dilakukan dengan metode semi empirik PM3, karena metode ini dinilai lebih mendekati hasil eksperimen yang telah dilakukan. Pemilihan metode ini dilakukan berdasarkan ketersediaan parameter dan waktu penelitian, dimana metode PM3 telah diparameterisasi untuk logam transisi Hg.

## II. METODOLOGI PENELITIAN

### Alat dan Bahan

Semua proses penelitian dilakukan dengan menggunakan seperangkat komputer dengan spesifikasi

komputer : sistem operasi *Microsoft Window 98*, komputer *Processor* tipe Pentium ® 4 CPU 1.5 GHz, Hard Disk 20 GB, *Random Acces Memory* (RAM) 256 MB ; perangkat lunak kimia komputasi *Hyperchem 6.0 for Windows*, sedangkan pengolahan data dengan menggunakan perangkat lunak *Microsoft Excel* untuk Windows.

Bahan penelitian yang digunakan adalah berupa model senyawa-senyawa : 1,4,7,10,13,16-heksathiasiklooktaadekana (18S6), 1,4,7,10,13,16-heksathiasiklooktaadekana (18-UT-6) dan  $HgCl_2$

### Prosedur Penelitian

Penentuan selektivitas *thiacrown ether* jenuh (18S6) maupun tak jenuh (18-UT-6) terhadap senyawa  $HgCl_2$  dilakukan dengan dua tahap, yaitu perhitungan energi ikat molekul sebelum dan sesudah pengomplekan dengan metode semiempirik PM3 dan penentuan selektivitas *thiacrown ether* terhadap senyawa logam transisi  $HgCl_2$ .

#### a. Perhitungan energi dengan metode semiempirik ZINDO/1

Untuk setiap senyawa yang digunakan dalam penelitian ini, dibuat model secara dua dimensional (2D) kemudian dibuat model tiga dimensionalnya (3D) dengan menggunakan paket program *Hyperchem 6.0*. Selanjutnya dilakukan optimisasi geometri struktur berupa minimisasi energi molekul untuk mendapatkan konformasi struktur molekul yang paling stabil. Perhitungan dilakukan dengan menggunakan metode semiempirik PM3 dan batas konvergensi 0,001 kkal/(Å.mol) dan batas iterasi adalah 32767. Metode optimisasi yang digunakan adalah algoritma *Polak-Ribiere*. Setelah diperoleh struktur optimum, perhitungan dilanjutkan sampai memperoleh energi dan data struktur elektronik molekul. Selanjutnya *file* disimpan sebagai *file log*. Kemudian hasil perhitungan energi ikat yang didapatkan diolah dengan program *Microsoft Excel*.

**b. Penentuan selektivitas thiacrown ether terhadap logam-logam transisi**

Selektivitas *thiacrown ether* terhadap logam-logam transisi dilakukan dengan menghitung energi ikat dari masing-masing senyawa kompleks, menganalisis panjang ikatan antar atom, perubahan muatan atom belerang akibat pengompleksan, diameter ukuran rongga molekul (jari-jari kavitas) dan sudut ikat kompleks. Energi ikat dihitung sebagai selisih energi dengan persamaan

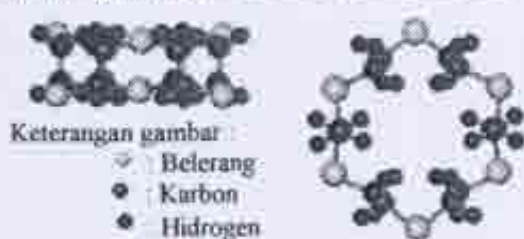
$$\Delta E_{ikat} = E_{kompleks} - E_{logam} - E_{thiacrown\ ether}$$

**III. HASIL DAN PEMBAHASAN**

**Optimisasi Geometri Molekul Thiocrown Ether 18S6 dan 18-UT-6**

Sebagai tahap awal optimisasi geometri molekul, dilakukan pemodelan molekul senyawa *thiacrown ether* jenuh (18S6) dan tak jenuh (18-UT-

