

DENSITY FUNCTIONAL THEORY SENYAWA KOMPLEKS Ni^{2+} , Zn^{2+} DAN Pt^{2+} PIROLIDIN-DITIOKARBAMAT

Nurmala Sari Duwila¹, Muliadi², dan Muhammad Amin³

^{1,2,3} Universitas Khairun

Email : duwilanurmala17@gmail.com

Abstrak

Penelitian ini dilakukan untuk menentukan permodelan dan optimasi geometri serta deskriptor elektronik senyawa kompleks Ni^{2+} , Zn^{2+} , dan Pt^{2+} Pirolidin-Ditiokarbamat menggunakan metode Density Functional Theory. Density Functional Theory merupakan salah satu metode komputasi yang digunakan untuk perhitungan kimia. Permodelan dan optimasi geometri serta deskriptor elektronik dilakukan secara komputasi dengan menggunakan paket program Gaussian 09W dan GaussView 6.016. Hasil optimasi menggunakan metode DFT (Density Functional Theory) dengan fungsi B3LYP dan basis set LANL2DZ didapatkan nilai energi total untuk masing-masing jenis senyawa pirolidin-ditiokarbamat yaitu PDTC: 85,69 kcal/mol, $\text{Ni}(\text{PDTC})_2$: 175.631 kcal/mol, $\text{Zn}(\text{PDTC})_2$: 175.334 kcal/mol, $\text{Pt}(\text{PDTC})_2$: 175.524 kcal/mol. Energi yang paling optimal yaitu pada senyawa $\text{Zn}(\text{PDTC})_2$: 175, 334 kcal/mol dengan nilai energi paling kecil atau mendekati nol. Penentuan deskriptor elektronik didapatkan data EHOMO, ELUMO, ΔEG (eV), Momen Dipol, dan Muatan Atom Bersih. Hasil deskriptor elektronik menunjukkan bahwa energi yang paling optimal dari data EHOMO, ELUMO, Momen Dipol, dan Muatan Atom Bersih yaitu pada senyawa $\text{Zn}(\text{PDTC})_2$. Sedangkan, pada data ΔEG (eV) senyawa $\text{Zn}(\text{PDTC})_2$ merupakan senyawa yang stabil molekulnya dan rendah reaktivitasnya karena senyawa $\text{Zn}(\text{PDTC})_2$ memiliki nilai ΔEG (eV) terbesar yaitu 0,18759 eV.

Kata kunci: Metode DFT, Pirolidin-Ditiokarbamat, Optimasi Geometri, Senyawa Kompleks

PENDAHULUAN

Seiring berkembangnya waktu kemajuan teknologi komputer saat ini telah memberikan suatu inovasi baru dalam bidang kimia dengan munculnya kimia komputasi, sehingga permasalahan perhitungan untuk molekul yang kompleks bisa teratasi. Salah satu metode yang digunakan untuk perhitungan secara komputasi adalah Density Functional Theory (DFT). Metode ini memiliki keuntungan dibanding metode sebelumnya seperti *ab initio* dan semi empiris karena dapat menghitung suatu senyawa kompleks dengan lebih sederhana dan cepat dengan hasil yang tidak jauh berbeda dari data eksperimen.

Senyawa kompleks menjadi suatu bidang kajian kimia yang sangat banyak diminati oleh para peneliti dan telah banyak diakui kegunaannya. Pembuatan senyawa kompleks menggambarkan fenomena yang sangat menarik di dalam ilmu kimia, sebab memiliki sifat-sifat yang unik. Senyawa kompleks sering kali dipergunakan untuk kepentingan analisis kuantitatif

ataupun kualitatif, baik unsur maupun senyawa, kation ataupun anion.

Telah banyak dilakukan penelitian sebelumnya mengenai penggunaan metode Density Functional Theory (DFT) antara lain: meramalkan struktur elektronik dan sifat transisi spin kompleks (Male, Onggo, and Martoprawiro 2009); memprediksi energi dan geometri senyawa (Li et al., 2003); mempelajari termokimia reaksi dan vibrasi (Becke 2003); mempelajari pengaruh isotop terhadap mekanisme reaksi (Ashley, Brinkley, and Roth 2010); serta menghitung energi bebas kompleks transisi spin (Paulsen 2006). Pengkompleksan logam dengan ligan dalam hal ini ditiokarbamat tidak lepas dari prinsip HSAB (Hard and Soft Acid Base), asam keras dengan basa keras, asam lunak dengan basa lunak. Ditiokarbamat merupakan basa lunak sehingga ditiokarbamat akan lebih menyukai logam yang bersifat asam lunak. Ion logam Ni^{2+} , Zn^{2+} , dan Pt^{2+} keduanya merupakan asam menengah yang bersifat

asam yang sedikit lunak dan sedikit keras (Nurillah 2010). Ligan ditiokarbamat serta homolognya banyak digunakan dalam bidang farmasi, medis serta biokimia.

