

ISBN :978-602-73159-0-7

SEMINAR NASIONAL
KIMIA DAN PENDIDIKAN
KIMIA VII



SEMINAR NASIONAL KIMIA DAN PENDIDIKAN KIMIA VII
"Penguatan Profesi Bidang Kimia dan Pendidikan Kimia
Melalui Riset dan Evaluasi"
Program Studi Pendidikan Kimia Jurusan P.MIPA FKIP UNS
Surakarta, 18 April 2015



MAKALAH
PENDAMPING

KIMIA ORGANIK

ISBN :978-602-73159-0-7

STUDI KONFORMASI 5,17-DI(2-HIDROKSI-PROPILO-TRIMETILAMMONIUM Klorida)-C-4-METOKSIFENILKALIKS[4]RESORSINARENA DENGAN METODE MM+ DAN PM3

Suryadi Budi Utomo^{1,*}, Pritha Ariyanti², Agung Nugroho Catur Saputro², dan Yudi Rinanto³

¹Prodi. Pend. Kimia, PMIPA FKIP, Universitas Sebelas Maret, Surakarta, Indonesia

²Prodi. Pend. Kimia, PMIPA FKIP, Universitas Sebelas Maret, Surakarta, Indonesia

³Prodi. Pend. Biologi, PMIPA FKIP, Universitas Sebelas Maret, Surakarta, Indonesia

tel/fax: 0271-648939, email: sbukim98@yahoo.com

ABSTRAK

Telah dilakukan penelitian untuk mengetahui konformasi senyawa 5,17-di(2-hidroksi-propil trimetilammonium klorida)-C-4-metoksifenilkaliks[4]resorsinarena. Studi dilakukan meliputi parameter stabilitas konformasi dan energi total yang terlibat. Penelitian ini menggunakan metode mekanika molekular MM+ dan semiempiris PM3 berbantuan perangkat lunak Hyperchem 8.0. Penelitian dilakukan melalui beberapa tahap yaitu: pertama adalah melakukan input struktur dan manipulasi struktur 2D menjadi 3D, kedua optimasi geometri, dan ketiga adalah perhitungan parameter terkait terhadap senyawa 5,17-di-hidroksi-propil trimetilammonium klorida)-C-4-metoksifenilkaliks[4]resorsinarena dengan metode MM+ dan PM3. Hasil penelitian menunjukkan bahwa konformasi yang paling stabil dari senyawa 5,17-di(2-hidroksi-propil trimetilammonium klorida)-C-4-metoksifenilkaliks[4]resorsinarena baik dengan metode MM+ maupun PM3 adalah bentuk kursi (C_{2h}) dengan energi minimasi total berturut-turut sebesar 43.587731 kcal/mol untuk penghitungan MM+ dan -335747.8537733 kcal/mol untuk penghitungan PM3.

Kata Kunci: konformasi, 5,17-di(2-hidroksi-propil trimetilammonium klorida)-C-4-metoksifenilkaliks[4]resorsinarena, mekanika molekul MM+, semiempiris PM3



PENGUATAN PROFESI BIDANG
KIMIA DAN PENDIDIKAN KIMIA
MELALUI RISET DAN EVALUASI

PENDAHULUAN

Senyawa kaliksarena dapat dimodifikasi pada dua bagian sisi yang mungkin yaitu pada bagian cincin atas (*upper rim*) maupun pada bagian cincin bawah (*lower rim*) kaliksarena. Penelitian yang dilakukan oleh Gutsche [1] dan Tunstad [2], menyatakan bahwa molekul makrosiklis kaliksarena maupun kaliks[4]resorsinarena dapat disintesis dari senyawa aromatis baik turunan fenol maupun resorsinol (dengan suatu aldehida dalam berbagai media dan katalis tergantung dari sifat dan jenis reagenya. Dengan adanya beberapa gugus aktif yang terdapat pada kaliksarena menyebabkan molekul tersebut dapat direkayasa dan dimodifikasi sesuai dengan keinginan dan tujuan penggunaannya melalui berbagai reaksi yang mungkin [3].

