

INTERACTION BETWEEN Li^+ CATION WITH CROWN ETHERS OF Bz15C5, DBz16C5 AND DBz18C6: MOLECULAR MODELING BASE ON MNDO/d SEMIEMPIRICAL METHOD

Pemodelan Interaksi Ion Li^+ dengan Eter Mahkota Bz15C5, DBz16C5 dan DBz18C6 berdasarkan Metode Semiempiris MNDO/d

Harno Dwi Pranowo, Chairil Anwar

Austrian-Indonesian Centre for Computational Chemistry
Chemistry Department, Faculty of Mathematics and Natural Sciences
Gadjah Mada University, Yogyakarta

ABSTRACT

The aim of this research is to find information about the substituent effect to the structure of crown ether benzo-15-crown-5 (Bz15C5), dibenzo-16-crown-5 (DBz16C5) and dibenzo-18-crown-6 (DBz18C6), and also crown ether selectivity to coordinate a Li^+ metal cation. The presence of substituent could change the conformations flexibility of crown ether during interact with metal cation.

In this research semi empirical MNDO/d method was used for calculations. Firstly, geometry optimization was conducted to crown ethers structure using MNDO/d methods. The next steps were running the geometry optimization of complexes between cation Li^+ with crown ethers. Data were produced from these calculation are the parameter of crown ether structures, structures of the complexes, and the binding energy of the cation-crown ethers.

The presence of electron-withdrawing substituents decreased the binding energy while that of electron-donating one increase the binding energy (value of ΔE more negative). The substituents which are increase the degree of symmetry of the cation-crown ether complexes could give the increase of crown ether selectivity to bind the cation. Selectivity of crown ether to bind the cation depends on the structural match between ionic radii of crown ether cavity (the ion-cavity size concept). Bz15C5 what has higher selectivity to bind Li^+ than DBz16C5 and DBz18C6.

Keywords: *selectivity, crown ether, MNDO/d.*

PENDAHULUAN

Kimia makrosiklik menjadi suatu bidang kajian yang sangat banyak diminati oleh para peneliti dan telah diakui kegunaannya dengan diberikannya hadiah Nobel bidang Kimia untuk Pedersen, Cram dan Lehn pada tahun 1987. Salah satu kelompok makrosiklik adalah eter mahkota (*Crown ether*). Eter mahkota dapat digunakan sebagai pereaksi pengompleks suatu kation yang bersifat selektif. Hasil penelitian tentang kemampuan eter mahkota sebagai pengompleks ion menunjukkan bahwa ada korelasi antara radius kavitas (*cavity*) dengan jejari kation logam alkali dan alkali tanah [1].

Bradshaw dan Izatt [2], telah melakukan sintesis beberapa eter mahkota yang diarahkan pada sifat selektivitasnya dalam mengkompleks kation tertentu. Eter mahkota yang hanya mengandung atom donor oksigen netral sangat baik digunakan untuk mengkompleks kation logam alkali dan alkali tanah.

Kajian eksperimental tentang penggunaan eter mahkota sebagai pengompleks ion biasanya didasarkan pada tetapan kesetimbangan atau tetapan kestabilan kompleks. Analisis perubahan konformasi eter mahkota ketika berinteraksi dengan ion belum dapat dipelajari secara eksperimental. Hal lain yang menarik adalah keberadaan substituen pada eter mahkota akan mempengaruhi derajat kebebasan molekul eter mahkota untuk menyesuaikan konformasinya ketika berinteraksi dengan ion logam.

More dkk. [3], telah melakukan penelitian tentang kompleks kation-eter dalam fasa gas. Salah satu kompleks yang dipelajari adalah K^+ .(12-crown-4). Penggunaan dua unit eter mahkota telah digunakan untuk mengkompleks ion logam bervalensi dua seperti Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} dan Ba^{2+} . Penelitian ini dilakukan oleh Ushakov dkk. [4] dengan menggunakan senyawa yang mengandung dua gugus benzo-15-mahkota-5 yang dianalisis secara spektrofotometri.

Konsep yang penting dalam memahami selektivitas suatu makro-molekul terhadap ion adalah ketentuan bahwa untuk pengompleksan yang efektif, ligan harus *preorganized*. Dengan kata lain, dalam upaya meminimalkan energi penataan ulang konformasi ligan pada kompleks ligan-ion, konformasi ligan pada keadaan bebas haruslah berdekatan dengan konformasi kompleks [5]. Cara yang sangat berguna untuk mendapatkan ligan yang *preorganized* adalah mengupayakan rigiditas yang tinggi pada kerangka makrosiklik seperti pada makrosiklis aza.

Selain penelitian eksperimental, perkembangan yang cepat juga terjadi pada penelitian eter mahkota secara teoritis dengan menggunakan pendekatan semi empiris maupun *ab initio* orbital molekul. Yeh dan Su [6] melakukan perhitungan *ab initio* terhadap kompleks $\text{Na}^+ \cdot [12\text{-mahkota-4}]$ dan langsung membandingkan data teoritis tersebut dengan data fotoionisasi.

Metode kimia komputasi yang digunakan dalam menganalisis sifat eter mahkota sebagai pengompleks ion tidak hanya metode *ab initio* saja. Hal ini disebabkan karena pada umumnya eter mahkota terdiri dari banyak atom yang memungkinkan waktu operasi yang lama jika digunakan metode *ab initio*. Anderson dkk. [7] telah menggunakan beberapa metode mekanika molekular dan semiempiris untuk menentukan konformasi yang stabil pada senyawa 9-mahkota-3. Nicholas dan Hay [8] melakukan kajian teoritis dengan menggunakan metode *ab initio* terhadap ikatan antara ion logam alkali dengan anisol. Anisol ini digunakan sebagai model untuk senyawa eter mahkota kaliksarena dan sferand.

Penelitian teoritis dengan pendekatan kimia komputasi ini penting untuk menentukan kaitan antara struktur eter mahkota dengan kemampuan eter mahkota sebagai pereaksi pengompleks selektif untuk ion tertentu. Untuk mendapatkan kejelasan teoritis tentang selektivitas eter mahkota maka data panjang ikatan dan struktur kompleks yang terbentuk harus dapat ditentukan. Jika sudah didapatkan data bahwa ion tertentu dapat diikat secara baik oleh suatu eter mahkota tertentu, maka pengetahuan ini dapat dilanjutkan ke penelitian eksperimen. Hal ini sangat bermanfaat untuk ekstraksi ion logam berbahaya (logam berat) di lingkungan yang tercemar.

Penelitian ini akan difokuskan pada interaksi antara ion Li^+ dengan beberapa eter mahkota yaitu Bz15C5, DBz16C5, dan DBz18C6 yang disubstitusi dengan gugus pemberi dan penarik elektron. Analisis akan didasarkan pada energi interaksi, jarak Li-O, dan muatan bersih ion Li^+ dan O eter mahkota.

