

MANFAAT PADUAN PERHITUNGAN PPP-MO DAN MM DALAM MEMPREDIKSI STRUKTUR KOMPLEKS TEKNESIUM DENGAN LIGAN DIASETILMONOKSIM

Muhyatun

Pusat Penelitian Teknik Nuklir - Badan Tenaga Atom Nasional

ABSTRAK

MANFAAT PADUAN PERHITUNGAN PPP-MO DAN MM DALAM MEMPREDIKSI STRUKTUR KOMPLEKS TEKNESIUM DENGAN LIGAN DIASETILMONOKSIM. Perhitungan PPP-MO (pariser parr pople molecular orbital) ligan diasetilmonoksim bermanfaat untuk mengetahui susunan kerapatan elektron, energi molekul, kerapatan muatan dalam 3 bentuk (molekul, kation dan anion), dan momen dipol molekul. Sedangkan karakterisasi kompleks dilakukan dengan perhitungan MM (mekanika molekul). Berdasarkan kedua perhitungan tersebut, disertai data IR, UV-Vis dan elektroforesis, struktur kompleks teknesium dengan ligan diasetilmonoksim dapat diperkirakan.

ABSTRACT

THE USE OF PPP-MO AND MM CALCULATION IN PREDICTING THE STRUCTURE OF TECHNETIUM-DIACETYLMOXIME COMPLEX. PPP-MO (pariser parr pople molecular orbital) and MM (molecular mechanic) calculation of diacetylmonoxime ligand was used to asses electron affinity, molecular energy. Three states of charge densities (a molecule, a cation an and anion), and molecular dipole moment. Whereas the complex characterization was conducted by means of molecular mechanics calculations. Based on the two calculations, along with the IR, UV-Vis and electrophoresis data, the molecular structure of technetium complex with diacetylmonoxime ligand can be predicted.

PENDAHULUAN

Pemacu utama penelitian saat ini pada kimia koordinasi teknesium berlanjut menjadi pencarian sediaan untuk digunakan dalam diagnosa klinis. Sehingga perhitungan PPP pada ligan dan perhitungan MM pada kompleks Te diperlukan untuk memprediksi sifat kompleks agar sesuai dengan yang diharapkan.

Pada makalah ini disajikan perhitungan PPP pada ligan diasetilmonoksim dan perhitungan MM dilakukan pada kompleks teknesium tersebut dalam bentuk kation. Perhitungan-perhitungan tersebut sangat bermanfaat dalam menyiapkan bentuk suatu kompleks (kation, anion, molekul) dengan derajat kelipofilan dan berat molekul tertentu.

TEORI

Solusi teoritis untuk teori orbital molekul tingkat lanjut memerlukan pernyataan haniltorian secara eksplisit,

$$H = \sum_i (h^2/2m) \nabla_i^2 -$$

$$\sum_i \sum_m (Z_m \cdot e^2/r_{im}) + \sum_{i,j} \sum (e^2/r_{ij}) \quad (1)$$

∇_i^2 adalah operator Laplace, m adalah masa inti dan Z_m adalah nomor atom dari inti m , e adalah muatan elektron, r_{im} adalah jarak elektron i terhadap inti. Menurut pendekatan Born-Oppenheimer, inti dianggap stasioner di mana elektron-elektron bergerak sekelilingnya, sehingga suku kesatu dan kedua merupakan fungsi dari sebuah elektron i . Suku ketiga adalah fungsi dari koordinat-koordinat elektron i dan j , dan merupakan bagian yang sulit diselesaikan.

Kebanyakan metode menggunakan pendekatan operator elektron tunggal yang dikenal sebagai operator Hartree-Fock,

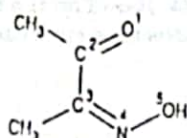
$$H = F = H^{\text{kulit}} + \sum_i (2J_i - K_i) \quad (2)$$

H^{kulit} diperoleh dari bagian elektron tunggal dari persamaan (1) yang menyatakan energi interaksi inti dan sebuah elektron, J_i menyatakan gaya tolak Coulomb di antara elektron, dan K_i dihasilkan dari prinsip Pauli sebagai koreksi terhadap total tolakan elektron dari pergerakan elektron yang mempunyai spin sama.

Penyelesaian persamaan Hartree-Fock sangat sulit walaupun untuk sistem yang kecil, untuk itu Roothaan menggunakan pendekatan terhadap orbital Hartree-Fock dengan menggunakan LCAO (linier combination of atomic orbitals). Metode Roothaan tersebut disebut prosedur abinitio karena seluruh persamaan diselesaikan dengan cara dihitung sampai tuntas, namun hal tersebut sulit diterapkan dalam menghitung integral pusat tiga dan empat, sehingga sulit diterapkan pada molekul besar. Karena adanya hambatan tersebut, Pople menggunakan metode semi empiris untuk menangani sistem dari molekul, dengan membuat asumsi bahwa orbital atom yang berbeda tidak tumpang-tindih. Metode Pople disebut Metode Semi Empiris karena integral-integral (ii,ii) dan (ii,jj) ditentukan dari eksperimen dengan mengaitkannya dengan parameter fisik seperti potensial ionisasi atau afinitas elektron

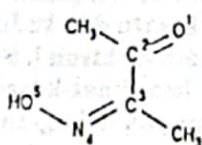
HASIL DAN DISKUSI

Ligan butana-2,3 dionemonoksim mempunyai struktur kesetimbangan sebagai berikut :



$$E_s = -216.50 \text{ eV}$$

Bentuk Cis



$$E_s = -209.05 \text{ eV}$$

Bentuk Trans

Berdasarkan perhitungan PPP dengan metode SCF-CI (self consistent field) energi elektronik elektron π bentuk cis -216,50 eV dan bentuk trans -209,05 eV. Hasil tersebut sesuai dengan hasil perhitungan MM, energi sterik bentuk cis 19,82 kkal/mol dan energi sterik bentuk trans 20,67 kkal/mol. karena bentuk cis memiliki energi yang lebih rendah, maka kemungkinan

besar struktur ligan tersebut berada dalam bentuk cis.

