

## GAS PHASE STRUCTURE AND STABILITY OF COMPLEX FORMED BY H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S AND THEIR METHYL DERIVATIVES WITH THE CATION CO<sup>2+</sup>

*Struktur dan Kestabilan Fasa Gas dari Kompleks Co<sup>2+</sup>-L, dengan L = H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, SiH<sub>2</sub> dan Turunan Metilnya*

**Cahyorini Kusumawardani**

*Chemistry Department, Faculty of Mathematics and Natural Sciences  
Universitas Negeri Yogyakarta, Yogyakarta*

*Received 21 June 2004; Accepted 30 June 2004*

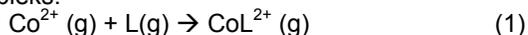
### ABSTRACT

*Ab initio molecular orbital calculations at the Hartree-Fock-Self Consistent Field (HF-SCF) have been performed in order to determine the structure and gas phase energies of complex formed by the Lewis bases of H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S and their methyl derivatives with the cation Co<sup>2+</sup>. The relative basicities of the base studied depend on both the substituent. The gas-phase interaction energies computed by the SCF method including electron correlation Møller-Plesset 2 (MP2) dan Configuration Iteration (CI) were comparable in accuracy. The binding energies computed by these two methods reach the targeted chemical accuracy.*

**Keywords:** *ab initio calculation, cobalt complex, structure stability.*

### PENDAHULUAN

Ion logam terutama logam transisi mempunyai peranan dalam banyak proses penting. Sebagian besar dari logam-logam tersebut berhubungan dengan proses kimia dalam molekul biologi [1,2]. Perhitungan energi interaksi yang akurat antara ion dan molekul pembawa akan membantu kita untuk mengetahui fungsi yang benar dari sistem tersebut (misalnya kanal ion, *metalloprotein*, *metalloenzymes*). Informasi penting pada interaksi ion – basa dapat diperoleh dengan mengamati termodinamika proses pada fasa gas, yang bebas pelarut dan pengaruh *counter ion*. Entalpi dan energi Gibbs dari reaksi ditentukan berdasarkan tingkat kebasaaan Lewis pada ketidakhadiran solven. Entropi dan entalpi ikatan yang berhubungan dengan reaksi (1), dimana L adalah basa Lewis, diukur pada fasa gas untuk sejumlah kompleks.



Penelitian eksperimen tidak memungkinkan penentuan energetika proses ini untuk semua basa penting di bidang kimia maupun biologi. Sebagai contoh, metode ion-kesetimbangan tidak cukup untuk menjelaskan reaksi dengan entalpi ikatan yang tinggi [3], yaitu lebih besar dari ~ 40 kkal/mol, sedangkan kenyataannya banyak kompleks ion-ligan yang mempunyai entalpi ikatan tinggi ketika menyertakan kation muatan banyak [4]. Metode teoritis *ab initio*, secara prinsip, dapat memberikan

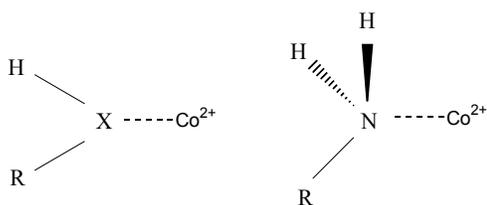
banyak informasi yang tidak bisa diakses dari teknik eksperimen bahkan teknik yang terbaru. Hasil energi interaksi untuk kompleks kation-basa pada tingkat Hartree-Fock, dibandingkan dengan hasil eksperimen hanya berbeda sedikit [5,6], dan perlu dilakukan koreksi semi empiris untuk memperoleh hasil yang akurat [7]. Perhitungan yang menyertakan korelasi elektron menghasilkan energi kompleks ion logam – basa Lewis dengan akurasi seperti yang diharapkan [8].

Tujuan dari penelitian ini adalah untuk memberikan suatu tabel energi fasa gas untuk interaksi antara Co<sup>2+</sup> dengan basa nitrogen, oksigen, sulfur dan silikon sederhana. Hasil yang diperoleh dapat digunakan untuk menentukan skala absolut kebasaaan dari kompleks-kompleks tersebut. Lebih jauh lagi, efek substitusi metil terhadap kekuatan interaksi Co<sup>2+</sup> – basa Lewis dapat ditentukan. Beberapa publikasi yang sudah ada [9,10] antara lain ikatan fasa gas Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> dan Mg<sup>2+</sup> dengan basa-basa tersebut di atas, formaldehida, asetaldehida dan analog silikon dan sulfurnya telah ditentukan menggunakan teori *ab initio* pada tingkat Hartree – Fock dengan korelasi elektron yang sama dengan metode yang digunakan pada penelitian ini.

