

KAJIAN TEORITIS SELEKTIVITAS THIAACROWN ETHER 18S6 DAN 18-UT-6 TERHADAP SENYAWA LOGAM TRANSISI CF_3COOAg DAN $CdCl_2$ DENGAN METODE SEMIEMPIRIK ZINDO/1

SISKA HAMDANI, KARNA WIJAYA, IQMAL TAHIR
Austrian Indonesian Centre for Computational Chemistry
Jurusan Kimia, FMIPA Universitas Gadjah Mada

INTISARI

Telah dilakukan kajian teoritis penentuan selektivitas thiacycrown ether jenuh 1,4,7,10,13,16-heksatiasiklooktadekana (18S6) dan tak jenuh 1,4,7,10,13,16-heksatiasiklooktadekena (18-UT-6) terhadap senyawa-senyawa logam transisi CF_3COOAg dan $CdCl_2$ dengan metode semiempirik ZINDO/1 berdasarkan energi ikat dan struktur geometri kompleksnya.

Hasil optimisasi geometri kompleks thiacycrown ether dengan senyawa logam transisi berbasis metode ZINDO/1 menunjukkan bahwa senyawa CF_3COOAg memiliki selektivitas yang lebih tinggi terhadap thiacycrown ether cincin 18 jenuh dan tak jenuh jika dibandingkan dengan senyawa $CdCl_2$. Pada senyawa logam transisi yang sama, thiacycrown ether tak jenuh 18-UT-6 menunjukkan selektivitas yang lebih tinggi jika dibandingkan dengan thiacycrown ether jenuh 18S6. Secara umum hasil pemodelan senyawa tersebut dengan metode semiempirik ZINDO/1 menunjukkan kecenderungan yang hampir sama dengan data eksperimen X-Ray Crystallography.

Kata kunci : Thiacycrown ether, metoda semiempirik, pemodelan molekul

ABSTRACT

The theoretical study on selectivity of saturated thiacycrown ether 1,4,7,10,13,16-hexathiacyclooctadecane (18S6) and unsaturated thiacycrown ether 1,4,7,10,13,16-hexathiacyclooctadecene (18-UT-6) toward transition metal compounds of CF_3COOAg and $CdCl_2$ by semiempirical method of ZINDO/1 base on binding energies and geometrical conformation of its complexes have been studied.

The result of geometry optimization by semi empirical method of ZINDO/1 showed that CF_3COOAg was more selective than $CdCl_2$ toward 18-membered saturated and unsaturated thiacycrown ether. Unsaturated thiacycrown ether (18-UT-6) is more selective toward the same transition metal compound than saturated thiacycrown ether (18S6). This computational research result is almost similar to experimental data by using X-Ray Crystallography of the same compounds.

Key word : Thiacycrown ether, semiempirical method, molecular modelling

I. PENDAHULUAN

Eter mahkota merupakan salah satu polimer makrosiklik yang semakin pesat perkembangannya sejak ditemukan pertama kali oleh Pedersen pada tahun 1967.

Senyawa eter mahkota ini dapat digunakan sebagai zat khelat yang dapat mengikat suatu kation logam alkali, alkali tanah, transisi dan molekul netral (Bartsch, 1989). Seiring dengan perkembangan penelitian

berikutnya, telah ditemukan beberapa senyawa serupa antara lain adalah senyawa *thiacrown ether* dan *selenacrown ether*.

Sama halnya seperti eter mahkota lainnya, interaksi antara *thiacrown ether* 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).

Pemanfaatan senyawa eter mahkota dan substitusinya mempunyai potensi yang sangat bagus. Eter mahkota dapat digunakan sebagai katalis transfer fasa dan juga sebagai agen promotor kelarutan garam-garam anorganik dalam larutan organik (Jones, 1997). Senyawa-senyawa *thiacrown ether* jenuh telah digunakan sebagai elektroda selektif untuk pemisahan senyawa-senyawa timbal organik dan anorganik (Zielińska *et al*, 1998). Sifat-sifat pengikatan logam secara selektif pada senyawa makrosiklis menyebabkan banyaknya pemakaian senyawa makrosiklis sebagai ligan-ligan untuk mempelajari sifat-sifat koordinasi logam, untuk proses katalisis sintesis dan untuk tujuan-tujuan analisis (Claude *et al*, 1980).