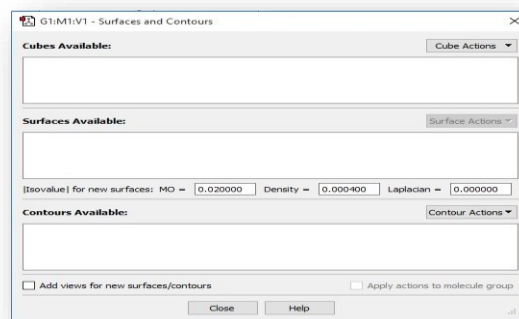
Menurut hasil penelitian Desy Kartina (2013) menyatakan bahwa diperoleh enam senyawa kompleks yang telah berhasil disintesis yaitu, Zn(II)EtiPrDtc , Zn(III)MeHepDtc , $\text{Zn(II) MeIsoButDtc}$, Te(IV)EtiPrDtc , $\text{Te(IV)MeHepDtcPhen}$, dan $\text{Te(IV)MeIsDtc Phen}$. Khusus untuk senyawa Zn(II)MeIsoButDtc dan $\text{Te(IV) MeIsoButphen}$ dikarakterisasi menggunakan spektroskopi NMR. Keseluruhan Senyawa kompleks yang telah berhasil disintesis menunjukkan potensial bioaktivitas bakteri (Kartina 2013). Pengujian senyawa ditiokarbamat dari beberapa penelitian dilakukan secara uji laboratorium atau ekperimental dilaboratorium, sehingga membutuhkan biaya yang cukup banyak dan waktu yang relatif lama. Oleh karena itu, maka perlu dilakukan suatu teknik penelitian yang lebih efesiensi waktu dan juga biaya, salah satunya yaitu dengan menggunakan teknik komputasi. Berdasarkan uraian latar belakang diatas, maka telah dilakukan penelitian dengan judul Density Finctional Theory Senyawa Kompleks Ni^{2+} , Zn^{2+} dan Pt^{2+} Pirolidin-Ditiokarbamat.

Review Literatur

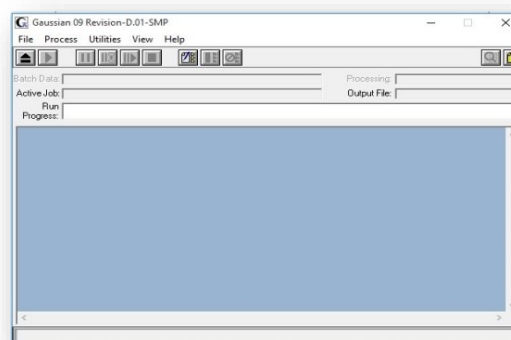
Metode kimia komputasi dapat dibedakan menjadi 2 yaitu mekanika molekuler dan struktur elektronik yang terdiri dari ab initio, Density Functional Theory (DFT) dan semiempiris. Metode yang sekarang berkembang pesat adalah teori kerapatan fungsional (Density Functional Theory (DFT)), Density Finctional Theory (DFT) merupakan teori mekanika kuantum yang digunakan dalam ilmu fisika dan kimia untuk mengamati keadaan dasar dari sistem banyaknya partikel. Dalam metode Density Functional Theory (DFT) total energi dinyatakan dalam kerapatan elektron total, bukan sebagai fungsi gelombang (Pongajow, Juliandri, and Hastiawan 2017).

Penggunaan metode DFT dalam Gaussian-09 dalam optimasi geometri molekul suatu senyawa kajian., yaitu dengan menjalankan perintah *File* → *Open* → *Seleksi Input File (*.gjf, *.com)* → *File* → *Load* → *Run* → *Tempatkan Gaussian output file (*.out)* → *Save*. Dapat dilihat pada gambar 2.1. Perhitungan deskriptor elektronik seperti Energi HOMO, Energi LUMO dapat dilakukan menggunakan metode semi empiris AM1. Sementara itu untuk perhitungan Energi HOMO dan Energi LUMO

menggunakan software GaussView 6.016 dilakukan dengan menjalankan perintah *Results* → *Surfaces and Contours* → *New Cube*.



Gambar 1. Tampilan Optimasi



Gambar 2 Tampilan Surfaces Program GausView Geometry pada Paket Program Gaussian-09

Deskriptor elektronik adalah jumlah interaksi antar atom-atom yang saling berikatan dalam sebuah molekul. Deskriptor elektronik dapat diperoleh datanya melalui kajian komputasi melalui interaksi kimia kuantum untuk mempelajari potensi aktivitas biologis. Salah satunya menggunakan paket *GaussView 6.016* untuk mendapatkan data-data deskriptor elektronik. Penggunaan struktur elektronik sebagai prediktor cenderung disukai karena dapat ditentukan secara teoritik dan hasil yang diperoleh cukup memuaskan. Dalam penelitian ini, deskriptor yang digunakan adalah digunakan deskriptor elektronik berupa Momen Dipol, Muatan Bersih Atom, Energi HOMO, Energi LUMO, Energi Gap (Isnaeni 2015).

a. Momen dipol

Momen dipol merupakan momen ikatan yang dihasilkan dari jarak muatan antara atom yang berikatan dalam suatu molekul. Interaksi yang terjadi melibatkan pasangan elektron sunyi yang berpengaruh secara signifikan sehingga dapat ditentukan nilainya yang biasanya dalam

bentuk *mikro* (μ). Selain satuan tersebut, satuan yang digunakan pada momen dipol yaitu *Debye* (*D*).

- b. HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbitals*) dan HUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbitals*)

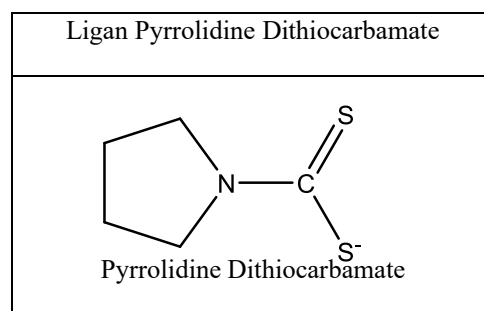
HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbitals*) adalah orbital tertinggi pada pita valensi yang ditempati elektron. Sedangkan LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbitals*) adalah orbital terendah pada pita konduksi yang tidak ditempati elektron. Energi HOMO berhubungan langsung dengan potensial ionisasi dan karakteris kerentanan molekul terhadap serangan elektrofil. Energi LUMO secara langsung berkaitan dengan afinitas elektron dan ciri kerentanan molekul terhadap serangan nukleofil. Interaksi antara sebuah orbital kosong dan sebuah pasangan elektron terjadi secara efektif antara sebuah HOMO dari suatu spesies dan sebuah LUMO dari spesies yang lain (Lu et al. 2017).

