

Studi Komputasi Kompleks 1,10-Fenantrolin dengan Logam Fe, Cu, Co, Ni dan Zn Menggunakan Metode Density Functional Theory (DFT)

Fahria salam¹, Muliadi², Topan Setiawan³ Muhammad Amin⁴

^{1,2,3}Program Studi Pendidikan Kimia, FKIP, Universitas Khairun, Ternate, Indonesia

¹E-mail: fahriasalamat@gmail.com

²E-mail: muliadi@unkhair.ac.id

³E-mail: topan@unkhair.ac.id

Informasi Jurnal

Kata Kunci:

1,10 Fenantrolin,
komputasi, DFT, E_{HOMO} ,
 E_{LUMO} .

Keywords:

1,10 Phenanthroline,
computation, DFT,
 E_{HOMO} , E_{LUMO}

Abstrak

Penelitian kimia komputasi dilakukan untuk mengetahui pemodelan struktur kompleks 1,10-fenantrolin dengan logam Fe, Cu, Co, Ni, Zn menggunakan metode DFT dan untuk mengetahui aktivitas kompleks 1,10-fenantrolin dengan logam Fe, Cu, Co, Ni dan Zn pemodelan struktur telah dilakukan secara komputasi dengan menggunakan software *ChemDraW Ultra 12.0* dan *GaussView* dengan basis set B3LYP/6-31G. Parameter yang diperoleh dari hasil optimasi adalah E_{HOMO} , E_{LUMO} , dengan energi total. Dari nilai E_{HOMO} dan E_{LUMO} yang diperoleh kemudian dihitung nilai energy Gap (ΔE), potensial ionisasi(I), afinitas elektron(A), elektronegativitas (χ), hardness (η), dan softness (σ). Perhitungan secara komputasi secara kimia menunjukkan bahwa memodelkan struktur Kompleks 1,10 Fenantrolin menggunakan metode DFT (*Density Finctional Theory*) Nilai energi total untuk masing-masing Kompleks 1,10 Fenantrolin adalah Fe-Phen :115.272 kcal/mol, Cu-Phen: 114.711 kcal/mol, Co-Phen: 119,192, kcal/mol Ni-Phen:113,641 kcal/mol:Zn-Phen : 123.99 kcal/mol.

Abstract

Computational chemistry research was conducted to determine the structural modeling of the 1,10-phenanthroline complex with Fe, Cu, Co, Ni, Zn using the DFT method and to determine the activity of the 1,10-phenanthroline complex with Fe, Cu, Co, Ni and Zn metals. Has been done computationally using the software *ChemDraW Ultra 12.0* and *GaussView* with the base set B3LYP/6-31G. The parameters obtained from the optimization results are E_{HOMO} , E_{LUMO} , with total energy. From the obtained E_{HOMO} and E_{LUMO} values, the energy gap(ΔE), ionization potential(I), electron affinity(A), electronegativity(χ), hardness(η), and softness(σ) were calculated. Computational chemical calculations show that modeling the structure of the 1,10 phenanthroline complex using the DFT (*Density Finctional Theory*) method. The total energy value for each 1,10 phenanthroline complex is Fe-Phen :115,272 kcal/mol, Cu-Phen: 114,711 kcal /mol, Co-Phen: 119,192, kcal/mol Ni-Phen:113,641 kcal/mol:Zn-Phen : 123.99 kcal/mol.

1. Pendahuluan

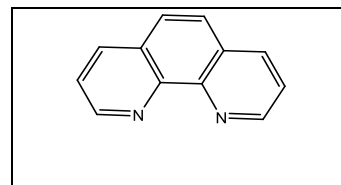
Perkembangan pesat teknologi mikroprosesor telah mempengaruhi perkembangan ilmu kimia. Penggunaan komputer sebagai peralatan kerja laboratorium dikembangkan menjadi suatu aspek kajian yang disebut dengan kimia komputasi. (Siswanta dkk, 2017). Kimia komputasi adalah cabang ilmu kimia yang memanfaatkan program komputer untuk menghitung parameter-parameter yang dimiliki oleh atom. Parameter yang selalu dilibatkan dalam perhitungan ini adalah elektron-elektron yang dimiliki oleh atom. Perhitungan ini, atom atau senyawa dapat dipelajari secara lengkap tanpa melalui studi empiris di laboratorium. Studi ini dapat memenuhi kebutuhan informasi tentang materi kimia yang sulit diperoleh dari studi laboratorium karena objek yang susah dideteksi, kondisi reaksi yang berbahaya, dan faktor-faktor yang lain (Asmara 2015).