PROSEDUR PENELITIAN

Penelitian ini merupakan kajian teoritis dengan menggunakan perhitungan kimia komputasi, sehingga data eksperimental digunakan sebagai data sekunder dalam membandingkan data yang diperoleh dari analisis kimia komputasi. Data parameter struktur senyawa eter mahkota dikumpulkan dari *data base* yang tersedia di internet dan beberapa publikasi ilmiah yang tersedia di kepustakaan.

Perhitungan teoritis yang dilakukan dalam penelitian ini menggunakan program HyperChem 6.0 dengan tahapan perhitungan sebagai berikut:

Optimasi Struktur Eter Mahkota

Struktur senyawa digambarkan dalam bentuk 3D menggunakan program HyperChem versi 6. Optimasi struktur eter mahkota dilakukan untuk mendapatkan konformasi struktur yang paling stabil. Metode semiempiris yang digunakan MNDO/d dengan batas konvergensi ditentukan sampai gradien 0,001 kkal/mol. Ketepatan metode semi-empiris ditentukan atas dasar kesesuaian hasil perhitungan dengan data eksperimental yang diperoleh dari kepustakaan maupun di internet.

Struktur eter mahkota yang diteliti adalah Bz15C5, DBz16C5, dan DBz18C6 dengan substituen antara lain -Br; -CH=CH₂; -CHO; -COOH, -COOC₂H₅; -CH=CH-COOH; -CO-CH₃; dan -CH(OH)CH₃.

Interaksi Eter Mahkota Terhadap Kation Logam Li⁺

Struktur eter mahkota yang telah dioptimasi diinteraksikan dengan ion logam Li^+ dengan program HyperChem. Ion logam diletakkan pada posisi tengah kavitas eter mahkota dan selanjutnya dilakukan optimasi struktur sampai didapatkan kompleks ion-eter mahkota yang paling stabil. Penentuan energi interaksi kation dengan eter mahkota menggunakan persamaan :

$$\Delta E_{\text{interaksi}} = E_{\text{kation-eter mahkota}} - E_{\text{kation}} - E_{\text{eter mahkota}}$$

HASIL DAN PEMBAHASAN

Metode yang digunakan dalam menentukan kesesuaian antara ukuran ion dengan kavitas eter mahkota adalah metode semiempiris MNDO/d. Metode ini dipilih atas dasar kemampuannya dalam menghitung energi interaksi antara suatu senyawa organik dengan spesies berbentuk ion [10]. Kesesuaian hasil perhitungan dengan data eksperimen seperti parameter panjang ikatan,

muatan bersih atom dan energi pembentukan merupakan salah satu parameter untuk menentukan kualitas dari metode teoritis yang digunakan.

Pada molekul eter mahkota terdapat gugus hidrofilik dan gugus lipofilik. Gugus hidrofilik berasal dari atom oksigen sedangkan gugus lipofilik berasal dari gugus etilen. 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 dapat mempengaruhi konformasi geometri dari eter mahkota tersebut. Dalam media hidrofilik, atom oksigen akan tertarik ke luar bidang eter mahkota yang akan menyebabkan gugus metilen masuk ke dalam menuju rongga. Sebaliknya dalam media lipofilik atom oksigen akan tertekan ke dalam rongga sedangkan gugus metilen yang bersifat non polar akan menuju ke luar bidang eter mahkota [10].

Pada penelitian ini pemodelan molekul dilakukan dengan meng-asumsikan eter mahkota berada dalam media yang bersifat lipofilik, sehingga atom oksigen yang mempunyai elektronegativitas yang tinggi akan berada di bagian dalam rongga sehingga mengakibatkan rongga eter mahkota tersebut kaya akan elektron. Kondisi ini akan mengun-tungkan jika eter mahkota akan mengikat kation logam.

Untuk mendapatkan konformasi yang paling stabil dari struktur suatu senyawa, harus dilakukan langkah optimasi dengan meng-gunakan metode yang sesuai [11]. Langkah optimasi dilakukan dengan meletakkan kation di tengah kavitas eter mahkota. Ikatan antar atom dalam eter mahkota akan berubah selama terjadinya optimasi.

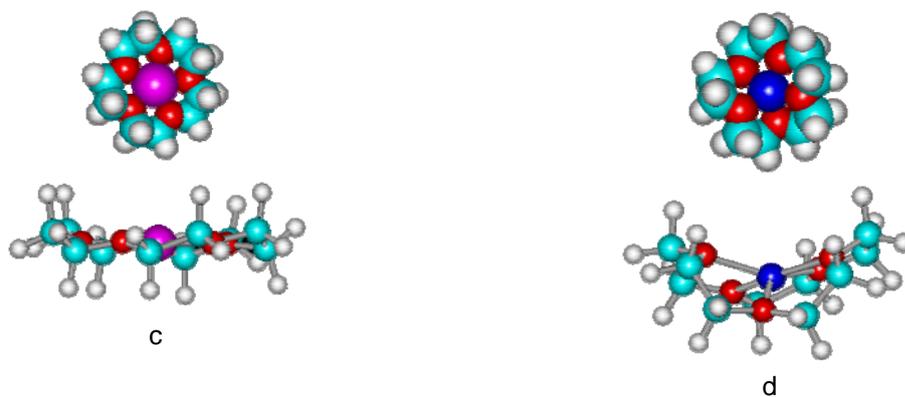


Kompleks $\text{Li}^+ \cdot [\text{Bz}15\text{C}5]$ Tersubstitusi

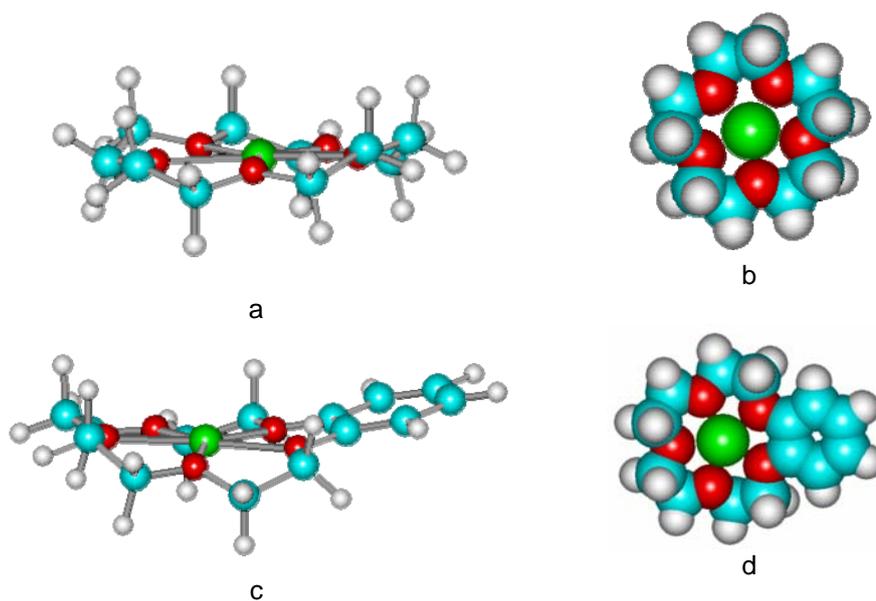
Konformasi 15C5 sebelum berikatan dengan kation (Gambar 1a) menunjukkan bahwa kelima atom oksigen eter mahkota tidak berada pada satu bidang. Konformasi eter mahkota akan mengalami penyesuaian sesuai dengan jejari kation yang diikatnya. Berdasarkan percobaan eksperimental [2], jejari ion Na^+ bersesuaian untuk 15C5 dan hasil perhitungan teoritis menunjukkan hal tersebut (gambar 3.1b). Jika digunakan ion dengan ukuran yang lebih kecil seperti Li^+ (jejari ion 1,2 Å) dan Zn^{2+} (jejari ion 1,0 Å) secara visual dapat diamati bahwa ion tersebut tidak menempati kavitas secara simetris (Gambar 1c) atau eter mahkota harus mengubah konformasinya sedemikian hingga mengorbankan kesimetrisan struktur (Gambar 1d).