6) tersolasi. Adapun struktur 3D molekul 18S6 dan 18-UT-6 dengan pemodelan menggunakan metode PM3 ditunjukkan pada Gambar 1 dan Gambar 2



Gambar 1 Bentuk konformasi 3D 18S6 (atas) dilihat dari samping (kiri) dan dari atas (kanan) dengan metode semiempirik PM3

Hasil optimisasi geometri yang telah dilakukan dengan menggunakan metode semiempirik PM3 ditunjukkan oleh Tabel 1. Ditinjau dari energi ikatnya, *thiacrown ether* 18-UT-6 lebih stabil dari pada *thiacrown ether* 18S6, karena struktur yang memiliki energi terendah merupakan struktur yang paling stabil (Anderson *et al.*, 1997).

Tabel 1 Hasil perhitungan optimisasi geometri 18S6 dan 18-UT-6 dengan metode semiempirik PM3

Parameter yang ditentukan	Hasil optimisasi geometri molekul <i>thiacrown ether</i>	
	18S6	18-UT-6
Panjang ikatan C—C (Å)	1,514	1,338
Panjang ikatan C—S (Å)	1,816	1,750
Muatan atom S (Coloumb)	0,004	0,227
Energi ikat (kkal/mol)	3708,369	2928,375
Jari-jari kavitas (Å)	3,998	3,236
Konformasi	ag'a ag'a ag'a ag'a ag'a ag'a	ag'a ag'a ag'a ag'a ag'a ag'a

Pada Tabel 1 terlihat bahwa panjang ikatan antar atom C—C dan C—S pada molekul *thiacrown ether* tak jenuh 18-UT-6 lebih pendek dari pada ikatan antar atom C—C dan C—S pada molekul *thiacrown ether* jenuh 18S6 yang disebabkan oleh keberadaan elektron  $\pi$  pada molekul *thiacrown ether* tak jenuh 18-UT-6. Semakin pendeknya jarak antar atom C—S disebabkan oleh adanya resonansi elektron pada ikatan rangkap C dengan pasangan elektron bebas pada atom S sehingga seolah-olah antara atom C—S juga terbentuk ikatan rangkap seperti pada struktur thiophen (Mc Murry, 2000).

Adanya distribusi elektron akibat pembentukan ikatan rangkap yang terkonjugasi pada mole-

kul *thiacrown ether* 18-UT-6 menyebabkan molekul *thiacrown ether* lebih kaya elektron (densitas elektron lebih tinggi), sehingga kemampuan sebagai atom donor elektron (ligan) dan kestabilan akan semakin meningkat.

Pada molekul *thiacrown ether* terdapat gugus hidrofilik berasal dari atom belerang dan gugus lipofilik yang berasal dari gugus etilen (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-). Dua gugus dengan kepolaran yang bertolak belakang ini akan mempengaruhi kelarutan eter mahkota. 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

akan mempengaruhi konformasi geometri dari molekul eter mahkota tersebut.

Jika molekul *thiacrown ether* berada dalam media hidrofilik, maka atom belerang yang bersifat polar akan tertarik keluar bidang eter mahkota yang akan menyebabkan gugus etilen masuk kedalam rongga makrosiklik. Sebaliknya jika dalam media lipofilik, atom belerang akan tertarik ke dalam rongga *thiacrown ether* sedangkan gugus etilen yang bersifat non polar akan tertarik keluar rongga *thiacrown ether* (Vogle, 1993).

Pada gambar 1 dan 2 terlihat bahwa semua atom belerang pada molekul *thiacrown ether* 18S6 dan 18-UT-6 berada di dalam rongga makrosiklik, sedangkan gugus etilen berada pada bagian luar rongga makrosiklik. Jadi pada penelitian ini pemodelan molekul 18S6 dan 18-UT-6 dilakukan dengan mengasumsikan *thiacrown ether* berada dalam media yang bersifat lipofilik, dan molekul *thiacrown ether* akan lebih kaya elektron. Kondisi ini akan sangat menguntungkan jika eter mahkota tersebut disisipi kation logam.