### METODE PENELITIAN

#### *Peralatan*

Perhitungan *ab initio* dilakukan menggunakan paket program GAUSSIAN98W [11].



R=H, CH<sub>3</sub>; X=S, Si

**Gambar 1** Struktur kation-basa Lewis yang dipelajari

**Prosedur Kerja**

Geometri kompleks L...Co<sup>2+</sup>, dimana L = NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S, SiH<sub>2</sub> dan turunan metilnya (Gambar 1) telah dioptimasi pada tingkat MP2/LANL2DZ/ECP;6-31G\*. Sebagai langkah pertama dari optimasi geometri menggunakan metode MP2/6-31G(d) dilakukan untuk NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S, SiH<sub>2</sub> dan turunan metilnya.

Energi interaksi, ΔE, antara kation logam dan molekul ligan diberikan mengikuti persamaan :

$$\Delta E^{298} = E^{298}(\text{Co}^{2+} \dots \text{Ligan}) - \{E^{298}(\text{Co}^{2+}) - E^{298}(\text{Ligan})\} \quad (2)$$

Dimana E<sup>298</sup>(Co<sup>2+</sup>) dan E<sup>298</sup>(Ligan) adalah energi kation logam dan molekul ligan, sedangkan

E<sup>298</sup>(Co<sup>2+</sup>...Ligan) energi kompleks terkoreksi untuk energi termal pada T = 298,15 K. Entalpi interaksi, ΔH<sup>298</sup>, untuk kompleks ion logam – basa Lewis dihitung menggunakan

$$\Delta H^{298} = \Delta E^{298} + \Delta(pV) \quad (3)$$

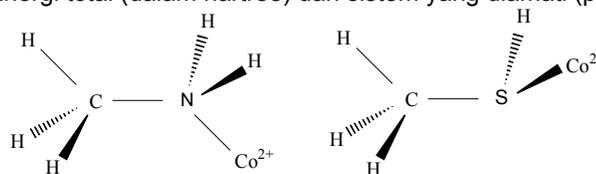
Untuk mengerjakan persamaan (3) dilakukan substitusi Δ(pV) = -RT.

**HASIL DAN PEMBAHASAN**

**Struktur dan Pertimbangan Energetika**

Energi total dari semua spesies yang dihitung disajikan dalam Tabel 1. Optimasi geometri kompleks ditampilkan dalam Tabel 1. Analisis frekuensi vibrasi harmoni pada tingkat teori MP2/LANL2DZ/ECP;6-31G\* dari spesies yang sudah dioptimasi menunjukkan bahwa kedua monomer dan kompleks teroptimasi adalah minima (tidak ada frekuensi imajiner). Minima ditemukan planar (C<sub>s</sub>) untuk kompleks H<sub>2</sub>X...Co<sup>2+</sup> (X = O, Si), tetrahedral pada H<sub>3</sub>N...Co<sup>2+</sup> dan stager tipe I. Pada sistem H<sub>2</sub>S...Co<sup>2+</sup> diperoleh struktur piramida dan untuk H<sub>3</sub>CSH...Co<sup>2+</sup> diperoleh struktur stager tipe II. Struktur tersebut identik seperti struktur kompleks L...M<sup>n+</sup> dengan M = Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> dan Mg<sup>2+</sup> hasil perhitungan dengan metode G2 [12].

Tabel 1 Energi total (dalam hartree) dari sistem yang diamati (pada 298 K)