Jika diperhatikan konformasi 15C5 sebelum dan sesudah disisipi ion logam (Gambar 2), maka terlihat tidak adanya perubahan konformasi struktur yang besar, karena memang perbedaan antara kavitas 15C5 dengan jejari kation Li tidak terlalu besar. Walaupun demikian dapat pula diamati (Gambar 2 b) bahwa ion Li tidak dapat terikat secara penuh dengan atom oksigen dari eter mahkota [12].

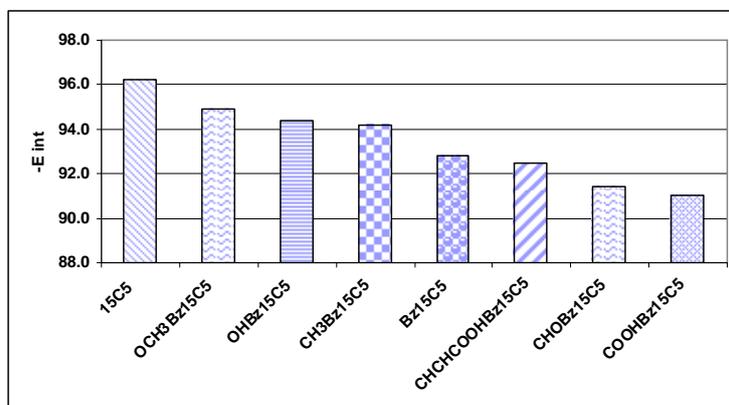
Penambahan gugus fenil pada 15C5 umumnya dimaksudkan untuk dapat dengan mudah memvariasi gugus yang akan disubsti-tusikan ke dalam cincin benzena sehingga selektivitas eter mahkota dapat diatur atas dasar sifat dari substituen. Penambahan gugus fenil pada satu sisi eter mahkota 15C5 ternyata menurunkan kesimetrisan Bz15C5 (Gambar 2 c) sehingga dapat diduga merupakan faktor yang menyebabkan penurunan energi interaksi eter mahkota dengan ion Li^+ (Gambar 3).



Gambar 1 Struktur kompleks a. 15C5, b. $\text{Li}^+ \cdot [15\text{C}5]$, c. $\text{Na}^+ \cdot [15\text{C}5]$, dan d. $\text{Zn}^{2+} \cdot [15\text{C}5]$



Gambar 2 Struktur kompleks hasil optimasi dengan metode semi empiris MNDO/d untuk a. $\text{Li}^+ \cdot [15\text{C}5]$ dari samping, b. $\text{Li}^+ \cdot [15\text{C}5]$ dari atas, c. $\text{Li}^+ \cdot [\text{Bz}15\text{C}5]$ dari samping, d. $\text{Li}^+ \cdot [\text{Bz}15\text{C}5]$ dari atas



Gambar 3 Energi interaksi (kkal mol⁻¹) dari Li^+ dengan Bz15C5 tersubstitusi

Gugus yang mengandung atom halogen, oksigen dan nitrogen dapat mendeaktivasi cincin benzena dengan menarik kerapatan elektron dari cincin akibat efek induksi [13]. Gugus elektronegatif akan mengurangi kerapatan elektron cincin benzena dan defisiensi elektron ini dapat diteruskan ke atom-atom oksigen dari eter mahkota. Deaktivasi pada cincin benzena akan mempengaruhi molekul Bz15C5 secara keseluruhan karena benzena terikat langsung pada cincin eter mahkota. Hal ini akan menyebabkan eter mahkota kurang menarik bagi sebuah elektrofil yang akan masuk. Dalam kaitannya dengan selektivitas eter mahkota dalam mengkompleks ion, kompleks akan lebih stabil dengan semakin kuatnya ikatan antara ligan dengan ion logam. Dengan berkurangnya elektronegativitas cincin benzena maka kemampuan ligan untuk mengikat ion logam akan berkurang, sehingga energi total ikatannya akan turun (harga energi semakin positif).

Energi interaksi didefinisikan sebagai beda energi dari kompleks $\text{Li}^+[\text{Bz15C5}]$ dengan energi dari Li^+ bebas dan energi Bz15C5 bebas. Ikatan yang kuat antara ion dengan eter mahkota ditandai oleh energi interaksi yang semakin negatif.

Gugus $-\text{OH}$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{CH}_3$ adalah gugus pemberi elektron yang dapat mengaktivasi cincin benzena, sehingga menjadi lebih elektronegatif dan akan menarik bagi elektrofil yang akan masuk. Sifat elektronegatif dari cincin benzena yang teraktivasi tersebut dapat berpengaruh langsung pada molekul eter mahkota secara keseluruhan, sehingga kemampuan ligan dalam mengikat ion logam juga akan meningkat. Hal ini terlihat dengan menguatnya energi interaksi pada eter mahkota

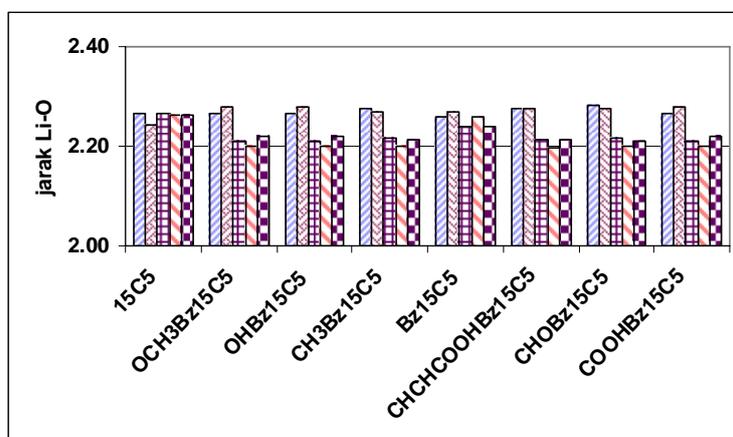
dengan adanya substituen pengaktif cincin benzena.