Gambar 2 Bentuk konformasi 3D 18-UT-6 dilihat dari samping (kiri) dan dari atas (kanan) dengan metode semiempirik PM3

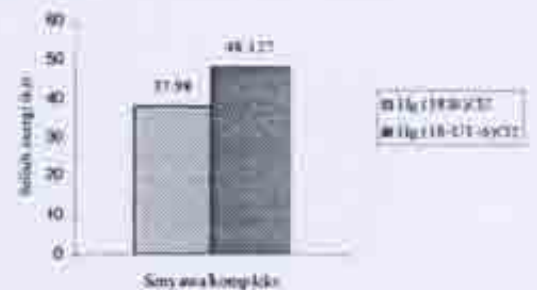
Pada model molekul 18S6 posisi atom belerangnya tidak planar sedangkan pada model molekul 18-UT-6 posisinya hampir planar. Bentuk geometri molekul ini akan menyebabkan perbedaan muatan atom total belerang dan ukuran jari-jari kavitas kedua molekul *thiacrown ether*.

Kedua bentuk konformasi geometri *thiacrown ether* 18S6 dan 18-UT-6 merupakan salah satu bentuk konformasi eter mahkota yang banyak

ditemui. Pada molekul eter mahkota 18C6 ditemui 675 macam konformasi ideal strukturnya yang terbentuk pada energi yang relatif rendah. *Thiacrown ether* 18S6 memiliki bentuk konformasi dengan unit  $ag^+ a ag^- a ag^+ a ag^- a ag^+ a ag^- a$ , sedangkan molekul 18-UT-6 dengan unit  $ag^+ a ag^- a ag^+ a ag^- a ag^+ a ag^- a$ . Senyawa *thiacrown ether* jenuh memiliki simetri  $C_4$  sedangkan *thiacrown ether* tak jenuh 18-UT-6 memiliki simetri  $C_2$ . Eter mahkota 18C6 juga membentuk konformasi seperti ini jika dalam keadaan terisolasi, dengan besar sudut rata-rata  $\pm 90^\circ$ ,  $\pm 75^\circ$  dan  $\pm 160^\circ$  (Uiterwijk dan Gobel, 1983).

**Selektivitas *thiacrown ether* jenuh dan tak jenuh terhadap  $HgCl_2$**

Dari optimisasi geometri terhadap kompleks *thiacrown ether* dengan senyawa  $HgCl_2$  dengan menggunakan metode perhitungan semiempirik PM3 yang telah dilakukan, didapatkan hasil seperti yang ditunjukkan pada Gambar 3



Gambar 3 Selektivitas *thiacrown ether* 18S6 dan 18-UT-6 terhadap senyawa logam transisi  $HgCl_2$  dengan metode semiempirik PM3

Dari Gambar 3 terlihat bahwa *thiacrown ether* 18-UT-6 memiliki selektivitas yang lebih tinggi terhadap  $HgCl_2$  jika dibandingkan dengan 18S6. Tingginya densitas elektron pada pusat kavitas molekul *thiacrown ether* tak jenuh 18-UT-6 serta rigiditas struktur molekulnya yang lebih tinggi dibandingkan 18S6, telah meningkatkan selektivitas 18-UT-6 dalam mengikat logam pada senyawa logam transisi.

