

PENENTUAN GEOMETRI DAN KARAKTERISTIK IKATAN SENYAWA KOMPLEKS NI(II)-DIBUTILDITIOKARBAMAT DENGAN METODE DENSITY FUNCTIONAL THEORY

Density Functional Theory Calculation on Geometry and Bond Characterization of Ni(II)-dibutyldithiocarbamate

PONGAJOW, N.T., JULIANDRI, HASTIAWAN

Universitas Negeri Manado

email korespondensi: nicolinpongajow@yahoo.com

Abstrak

Density Functional Theory (DFT) merupakan salah satu metode komputasi yang digunakan untuk perhitungan kimia. Metode ini dapat menyelesaikan persamaan Schrödinger secara sederhana karena didasarkan pada densitas elektron. Dalam penelitian ini akan ditentukan geometri dan karakteristik ikatan dari senyawa kompleks Ni(II)-dibutilditiokarbamat menggunakan metode DFT dengan fungsi B3LYP, B3PW91 dan BLYP. Basis set yang akan digunakan adalah LANL2DZ dan perangkat lunak Gaussian 03W. Hasil optimasi geometri Ni(II)-dibutilditiokarbamat menunjukkan bentuk struktur yang sama dengan Ni(II)-ditiokarbamat sebagai data pembandingan, yaitu persegi planar. Keterisian elektron pada ikatan Ni-S adalah 1,8873 elektron, yang merupakan 20,24 % elektron dari Ni dan 79,76 % dari S. Bentuk geometri persegi planar dibuktikan dengan hasil analisis NBO yang menunjukkan hibridisasi Ni(II)-dibutilditiokarbamat adalah $d^{1,05} sp^{2,05}$.

Kata kunci : DFT, dibutilditiokarbamat, geometri, karakteristik ikatan, senyawa kompleks.

Abstrak

Density Functional Theory (DFT) is one of computational method that used for chemical calculation. This method simplifies the complex solution of Schrödinger equation using electron density. In this study the geometry and bond characterization of Ni(II)-dibutylthiocarbamate complex compound will be determined. The computational method used is Density Functional Theory as applied in B3LYP, B3PW91 and BLYP functions. All calculations are performed at LANL2DZ level of basis set as implemented Gaussian 03W. The theoretical result on geometry shows a similar structure to square-planar Ni(II)-dithiocarbamate. The electronic occupation of Ni-S molecular orbital is 1,8873 electron, which is 20.24% electron contribution from Ni and 79.76% from S. Square-planar geometry proved by NBO analysis result that hybridization of Ni(II)-dibutylthiocarbamate is $d^{1,05} sp^{2,05}$.

Keywords : DFT, dibutylthiocarbamate, geometry, bond characterization, complexes compound.

Pendahuluan

Kemajuan teknologi komputer saat ini telah memberikan suatu inovasi baru dalam bidang kimia dengan munculnya kimia komputasi, sehingga permasalahan perhitungan untuk molekul yang kompleks bisa teratasi. Salah satu metode yang digunakan untuk perhitungan secara komputasi adalah Density Functional Theory (DFT). Metode ini memiliki keuntungan dibanding metode sebelumnya seperti *ab initio* dan semi empiris karena bisa menghitung suatu senyawa kompleks dengan lebih sederhana dan cepat dengan hasil yang tidak jauh berbeda dari data eksperimen. Metode DFT mengandalkan densitas elektron sebagai besaran dasarnya sehingga persamaan Schrödinger dapat diselesaikan dengan lebih sederhana. Untuk sistem logam transisi, umumnya metode DFT mengarah pada struktur dan vibrasi energi yang lebih akurat dibandingkan dengan metode HF. Metode ini telah menjadi metode pilihan untuk senyawa logam transisi (Tromba and Hambley, 2001).

Beberapa hasil penelitian sebelumnya menunjukkan hasil yang baik dalam penggunaan metode DFT antara lain : meramalkan struktur elektronik dan sifat transisi spin kompleks (Male dkk., 2009); memprediksi energi dan geometri senyawa (Li et al., 2003); mempelajari termokimia reaksi dan vibrasi (Baranović, 2003); mempelajari pengaruh isotop terhadap mekanisme reaksi (Ashley et al., 2010); serta menghitung energi bebas kompleks transisi spin (Paulsen et al., 2001).

Penggunaan metode DFT dengan hasil yang baik dalam berbagai penelitian, memberikan harapan yang

besar bagi peneliti untuk melakukan kajian tentang geometri dan karakteristik ikatan pada kompleks Ni(II)-dibutilditiokarbamat, mengingat bahwa sampai saat ini senyawa ditiokarbamat dengan alkil rantai panjang masih kurang dipelajari dan informasi yang mencakup data teoritis dari senyawa ini masih sedikit. Kajian tentang geometri dan karakteristik ikatan ini sangat penting dalam penentuan struktur dan stabilitas suatu senyawa kompleks. Selain itu dapat membantu kimiawan dalam penggunaan senyawa ini di laboratorium.

Metode

Perangkat lunak yang akan digunakan yaitu Gaussian 03W (Frisch et al., 2003) untuk melakukan optimasi geometri dan perhitungan frekuensi. Metode komputasi yang digunakan adalah DFT dengan fungsi B3LYP (Becke, 1993), BLYP dan B3PW91 pada basis set LANL2DZ (Hay and Wadt, 1985). B3LYP adalah fungsional hybrid yang dikemukakan Becke. BLYP menggunakan fungsi pertukaran Becke, dan fungsi korelasi LYP (Lee et al., 1988). B3PW91 adalah fungsi hybrid tiga paramete Becke dan fungsi korelasi gradien terkoreksi PW91 (Perdew et al., 1996). Basis set LANL2DZ diaplikasikan untuk atom H, Li-La, Hf-Bi.