Penambahan gugus penarik elektron seperti $-\text{Br}$, $-\text{CO}_2\text{H}$, $-\text{CHO}$ dan $-\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{H}$ pada gugus fenil akan menyebabkan defisiensi kepadatan elektron pada atom oksigen eter mahkota sehingga akan menyebabkan kurang efektif dalam mengikat ion Li^+ . Hal ini ditandai dengan semakin positifnya harga energi interaksi ion Li^+ dengan eter mahkota (Gambar 3).

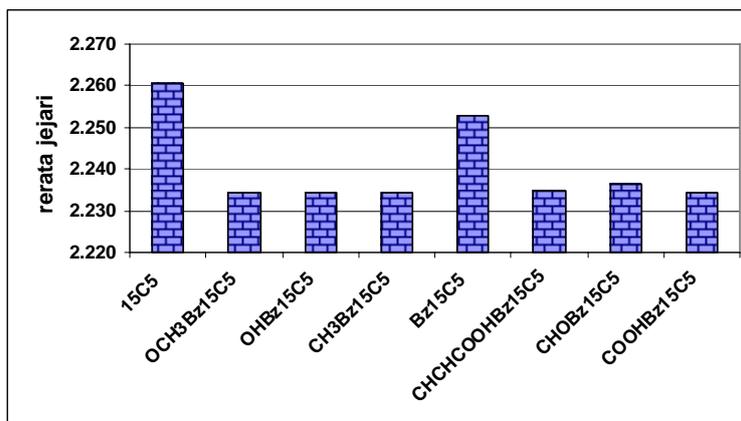
Jarak Li-O eter mahkota untuk kompleks $\text{Li}^+.[15\text{C5}]$ dan $\text{Li}^+.[\text{Bz15C5}]$ mempunyai keseragaman. Jika dikaitkan dengan bentuk geometri dari kompleks tersebut, keseragaman jarak Li-O dimungkinkan karena kesimetrisan yang tinggi dari kompleks tersebut karena kompleks $\text{Li}^+.[15\text{C5}]$ mempunyai momen dipol sebesar 0,076 D.

Salah satu parameter untuk menyatakan selektivitas senyawa eter mahkota dengan ion tertentu adalah kesesuaian jejari ion dengan jejari kavitas eter mahkota. Jari-jari kavitas diperoleh dengan cara menjumlahkan jarak ikatan masing-masing atom oksigen dari molekul DB15C5 dengan ion Li^+ dan selanjutnya dibagi dengan 5.

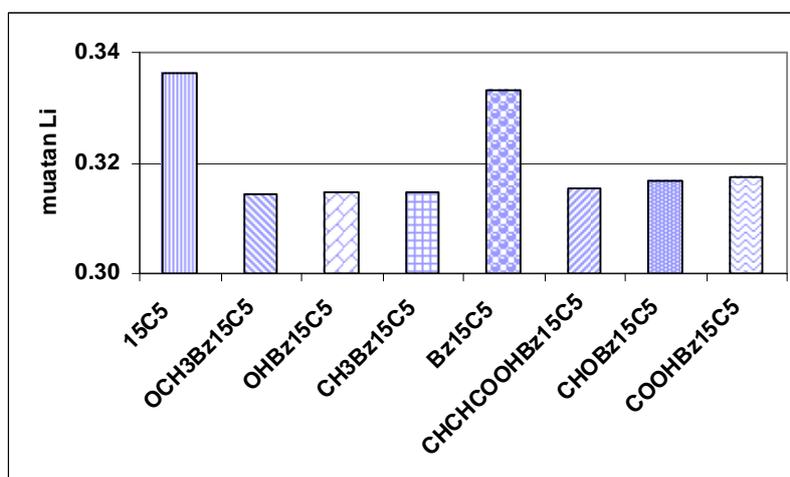
Hasil perhitungan dinyatakan dalam gambar 5. Jika dikaitkan dengan ukuran ion Li^+ sebesar 1,2 Å, maka rerata jejari kavitas 15C5 sebesar 2,23 Å memang masih terlalu besar. Untuk dapat mengikat ion Li^+ yang mempunyai jejari ion yang kecil, eter mahkota Bz15C5 harus mengubah konformasinya sedemikian hingga mampu secara efektif mengikat ion. Hal ini akan mengorbankan kesimetrisan senyawa eter mahkota itu sendiri seperti dapat diamati pada Bz15C5 tersubstitusi yang kelima atom oksigennya tidak terletak pada satu bidang datar. Hal ini menyebabkan selektivitas senyawa eter mahkota menjadi kecil.



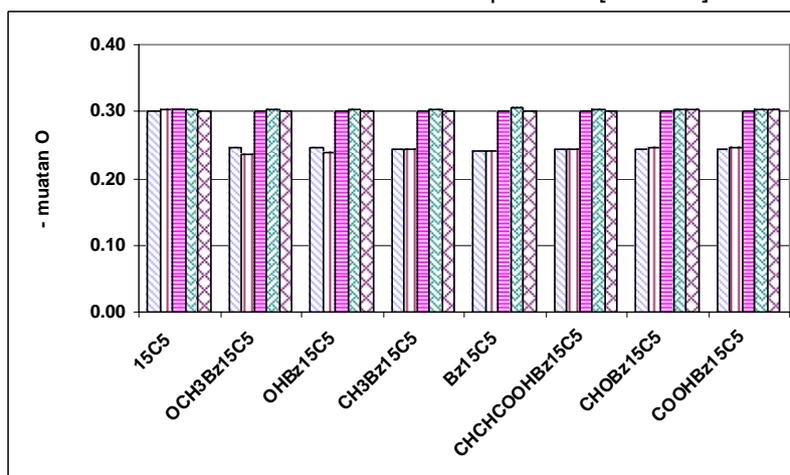
Gambar 4 Jarak Li-O (Å) eter mahkota dalam kompleks $\text{Li}^+.[\text{Bz15C5}]$ tersubstitusi



Gambar 5 Rerata jejari eter mahkota dalam dalam kompleks $\text{Li}^+.[\text{Bz}15\text{C}5]$ tersubstitusi



Gambar 6 Muatan bersih atom Li dalam kompleks $\text{Li}^+.[\text{Bz}15\text{C}5]$ tersubstitusi



Gambar 7 Muatan atom O eter mahkota dalam kompleks $\text{Li}^+.[\text{Bz}15\text{C}5]$ tersubstitusi

Sebelum dilakukan optimasi terhadap kompleks $\text{Li}^+.[15\text{C}5]$ dan $\text{Li}^+.[\text{Bz}15\text{C}5]$ tersubstitusi, Li diatur agar mempunyai muatan +1. Setelah dilakukan optimasi terhadap kompleks, ternyata didapatkan fakta bahwa muatan Na^+ mengalami

penurunan sampai pada seperempat dari muatan awalnya (Gambar 6). Hal ini menunjukkan bahwa interaksi antara eter mahkota dengan kation Na^+ bukan hanya disebabkan oleh interaksi ion-dipol antara ion Li yang bermuatan positif dengan atom

oksigen eter mahkota saja tetapi kemungkinan juga terjadi ikatan van der Waals yang menyebabkan pergeseran muatan negatif dari atom oksigen eter mahkota ke arah Na^+ . Teramati dari grafik pada Gambar 6 bahwa muatan bersih Na pada kompleks $\text{Li}^+[\text{Bz15C5}]$ paling besar di antara kompleks $\text{Li}^+[\text{Bz15C5}]$ tersubstitusi yang lainnya. Jika dikaitkan dengan panjang ikatan Li-O dari eter mahkota, ternyata pada kompleks $\text{Li}^+[\text{Bz15C5}]$ mempunyai panjang ikatan Li-O paling besar (Gambar 5), yang dapat menyebabkan tarikan van der Waals dari atom oksigen eter mahkota terhadap ion Li^+ kurang efektif, sehingga muatan positif dari ion Li^+ masih dapat dipertahankan.