- c. Energi Gap

Energi Gap adalah selisih energi antara energi HOMO dengan energi LUMO yang dapat ditentukan melalui perhitungan komputasi menggunakan satuan *Eiganvalue* (*eV*). Selisih perbedaan energy tersebut menentukan seberapa besar kestabilan kinetic dan reaktivitas suatu molekul. Selain itu, perbedaan energi tersebut akan menjelaskan seberapa besar kemampuan atau energi yang dibutuhkan elektron untuk mengalami transisi dari HOMO ke LUMO (Rakhman et al. 2019)

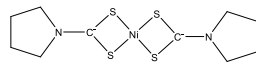
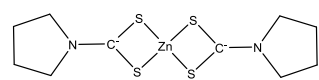
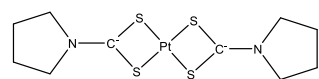
Senyawa kompleks ataupun sering pula disebut sebagai senyawa koordinasi mempunyai peranan yang sangat berguna dalam kehidupan, tidak terkecuali pada sistem hayati manusia. Senyawa kompleks ataupun senyawa koordinasi ialah suatu senyawa anorganik yang dibangun dari gabungan antara asam Lewis yang berbentuk logam ataupun ion logam serta basa lewis yang berbentuk molekul netral ataupun ion negatif. Dalam senyawa kompleks basa Lewis tersebut diketahui sebagai ligan. Pada saat ini banyak senyawa kompleks yang telah disintesis kemudian akan diuji cobakan dalam suatu riset kedokteran. Beberapa reaksi yang diajukan dalam penelitian tentang kemampuan senyawa kompleks antara lain sebagai kondensasi DNA (Agus and Widana 2014). Pengkompleksan logam dengan ligan ditiokarbamat juga tidak lepas dari prinsip HSAB. Pearson (1963)

mengatakan bahwa logam timbal(II) bersifat asam menengah, sedangkan ditiokarbamat merupakan basa lunak. Ditinjau dari sifat ini, logam dan ligan ditiokarbamat bisa mem bentuk kompleks yang berbeda dari sifat aslinya. Berikut adalah ligan pirolidin-ditiokarbamat serta jenis senyawa pirolidin-ditiokarbamat yang akan digunakan pada penelitian ini



Gambar 3. Jenis senyawa pirolidin-ditiokarbama

Tabel 1. Bentuk struktur senyawa

No	Nama dan Struktur Senyawa	Senyawa
1.	 Bis(Pyrrolidine Dithiocarbamate)Nickel	$\text{Ni}(\text{PDTC})_2$
2.	 Bis(Pyrrolidine Dithiocarbamate)Zink	$\text{Zn}(\text{PDTC})_2$
3.	 Bis(Pyrrolidine Dithiocarbamate)Platinum	$\text{Pt}(\text{PDTC})_2$

METODE

Penelitian ini untuk menggambarkan permodelan, optimasi geometri, dan deskriptor elektronik senyawa kompleks logam Ni^{2+} , Zn^{2+} dan Pt^{2+} dengan ligan pirolidin-ditiokarbamat menggunakan metode *Density Functional Theory*. Penelitian ini dilaksanakan selama bulan Februari 2022 – Maret 2022, di laboratorium Kimia FKIP Universitas Khairun. Alat dan bahan penelitian ini yaitu menggunakan perangkat keras dan perangkat lunak. Perangkat keras menggunakan laptop LENOVO. Adapun spesifikasi laptop yang digunakan

adalah sebagai berikut: *Processor Intel® Celeron® N3350 CPU @ 1.10GHz (2 CPUs), 1.1GHz, Harddisk 1 TB, Random Access Memory (RAM) 2048 MB, Monitor komputer 12 inchi*. Perangkat lunak terdiri dari aplikasi-aplikasi kimia komputasi yaitu sebagai berikut: *Chem3D 16.0*, digunakan untuk pemodelan struktur molekul, *Gaussian-09*, digunakan untuk optimasi geometri struktur molekul, *GaussView 6.016*, digunakan untuk perhitungan nilai deskriptor elektronik. Bahan kajian dalam penelitian ini adalah senyawa kompleks senyawa kompleks logam Ni^{2+} , Zn^{2+} dan Pt^{2+} dengan ligan pirolidin-ditiokarbamat.