Pemodelan molekul kompleks eter mahkota dengan logam akan sangat membantu dalam mempelajari sifat-sifat eter mahkota yang berhubungan dengan strukturnya seperti data-data spektroskopi dan data-data elektronik molekul seperti muatan, panjang ikatan antar atom, sudut ikat, sudut torsi dan lain-lain. 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).

Dengan perhitungan kimia komputasi, kestabilan kompleks antara eter mahkota dengan kation logam dapat dilihat dari konformasi geometri dan energi ikat total yang dimiliki oleh kompleks eter mahkota dengan kation-kation logam (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 yang terbentuk (www.cmste.uncc.edu).

Bradshaw dan Izatt (1997) telah melakukan penelitian tentang sintesis dan sifat-sifat kompleksasi berbagai kation terhadap eter mahkota dan turunannya. Eter mahkota dengan atom donor hanya oksigen saja memiliki kemampuan yang sangat baik untuk mengikat logam-logam alkali, alkali tanah dan beberapa logam transisi. Eter mahkota tersubstitusi belerang (*thiacrown ether*) memiliki afinitas yang

tinggi terhadap logam-logam asam lunak seperti Hg^{+2} , Pd^{+2} dan Cu^{+2} . Pada eksperimen tersebut, tidak teramati adanya pengaruh ukuran kation terhadap selektivitas *thiacrown ether*. 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.ginganet.org).

Tsuchiya *et al* (2002) telah melakukan penelitian eksperimental tentang selektivitas *thiacrown ether* jenuh 1,4,7,10,13,16-heksatiasiklooktadekena (18S6) dan tak jenuh 1,4,7,10,13,16-heksatiasiklooktadekena (18-UT-6) terhadap logam transisi CF_3COOAg , kemudian kristal kompleks yang didapatkan dianalisis dengan menggunakan alat *X-Ray Crystallography*.

Reaksi 18-UT-6 dengan CF_3COOAg dalam aseton menghasilkan kompleks $\text{Ag}(18\text{-UT-6})(\text{CF}_3\text{COO})$. Struktur kristal kompleksnya memperlihatkan bahwa atom perak terletak di pusat kavitas ligan *thiacrown ether*, dan bentuk geometrinya adalah koordinat lima terdistorsi dengan susunan pirimidial segiempat (*square pyramidal*).

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. Kompleksasi *thiacrown ether* tak jenuh (18-UT-6) dengan CdCl_2 tidak menunjukkan adanya pembentukan kompleks Cd meskipun dalam larutan. Dua alasan yang dikemukakan oleh Tsuchiya *et al* (2003) atas gagalnya pembentukan kompleks dengan CdCl_2 ini adalah berdasarkan kesesuaian ukuran kavitas *thiacrown ether* dengan senyawa logam transisi dan tingkat keasaman logam transisi. Kompleksasi 18S6 dengan CdCl_2 membentuk kristal berwarna putih dari kompleks $\text{Cd}(18\text{S6})\text{Cl}_2$ (83% hasil).

II. METODE PENELITIAN

II.1. Alat Penelitian

Semua proses penelitian ini dilakukan dengan menggunakan seperangkat komputer dengan spesifikasi : 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*.

II.2. Materi Penelitian

Materi penelitian yang digunakan dalam penelitian ini adalah berupa model dari senyawa-senyawa : 1,4,7,10,13,16-heksatiasiklooktadekena (18S6), 1,4,7,10,13,16-heksatiasiklooktadekena (18-UT-6), CF_3COOAg , CdCl_2 .

II.3. Cara Kerja

Penentuan selektivitas *thiacrown ether* jenuh (18S6) maupun tak jenuh (18-UT-6) terhadap senyawa CF_3COOAg dan CdCl_2 dilakukan dengan dua tahap, yaitu perhitungan energi ikat molekul sebelum dan sesudah pengomplekan dengan metode semiempirik ZINDO/1 dan penentuan selektivitas *thiacrown ether* terhadap senyawa logam transisi CF_3COOAg dan CdCl_2 .