Muatan atom oksigen eter mahkota dalam kompleks $\text{Li}^+[\text{Bz15C5}]$ tersubstitusi dapat digunakan untuk menjelaskan kesimetrisan konformasi senyawa. Energi interaksi yang paling kuat dari kompleks $\text{Li}^+[\text{15C5}]$ diduga karena kesimetrisan yang tinggi dari konformasi kompleks tersebut, hal ini didukung oleh fakta bahwa muatan bersih atom oksigen eter mahkota pada kompleks $\text{Li}^+[\text{15C5}]$ yang hampir sama (Gambar 7). Sementara kompleks $\text{Li}^+[\text{Bz15C5}]$ tersubstitusi yang lain mempunyai dua kelompok muatan bersih atom oksigen.

Kompleks $\text{Li}^+[\text{DBz16C5}]$ Tersubstitusi

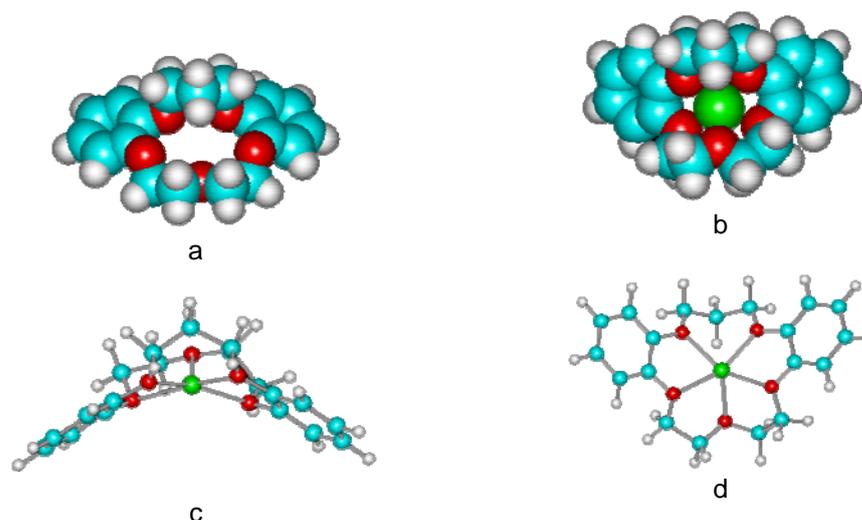
Eter mahkota 16C5 mempunyai jumlah atom oksigen yang sama dengan eter mahkota 15C5 dan berbeda hanya pada jumlah atom karbon. Akibat adanya tiga atom karbon yang terletak di antara dua atom oksigen, menyebabkan peningkatan fleksibilitas perubahan konformasi struktur. Pada Gambar 8a diperlihatkan struktur DBz16C5 tanpa adanya kation dan terlihat bahwa

kelima atom oksigen tidak secara tepat berada pada bidang yang sama.

Konformasi kompleks $\text{Li}^+[\text{DBz16C5}]$ dan $\text{Li}^+[\text{CHODbz16C5}]$ pada Gambar 8 menunjukkan bahwa ion Li^+ tidak dapat berada di tengah-tengah kavitas eter mahkota. Walaupun sudah mendapat tambahan gugus samping, tapi ternyata tidak mampu membantu agar ion Li^+ tepat di tengah-tengah kavitas eter mahkota. Hal ini dimungkinkan karena kecilnya jejari ion Li^+ relatif terhadap jejari kavitas eter mahkota.

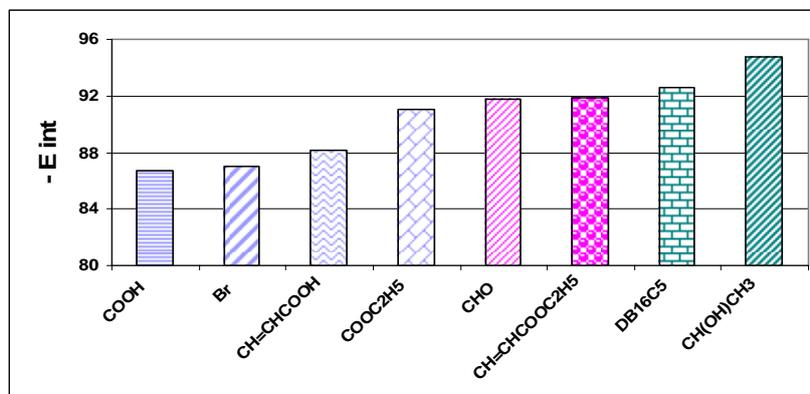
Ditinjau dari pengaruh gugus yang terikat pada benzena, terlihat bahwa gugus pemberi elektron seperti $-\text{COOH}$, $-\text{Br}$, $-\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{H}$, $-\text{COOC}_2\text{H}_5$, $-\text{CHO}$ dan $-\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ memberikan penurunan energi interaksi antara eter mahkota dengan ion Li^+ (Gambar 9). Gugus pemberi elektron seperti $-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ memberikan efek kenaikan energi interaksi. Hal ini berkaitan dengan peningkatan ketersediaan elektron pada atom oksigen eter mahkota akibat adanya aliran elektron dari gugus pemberi elektron, sehingga menaikkan efektivitas atom oksigen dalam mengikat ion logam.

Panjang ikatan Li-O pada Gambar 10 menunjukkan variasi yang cukup tinggi dan ini menunjukkan rendahnya kesimetrisan kompleks $\text{Li}^+[\text{DBz16C5}]$ tersubstitusi. Urutan pertama dan kedua adalah jarak Li-O dari eter mahkota yang gugus etilennya mengikat benzena sebelah kanan (Gambar 9), urutan ketiga adalah Li-O dari eter mahkota yang gugus etilennya tidak mengikat benzena, dan dua yang lain adalah dari atom oksigen eter mahkota yang mengikat gugus benzena yang lain. Terlihat bahwa walaupun gugus benzena tersubstitusi secara identik ternyata tidak memiliki jarak Li-O yang identik. Hal ini menunjukkan bahwa eter mahkota mengorbankan kesimetrisan struktur dalam upaya mengikat secara efektif ion Li^+ .