Tingkat selektivitas logam Hg yang hampir sama antara *thiacrown ether* jenuh dan tak jenuh bisa saja disebabkan oleh karena tingginya fleksibilitas 18S6. Jadi meskipun ukuran atom Hg lebih

besar, namun karena 18S6 lebih lentur, maka konformasinya akan menyesuaikan dengan logam Hg



a. Struktur kompleks Hg(18S6)Cl<sub>2</sub>



b. Struktur kompleks Hg(18-UT-6)Cl<sub>2</sub>

Keterangan gambar

- Belerang
- Karbon
- Hidrogen
- Merkuri
- Klor

Gambar 4 Geometri molekul kompleks Hg(18S6)Cl<sub>2</sub> dan Hg(18-UT-6)Cl<sub>2</sub> dengan metode semiempirik PM3

Struktur geometri dari kompleks molekul Hg(18-UT-6)Cl<sub>2</sub> menunjukkan bentuk yang hampir mendekati planar dengan atom Hg terletak di pusat kavitas *thiacrown ether*, dan keenam atom belerang terikat pada atom Hg dengan jarak yang hampir sama (Gambar 4). Sesuai dengan eksperimen yang dilakukan oleh Tsuchiya *et al* (2003), kompleks Hg(18-UT-6)Cl<sub>2</sub> memiliki geometri heksagonal bipiramidal seperti yang terlihat pada Gambar 4b. Bentuk geometri kristal kompleks Hg(18S6)Cl<sub>2</sub> adalah segiempat bipiramidal, dengan susunan atom koordinat enam terdistorsi seperti terlihat pada Gambar 4a. Pada kedua kristal kompleks *thiacrown ether* ini, kedua atom Cl terkoordinasi dengan merkuri pada posisi aksial

Data hasil analisis panjang ikatan antar atom pada masing-masing kristal kompleks dengan

menggunakan *X-Ray Crystallography* disajikan pada Tabel 2 dan Tabel 3. Secara umum, data-data panjang ikatan dan sudut ikat antar atom dengan pengukuran *X-Ray Crystallography* pada kedua kompleks Hg tersebut hampir mendekati data-data hasil perhitungan teoritis PM3. Pada kondisi eksperimen kompleks akan dipengaruhi oleh faktor-faktor lain seperti pelarut yang digunakan dan kondisi reaksi lainnya. Dengan demikian, bisa saja terjadi berbagai interaksi selama proses pengomplekan, seperti interaksi dengan pelarut, antar sesama molekul, dan lain-lain. Pada sisi lain, optimasi geometri dengan PM3 memiliki kelemahan kurang bisa memprediksi interaksi-interaksi yang lemah seperti interaksi Van der Waals atau ikatan hidrogen.

Tabel 2. Perbandingan data teoritis kompleks panjang ikatan rata-rata kompleks Hg(18S6)Cl<sub>2</sub> dan Hg(18-UT-6)Cl<sub>2</sub> dengan data eksperimen

Panjang ikatan rata-rata (Å)	Hg(18S6)Cl <sub>2</sub>		
	Eksperimen	PM3	Selisih
Hg—S	2,718	2,753	0,035
Hg—Cl <sub>(aksial)</sub>	2,670	2,400	0,270
Hg—Cl <sub>(ekuatorial)</sub>	2,250	2,245	0,005

Panjang ikatan rata-rata (Å)	Hg(18-UT-6)Cl <sub>2</sub>		
	Eksperimen	PM3	Selisih
Hg—S	3,194	2,767	0,427
Hg—Cl <sub>(aksial)</sub>	2,359	2,346	0,013
Hg—Cl <sub>(ekuatorial)</sub>	2,250	2,245	0,005

Tabel 3. Perbandingan data teoritis sudut ikat rata-rata kompleks Hg(18S6)Cl<sub>2</sub> dan Hg(18-UT-6)Cl<sub>2</sub> dengan data eksperimen

Sudut ikat rata-rata (°)	Hg(18S6)Cl <sub>2</sub>		
	Eksperimen	PM3	Selisih
Cl—Hg—Cl	180	179,9	0,1
S—Hg—S	82,30	66,17	16,13

Sudut ikat rata-rata (°)	Hg(18-UT-6)Cl <sub>2</sub>		
	Eksperimen	PM3	Selisih
Cl—Hg—Cl	179,6	163,9	15,7
S—Hg—S	60	64,3	4,3