Prosedur Penelitian

1. Pemodelan struktur senyawa kompleks Ni^{2+} , Zn^{2+} dan Pt^{2+} dengan ligan pirolidin-ditiokarbamat

a. Pemodelan struktur molekul

Pemodelan struktur molekul senyawa kompleks Ni^{2+} , Zn^{2+} dan Pt^{2+} dengan ligan pirolidin-ditiokarbamat diawali dengan membuat model struktur molekul menggunakan *Chem3D 16.0*. Struktur dibentuk menjadi 2D, dilengkapi dengan atom Hidrogen (H) untuk memperoleh struktur sebenarnya kemudian diubah dalam bentuk 3D. Kemudian klik 'structure' pada menu bar, lalu klik kanan dan pilih 'analysis' untuk penamaan struktur molekul yang telah dibuat, kemudian pilih calculations, Gaussian interface, klik create, ketik nama file pada kotak File name, tetapkan save of type pada (*.gjf), kemudian klik tombol save.

b. Optimasi Geometri

Proses dilanjutkan dengan optimasi struktur jenis senyawa pirolidin-ditiokarbamat yang tertera pada tabel 2.2 yaitu buka software *GaussView 6.016*, pilih menu file klik open, seleksi file (*.gjf) klik open. Memilih metode perhitungan dan basis sets. Klik menu Calculate, kemudian pilih menu Gaussian Calculation Setup maka akan muncul kotak dialog. Tetapkan Job Type pada Optimization, lanjutkan dengan memilih metode pada kotak dialog Method. Tetapkan metode pada Ground State kemudian DFT, Default Spin, dengan fungsi B3LYP Basis Set LANL2DZ, Charge 0 Spin Singlet. Kemudian klik tombol Submit. Simpan dengan cara klik menu File, kemudian pilih menu Save. Ketik nama file pada kotak File name, tetapkan Files of type pada Gaussian input file (*.gjf, *.com) dan Save as

pada Auto, kemudian klik tombol Save. Agar mampu dibaca oleh Software Gaussian-09, yang digunakan untuk optimasi geometri struktur, kemudian klik tombol save.

2. Perhitungan Nilai Deskriptor

a. Deskriptor Elektronik

Perhitungan deskriptor elektronik yaitu menghitung muatan bersih pada atom-atom yang terdapat dalam kerangka struktur induk senyawa kompleks logam Ni^{2+} , Zn^{2+} dan Pt^{2+} dengan ligan pirolidin-ditiokarbamat. Perhitungan dilakukan dengan membuka file (*.log) hasil optimasi dari model senyawa kompleks logam Ni^{2+} , Zn^{2+} dan Pt^{2+} dengan ligan pirolidin-ditiokarbamat menggunakan *Marvin Sketch 64*, kemudian memilih *Calculation*, memilih *Charge* dan dihasilkan muatan bersih atom model senyawa kompleks logam Ni^{2+} , Zn^{2+} dan Pt^{2+} dengan ligan pirolidin-ditiokarbamat

Momen dipol ditentukan dengan menggunakan aplikasi *GaussView 6.016* dengan cara membuka file (*.log) hasil optimasi menggunakan *GaussView 3.07*, kemudian memilih *Result Summary* untuk mengetahui momen dipol.

Deskriptor elektronik selanjutnya yaitu perhitungan energi HOMO-LUMO, energi HOMO merupakan energi pada orbital molekul paling tinggi yang terisi elektron, sedangkan energi LUMO merupakan energi pada orbital molekul terendah yang tidak terisi elektron. Perhitungan energi HOMO-LUMO dilakukan dengan membuka file output optimasi (*.log) dengan *GaussView 6.016* kemudian di klik kanan pilih menu *Results, Surface/Contours, Cube Actions, New Cube, HOMO LUMO*. Kemudian pilih *Surface Actions, New Surface* untuk menampilkan visualisasi HOMO LUMO. Setelah itu pilih *Cube Actions, Save Cube* kemudian klik save. Selanjutnya klik kanan pada menu pilih *Tools MOs*, pada menu *New Gaussian MOs, Checkpoint File*, klik *Load*, klik *Visualize, Add Type*, klik *Update*. Nilai HOMO LUMO akan muncul pada tab MOs.

HASIL DAN PEMBAHASAN









Bagian ini mengkompilasi serta menganalisa data yang dilakukan secara runtut guna membahas permasalahan penelitian menuju tujuan serta objektif yang telah dirumuskan di bagian Pendahuluan. Diskusi ini didukung oleh literatur review yang sudah dilaksanakan dan dipaparkan sebelumnya. Hasil pembahasan merupakan temuan-temuan yang mampu berkontribusi oleh penelitian yang didokumentasikan di dalam artikel. Hasil yang diperoleh dari penelitian Density Functional Theory senyawa kompleks Ni^{2+} , Zn^{2+} dan Pt^{2+} dengan ligan pirolidin-ditiokarbamat adalah untuk melihat permodelan molekul dan optimasi geometri dari jenis senyawa pirolidin-ditiokarbamat. Parameter yang diukur dalam penelitian ini yaitu menggunakan parameter deskriptor elektronik.

Deskriptor Elektronik diwakili oleh EHOMO, ELUMO, Selisih EHOMO dan ELUMO (EG), Momen Dipol, dan Muatan Atom Bersih. Tabel Deskriptor Elektronik ditunjukkan pada tabel 1; dan tabel 2. Penentuan deskriptor elektronik dilakukan menggunakan metode DFT yang terdapat pada program software GaussView 6.016 dan Gaussian-09.