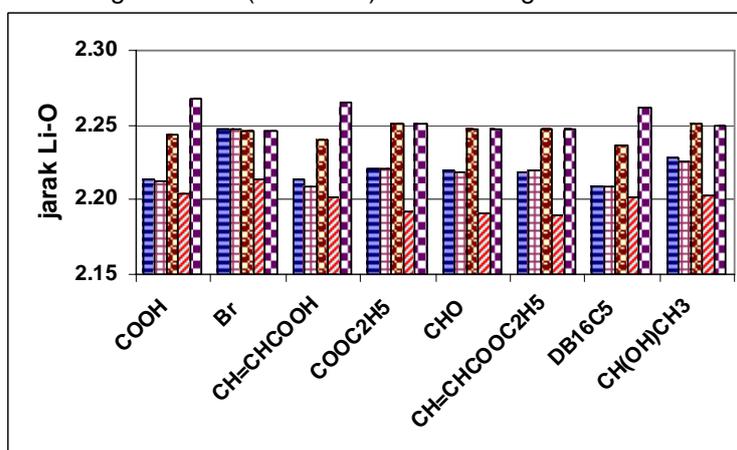


Gambar 8 Struktur kompleks hasil optimasi dengan metode semi empiris MNDO/d untuk a. DBz16C5

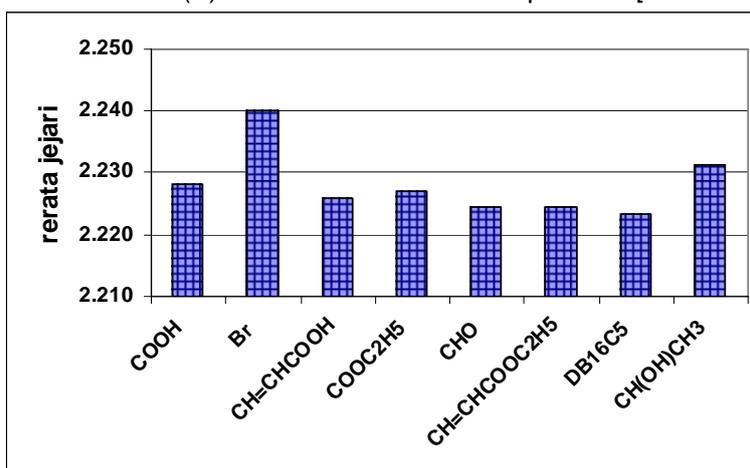
b. $\text{Li}^+[\text{DBz16C5}]$, c. $\text{Li}^+[\text{DBz16C5}]$ dari samping, d. $\text{Li}^+[\text{DBz16C5}]$ dari depan



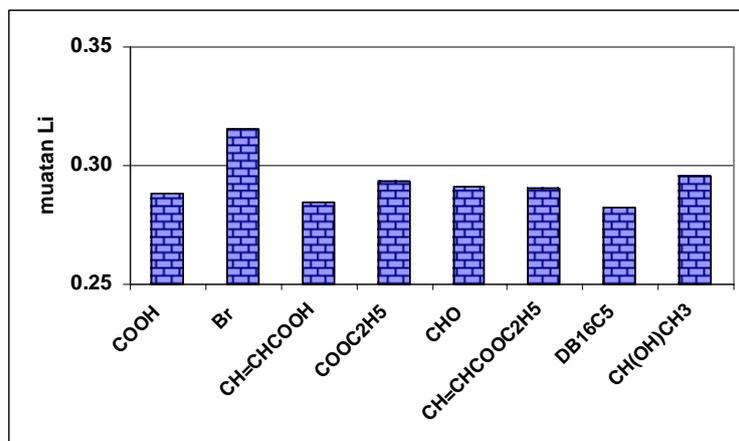
Gambar 9 Energi interaksi (kkal mol⁻¹) dari Li^+ dengan DBz16C5 tersubstitusi



Gambar 10 Jarak Li-O (Å) eter mahkota dalam kompleks $\text{Li}^+[\text{DBz16C5}]$ tersubstitusi



Gambar 11 Rerata jejari eter mahkota dalam dalam kompleks $\text{Li}^+[\text{DBz16C5}]$ tersubstitusi

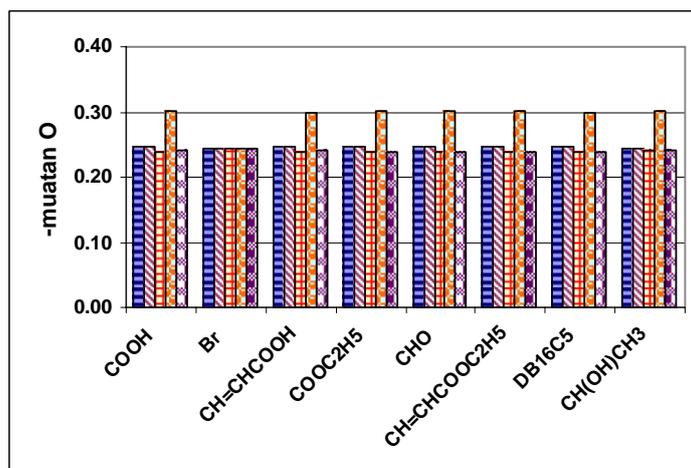


Gambar 12 Muatan bersih atom Li dalam kompleks Li²⁺. [DBz16C5] tersubstitusi

Rerata jejari eter mahkota DBz16C5 yang telah mengikat ion Li⁺ sebesar 2,225 Å tidak terlalu jauh dibandingkan dengan jejari Bz15C5 yang sebesar 2,23 Å. Hal ini tentu berkaitan dengan perbedaan satu gugus metilen antara 15C5 dan 16C5.

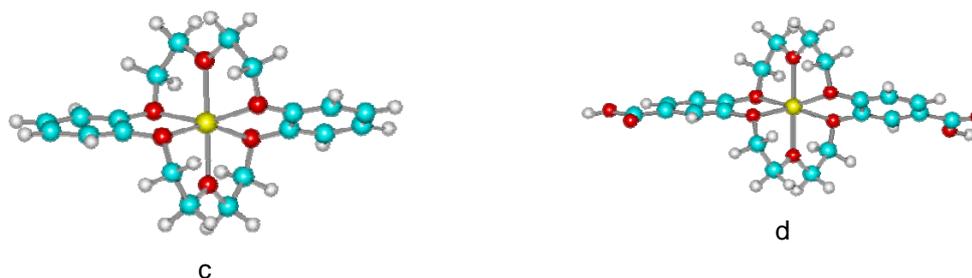
Efek pergeseran elektron dari atom oksigen eter mahkota ke arah ion Li⁺ dapat diamati pada

Gambar 11. Jika dilengkapi dengan informasi pada Gambar 10 tentang rerata jarak Li-O, maka dapat diamati bahwa semakin panjang jarak Li-O, maka muatan bersih ion Li akan semakin besar (semakin positif) karena tarikan elektron oleh gugus sangat bergantung pada jarak interaksinya.