II.3.1. 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 semiempirik ZINDO/1 dan batas konvergensi 0,001 kkal/(Å.mol). 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.

II.3.2. 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 :

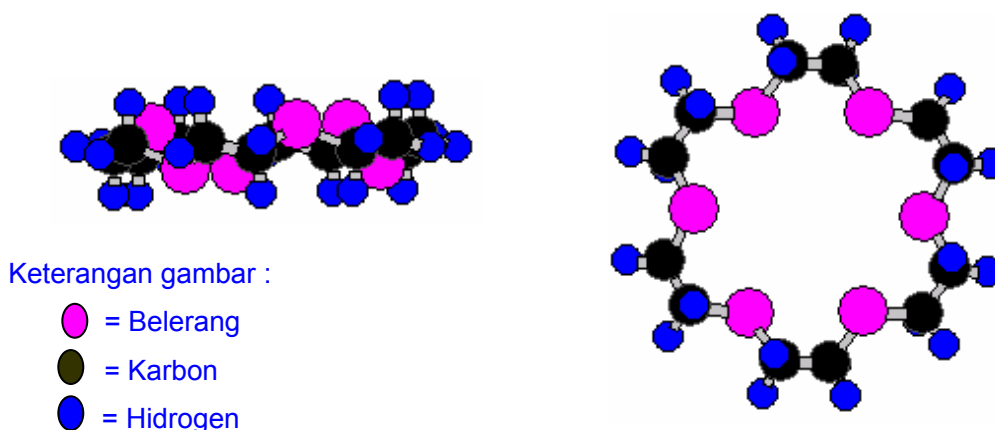
$$\Delta E_{\text{ikat}} = E_{\text{kompleks}} - E_{\text{logam}} - E_{\text{thiacrown ether}}$$

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

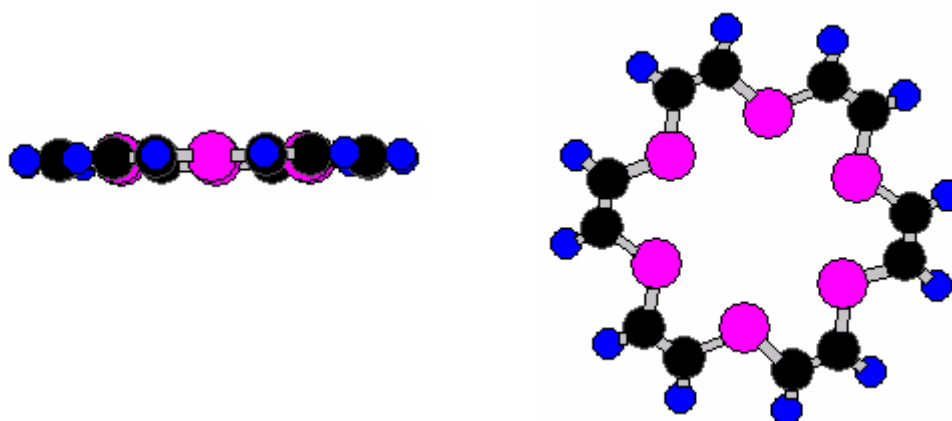
III.1 Optimisasi Geometri Molekul *Thiacrown Ether* 18S6 dan 18-UT-6

Sebagai tahap awal optimisasi geometri molekul, dilakukan pemodelan molekul senyawa *thiacrown ether* jenuh (18S6) dan tak jenuh (18-UT-6) terisolasi. Adapun struktur 3D molekul 18S6 dan 18-UT-6 dengan pemodelan menggunakan metode ZINDO/1 ditunjukkan pada gambar 1 dan 2. Hasil optimisasi geometri yang telah dilakukan dengan menggunakan metode semiempirik ZINDO/1 dapat dilihat pada Tabel 1.