1. Pemodelan dan Optimasi Geometri Molekul Senyawa Kompleks Ni^{2+} , Zn^{2+} dan Pt^{2+} dengan ligan Pirolidin-Ditiokarbamat

Pemodelan struktur molekul senyawa kompleks Ni^{2+} , Zn^{2+} dan Pt^{2+} dengan ligan pirolidin-ditiokarbamat dilakukan agar mempermudah visualisasi terhadap struktur molekul yang diteliti. Salah satu cara yaitu dengan komputasi menggunakan program software GaussView 6.016 dan Gaussian-09. Model struktur molekul dari senyawa kompleks Ni^{2+} , Zn^{2+} dan Pt^{2+} dengan ligan pirolidin-ditiokarbamat sebelum optimasi tidak terdapat nomor atom, simbol atom, penomoran, dan muatan. Sedangkan, permodelan struktur molekul dari senyawa kompleks Ni^{2+} , Zn^{2+} dan Pt^{2+} dengan ligan pirolidin-ditiokarbamat setelah optimasi telah terdapat nomor atom, simbol atom, penomoran, dan muatan. Permodelan struktur sebelum optimasi dan sesudah optimasi memiliki bentuk yang berbeda. Hal ini dilakukan untuk membedakan atom-atom yang terikat dalam molekul tersebut. Berikut adalah hasil pemodelan tiga senyawa kompleks Ni^{2+} , Zn^{2+} dan Pt^{2+} dengan ligan pirolidin-ditiokarbamat, yang dapat dilihat pada tabel 2.

Tabel 2. Permodelan Molekul Sebelum dan Sesudah Optimasi Berdasarkan Penomoran Untuk Kode Senyawa PDTC, $\text{Ni}(\text{PDTC})_2$, $\text{Zn}(\text{PDTC})_2$, dan $\text{Pt}(\text{PDTC})_2$

Nama Senyawa	Sebelum Optimasi	Sesudah Optimasi
PDTC		
$\text{Ni}(\text{PDTC})_2$		
$\text{Zn}(\text{PDTC})_2$		
$\text{Pt}(\text{PDTC})_2$		

Optimasi geometri molekul pada tiga senyawa kompleks Ni^{2+} , Zn^{2+} dan Pt^{2+} dengan ligan pirolidin-ditiokarbamat dilakukan menggunakan metode Density Functional Theory (DFT) dengan parameter-parameter yang diukur yakni energi total, dan panas pembentukan yang disajikan pada tabel 1. Energi total dan panas pembentukan merupakan parameter yang paling penting dalam menentukan seberapa banyak energi yang dibutuhkan dalam penentuan struktur yang paling optimal dengan nilai energi paling kecil atau mendekati nol.

Tabel 3. Data Energi Total, dan Panas Pembentukan dari Jenis Senyawa Pirolidin-Ditiokarbamat

Nama Senyawa	Energi Total (kcal/mol)	Panas Pembentukan (kcal/mol-kelvin)
PDTC	85.69 kcal/mol	28.701 kcal/mol-kelvin
$\text{Ni}(\text{PDTC})_2$	175.631 kcal/mol	67.604 kcal/mol-kelvin
$\text{Zn}(\text{PDTC})_2$	175.334 kcal/mol	68.258 kcal/mol-kelvin
$\text{Pt}(\text{PDTC})_2$	175.524 kcal/mol	67.87 kcal/mol-kelvin

1. Penentuan Deskriptor Elektronik Senyawa Kompleks Ni^{2+} , Zn^{2+} dan Pt^{2+} Pirolidin-ditiokarbamat

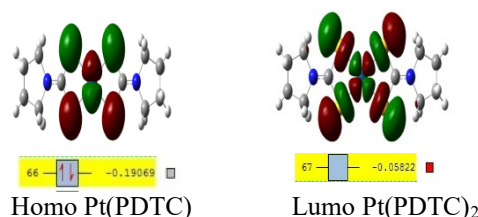
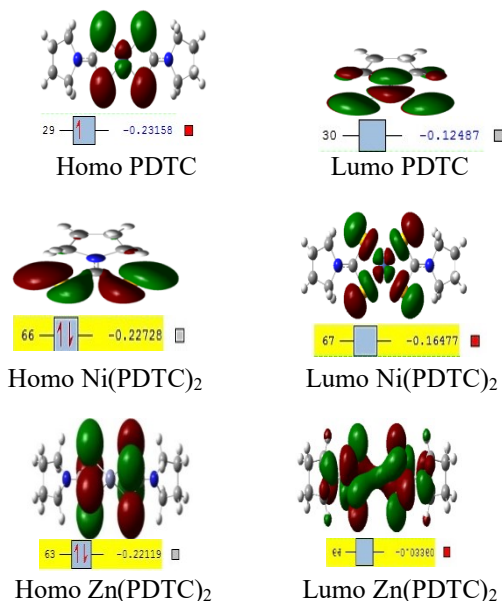
Penjelasan masing-masing senyawa kompleks Ni^{2+} , Zn^{2+} dan Pt^{2+} pirolidin-ditiokarbamat ditentukan dengan metode Density Functional Theory (DFT). Penentuan deskriptor elektronik dilakukan dengan menggunakan teori fungsional kerapatan (DFT) berbasis kimia

komputasi untuk mendapatkan data tentang struktur momen dipol, muatan atom bersih, energi HOMO, energi LUMO, dan energi Gap (Kasmui and Kusuma 2016).