#### IV. KESIMPULAN

Berdasarkan perhitungan teoritis dengan menggunakan metode semiempirik PM3 dapat disimpulkan bahwa kompleks *thiacrown ether* tak jenuh (18-UT-6) memiliki selektivitas yang lebih

tinggi terhadap senyawa  $\text{HgCl}_2$  jika dibandingkan dengan *thiacrown ether* jenis 18S6. Analisis geometri kompleks  $\text{Hg}(18\text{S}6)\text{Cl}_2$  dan  $\text{Hg}(18\text{-UT-6})\text{Cl}_2$  dengan metode semiempirik PM3 ini menunjukkan hasil yang hampir sama dengan eksperimen yang telah dilakukan oleh Tsuchiya *et al* (2003).

#### DAFTAR PUSTAKA

- Anderson, W. P., Behm, J. P., Glennon, T. M., and Zerner, M. C., 1997, Quantum Mechanics and Molecular Mechanics Studies of the Low Energy Conformation of 9-C-3, *J. Phys. Chem., A*, 101, 1920-1926
- Bartack, R. A., 1989, *Crown Ethers and Analogs*, John Wiley and Sons Ltd., Amerika Serikat
- Bradshaw, J.S., and Izatt, R.M., 1997, Crown Ethers - The Search for Selective Ion Ligating Agents, *Acc.Chem.Res.*, 30, 338-345
- Darmono, 2001, Lingkungan Hidup dan Pencemaran : Hubungannya dengan Toksikologi Senyawa Logam, UI Press, Jakarta
- Hamdani, S., Wijaya, K., Tahir, K., 2004, Studi Teoritis Selektivitas *Thiacrown Ether* 18S6 dan 18-UT-6 Terhadap Senyawa Logam Transisi  $\text{CF}_3\text{COOAg}$  dan  $\text{CdCl}_2$  Dengan Metode Semiempirik ZINDO/1, Makalah Seminar Nasional XV, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta
- Jones, M., 1997, *Crown Ether Complexation*, <http://www.molecules.org/experiments/jones/jones.html>, diakses tanggal 28 Januari 2004
- Krueger, T., Karsten, G., Stephan, H., Haberman, B., Hollman, K., and Weber, E., 1996, Molecular Modeling Studies on Novel Open-Chain and Cyclic Thia Compounds and Their  $\text{Ag(I)}$  and  $\text{Hg(II)}$  Complexes, *J. Mol. Model.*, 2, 386-389
- Mc Murry, J., 2000, *Organic Chemistry 5<sup>th</sup> ed.*, Brooks/Cole Publishing Company, Amerika Serikat
- Palar, H., 1994, *Pencemaran dan Toksikologi Logam Berat*, Rineka Cipta, Jakarta
- Tsuchiya, T., Shimizu, T., Hirabayashi, K., and Kamigata, N., 2002, Silver Complexes with Unsaturated Thiacrown Ethers : Inclusion Behavior of Conformationally Restricted Macrocycles, *J. Org. Chem.*, 67, 6632-6637
- Tsuchiya, T., Shimizu, T., Hirabayashi, K., and Kamigata, N., 2003, Formation and Structures of Mercury Complexes of 18-membered Unsaturated and Saturated Thiacrown Ethers, *J. Org. Chem.*, 68, 3480-3485
- Uiterwijk, J. W. H. M., and Göbel, F., 1983, The Number of Ideal Rings on the Diamond Lattice : Application to Crown Ethers, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 11, 2-5
- Vögtle, F., 1993, *Supramolecular Chemistry*, John Wiley and Sons Ltd, Chichester
- Website : <http://www.cmste.uncc.edu/papers/together/newer.doe>, *The Effects of Cation Size on Energy of Interaction with an 18-Crown-6 Ether*, diakses tanggal 29 Januari 2004
- Website : <http://www.ginganet.org/mari/english/crown/node1.html>, *Complexation of Selenacrown Ethers with Transition Metals*, diakses tanggal 29 Januari 2004