Penelitian tentang sintesis dan fungsionalisasi/ modifikasi gugus aktif pada kaliks[4]resorsinarena telah banyak dilakukan [3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10]. Termasuk di dalamnya adalah penelitian tentang bentuk geometri maupun konformasi dari senyawa kaliks[4]resorsinarena yang disintesis yang berdasar pada analisis hasil spektrum H-NMR nya. Namun demikian, studi konformasi kaliks[4]resorsinarena yang telah dimodifikasi dengan menggunakan perhitungan komputasi kimia masih jarang dilakukan.

Berdasarkan pada penelitian yang telah dilakukan menyebutkan bahwa unit-unit fenol maupun resorsinol dalam struktur kaliks[4]arena dapat berotasi pada sumbu rotasi oksigen menghasilkan beberapa konformasi[3,8,11]. Demikian pula pada kaliks[4]resorsinarena dimana kedelapan gugus fungsional hidroksi

terletak pada kedudukan ekstraanular yang menyebabkan senyawa tersebut lebih bersifat fleksibel dan cenderung non-planar. Hal ini mengakibatkan senyawa kaliks[4]resorsinarena dapat memiliki beberapa kemungkinan bentuk geometri yaitu mahkota (C_{4v}), perahu (C_{2v}), kursi (C_{2h}), wajik (C_5), dan pelana kuda (D_{2d}) [3].

Oleh karena itu, pada penelitian ini akan dilakukan studi analisis konformasi dari senyawa 5,17-di(2-hidroksi-propil trimetilammonium klorida)-C-4-metoksifenilkaliks[4]resorsinarena dengan software Hyperchem 8.0. menggunakan perhitungan matematis dengan metode semiempiris MM+ dan PM3

METODE PENELITIAN

Alat

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini meliputi perangkat keras dan perangkat yang dapat diuraikan sebagai berikut:

1. Perangkat keras

Komputer dengan prosesor Intel ® Atom ™ CPU N2600 @ 1.60Hz (4CPUs) *Intel Pentium R* dengan kapasitas 2048MB *Memory* dan 500GB *HDD*.

2. Perangkat lunak

Perangkat lunak yang digunakan adalah *software ChemDraw Ultra 8.0 (ChemOffice 2004)* untuk menggambar struktur molekul 2D, *software Hyperchem 8.0* untuk melakukan optimasi geometri *Mekanika Molekular MM+ dan semiempiris PM3*.

Prosedur

1) Input struktur dan manipulasi

Langkah awal penelitian ini adalah mengubah struktur 2 dimensi menjadi 3 dimensi.

Struktur senyawa 5,17-di(2-hidroksi-propil trimetilammonium klorida)-C-4-metoksifenilkaliks[4]resor-sinarena dimodifikasi dengan *click* dan ditarik dengan *mouse*. Dengan *mouse controlled tools*, kita dapat melakukan seleksi, rotasi, dan translasi, zooming serta mengubah ukuran struktur. Namun, sebelumnya pada menu *setup* harus diatur *semiempiris PM3* terlebih dahulu untuk mengontrol operasi dari tools. Selanjutnya, *click* pada menu *AddH & Build* untuk mengkonversi struktur 2D menjadi 3D. Struktur yang sudah jadi di *save as* dalam format *Hin*, pastikan bahwa *star log* telah di aktifkan.

Prosedur yang sama juga diterapkan untuk metode Mekanika Molekular MM+.

2) Optimasi Geometry

Sebelum proses optimasi geometri dilakukan, pastikan menu *setup* pada metode perhitungan *semiempiris PM3*. Langkah-langkahnya adalah :

- Pilih menu *filestar-log*, untuk menyimpan hasil optimasi dalam bentuk *notepad*.
- Pada menu *compute, Geometry optimization*, dan kemudian klik Ok.
- Setelah selesai, pilih menu *File*, kemudian pilih *stop log*.