Tabel 4. Deskriptor Elektronik Jenis Senyawa Pirolidin-Ditiokarbamat

Nama Senyawa	Energi Humo (eV)	Energi Lumo (eV)	ΔEG (eV)	Momen Dipol (D)
PDTC	-0.23158	-0.12487	0,10671	6.3159
$\text{Ni}(\text{PDTC})_2$	-0.22728	-0.16477	0,06251	0.002186
$\text{Zn}(\text{PDTC})_2$	-0.22119	-0.03360	0,18759	0.004249
$\text{Pt}(\text{PDTC})_2$	-0.19069	-0.05822	0,13247	0.001424

Hasil Energi HOMO dan energi LUMO untuk senyawa $\text{Ni}(\text{II})$ -pirolidin-ditiokarbamat yang ditentukan dengan metode Density Finctional Theory, dan nilai EHOMO dan ELUMOnya -0.22728eV; dan -0.16477eV. Dari hasil ini dapat diamati adanya kesamaan Energi HOMO dan energi LUMO antara senyawa $\text{Ni}(\text{II})$ -pirolidin-ditiokarbamat dengan senyawa $\text{Zn}(\text{II})$ -pirolidin-ditiokarbamat. Energi HOMO dan energi LUMO yang sama ini dikarenakan atom pusat Ni dan Zn memiliki sifat yang sama. Hal ini sebabkan oleh bilangan oksidasi yang dimiliki atom Ni dan Zn adalah sama-sama +2 sehingga memungkinkan diperoleh Energi HOMO dan energi LUMO yang hampir sama (Hastiawan 2013), sedangkan Energi HOMO dan energi LUMO untuk senyawa $\text{Pt}(\text{II})$ -pirolidin-ditiokarbamat yaitu -0.19069eV; dan -0.05822 yang disajikan pada tabel 4.



Gambar 4. Struktur Molekul Jenis Senyawa Pirolidin-Ditiokarbamat Berdasarkan Tingkatan Energi HOMO dan LUMO

HOMO dan LUMO merupakan luaran data yang menunjukkan density elektron pada pita energi dari masing-masing zat warna organik, warna merah dan hijau menunjukkan salah satu density elektron pada orbital molekul bonding dan lainnya pada orbital antibonding. Dari hasil yang didapatkan menunjukkan bahwa density elektron pada daerah HOMO berada pada rantai donor sedangkan density elektron untuk daerah LUMO berada di rantai akseptor dari zat warna organik. Hal ini sesuai dengan teori bahwa HOMO merupakan pita energi yang mendonorkan elektron dan LUMO merupakan pita energi yang menerima elektron

Momen dipol berkaitan dengan polaritas molekul senyawa turunan pirolidinditiokarbamat, dimana polaritas dengan nilai terbesar terdapat pada senyawa $\text{Zn}(\text{II})$ -pirolidin-ditiokarbamat yaitu 0,004249D. Hal ini menjelaskan bahwa orbital untuk eksitasi elektronik akan melibatkan orbital HOMO dan LUMO. Simulasi struktur molekul jenis senyawa pirolidin-ditiokarbamat pada tingkat energi HOMO dan LUMO ditunjukkan pada Tabel 2.

Eksitasi elektron dari HOMO ke LUMO memiliki jarak tertentu dan membutuhkan energi, yang dapat diukur dari perbedaan energi antara orbit HOMO dan orbit LUMO. Energi ini disebut Energi Gap (ΔEG) dan satuannya adalah eV. Energi Gap berhubungan dengan kestabilan dan reaktivitas molekul, kestabilan dan reaktivitas dapat dilihat melalui perbedaan energi (Rakhman et al. 2019).

Semakin besar nilai ΔEG maka semakin stabil molekulnya dan semakin rendah reaktivitasnya, karena membutuhkan banyak energi untuk mengalami eksitasi elektronik dari HOMO ke LUMO, begitu pula sebaliknya. Semakin kecil nilai ΔEG , semakin reaktif dan tidak stabil molekul tersebut karena membutuhkan lebih sedikit energi saat menjalani eksitasi elektronik dari HOMO ke LUMO. Jenis senyawa pirolidin-ditiokarbamat dengan stabilitas dan reaktivitas yang lebih rendah adalah senyawa $\text{Ni}(\text{II})$ -pirolidin-ditiokarbamat, dan nilai ΔEG -nya 0,06251 eV.

Sedangkan senyawa turunan yang stabil dan kurang reaktif dari jenis senyawa pirolidin-ditiokarbamat dengan nilai ΔEG terbesar 0,18759 eV berada pada senyawa Zn(II) -pirolidin-ditiokarbamat.

Penentuan muatan atom bersih jenis senyawa pirolidin-ditiokarbamat ditentukan pada atom $q\text{N}_1$, $q\text{N}_2$, $q\text{C}_2$, $q\text{C}_8$, $q\text{C}_{10}$, $q\text{C}_{11}$, $q\text{C}_{13}$, $q\text{C}_{14}$, $q\text{C}_{16}$, dan $q\text{C}_{17}$ yang disajikan pada tabel 4.3. Atom $q\text{N}_1$, $q\text{N}_2$, $q\text{C}_2$, $q\text{C}_8$, $q\text{C}_{10}$, $q\text{C}_{11}$, $q\text{C}_{13}$, $q\text{C}_{14}$, $q\text{C}_{16}$, dan $q\text{C}_{17}$ diambil dalam muatan atom bersih karena atom-atom tersebut berikatan dekat dengan atom pusat dan atom-atom tersebut dapat terlihat dengan jelas. Deskriptor elektronik dari muatan atom bersih sangat penting dalam menentukan interaksi elektronik antaratom dalam suatu molekul yang terikat satu sama lain. Interaksi ini akan melibatkan elektron-elektron dalam atom yang saling bergabung, sehingga mempengaruhi nilai muatan setiap atom. Perbedaan nilai muatan dipengaruhi oleh transfer elektron ke setiap atom yang terikat pada molekul (Rakhman et al. 2019).