Ditinjau dari energi ikatnya, *thiacrown ether* 18S6 lebih stabil dari pada *thiacrown ether* 18-UT-6, karena struktur yang memiliki energi terendah merupakan struktur yang paling stabil (Anderson *et al*, 1997).



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



Gambar 2 Bentuk konformasi 3D 18-UT-6 dilihat dari samping (kiri) dan dari atas (kanan) dengan metode ZINDO/1

Tabel 1 Hasil perhitungan optimisasi geometri 18S6 dan 18-UT-6 dengan metode ZINDO/1

Parameter yang ditentukan	Hasil optimisasi geometri molekul <i>thiacrown ether</i>	
	18S6	18-UT-6
Panjang ikatan C—C (Å)	1,477	1,328
Panjang ikatan C—S (Å)	1,801	1,775
Muatan atom S (Coloumb)	-0,250	-0,176
Energi ikat (kcal/mol)	-10596,028	-8411,636
Jari-jari kavitas (Å)	3,269	2,937
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 π 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 struk-

tur thiophen (Mc Murry, 2000).

Jika jarak antar atom semakin pendek, maka berarti energi tolakan elektron akan semakin besar, sehingga akibatnya molekul *thiacrown ether* 18-UT-6 memiliki energi yang lebih tinggi jika dibandingkan dengan molekul *thiacrown ether* tak jenuh 18S6.

Adanya distribusi elektron akibat pembentukan ikatan rangkap yang terkonjugasi pada molekul *thiacrown ether* 18-UT-6 menyebabkan molekul *thiacrown ether* lebih kaya elektron (densitas elektronnya lebih tinggi), sehingga kemampuannya sebagai atom donor elektron (ligan) akan semakin meningkat. Efek dari resonansi elektron ini dapat terlihat pada muatan atom S pada *thiacrown ether* tak jenuh 18-UT-6 yang lebih positif jika dibandingkan dengan muatan parsial atom S pada molekul *thiacrown ether* jenuh 18S6.

Perbedaan panjang ikatan antar atom pada kedua molekul *thiacrown ether* jenuh 18S6 dan tak jenuh 18-UT-6 menyebabkan perbedaan jari-jari kavitasnya. Hasil pengukuran jari-jari kavitas *thiacrown ether* 18S6 dan 18-UT-6 dengan metode semiempirik ZINDO/1 lebih mendekati data eksperimen ukuran kavitas eter mahkota 18C6 dalam metanol pada temperatur 25°C yang berkisar antara 2,6~3,2 Å (www.ginganet.org). Berdasarkan hal ini, dapat diasumsikan bahwa pemodelan molekul *thiacrown ether* 18S6 dengan

menggunakan metode semiempirik ZINDO/1 dapat memberikan hasil yang cukup baik.

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_2 , sedangkan *thiacrown ether* tak jenuh 18-UT-6 memiliki simetri C_1 . Bentuk simetri yang dimiliki oleh 18S6 sama seperti pada bentuk simetri yang didapatkan berdasarkan optimisasi geometri dengan metode *ab initio* pada level teori RHF/6-31-G* terhadap 18S6 terisolasi dalam fasa gas yang telah dilakukan oleh Feller dan Hill (1999). 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).

Pada molekul eter mahkota terdapat gugus hidrofilik dan gugus lipofilik. Pada molekul *thiacrown ether*, gugus hidrofilik berasal dari atom belerang sedangkan gugus lipofilik berasal dari gugus etilen ($-CH_2-CH_2-$). Akibat adanya 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.