| Spesies   | Entalpi SCF(MP2) | Energi bebas SCF(CI) |
|---|------------------|----------------------|
| H <sub>2</sub> O                                    | -75,21           | -75,23               |
| H <sub>2</sub> S                                    | -397,81          | -397,84              |
| H <sub>2</sub> Si                                   | -289,05          | -289,07              |
| NH <sub>3</sub>                                     | -55,34           | -55,36               |
| H <sub>2</sub> O...Co <sup>2+</sup>                 | -213,16          | -213,29              |
| H <sub>2</sub> S...Co <sup>2+</sup>                 | -497,75          | -497,94              |
| H <sub>2</sub> Si...Co <sup>2+</sup>                | -489,01          | -489,04              |
| H <sub>3</sub> N...Co <sup>2+</sup>                 | -154,31          | -154,34              |
| CH <sub>3</sub> OH                                  | -114,42          | -114,44              |
| CH <sub>3</sub> SH                                  | -438,03          | -438,06              |
| CH <sub>3</sub> SiH                                 | -329,30          | -329,32              |
| CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>                     | -94,55           | -94,57               |
| CH <sub>3</sub> OH...Co <sup>2+</sup>               | -273,38          | -273,41              |
| CH <sub>3</sub> SH...Co <sup>2+</sup>               | -536,09          | -536,13              |
| CH <sub>3</sub> SiH...Co <sup>2+</sup>              | -517,28          | -517,28              |
| CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> ...Co <sup>2+</sup> | -193,53          | -193,56              |
| Li <sup>+</sup>                                     | -7,12            | -7,13                |
| Na <sup>+</sup>                                     | -161,55          | -161,56              |
| Mg <sup>2+</sup>                                    | -196,82          | -196,84              |

**Tabel 2** Hasil optimasi geometri sistem  $\text{Co}^{2+}$ -basa (Å dan  $^\circ$ )

| Parameter           | H <sub>2</sub> O | H <sub>2</sub> S | H <sub>2</sub> Si | NH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> OH | CH <sub>3</sub> SH | CH <sub>3</sub> SiH | CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> |
|---------------------|------------------|------------------|-------------------|-----------------|--------------------|--------------------|---------------------|---------------------------------|
| $d_{\text{X-H}}$    | 0,9873           | 1,3602           | 1,4911            | 1,0436          | 0,9854             | 1,3582             | 1,4983              | 1,0403                          |
| $d_{\text{X...Co}}$ | 1,9372           | 2,4617           | 2,8891            | 2,1317          | 1,9082             | 2,4106             | 2,3978              | 2,1307                          |
| $d_{\text{X-C}}$    | -                | -                | -                 | -               | 1,4922             | 1,8261             | 1,8036              | 1,4972                          |
| $d_{\text{C-H}}$    | -                | -                | -                 | -               | 1,1010             | 1,1086             | 1,0995              | 1,0882                          |
| < HXH               | 105,41           | 97,02            | 117               | 105,6           | -                  | -                  | -                   | -                               |
| < HXCo              | 127,25           | 100,94           | 121,54            | 114,27          | -                  | -                  | -                   | -                               |
| < HxXC              | -                | -                | -                 | -               | 106,75             | 101,34             | 117,25              | 107,33                          |
| < XCHc              | -                | -                | -                 | -               | 106,63             | 106,85             | 114,89              | 110,27                          |
| < CXCo              | -                | -                | -                 | -               | 130,79             | 111,74             | 126,88              | 116,54                          |
| < HxXCo             | -                | -                | -                 | -               | 122,04             | 100,44             | 116,25              | 112,01                          |

**Tabel 3** Energi interaksi fasa gas  $\Delta E$ ,  $\Delta H$  dan  $\Delta G$  (kkal/mol) dari sistem koordinasi sistem (pada 298 K)

| Kompleks  | SCF(MP2)   |            |            | CISCF      |            |            |
|---|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
|   | $\Delta E$ | $\Delta H$ | $\Delta G$ | $\Delta E$ | $\Delta H$ | $\Delta G$ |
| H <sub>2</sub> O...Co <sup>2+</sup>                 | -75,8      | -77,0      | -70,9      | -76,3      | -77,5      | -71,4      |
| H <sub>2</sub> S...Co <sup>2+</sup>                 | -71,5      | -72,7      | -66,1      | -70,5      | -71,7      | -65,1      |
| H <sub>2</sub> Si...Co <sup>2+</sup>                | -87,3      | -88,5      | -82,9      | -86,4      | -87,6      | -81,0      |
| H <sub>3</sub> N...Co <sup>2+</sup>                 | -90,6      | -91,8      | -84,8      | -91,3      | -92,5      | -85,2      |
| CH <sub>3</sub> OH...Co <sup>2+</sup>               | -88,4      | -89,6      | -82,8      | -88,5      | -89,7      | -82,9      |
| CH <sub>3</sub> SH...Co <sup>2+</sup>               | -79,3      | -80,5      | -73,8      | -79,9      | -81,1      | -74,4      |
| CH <sub>3</sub> SiH...Co <sup>2+</sup>              | -105,4     | -106,6     | -99,7      | -105,1     | -106,3     | -99,4      |
| CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> ...Co <sup>2+</sup> | -100,1     | -101,3     | -94,5      | -100,7     | -101,9     | -95,1      |