Tabel 5. Harga Muatan Atom Bersih Jenis Senyawa Pirolidin-Ditiokarbamat

Muatan Atom Bersih (eV)	PDTC	Ni	Zn	Pt
$q\text{N}_1$	-0,22	-0,28	-0,28	-0,26
$q\text{N}_2$	-0,22	-0,28	-0,28	-0,26
$q\text{C}_2$	0,03	0,08	0,08	0,07
$q\text{C}_8$	0,02	0,08	0,08	0,07
$q\text{C}_{10}$	0,01	0,3	0,3	0,3
$q\text{C}_{11}$	0,01	-0,04	-0,04	-0,04
$q\text{C}_{13}$	0,01	0,3	0,3	0,2
$q\text{C}_{14}$	0,01	0,3	0,3	0,2
$q\text{C}_{17}$	0,02	-0,04	-0,04	-0,04
$q\text{C}_{18}$	0,01	0,3	0,3	0,3

KESIMPULAN

Berdasarkan kajian Density Functional Theory (DFT) jenis senyawa pirolidin-ditiokarbamat dapat disimpulkan bahwa Permodelan dan optimasi geometri jenis senyawa pirolidin-ditiokarbamat dilakukan menggunakan metode DFT (Density Functional Theory). Permodelan struktur molekul dari senyawa kompleks Ni^{2+} , Zn^{2+} dan Pt^{2+} dengan ligan pirolidin-ditiokarbamat setelah optimasi telah terdapat nomor atom, simbol atom,

penomoran, dan muatan. Permodelan struktur sebelum optimasi dan sesudah optimasi memiliki bentuk yang berbeda. Hasil optimasi geometri yang didapatkan yaitu data energi total dan panas pembentukan. Data energi total dan panas pembentukan merupakan parameter yang penting dalam menentukan seberapa banyak energi yang dibutuhkan dalam penentuan struktur yang paling optimal dengan nilai energi paling kecil atau mendekati nol. Maka, dari data energi total dan panas pembentukan yang didapatkan struktur yang paling optimal dengan nilai energi paling kecil atau mendekati nol adalah jenis senyawa Zn(PDTC)_2 .

Penentuan deskriptor elektronik dilakukan dengan menggunakan teori fungsional kerapatan (DFT) berbasis kimia komputasi untuk mendapatkan data tentang struktur momen dipol, muatan atom bersih, energi HOMO, energi LUMO, dan energi Gap. Data yang didapatkan dari momen dipol, muatan atom bersih, energi HOMO, energi LUMO jenis senyawa pirolidin-ditiokarbamat yang paling stabil adalah senyawa Zn(PDTC)_2 . Sedangkan pada data energi gap senyawa Zn(PDTC)_2 memiliki nilai yang besar, maka senyawa Zn(PDTC)_2 semakin stabil molekulnya dan semakin rendah reaktivitasnya.

Berdasarkan kajian Density Functional Theory (DFT) jenis senyawa pirolidin-ditiokarbamat dapat diberikan saran sebagai berikut : Penelitian mengenai kajian Density Functional Theory (DFT) dari jenis senyawa pirolidin-ditiokarbamat dapat dilakukan dengan basis set yang lebih besar sehingga diperoleh hasil prediksi yang lebih akurat. Perlu dilakukan pengujian ulang secara eksperimental sebagai data pembandingan keakuratan terhadap simulasi komputasi.

DAFTAR PUSTAKA

- [1]Agus, Gede, dan Beni Widana. 2014. “Kajian Tentang Potensi Terkini Senyawa Kompleks Sebagai Antikanker,” 331–34. Menurut Rivai (1995), Werner mengemukakan bahwa sebagian ion logam cenderung berikatan kordinasi dengan zat-zat tertentu membentuk senyawa kompleks yang tepat dan disebut sebagai ligan. Dalam menjelaskan proses pembentukan serta lapisan kordinasi senyawa.
- [2]Ahmed, Alya A J, dan Cultural Relations. 2018. “Metal Complexes of Dithiocarbamate