Prosedur yang sama juga diterapkan untuk metode Mekanika Molekular MM+.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Penelitian ini dilakukan pemodelan molekul terhadap senyawa turunan kaliksarena adalah 5,17-di(2-hidroksi-propil trimetilammonium klorida)-C-4-metoksifenilkaliks[4]resorsinarena. Salah satu dari supra molekul ini digambarkan dengan struktur 2D yang diubah menjadi 3D menggunakan metode semiempiris PM3 dan

mekanika molekul MM+. Penggunaan kedua metode ini berdasarkan atas pemilihan metode semiempiris atas perhitungan yang lebih baik untuk sistem yang lebih besar, sedangkan metode mekanika molekul atas menganalisis sistem kimia yang terdiri dari dari jutaan atom serta lebih efisien dalam waktu CPU dan ruang simpan dalam cakram (*disk*) atau memori dari komputer dibandingkan metode *ab initio*.

Optimasi Geometri

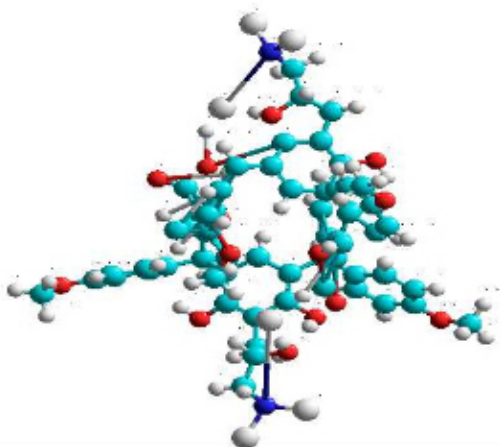
1. Metode semiempiris PM3

Setelah molekul digambarkan, kemudian dilakukan optimasi geometri untuk mendapatkan struktur paling stabil dengan metode semiempiris PM3 dan metode mekanika molekul MM+. Pada menu *setup-semi-empirical Method-PM3*. Optimasi geometri bisa dilakukan dengan memilih menu *compute-geometry optimization*.

Pada kolom *algorithm* pastikan tanda berada pada posisi *Polak-Ribiere (Conjugate gradient)* untuk mencapai *konvergensi* yang efisien, pada kolom *Options-Termination Condition* isikan angka 0,1 kcal/(Å mol) pada *RMS Gradient* dan tuliskan pula angka 2130 *maximum cycles. Termination condition*, merupakan kriteria keadaan dimana perhitungan untuk mencari konformasi yang paling stabil akan dihentikan. Setelah data terisi, maka perhitungan dengan metode *semiempiris PM3* akan dihentikan ketika mencapai RMS Gradient 0,1 kcal/(Å mol), dan apabila kriteria tersebut tidak terpenuhi maka siklus pada saat optimasi geometri dibatasi pada pada angka 2130.

Pada penelitian ini, kriteria untuk mencapai 0,1 kcal/(Å mol) pada *RMS Gradient* telah terpenuhi untuk semua molekul senyawa

5,17-di(2-hidroksi-propil trimetilammonium klorida)-C-4-metoksifenilkaliks[4]resorsinarena dengan metode PM3. Setelah diperoleh geometri yang paling stabil, selanjutnya dilakukan perubahan molekul ke dalam bentuk 3D. Perubahan bentuk dilakukan dengan cara mengubah bentuk *stick* menjadi atom *Ballsand Cylinders* pada menu *Display– Rendering*. Tampilan hasil *rendering option* setelah proses *optimization* dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Struktur Senyawa 5,17-di(2-hidroksi-propil trimetilammonium klorida)-C-4-metoksifenilkaliks[4]resorsinarena hasil optimasi geometri dengan metode Semiempiris *PM3* dalam bentuk 3D

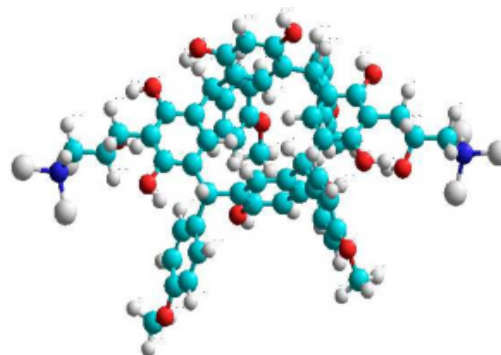
2. Metode mekanika molekul *MM+*

Setelah molekul digambarkan, kemudian dilakukan optimasi geometri untuk mendapatkan struktur paling stabil dengan metode mekanika molekul *MM+*. Pada menu *setup–mekanika molekul–MM+*. Optimasi geometri bisa dilakukan dengan memilih menu *compute–geometry optimization*.