Senyawa kompleks merupakan senyawa yang mengandung ion logam pusat yang diikat oleh atom atau molekul dengan ikatan kovalen koordinasi, molekul atau ion tersebut adalah ligan. Berdasarkan konsep basa lewis, atom dari suatu ligan secara langsung akan mengikat ion logam pusat dalam suatu senyawa koordinasi biasanya disebut atom donor sedangkan bilangan koordinasi ion pusat adalah banyaknya atom donor yang terikat pada atom pusat dalam suatu ion atau senyawa koordinasi. Stabilitas kompleks tergantung dari beberapa faktor yaitu sifat ion logam sebagai atom pusat dan sifat ligan sebagai atom donor (Chandra, 2020).

Ortofenantrolin atau 1,10-fenantrolin merupakan senyawa kimia yang merupakan pengkhelet organik yang dapat membentuk kompleks stabil dan berwarna dengan kation besi. Senyawa ini banyak digunakan untuk penentuan

logam dalam larutan berair. Rumus molekul dari 1,10-fenantrolin adalah $C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$ yang berbentuk padatan kristal berwarna putih. Mempunyai titik didih sebesar $117^\circ C$. Mempunyai titik leleh sebesar $93-94^\circ C$. Massa molekulnya sebesar 180,2 g/mol. Komposisi dari 1,10-fenantrolin yakni C 79,98%, H 4,48%, dan N 15,55%. Senyawa ini dapat larut dalam alkohol, aseton, benzena dan air (Andhikari, 2013).

1,10-fenantrolin merupakan molekul fenantrene yang mempunyai dua kelompok CH yang digantikan dengan dua atom nitrogen. Pasangan Elektron Bebas (PEB) yang terkandung dalam atom nitrogen kemudian dikombinasikan dengan kerapatan siklik dalam cincin aromatik yang dapat membuat 1,10-fenantrolin berguna sebagai ligan dalam membentuk senyawa kompleks dengan suatu logam (Basset, dkk., 1991). Penggunaan 1,10-fenantrolin telah banyak digunakan dengan memanfaatkan ion besi (II) sebagai atom pusat, dikarenakan 1,10-fenantrolin diketahui memiliki pasangan elektron bebas (PEB) pada atom N. Ligan ini apabila disubstitusikan akan dapat membentuk kompleks dengan ion besi (II) dan ion besi (III) sehingga dapat bertindak sebagai indikator dalam reaksi redoks (Mustofa 2002).



Gambar 1. Struktur 1,10 fenantroline
(mustofa 2002)

1. Metode Penelitian

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah perangkat keras satu unit computer/leptop dengan spesifikasi intel 2 core 2,6 GHz, harddisk 1TB, RAM 2 GB, Monitor computer 14 inci. Perangkat lunak yang digunakan dalam penelitian ini yaitu *chemDraw ultra 12.0* yang digunakan untuk pemodelan struktur molekul, program paket *Gaussview 6.016* digunakan optimasi geometri struktur molekul, software *Gaussian-09* digunakan untuk menghitung nilai deskriptor elektronik EHOMO, ELUMO, E gap dan momen dipol.

Pemodelan struktur

Pemodelan struktur molekul senyawa kompleks 1,10 fenantrolin dengan logam Fe, Cu, Co, Ni dan Zn yang digunakan dalam penelitian ini digambar menggunakan software *ChemDraw Ultra versi 12.0*, diawali dengan menggambar struktur dasar, kemudian disubstitusi pada R. Struktur dibentuk menjadi 2D. Kemudian klik kanan dan pilih 'analysis' lalu *name* untuk penamaan struktur molekul yang telah dibuat. Setelah itu dilengkapi dengan atom hidrogen (H) untuk diperoleh struktur yang sebenarnya. Kemudian dibentuk menjadi struktur 3D. Selanjutnya file disimpan dalam format *MDL Molfile (*.mol)* agar mampu dibaca oleh software *GaussView 6.0* yang digunakan dalam tahap optimasi geometri struktur.

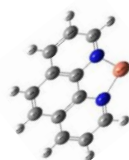
Optimasi geometri

Senyawa turunan fenentrolin dengan logam Fe, Cu, dan Znyang telah dibuat model struktur molekulnya lalu dipindahkan ke program aplikasi *GaussView 6.016* kemudian di optimasi geometri yaitu untuk mencari struktur molekul yang paling stabil. Metode yang digunakan untuk optimasi geometri adalah metode *Density Functional Theory (DFT)* dari senyawa turunan 1,10 fenantrolin. Metode ini digunakan karena dapat

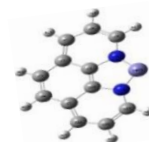
memprediksi senyawa dengan ketepatan yang akurat.