Perubahan geometri ligan pada pembentukan kompleks dapat dituliskan : (1) ikatan logam-ligan yang terpendek ditemukan pada basa oksigen dan terpanjang pada turunan silikon. (2) Substitusi satu hidrogen dari grup metil menyebabkan sedikit penurunan panjang X...Co<sup>2+</sup>. (3) Hanya terjadi sedikit perubahan geometri basa Lewis selama terjadinya pembentukan kompleks. Sudut valensi H-X-Co<sup>2+</sup> berkisar 3 – 5<sup>0</sup> diperoleh paling rendah pada substitusi turunan metil (Tabel 2). Satu perkecualian pada basa sulfur dimana sudutnya praktis sama untuk spesies H<sub>2</sub>S dan CH<sub>3</sub>SH.

**Energi Interaksi Fasa Gas**

Hasil perhitungan energi interaksi, entalpi dan energi Gibbs dari sistem yang diamati ditampilkan dalam Tabel 3. Perhitungan yang dilakukan menunjukkan bahwa dengan menyertakan korelasi elektron MP2 dan CI pada tingkat teori SCF kuantitas termodinamika yang hampir sama. Akurasi metode SCF dengan menyertakan tersebut diuji dan dibandingkan dengan data eksperimental. Perhitungan SCF(MP2) menghasilkan energi interaksi mendekati hasil CISCF, yang membutuhkan waktu perhitungan lebih lama. Perbedaan antara kedua metode tersebut sangat kecil (sekitar 0,1 – 0,5 kkal/mol) untuk semua kompleks yang dipelajari dan kedua metode menggambarkan termokimia

proses (1) dengan akurasi yang bagus. Diperoleh perbedaan yang sama pada hasil perhitungan energi interaksi dengan metode tersebut untuk koordinasi kation logam dengan basa karbonil, tiokarbonil dan silakarbonil [8].

Hidrida periode pertama dan kedua disebut sebagai basa Lewis paling simpel dimana hidrida tersebut mempunyai pusat basa ikatan tunggal. Untuk kompleks Co<sup>2+</sup> – hidrida, kebasaaan mengikuti urutan N:>Si:>O:>S:. Urutan kebasaaan yang berbeda ditemukan pada basa tersubstitusi metil dengan Co<sup>2+</sup>. Metilsilana memberikan aksi sebagai basa paling kuat dan kebasaaan menurun mengikuti urutan : Si:>N:>O:>S:.

Tabel 4 menampilkan data literatur hasil eksperimen dari kuantitas termodinamika untuk ion logam dengan basa oksigen dan nitrogen. Energi interaksi ditentukan dengan dua metode eksperimen (spektroskopi resonansi ion siklotron dan spektroskopi massa). Energi Gibbs,  $\Delta G^\circ$  dilaporkan oleh Brisch et al [13], ditentukan pada keadaan temperatur yang lebih tinggi (300 K) sehingga tidak bisa digunakan sebagai pembanding langsung karena penelitian ini dihitung pada temperatur 298 K. Hasil perhitungan teoritis energi interaksi dengan metode SCF(MP2) dan CISCF mencapai target akurasi yang bagus dibandingkan dengan data eksperimen dengan perbedaan maksimal 2 kkal/mol.

**Tabel 4** Kuantitas termodinamika sistem  $\text{Co}^{2+}$ -basa Lewis hasil perhitungan dan eksperimen (kkal/mol)

| Parameter                                    | Data Eksperimen | SCF   |       |
|--|-----------------|-------|-------|
|  |                 | MP2   | CI    |
| $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Co}^{2+}$   |                 |       |       |
| $\Delta G^0$                                 | -69,3           | -70,9 | -70,4 |
| $T\Delta S^0$                                | -6,7            | -6,6  | -6,6  |
| $\Delta H^0$                                 | -76,0           | -77,5 | -77,0 |
| $\text{NH}_3 \cdots \text{Co}^{2+}$          |                 |       |       |
| $\Delta G^0$                                 | -83,0           | -85,2 | -84,8 |
| $T\Delta S^0$                                | -7,0            | -7,3  | -7,0  |
| $\Delta H^0$                                 | -90,0           | -92,5 | -91,8 |
| $\text{CH}_3\text{OH} \cdots \text{Co}^{2+}$ |                 |       |       |
| $\Delta G^0$                                 | -82,5           | -82,9 | -82,8 |
| $T\Delta S^0$                                | -6,5            | -6,8  | -6,8  |
| $\Delta H^0$                                 | -89,0           | -89,7 | -89,6 |