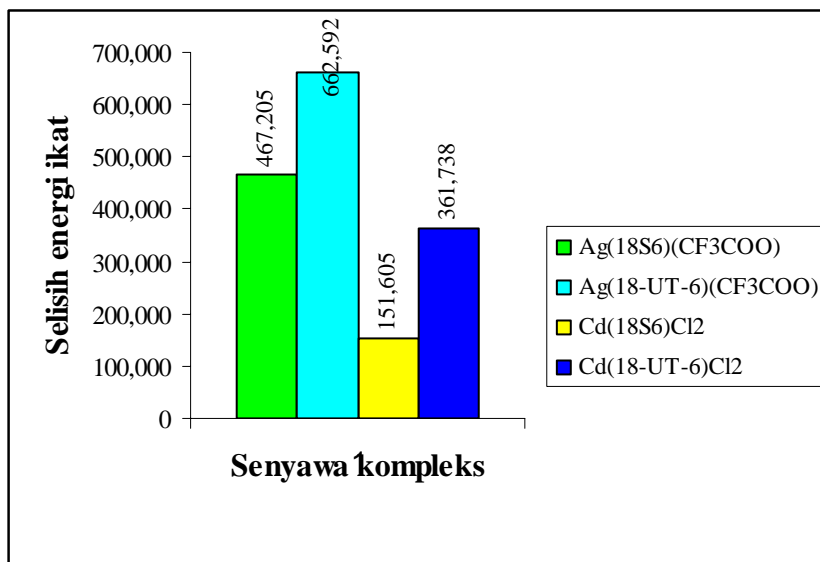
Jika molekul *thiacrown ether* berada dalam media hidrofilik, maka atom belerang yang bersifat polar akan tertarik keluar bidang eter mahkota yang akan menyebabkan gugus etilen masuk kedalam rongga makrosiklik. Sebaliknya jika dalam media lipofilik, atom belerang akan tertarik ke dalam rongga *thiacrown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

Pada gambar 1 dan 2 terlihat bahwa semua atom belerang pada molekul *thiacrown ether* jenuh dan tak jenuh berada di dalam rongga makrosiklik, sedangkan gugus etilen berada pada bagian luar rongga makrosiklik. Akibatnya pada penelitian ini pemodelan molekul dilakukan dengan mengasumsikan *thiacrown ether* berada dalam media yang bersifat lipofilik, sehingga atom belerang yang memiliki elektronegativitas yang lebih tinggi akan berada di bagian dalam rongga makrosiklik, sehingga *thiacrown ether* tersebut akan lebih kaya elektron. Kondisi ini akan sangat menguntungkan jika eter mahkota tersebut disisipi kation logam.

III.2 Selektivitas *Thiacrown Ether* Terhadap Senyawa Logam Transisi CF_3COOAg dan CdCl_2

Dari optimisasi geometri terhadap kompleks *thiacrown ether* dengan senyawa CF_3COOAg dan CdCl_2 yang telah dilakukan, didapatkan hasil seperti yang ditunjukkan pada Gambar 3. Dari Gambar 3 terlihat bahwa *thiacrown ether* 18S6 dan 18-UT-6 memiliki selektivitas yang lebih tinggi terhadap CF_3COOAg jika dibandingkan dengan CdCl_2 . Pada senyawa logam transisi yang sama, *thiacrown ether* tak jenuh memperlihatkan selektivitas yang lebih tinggi terhadap senyawa logam transisi. Tingginya densitas elektron pada pusat kavitas molekul *thiacrown ether* tak jenuh 18-UT-6 telah meningkatkan kemampuannya dalam mengikat logam pada senyawa logam transisi, sehingga wajar jika *thiacrown ether* 18-UT-6 memiliki selektivitas yang lebih tinggi terhadap senyawa logam transisi.

Selektivitas *thiacrown ether* tak jenuh 18-UT-6 terhadap senyawa logam transisi perak dan kadmium lebih tinggi jika dibandingkan dengan selektivitas *thiacrown ether* jenuh 18S6. Hal ini dapat disebabkan oleh perbedaan kelenturan struktur *thiacrown ether* dan kemampuan kompleksasi 18-UT-6 yang lebih tinggi sebagai ligan karena densitas elektron di pusat kavitas *thiacrown ether* 18-UT-6 yang lebih tinggi.



Gambar 3 Selektivitas *thiacrown ether* terhadap senyawa logam transisi dengan metode ZINDO/1

Logam transisi perak dan kadmium yang bermuatan lebih positif akan terikat lebih kuat pada molekul *thiacrown ether* 18-UT-6 yang lebih kaya elektron jika dibandingkan dengan pada molekul *thiacrown ether* jenuh 18S6. Jika ditinjau dari sisi geometri, molekul *thiacrown ether* 18-UT-6 memiliki ikatan π , sehingga struktur 18-UT-6 lebih kaku dibandingkan 18S6 yang memiliki ikatan σ yang lebih lentur (*flexible*).