2. Hasil dan Pembahasan

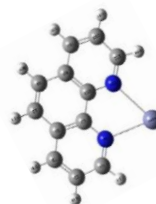
Hasil yang diperoleh dari penelitian ini menggunakan kompleks 1,10 fenantrolin dengan logam Fe, Cu, Co, Ni dan Zn untuk mengetahui pemodelan dan aktivitas kompleks. Parameter yang diukur dalam penelitian ini terdiri atas pemodelan molekul senyawa 1,10 fenantrolin dan penentuan deskriptor dengan menggunakan program gaussian 6.016 metode DFT berikut senyawa 1,10 fenantrolin dengan logam sesudah optimasi geometri molekul.



Kompleks Fe-phen



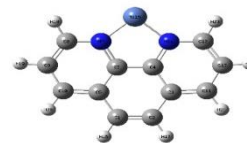
Kompleks Cu-Phen



Kompleks Zn-Phen



Kompleks Co-Phen



Kompleks Ni-Phen

Gambar 2. Kompleks 1,10-fenantrolin dengan logam Fe, Cu, Co, Ni dan Zn sesudah optimasi.

Perhitungan nilai deskriptor elektronik menggunakan metode DFT. Nilai deskriptor

elektronik dihitung menggunakan software Gaussian-09 dengan parameter-parameter yang diukur yakni energi HOMO, energi LUMO, energi Gap (Δ EG) dan momen dipol (D), yang

dioptimasi menggunakan program gaussian 6.016 metode DFT dan basis set B3LYP/6-31G, sehingga diperoleh hasil optimasi seperti pada table 1.

Tabel 1. Total Energi, Panas Pembentukan, Energi HOMO, Energi LUMO, Energi Gap, Momen Dipol, Potensial Ionisasi, Global Hardness, Global softness, Elektronegatifitas.

Parameter	Fe-Phen	Cu-Phen	Co-Phen	Ni-Phen	Zn-Phen
Total energy (kcal/mol)	115.272kcal/mol	14.711kcal/mol	114.71 kcal/mol	113.641 kcal/mol	123.99kcal /mol
Panas pembentukan (kcal/mol kelvin)	43.377cal/mol-kelvin	44.218cal/mol-kelvin	44.218 cal/mol-kelvin	40.467 cal/mol-kelvin	39.689 cal/mol-kelvin
Energi HOMO eV	-0,05878	-0,10936	-0,10936	-0,11955	-0,18196
Energi LUMO eV	-0,13487	-0,05083	-0,05523	-0,05890	0,05400
Δ EG (eV)	0,07609	0,05853	0,05508	0,06065	0,23596
Momen Dipol (D)	1.7598	0.5165	0.339569	2.327603	9.9662
Potensial ionisasi (I)	0,05878	0,10936	0,11031	0,1195	0,18196
Afinitas elektron(A)	0,13487	0,05083	0,0552	0,0589	0,05400
Global Hardness (η)	-0,0380	-0,0292	0,0275	0,0303	-0,11 79
Global softness (σ)	26,2846	-34,1705	-36,310	-32,976	-8,4760
Elektronegatifitas (χ)	0,0968	0,080095	0,0827	0,0892	0,06398

Table 1. Memperlihatkan nilai energi total senyawa Fe-Phen, Cu -Phen , Co-Phen, Ni-Phen dan Zn-Phen. Senyawa Ni-Phen memiliki energi total terkecil yaitu 113.641 kcal/mol. Hal ini menandakan bahwa senyawa Ni -Phen merupakan senyawa yang lebih reaktif dibandingkan senyawa Fe-Phen , Cu-Phen, Co-Phen, dan Zn-Phen. Senyawa ini akan cenderung mendonasikan elektronnya kepermukaan logam. Suatu senyawa yang memiliki nilai energi total yang tinggi

menunjukkan semakin stabilnya senyawa tersebut, sehingga kemampuannya untuk mendonasikan elektron ke permukaan logam semakin kecil.

Momen dipol berkaitan dengan polaritas molekul kompleks 1,10 fenantrolin, dimana polaritas dengan nilai terbesar terdapat pada senyawa Zn-Phen yaitu 9.9662469 D. Hal ini menjelaskan bahwa orbital untuk eksitasi elektronik akan melibatkan orbital HOMO dan

LUMO. Energi HOMO dan LUMO sangat penting saat menentukan dalam proses reaksi kimia, karena transisi elektron terluar merupakan salah satu faktor yang berperan dalam reaktivitas dari kebanyakan reaksi kimia yang terjadi. Hal ini menjelaskan bahwa orbital yang merupakan tempat terjadinya eksitasi elektron akan melibatkan masing-masing orbital HOMO dan LUMO. Sementara itu, energi HOMO dan LUMO sangat berpengaruh dalam penentuan kekuatan atau energi pada ujung (pita valensi dan pita konduksi) atom terhadap interaksi aktivitas struktur kompleks dengan senyawa kompleks 1,10 fenantroline ditunjukkan pada Tabel 1.