Perhitungan kerapatan muatan berdasarkan metode SCF ligan tersebut disajikan pada Tabel 1.

Tabel 1. Kerapatan muatan ligan butana-2,3 dionemonoksim dalam tiga bentuk

Atom	Molekul	Kation	Anion
1	-0,1839370	+0,01863300	-0,441815
2	+0,1568831	+0,19310210	-0,076610
3	-0,0036490	+0,33430061	-0,173378
4	+0,0075186	+0,39925390	-0,322961
5	+0,0231860	+0,05470700	+0,014767

Berdasarkan perhitungan Tabel 1 ditunjukkan bahwa atom oksigen teras oksim pada molekul ligan mempunyai muatan positif, sehingga atom hidrogen terikat pada oksim secara ionisasi. Hilangnya ion hidrogen pada molekul ligan menghasilkan bentuk anion yang menghasilkan muatan negatif pada semua atom kecuali pada atom oksigen dari oksim.

Perhitungan panjang ikatan dalam tiga bentuk disajikan pada Tabel 2.

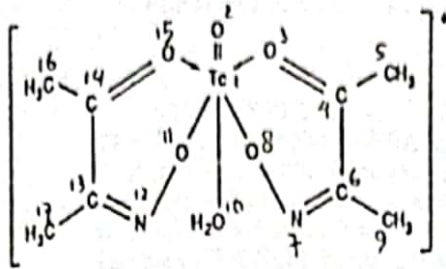
Tabel 2. Panjang ikatan ligan butana - 2,3 dionemonoksim

Atom	Molekul	Kation	Anion
1 - 2	0,9459368	0,8602813	0,70055370
2 - 3	0,2750428	0,3856790	0,47411720
3 - 4	0,9508029	0,5869500	0,71396530
4 - 5	0,1523977	0,2635175	0,09964815

Dari perhitungan panjang ikatan ditunjukkan bahwa panjang ikatan dari grup karbonil menurun akibat proses oksidasi atau reduksi. Akan tetapi panjang ikatan antara atom nomor 2 dan 3 meningkat akibat proses reduksi atau oksidasi. Sedangkan panjang ikatan N-O naik lewat oksidasi tetapi turun akibat reduksi, seperti hilangnya ion hidrogen.

Kompleks teknesium hasil sintesis [1] menunjukkan migrasi elektrofili yang positif dan dalam keadaan padat, berupa kristal berwarna coklat. Spektrum infra merah ligan menunjukkan puncak pada bilangan gelombang 1655 cm^{-1} sesuai dengan bilangan gelombang vibrasi ulur

$C=O$. Naiknya frekwensi tersebut sebesar 20 cm^{-1} pada kompleks menunjukkan bahwa ikatan koordinasi terjadi pada atom oksigen karbonil. Lemahnya pita pada bilangan gelombang 470 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi ulur $Tc-O$. Sehingga diperkirakan struktur kompleks teknesium tersebut adalah sebagai berikut :



Panjang ikatan dan sudut ikatan yang diperoleh dari hasil perhitungan MM pada kompleks teknesium (V) dengan butana-2,3 dione-monoksिम diberikan pada Tabel 3 dan 4.

Spektrum elektronik kompleks memberikan dua pita pada panjang gelombang 510 dan 440 nm.

KESIMPULAN

Perhitungan PPP SCF-CI pada ligan, MM pada kompleks ditunjang dengan data IR, UV-

DAFTAR PUSTAKA

1. Mostafa K. Hassan, Anwar S. El-Shahawy, Z. Naturforsch. 46b (1991) 662-664.
2. Phillip Bawen, J. and Norman L. A., Molecular Mechanics: Art and Sciences, Rev. Comp. Chem., 2 (1992).
3. John Griffiths, Alfons G. S., "PPP-MO", QCPE, Indiana University Department of Chemistry.

Tabel 3. Panjang ikatan berdasarkan perhitungan MM (Å)

No. Atom	Panjang Ikatan
1 - 2	1,661
1 - 3	1,752
1 - 8	1,933
1 - 10	1,950
1 - 11	1,933
1 - 15	1,753

Tabel 4. Sudut ikatan berdasarkan perhitungan MM (A°)

No. Atom	Sudut Ikatan
2 - 1 - 3	92,43
2 - 1 - 8	87,06
2 - 1 - 10	172,50
2 - 1 - 11	87,89
2 - 1 - 15	91,79
15 - 1 - 3	189,45
3 - 1 - 8	94,24
3 - 1 - 11	81,89
11 - 1 - 15	94,43

VIS dan elektrophoresis, mampu memprakirakan bentuk kompleks yang terjadi.