Setelah proses perubahan struktur dari 2D ke bentuk 3D, kemudian melakukan proses optimasi melalui menu *Compute–Geometry Optimization* untuk mendapatkan

ISBN :978-602-73159-0-7

konformasi yang paling stabil dengan metode *MM+*. Tampak seperti Gambar 2.

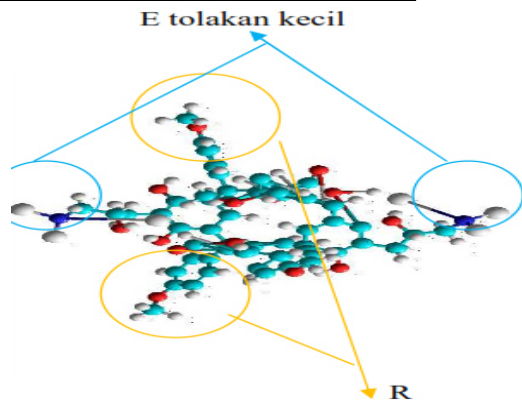


Gambar 2. Struktur senyawa 5,17-di(2-hidroksi-propil trimetilammonium klorida)-C-4-metoksifenilkaliks[4]resorsinarena setelah proses optimasi geometri dengan metode Mekanika Molekular *MM+*

Tinjauan Energi Hasil Optimasi Geometri

1. Metode semiempiris *PM3*

Pada penelitian ini didapatkan data dari proses optimasi geometri pada posisi konformasi yang paling stabil adalah energi total sebesar $-335747,8537733$ (kkal/mol), energi ikatan sebesar $-14930,6012933$ (kkal/mol), energi atom terisolasi sebesar $-320817,2524800$ (kkal/mol), energi elektronik sebesar $-5398431,5417164$ (kkal/mol), energi inti-inti sebesar $5062683,6879431$ (kkal/mol), panas pembentukan (ΔH) sebesar $-79,7392933$ (kkal/mol), gradient sebesar $0,0950525$ (kkal/mol/Ang).



Gambar 3. Hasil optimasi Semiempiris PM3 dengan $E_{total} = -335747.8537733$ (kcal/mol)

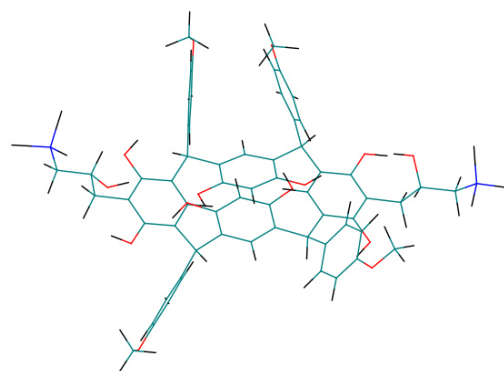
Pada saat optimasi geometri berlangsung terjadi minimisasi energi dimana terjadi suatu proses optimasi geometri yang melibatkan terjadinya perubahan bentuk geometri suatu molekul menuju bentuk geometri dengan energi yang paling rendah dengan demikian bentuk geometri tersebut dikatakan sebagai konformasi yang stabil. Selama berlangsung proses minimisasi akan dicari suatu molekul yang tidak mengalami perubahan energi jika geometri molekul diubah dengan besaran tertentu.

Bentuk geometri atau konformasi yang terbentuk adalah konformasi kursi karena energi rendah dan gaya tolakannya jauh. Dimana, ada tolakan H-aksial dengan H-aksial maupun H-ekuatorial dengan H-ekuatorial dan jarak C-C tidak signifikan sedangkan H-H yang mengalami perubahan signifikan (Gambar 3).