Eksitasi elektron dari HOMO ke LUMO terdapat jarak dan memerlukan energi atau biasa disebut dengan celah energi. Celah energi merupakan perbedaan tingkatan energi antara energi HOMO terhadap LUMO. Energi tersebut dikenal dengan energi Gap (ΔE_G) dengan satuannya yaitu eV. ΔE_G merupakan selisih antara energi HOMO dan LUMO dimana energi HOMO merupakan energi orbital molekul tertinggi yang terisi elektron, sedangkan energi LUMO adalah energi orbital molekul terendah yang tidak terisi elektron. Celah energi yang tidak terlalu besar, maka eksitasi sangat memungkinkan bagi elektron untuk bergerak dari pita valensi ke pita konduksi melewati celah energi tersebut. Selain itu, perlu diketahui bahwa energi Gap (ΔE_G) berhubungan dengan kestabilan dan reaktivitas suatu molekul, dimana kestabilan dan reaktivitas tersebut dapat dilihat dari selisih energinya.

Semakin besar nilai ΔE_G -nya maka molekul tersebut semakin stabil dan kurang reaktif karena memerlukan energi yang besar untuk mengalami eksitasi elektron dari HOMO dan LUMO begitupun sebaliknya. Semakin kecil nilai ΔE_G -nya maka molekul tersebut bersifat reaktif dan kurang stabil karena memerlukan energi yang lebih sedikit ketika mengalami eksitasi elektron dari HOMO dan

LUMO. Dengan kata lain ΔE_G yang semakin kecil akan menunjukkan reaktivitas senyawa yang semakin meningkat. Berdasarkan table 1 kompleks 1,10 fenantrolin dengan logam Fe, Cu, Co, Ni dan Zn yang bersifat kurang stabil dan reaktif dari kelima senyawa Fe-Phen, Cu-Phen, Co-Phen dan Zn-Phen senyawa Fe-Phen yang memiliki nilai ΔE_G terkecil yakni -0,07609 eV. Sementara itu, senyawa yang bersifat lebih stabil dan kurang reaktif dari ketiga senyawa dengan kompleks 1,10 fenantrolin berada pada senyawa Zn-Phen, dimana senyawa tersebut memiliki nilai ΔE_G terbesar yakni 0,23596 eV.

3. Kesimpulan

Berdasarkan kajian komputasi Density Functional Theory (DFT) Kompleks 1,10-Fenontralin dengan logam Fe, Cu, Co, Ni dan Zn dapat disimpulkan bahwa model dari struktur Fe-Phen yaitu dsp^2 (segitiga datar), Cu-Phen dsp^2 (segitigadatar), Co-Phen d^2sp^3 (Oktahedral), Ni-Phen dsp^2 (segitiga datar), dan Zn-Phen sp^3d (Segitiga Bipiramida). Nilai dari deskriptor elektronik dan Parameter kimia kuantum yang memiliki kemampuan reaktivitas yang lebih baik ialah senyawa Zn-Phen memiliki kemampuan yang lebih baik dalam mendonorkan elektronnya ke permukaan dibandingkan empat senyawa lainnya.

Referensi

- Andhikari, N., Halder, A.K., Mondal, C., & Jha, T. (2013). Exploring structural requirements of fauran derivatives as antimalarials by validated DFT-based QSAR, HQSAR, and COMFA-COMSIA approach. *Medicinal Chemistry Research*. 2(4) doi:10.1007/s00044-013-0590-8
- Asmara, A. P., Mudasir, M., & Siswanta, D. (2015). Analisis Hubungan Kuantitatif Struktur Dan Aktivitas Senyawa Turunan Triazolopiperazin Amida Menggunakan Metode Semiempirik AM1. *Elkawnie*,

- Journal of Islamic Science and Technology*, 1(2),125- 38.
- Chandra, Asmuruf, F., & Siallagan, J. (2020). Kajian Reaktivitas Stabilitas Struktur Senyawa Miristin Dan Turunannya Dengan Menggunakan Metode Fungsional Kerapatan. *Jurnal Kimia*, 4(1), 24-30
- Mustofa. (2002). Qsar Study Of 1,10-Phenanthroline Derivatives As The Antimalarial Compounds Using Electronic Descriptors Based On Semiempirical Am1 Calculation. *Indonesian Journal of Chemistry.*, 2 (2), 91-96.
- Siswanta Dwi & Nugraha Gerry (2017). Pemodelan Dan Analisis Qsar Turunan Aminosulfenil Metilkarbamat Sebagai Insektisida Menggunakan Metode Semi empirik Austin Model1. *ALKIMIA* 1(1), 43-49