- Derivatives and Its Biological Activity," no. November.
<https://doi.org/10.14233/ajchem.2018.21545>.
- [3] Ashley, Daniel C., David W. Brinkley, dan Justine P. Roth. 2010. "Oxygen Isotope Effects as Structural and Mechanistic Probes in Inorganic Oxidation Chemistry." *Inorganic Chemistry* 49 (8): 3661–75.
<https://doi.org/10.1021/ic901778g>.
- [4] Becke, Axel D. 2003. "Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange." *The Journal of Chemical Physics* 98 (7): 5648–52. <https://doi.org/10.1063/1.464913>.
- [5] Cotton, F. Albert., Wilkinson, G. 1989. "Kimia Anorganik Dasar, Penerbit Universitas Indonesia, Jakarta."
- [6] Cramer, Christopher J. 2004. *Essentials of Computational Chemistry Theories and Models Second Edition. John Wiley & Sons Ltd.* <http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:Essentials+of+computational+chemistry#0>.
- [7] Hastiawan, Juliandri. 2013. "Density Functional Theory Untuk Penentuan Geometri Dan Karakteristik Ikatan Dari Kompleks $\text{Ni}(\text{II})$ - Dibutilditiokarbamat Dan $\text{Co}(\text{II})$ - Dibutilditiokarbamat," no. II: 197–202.
- [8] Hendrati, Diana, Erianti Siska Purnamasari, Syulastri Effendi, dan Santhy Wyantuti. 2018. "Pemantapan Proses Sintesis Ligan Dibutilditiokarbamat (DBDTK) Sebagai Pengekstrak Logam Tanah Jarang Berdasarkan Desain Eksperimen." *Alchemy Jurnal Penelitian Kimia* 14 (2): 219.
<https://doi.org/10.20961/alchemy.14.2.15006.219-235>.
- [9] Hermawati, Eka Sulistya, Suhartana, dan Taslimah. 2016. "Sintesis Dan Karakterisasi Senyawa Kompleks $\text{Zn}(\text{II})$ -8-." *Jurnal Kimia Sains Dan Aplikasi* 19 (3): 94–98.
- [10] Islam, Sk Imadul, Suwendu Bikash Das, Sutapa Chakrabarty, Sudeshna Hazra, Akhil Pandey, dan Animesh Patra. 2016. "Synthesis, Characterization, and Biological Activity of Nickel (II) and Palladium (II) Complex with Pyrrolidine Dithiocarbamate (PDTC)." *Advances in Chemistry* 2016: 1–6.
<https://doi.org/10.1155/2016/4676524>.
- [11] Isnaeni, Lailatul. 2015. *Analisis Hubungan Kuantitatif Dan Aktivitas Antioksidan Senyawa Analog Kalkon. Skripsi. Semarang: Universitas Negeri Semarang.*
- [12] Isnaeni, Lailatul, Samuel Budi, dan Wardhana Kusuma. 2016. "Antioksidan Senyawa Analog Kalkon Info Artikel" 5 (2): 0–4.
- [13] Kadir, Laode A, dan Dian Permana. 2020. "Struktur Dan Vibrasi Carbamida : Eksperimen Dan Kajian Teoritik Density Functional Theory (DFT)" 6 (2): 116–20.
<https://doi.org/10.31605/saintifik.v6i2.266>.
- [14] Kartina. 2013. "Sintesis Dan Karakterisasi $\text{Zn}(\text{II})$ Dan $\text{Te}(\text{IV})$ Ditiokarbamat Dan Potensinya Sebagai Anti Tuberkulosis. Tesis. Makasar: Universitas Hasanudin Makasar." *Journal of Petrology* 369 (1): 1689–99.
- [15] Kasmui, M Noor, dan S B W Kusuma. 2016. "Jurnal MIPA" 39 (1): 51–56.
- [16] Lu, Yang, Ai Hua Wang, Peng Shi, and Hui Zhang. 2017. "A Theoretical Study on the Antioxidant Activity of Piceatannol and Isorhapontigenin Scavenging Nitric Oxide and Nitrogen Dioxide Radicals." *PLoS ONE* 12 (1): 1–16.
<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0169773>.
- [17] Male, Yusthinus Thobias, Djulia Onggo, dan Muhamad Abdulkadir Martoprawiro. 2009. "Studi Teoretis Struktur Elektronik Dan Sifat Transisi Spin Kompleks $[\text{Fe}(\text{Dpa})_2(\text{NCS})_2]$ " 2.
- [18] Nurillah, Siti. 2010. "Sintesis Dan Karakterisasi Senyawa Kompleks Dari Ion Logam $\text{Zn}(\text{II})$ Dengan Ligan N-Etilisopropilditiokarbamat, N-Metilbenzilditiokarbamat Dan N-Heptilmetilditiokarbamat Sebagai Zat Aditif Pada Bahan Pelumas." *Skripsi Tidak Diterbitkan, Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Hasanudin Makasar* 1 (69): 5–24.
- [19] Paulsen, dkk. 2006. "Density Functional Theory Calculations for Spin Crossover Complexes." *Spin Crossover in Transition Metal Compounds III*, 197–219. <https://doi.org/10.1007/b95428>.
- [20] Pearson, Ralph G. 1963. "Hard and Soft Acids and Bases." *Journal of the American Chemical Society* 85 (22): 3533–39.
<https://doi.org/10.1021/ja00905a001>.
- [21] Pongajow, Nicolin Tirza, Juliandri Juliandri, dan Iwan Hastiawan. 2017. "Penentuan Geometri Dan Karakteristik Ikatan Senyawa Kompleks $\text{Ni}(\text{II})$ -Dibutilditiokarbamat Dengan Metode Density Functional Theory." *Indonesian Journal of Applied Sciences* 7 (2): 33–36.
<https://doi.org/10.24198/ijas.v7i2.2601>.

- [22]Rakhman, Khusna Arif, Nur Asbirayani Limatahu, Hasbul Budiman Karim, dan Muhammad Ikhlas Abdjan. 2019. “Kajian Senyawa Turunan Benzopirazin Sebagai Antimalaria Menggunakan Metode HKSA Dan MLR.” *EduChemia (Jurnal Kimia Dan Pendidikan)* 4 (2): 112. <https://doi.org/10.30870/educhemia.v4i2.4989>.
- [23]Suhartana, S. 2007. “Kemampuan Ligan Hipoxantin Dan Quanin Untuk Ekstraksi Kation Perak Pada Fasa Air- Kloroform.” *Jurnal Sains Dan Matematika* 15 (1): 25–32.
- [24]Wanta, Kevin Cleary, Federick Dwi Putra, Ratna Frida Susanti, Gelar Panji Gemilar, Widi Astuti, Shinta Virdhian, dan Himawan Tri Bayu Murti Petrus. 2019. “Pengaruh Derajat Keasaman (PH) Dalam Proses Presipitasi Hidroksida Selektif Ion Logam Dari Larutan Ekstrak Spent Catalyst.” *Jurnal Rekayasa Proses* 13 (2): 94. <https://doi.org/10.22146/jrekpros.44007>.
- [25]Yeo, Chien Ing, Edward R. T. Tiekink, dan Jactty Chew. 2021. “Insights into the Antimicrobial Potential of Dithiocarbamate Anions and Metal-Based Species.” *Inorganics* 9 (6): 48. <https://doi.org/10.3390/inorganics9060048>.