III.3 Selektivitas *thiacrown ether* jenuh dan tak jenuh terhadap CF_3COOAg

Pada eksperimen yang telah dilaku-

kan oleh Tsuchiya *et al* (2002), tidak ditemui adanya kristal kompleks $\text{Ag}(18\text{S}6)(\text{CF}_3\text{COO})$ dalam pelarut *aseton* pada temperatur 27°C , tetapi yang ditemui adalah kristal kompleks $\text{Ag}_2(18\text{S}6)(\text{CF}_3\text{COO})_2$. Dari hasil analisis struktur molekul kompleks $\text{Ag}_2(18\text{S}6)(\text{CF}_3\text{COO})_2$ dengan *X-Ray Crystallography* dilakukan perbandingan data rata-rata panjang ikatan $\text{Ag}-\text{S}$ dan $\text{Ag}-\text{O}$ pada hasil eksperimen dan perhitungan dengan metode semi empirik ZINDO/1 disajikan pada Tabel 2.

Tabel 2. Perbandingan data teoritis $\text{Ag}(18\text{S}6)(\text{CF}_3\text{COO})$ dengan data hasil eksperimen kompleks $\text{Ag}_2(18\text{S}6)(\text{CF}_3\text{COO})_2$ oleh Tsuchiya *et al* (2002)

Parameter (rata-rata)	Ikatan	Eksperimen	ZINDO/1	Selisih
Panjang ikatan	$\text{Ag}-\text{S}$	2,718	2,866	0,148
Panjang ikatan	$\text{Ag}-\text{O}$	2,217	2,411	0,194
Sudut ikat ($^\circ$)	$\text{S}-\text{Ag}-\text{S}$	76,93	81,76	4,83

Hasil eksperimen Tsuchiya *et al* (2002) untuk kristal senyawa kompleks Ag(18-UT-6)(CF₃COO) pada kondisi yang sama menunjukkan bahwa senyawa Ag lebih selektif terhadap *thiacrown ether* tak jenuh (18-UT-6) dari pada *thiacrown ether* jenuh (18S6). Hasil eksperimen menunjukkan bahwa kompleks Ag(18-UT-6)(CF₃COO) mengkristal sebanyak 63%. Perbandingan data panjang ikatan rata-rata antar atom pada molekul kompleks Ag(18-UT-6)(CF₃COO) dengan perhitungan semiempirik ZINDO/1 dan dengan hasil eksperimen *X-Ray Crystallography* (Tsuchiya *et al*, 2002) dapat dilihat pada Tabel 3.

Data eksperimen Tsuchiya *et al* (2002) juga sesuai dengan hasil optimisasi geometri energi ikat kompleks yang menunjukkan bahwa selektivitas *thiacrown ether* tak jenuh terhadap senyawa CF₃COOAg lebih tinggi jika dibandingkan *thiacrown ether* jenuh seperti terlihat pada Gambar 3.

III.4 Selektivitas *thiacrown ether* jenuh dan tak jenuh terhadap CdCl₂

Menurut percobaan yang dilakukan o-

leh Tsuchiya *et al* (2003), dalam larutan aseton senyawa CdCl₂ hanya membentuk kompleks Cd(18S6)Cl₂, sedangkan dengan *thiacrown ether* 18-UT-6 pada kondisi yang sama tidak terjadi pembentukan kompleks Cd(18-UT-6)Cl₂.