Gambar 13 Muatan atom O eter mahkota dalam kompleks Li⁺. [DBz16C5] tersubstitusi





Gambar 14 Struktur kompleks hasil optimasi dengan metode semi empiris MNDO/d untuk a. DBz18C6, b. $\text{Li}^+[\text{DBz18C6}]$, c. $\text{Li}^+[\text{DBz18C6}]$, d. $\text{Li}^+[\text{COOHDBz18C6}]$

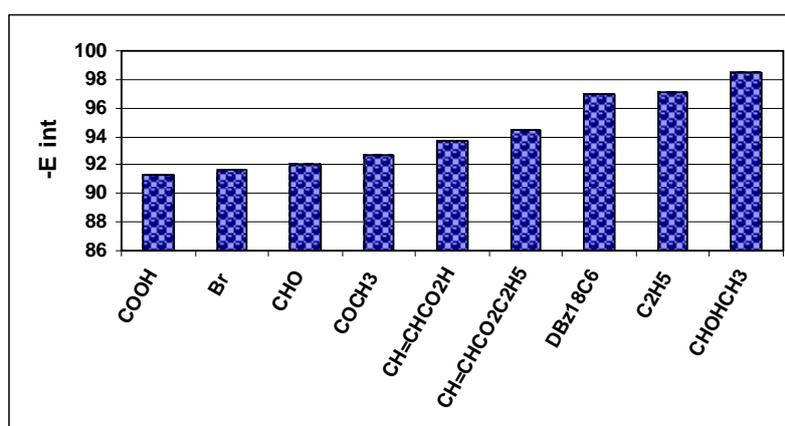
Efek pergeseran elektron ini ternyata memberikan gambaran yang berbeda jika dilihat dari muatan bersih atom oksigen eter mahkota DBz16C5. Gambar 13 menunjukkan bahwa keempat atom oksigen eter mahkota mempunyai muatan bersih atom oksigen yang sama, dan hanya berbeda pada satu atom oksigen saja, yaitu salah satu atom oksigen yang gugus etilennya mengikat gugus benzena.

Kompleks $\text{Li}^+[\text{DBz18C6}]$ Tersubstitusi

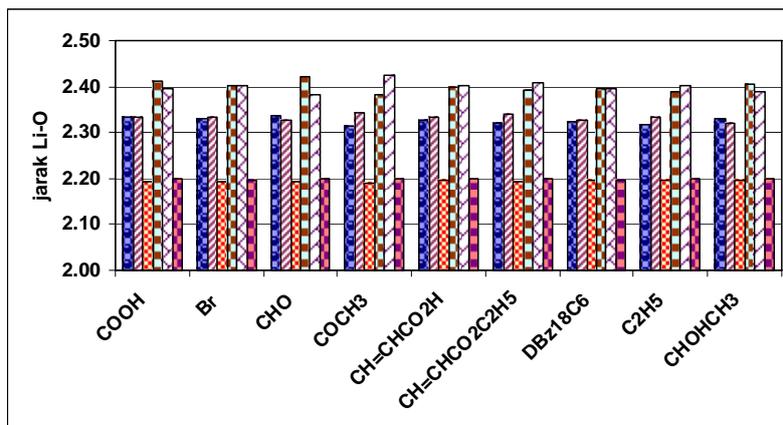
Gambar 14 menunjukkan konformasi stabil dari kompleks $\text{Li}^+[\text{DBz18C6}]$, $\text{Li}^+[\text{DBz18C6}]$ dan $\text{Li}^+[\text{COOHDBz18C6}]$. Keberadaan gugus yang terikat pada benzena tidak dapat membantu mempermudah eter mahkota dalam mengikat ion logam Li^+ . Hal ini dimungkinkan karena terlalu kecilnya jejari ion Li^+ dibandingkan dengan jejari kavitas eter mahkota. Pada umumnya gugus yang disubstitusikan ke cincin benzena dimaksudkan untuk membuat agar konformasi eter mahkota tidak terlalu mudah berubah sehingga selektif

terhadap ion tertentu. Selain itu gugus samping ini juga dimaksudkan untuk menaikkan kepadatan elektron pada atom oksigen eter mahkota sehingga tarikan dipol-ion yang terjadi antara eter mahkota dengan ion akan lebih efektif.

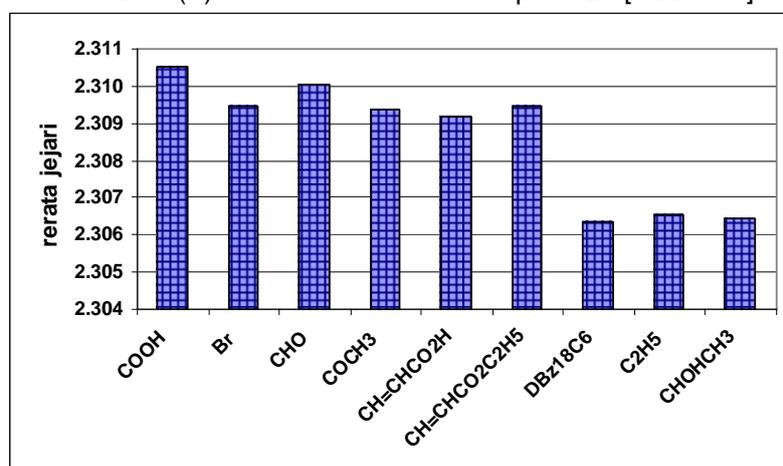
Walaupun konformasi eter mahkota DBz18C6 dan turunannya tidak sesuai untuk mengkompleks ion logam Li^+ , namun pengaruh gugus penarik dan pemberi elektron melalui efek induksi tetap dapat diamati. Gugus $-\text{COOH}$, $-\text{Br}$, $-\text{CHO}$, $-\text{COCH}_3$, $-\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{H}$ dan $-\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{H}$ sebagai gugus penarik elektron (induksi negatif) ternyata memberikan efek penurunan energi interaksi eter mahkota DBz18C6 dengan ion logam Li^+ (Gambar 15). Gugus $-\text{C}_2\text{H}_5$ dan $-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ memberikan efek induksi positif sehingga akan mendorong kepadatan elektron ke arah atom oksigen eter mahkota dan berakibat terhadap kenaikan energi interaksi eter mahkota dengan ion logam Li^+ . Gugus etil yang efek induksi positifnya kecil hanya memberikan beda energi ikat yang kecil, sementara gugus $-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ memberikan pengaruh yang lebih besar.