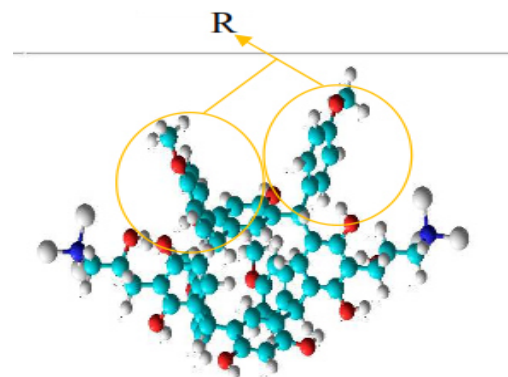
2. Metode Mekanika Molekul MM+

Pada penelitian dengan menggunakan metode Mekanika Molekul MM+ didapatkan data dari proses optimasi geometri pada posisi konformasi yang paling stabil adalah energi sebesar 43,587731 kkal/mol, gradien sebesar 0,098935, Konvergen (memusat) berupa

pernyataan Yes, ikatan sebesar 6,2119, sudut sebesar 26,037, dihedral sebesar -44,9957, *vdw* merupakan gaya *Van der Waals* dari senyawa sebesar 56,689, *stretch-bend* sebesar 0,487696, elektrostatik sebesar -0,84216. Bentuk geometri atau konformasi yang terbentuk adalah konformasi kursi sebagaimana disajikan pada Gambar 4 dan 5.



Gambar 4. Hasil optimasi Mekanika Molekul MM+ model *sticks* dengan $E_{total} = 43.587731$ (kkal/mol)



Gambar 5. Hasil optimasi Mekanika Molekul MM+ model *Balls and Cylinders* dengan $E_{total} = 43.587731$ (kkal/mol)

Eksperimen yang dilakukan dengan kedua metode menghasilkan konformasi yang berbeda, energi total yang berbeda, waktu konformasi yang berbeda. Dimana, metode mekanika molekul hanya mempertimbangkan

pada aspek atau tingkatan molekular sedangkan metode *semiempiris PM3* mempertimbangkan pada tingkat elektronnya. Pada metode *semiempiris PM3* didapatkan konformasi berupa kursi dengan energi sebesar -335747,8537733 (kcal/mol) sedangkan metode *mekanika molekular* berupa kursi dengan energi sebesar 43,587731 (kcal/mol). Lama proses untuk mendapatkan konformasi yang stabil dengan metode *semiempiris PM3* berlangsung selama 23 jam, sedangkan metode *mekanika molekular MM+* berlangsung selama 1 jam.

KESIMPULAN

Dari penelitian yang telah dilakukan diperoleh kesimpulan sebagai berikut:

1. Konformasi dari senyawa 5,17-di(2-hidroksi-propil trimetilammonium klorida)-C-4-metoksifenilkaliks[4]resor-sinarena dengan metode Mekanika Molekular MM+ adalah kursi dengan:
 - a. *Gradient* sebesar 0.098412
 - b. Ikatan sebesar 6.1884
 - c. Sudut sebesar 25.8646
 - d. Dihedral sebesar -45.3742
 - e. *Vdw* sebesar 53.7361
 - f. *Stretch-bend* sebesar 0.501902
 - g. Elektrostatik sebesar -0.736345
2. Konformasi dari senyawa 5,17-di(2-hidroksi-propil trimetilammonium klorida)-C-4-metoksifenilkaliks[4]resor-sinarena dengan metode Semiempiris PM3 adalah kursi dengan:
 - a. Energi total sebesar -535.048196365 (a.u)
 - b. Energi ikatan sebesar -14930.6012933 (kcal/mol)

- c. Energi atom terisolasi sebesar -320817.2524800 (kcal/mol)
 - d. Energi elektronik sebesar -5398431.5417164 (kcal/mol)
 - e. Energi inti-inti sebesar 5062683.6879431 (kcal/mol)
 - f. Panas pembentukan (ΔH) sebesar -79.7392933 (kcal/mol)
 - g. *Gradient* sebesar 0.0950525 (kcal/mol/Ang)
3. Energi total dari konformasi senyawa masing-masing metode tersebut adalah sebesar -335747.8537733 (kcal/mol) dengan metode semiempiris PM3, sedangkan metode *mekanika molekular MM+* sebesar 43.587731 (kcal/mol). Metode semiempiris PM3 lebih detail dibandingkan metode mekanika molekular MM+ karena dapat menganalisa sampai keelektronnya.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis menyampaikan terimakasih kepada DP2M DIKTI yang telah mendanai beberapa bagian dari penelitian ini melalui skim Penelitian Hibah Bersaing 2011/2012, Penelitian Unggulan PT 2013, dan Penelitian Kompetensi 2014/2015.