Kompleksasi CdCl₂ dengan 18S6 oleh Tsuchiya *et al* (2003) menghasilkan kompleks Cd(18S6)Cl₂ sebanyak 83%, tetapi tidak ada data eksperimen *X-Ray Crystallography* untuk kompleks Cd(18S6)Cl₂, sehingga tidak dapat dilakukan perbandingan data hasil pengukuran teoritis panjang ikatan antar atom berdasarkan optimisasi geometri dengan data optimisasi geometri kompleks dengan metode semiempirik ZINDO/1 yang telah dilakukan. Jika dilihat dari selisih energi ikat hasil optimisasi geometri kompleks Cd(18S6)Cl₂ dan kompleks Cd(18S6)Cl₂ dengan metode ZINDO/1, kedua senyawa *thiacrown ether* 18S6 dan 18-UT-6 dapat membentuk kompleks dengan senyawa CdCl₂.

Menurut percobaan yang dilakukan oleh Tsuchiya *et al* (2003), dalam larutan

Tabel 3. Perbandingan data teoritis Ag(18-UT-6)(CF₃COO) dengan data eksperimen oleh Tsuchiya *et al* (2002).

Parameter (rata-rata)	Ikatan	Eksperimen	ZINDO/1	Selisih
Panjang ikatan	Ag—S	2,827	2,866	0,039
Panjang ikatan	Ag—O	2,280	2,440	0,160
Sudut ikat (°)	S—Ag—S	67,85	70,85	3

Tabel 4. Perbandingan data teoritis Cd(18S6)Cl₂ dengan Cd(18-UT-6)Cl₂

Parameter (rata-rata)	Ikatan	Cd(18S6)Cl ₂	Cd(18-UT-6)Cl ₂	Selisih
Panjang ikatan	Cd—S	2,815	2,899	0,084
Panjang ikatan	Cd—Cl	2,563	2,769	0,206
Sudut ikat (°)	S—Cd—S	63	62	1

aseton senyawa CdCl_2 hanya membentuk kompleks $\text{Cd}(\text{18S6})\text{Cl}_2$, sedangkan dengan *thiacrown ether* 18-UT-6 pada kondisi yang sama tidak terjadi pembentukan kompleks $\text{Cd}(\text{18-UT-6})\text{Cl}_2$.

IV. KESIMPULAN

Berdasarkan hasil optimisasi geometri yang telah dilakukan terhadap kompleks *thiacrown ether* jenuh (18S6) dan *thiacrown ether* tak jenuh (18-UT-6) dengan senyawa logam-logam transisi CF_3COOAg dan CdCl_2 dengan metode semiempirik ZINDO/1 dapat disimpulkan bahwa senyawa CF_3COOAg memiliki selektivitas yang lebih tinggi terhadap *thiacrown ether* 18S6 dan 18-UT-6 jika dibandingkan dengan CdCl_2 , dan untuk senyawa logam transisi yang sama, *thiacrown ether* tak jenuh (18-UT-6) memperlihatkan selektivitas yang lebih tinggi.

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
- Bartsch, 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
- Claude, J., Bünzli, G., and Wessner, D., 1980, Complexes of Lanthanoid Nitrates with 12C4 Ether : Synthesis and Characterization, *Inorg.Chim.Acta*, 44, L55-L58

Feller, D., and Hill, S., 1999, *An Ab Initio Study of The Selectivity of Several Thiacrown Ethers*, [http : www.emsl.pnl.gov/docs/tms/annual_report1999/ 1619b-6z3.html](http://www.emsl.pnl.gov/docs/tms/annual_report1999/1619b-6z3.html), diakses tanggal 7 April 2004

Jones, M., 1997, *Crown Ether Complexation*, [http://www.molecules.org/experiments/ jones/jones.html](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 Modelling Studies on Novel Open-Chain and Cyclic Thia Compounds and Their Ag(I) and Hg(II) Complexes, *J. Mol. Model*, 2, 386-389

Mc Murry, J., 2000, *Organic Chemistry 5th ed*, Brooks/Cole Publishing Company, Amerika Serikat

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/node4.html>, *Complexation of Selenacrown Ethers with Transition Metals*, diakses tanggal 29 januari 2004

Zielińska, D., Radecka, H., and Radecki, J., 1998, Ion Selective Liquid Membrane for Discrimination of Alkyllead Derivatives and Inorganic Lead Ions, *J. Anal. Chem.*, 14, 151-155