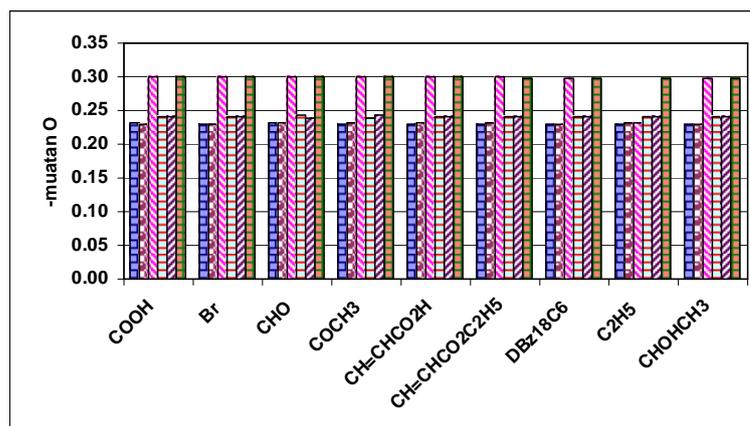
Gambar 15 Energi interaksi (kkal mol⁻¹) dari Li^+ dengan DBz18C6 tersubstitusi



Gambar 16 Jarak Li-O (Å) eter mahkota dalam kompleks $\text{Li}^+ \cdot [\text{DBz18C6}]$ tersubstitusi



Gambar 17 Rerata jejari eter mahkota dalam dalam kompleks $\text{Li}^+ \cdot [\text{DBz18C6}]$ tersubstitusi



Gambar 18 Muatan atom O eter mahkota dalam kompleks $\text{Li}^+ \cdot [\text{DBz18C6}]$ tersubstitusi

Konformasi kompleks $\text{Li}^+ \cdot [\text{DBz18C6}]$ tersubstitusi hasil optimasi menunjukkan adanya penekanan gugus etilen yang cukup besar dan hal ini tercermin dari variasi yang cukup besar pada jarak antara atom oksigen eter mahkota dengan

ion Li^+ (Gambar 16). Dua macam jarak ikatan Li-O yang pendek (urutan ketiga dan kelima pada Gambar 16) adalah jarak ikatan antara Li dengan atom oksigen yang tidak mengikat gugus benzena. Hal ini dapat dipahami dari adanya efek sterik yang

tinggi akibat adanya gugus benzena tersubstitusi yang terikat pada gugus etilen eter mahkota sehingga menyebabkan jarak ikatan Li dan O memanjang (urutan ke 1, 2 dan 4, 5 pada Gambar 16) dalam upaya memperkecil efek sterik tersebut. Ketidaksimetrisan struktur kompleks juga teramati pada perbedaan jarak ikatan Li-O dari bagian eter mahkota yang mengikat gugus benzena tersubstitusi yaitu 2,33 Å untuk urutan ke 1 dan 2, sedangkan untuk urutan 4 dan 5 pada gambar 16 sebesar 2,41 Å.

Jejari kavitas eter mahkota menunjukkan besarnya ukuran rongga suatu eter mahkota tersebut. Jejari kavitas ini dapat menentukan selektivitas suatu eter mahkota terhadap suatu ion tertentu. Jika kavitas DBz18C6 digunakan sebagai pembanding, maka hampir seluruh turunan dari DBz18C6 menyebabkan kenaikan jejari kavitas eter mahkota. Hal ini dimungkinkan karena keberadaan substituen pada benzena menyebabkan eter mahkota harus meminimalkan interaksi sterik dengan cara memperlebar kavitasnya. Rerata jejari kavitas DBz18C6 dan turunannya yang telah mengikat ion logam Li^+ sebesar 2,309 Å.

Menarik untuk diamati bahwa ada kesesuaian antara jarak ikatan Li-O dengan muatan atom oksigen eter mahkota (gambar 18). Atom oksigen yang mempunyai jarak berjauhan dengan ion Li ternyata mempunyai muatan atom bersih yang lebih negatif dari atom oksigen yang jarak Li-O nya kecil. Hal ini menunjukkan adanya efek induksi dari ion Li^+ yang menarik kepadatan elektron dari atom oksigen eter mahkota yang bergantung pada jarak.

KESIMPULAN DAN SARAN

1. Gugus pemberi elektron akan meningkatkan kemampuan eter mahkota dalam mengikat kation melalui efek induksi, sedangkan gugus penarik elektron akan menurunkan efektivitas eter mahkota dalam mengikat ion tertentu.
2. Gugus yang terikat pada benzena yang dapat meningkatkan kesimetrisan kompleks antara kation dengan eter mahkota akan menaikkan selektivitas eter mahkota dalam mengikat kation.
3. Selektivitas eter mahkota terhadap ion tertentu disebabkan oleh faktor kesesuaian antara besarnya jejari ion dengan kavitas eter mahkota. Eter mahkota Bz15C5 mempunyai selektivitas tinggi dalam mengikat ion Li^+ dibandingkan dengan eter mahkota DBz16C5 dan DBz18C6
4. Salah satu faktor penentu dalam menentukan selektivitas eter mahkota dalam mengikat ion

tertentu adalah adanya faktor pelarut. Pada umumnya eter mahkota dilarutkan dalam campuran pelarut berair sehingga ada kemungkinan terjadi ikatan antara kation dengan molekul air. Untuk itu perlu dilakukan penelitian tentang pengaruh interaksi antara molekul air pelarut dengan kation dalam kompleks katio logam-eter mahkota.

DAFTAR PUSTAKA

1. Lamb, J. D., Izatt, R. M., Christensen, J. J., and Eatough, D. J., 1979, *Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds*, Plenum, New York.
2. Bradshaw, J. S., and Izatt R. M., 1997, *Acc. Chem. Res.*, 30, 338-345.
3. More, M. B., Ray D., and Armentrout, P. B., 1997, *J. Phys. Chem. A*, 101, 4254-4262.
4. Ushakov E. N., Gromov S. P., Fedorova O. A., Pershina Y. V., Alfimov, M. V., Barigelletti, F., Flamigni, L., and Balzani, V., 1999, *J. Phys. Chem.*, 103, 11188-11193.
5. Zolotov, A.A., 1997, *Macrocyclic Compounds in Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., New York.
6. Yeh T.-S., and Su T.-M., 1998, *J. Phys. Chem.*, A. 102, 6017-6024.

7. Anderson, W. P., Behm, Jr. P., Glennon, T. M., and Zerner, M. C., 1997, *J. Phys. Chem. A.*, 101, 1920-1926.
8. Nicholas, J. B., and Hay, B. P., 1999, *J. Phys. Chem., A*, 103, 9815-9820.
9. Ford, G. P., and Wang, B., 1993, *J. Comp. Chem.*, 14, 1101.
10. Vogtle, F., 1993, *Supramolecular Chemistry*, John Wiley and Sons Ltd., Chichester
11. Baker, J., 1993, *J. Comp. Chem.*, 14, 1085.
12. Colton R., Mitchell, S., and Traeger J.C., 1995, *Inorg.Chem.Act.*, 231, 87-93.
13. Fessenden R. J, and Fessenden J.S., 1986, *Organic Chemistry*, edisi ke-3, Wadsworth, Inc., Massachuset