DAFTAR RUJUKAN

- [1] Gutsche, C.D., 1989, *Calixarenes*, Royal Society of Chemistry, Cambridge.
- [2] Tunstad, L.M., Tucker, J.A., Dalcanale, E., Weiser, J., Bryant, J.A., Sherman, J.C., Helgeson, R.C., Knobler, C.B., dan Cram, D.J., 1989, *J. Org. Chem.*, *54*, 1305-1312
- [3] Utomo, S.B., 2014, *Rekayasa Molekul Makrosiklis untuk Aplikasi Lingkungan dan*

- Medis, *Proseeding Seminar Nasional Kimia dan Pendidikan Kimia VI (SNKPK VI)*, P.Kimia PMIPA FKIP UNS, Surakarta, 21 Juni 2014, 4-15
- [4] Utomo, S.B., Jumina, Wahyuningsih, T.D., 2006, Sintesis Senyawa 25,26,27-Tribenzoiloksi-28-Hidroksi kaliks[4]arena Berbahan Dasar 4-t-Butilfenol Sebagai "Host" Polimer Makrosiklis, *Seminar Klaster Riset Universitas Gadjah Mada*, Yogyakarta, 28 Nopember 2006, 268-285
- [5] Utomo, S.B., Jumina, Wahyuningsih, T.D., 2007, Synthesis of 25-allyloxy-26,27,28-trihydroxycalix[4]arene from 25,26,27,28-tetrahydroxy calix[4]arene Using K_2CO_3 as the Catalyst, *Proseeding Seminar Nasional Kimia dan Pendidikan Kimia*, Jurdik Kimia FMIPA UNY, Yogyakarta, 17 Nopember 2007
- [6] Utomo, S.B., Jumina, dan Ohto, K., 2008, The pH Influence on the Adsorption of Pb(II) and Cr(III) by Polypropylcalix[4]arene, *Proceeding of International Conference on Chemical Sciences, Held in Surakarta by Department of Chemistry PMIPA UNS and Kyushu University Japan*, September 2008, 124-133
- [7] Utomo, S.B., Jumina, dan Wahyuningsih, T.D., 2009, *Indo. J. Chem.*, 9 (3), 437-444
- [8] Utomo, S.B., Jumina, Dwi Siswanta, Mustafa, Kumar, N., 2011, *Indo. J. Chem.*, 11 (1), 1-8.
- [9] Utomo, S.B., Jumina, Dwi Siswanta, and Mustafa, 2012, *Indo. J. Chem.*, 12 1, 49-56
- [10] Utomo, S.B., Jumina, Dwi Siswanta, and Mustafa, 2013, *Indo. J. Chem.*, 13(2), 158-165
- [11] Jumina, Sarjono, R.E., Paramita, B.W., Siswanta, D., Santosa, S.J., Anwar, C., Sastrohamidjojo, H., Ohto, K., dan Oshima, T., 2007, *J. Chin. Chem. Soc.*, 54, 5, 1167-1178.

TANYA JAWAB

PENANYA : Zulkarnain

Pertanyaan :

- a) Bagaimana aplikasi senyawa kaliksarena?

Jawaban :

- a) Yaitu digunakan sebagai adsorben katoin atau anoin logam. Pada kaliksarena terdapat struktur yang di bagian tengah seperti rongga (berbentuk vas bunga yang bermuatan negatif) yang dapat berinteraksi dengan kation logam atau bakteri logam . Sedangkan struktur di tepinya bermuatan positif sehingga dapat berinteraksi dengan anion.