Analisis parameter termodinamika (Tabel 3 dan Tabel 4) menunjukkan bahwa koordinasi  $\text{Co}^{2+}$  dengan basa Lewis adalah proses eksotermis. Entalpi yang diperoleh nilainya besar dan negatif. Perubahan entropi  $\Delta S^0$  juga negatif, tetapi cukup rendah sehingga menghasilkan  $T\Delta S^0$  yang lebih rendah daripada  $\Delta H^0$ . Entropi hasil perhitungan cukup mendekati hasil eksperimen (Tabel 4) dan tidak menyebabkan energi bebas kembali dari entalpi. Energi Gibbs  $\Delta G^0$  selalu negatif dan membentuk rentang interval energi yang cukup besar (dari -9 sampai -100 kkal/mol) yang berarti bahwa interaksi kation dengan basa yang diamati, meningkat kuat mengikuti pembentukan kompleks pada fase gas.

#### KESIMPULAN

Energi interaksi dari air, amonia, hidrogen sulfida, silena dan turunan metilnya dengan  $\text{Co}^{2+}$  telah diperoleh dari perhitungan pada tingkat teori SCF(MP2) dan CISCF. Perubahan kebiasaan berhubungan dengan variasi atom yang berkoordinasi, keadaan dasar substituen pada pusat basa dan keadaan dasar kation logam.

Semua prosedur teoritis yang digunakan menghasilkan kuantitas termodinamika pembentukan kompleks  $\text{Co}^{2+}$ -basa Lewis yang akurat dari sudut pandang kimiawi. Kestabilan dari sebagian kompleks yang dipelajari diperoleh hampir seluruhnya dari interaksi elektrostatik, sedangkan interaksi valensi hanya memberikan kontribusi kepada kompleks dengan basa  $\text{H}_2\text{Si}$  dan  $\text{CH}_3\text{SiH}$ .

#### DAFTAR PUSTAKA

- Daintith, J., 1997, *Kamus Lengkap Kimia*, Edisi Baru, Erlangga
- Lee, J.D., 1991, *Concise Inorganic Chemistry*, Fourth Edition, Chapman & hall, New York
- Klassen, J.S., Anderson, S.G., Blades, A.T., and Kebarle, P., 1996, *J. Phys. Chem.*, 100, 14218
- Yamashita, M, and Fenn, J.B., 1984, *J. Phys. Chem.*, 88, 4451
- Latajka, Z., and Scheiner, S., 1987, *J. Chem. Phys.*, 87, 1194
- Remko, M, 1997, *Mol. Phys.*, 91, 929
- Roux, B., and Karplus, M, 1995, *J. Comp. Chem.*, 16, 690
- Remko, M., 1997, *Chem. Phys. Lett.*, 270, 369
- Dzidic, I., and Kebarle, P., 1970, *J. Phys. Chem.*, 74, 1466
- Staley, R.H., and Beauchamp, J.L., 1978, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 5920
- Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, Gill, P.M.W., Johnson, B.G., Robb, M.A., Cheesman, J.R., Keith, T.A., Petersson, G.A., Montgomery, J.A., Raghavachari, K., Al-Laham, M.A., Zakrzewski, V.G., Ortiz, J.V., Foresman, J.B., Cioslowski, J., Stefanov, B.B., Nayakkara, A., Challacombe, M., Peng, C.Y., Ayala, P.L., Chen, W., Wong, M.W., Andres, J.L., Replogle, E.S., Gomperts, R., Martin, R.L., Fox, D.L., Binkley, J.S., Defrees, D.J., Baker, J., Stewart, J.J.P., Head-Gordon, M., Gonzalez, C., and Pople, J.A., 1995, *GAUSSIAN98*, Gaussian Inc., Pittsburgh
- Remko, M., 1998, *Chem. Phys. Lett.*, 282, 227
- Brisch, M.K., 1996, *J. Phys. Chem.*, 64, 773