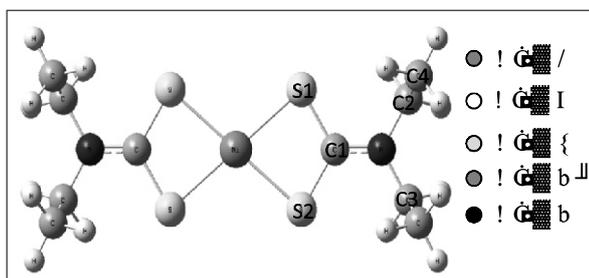
Tahapan percobaan meliputi : pemodelan struktur dengan perangkat lunak Gauss View, dibuat input pada Gaussian 03W dengan basis set LANL2DZ untuk masing-masing metode yaitu B3LYP, BLYP dan B3PW91, proses perhitungan, diperoleh data hasil perhitungan,

dibandingkan dengan data pembanding untuk analisis data. Data pembanding yang digunakan yaitu Ni(II)-dietilditiokarbamat (Lee et al., 2001). Tujuannya untuk validasi metode yang digunakan. Untuk mendapatkan karakterisasi ikatan digunakan analisis Natural Bond Orbital, NBO (Reed et al., NBO version 3.1).

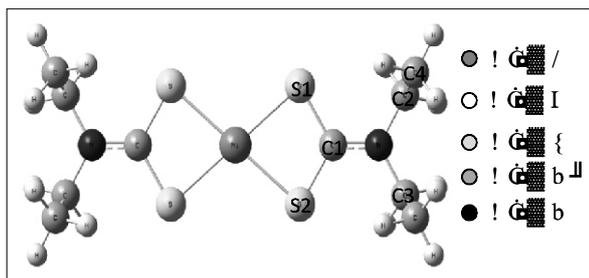
Hasil Dan Pembahasan

Molekul Ni(II)-dietilditiokarbamat

Untuk mendapatkan keakuratan hasil perhitungan dan validasi metode yang digunakan maka dibuat pemodelan untuk senyawa Ni(II)-dietilditiokarbamat guna dibandingkan dengan data eksperimen. Gambar berikut ini adalah hasil optimasi geometri yang diperoleh dengan metode komputasi.



Gambar 1. Ni(II)-dietilditiokarbamat singlet



Gambar 2. Ni(II)-dietilditiokarbamat triplet

Hasil optimasi geometri menunjukkan bentuk struktur yang sama, baik singlet maupun triplet untuk senyawa Ni(II)-dietilditiokarbamat yaitu persegi planar. Bentuk struktur ini sesuai dengan geometri pada data eksperimen yaitu persegi planar. Berikut ini adalah tabel perbandingan data hasil perhitungan secara eksperimen dengan komputasi.

Tabel 1 Panjang ikatan dan sudut ikatan dari Ni(II)-dietilditiokarbamat singlet

| Panjang Ikatan (Å) dan Sudut Ikatan (°) | Eksperimen | Komputasi | | |
|---|------------|-----------|--------|-------|
| | | B3LYP | B3PW91 | BLYP |
| Ni – S1 | 2,201 | 2,319 | 2,301 | 2,336 |
| S2 – C1 | 1,723 | 1,787 | 1,779 | 1,803 |
| C1 – N | 1,318 | 1,346 | 1,343 | 1,363 |
| N – C2 | 1,475 | 1,491 | 1,484 | 1,505 |
| C2 – C4 | 1,512 | 1,542 | 1,536 | 1,555 |
| S1–Ni–S2 | 79,55 | 79,48 | 79,81 | 79,27 |
| Ni–S1–C1 | 85,33 | 84,21 | 84,03 | 84,61 |
| S1–C1–N | 124,9 | 123,9 | 123,9 | 124,2 |
| C1–N–C2 | 121,2 | 120,9 | 120,7 | 120,9 |
| C2–N–C3 | 117,4 | 118,1 | 118,6 | 118,2 |
| C1–N–C3 | 121,3 | 120,9 | 120,7 | 120,9 |

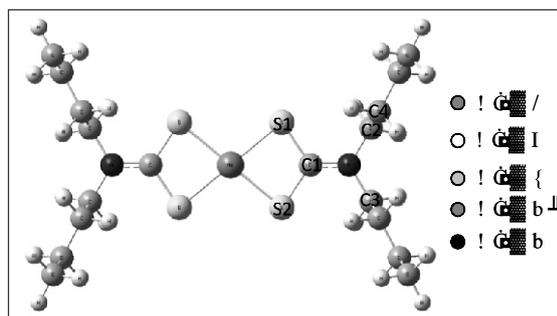
Perbandingan panjang ikatan Ni(II)-dietilditiokarbamat singlet secara komputasi dan eksperimen menunjukkan hasil yang baik dengan selisih panjang ikatan $\sim 0,1$ Å dan sudut ikatan sekitar $0,1 - 0,2^\circ$. Misalnya panjang ikatan Ni – S1 hasil perhitungan komputasi adalah 2.3194 Å (B3LYP); 2.3011 Å (B3PW91); dan 2.3362 Å (BLYP) sedangkan data eksperimen adalah 2.2011 Å. Sudut ikatan S1–Ni–S2 dari data eksperimen adalah $79,55^\circ$ sedangkan data perhitungan komputasi adalah $79,48^\circ$ (B3LYP), $79,81^\circ$ (B3PW91) dan $79,27^\circ$ (BLYP). Adanya selisih panjang dan sudut ikatan ini diperkirakan karena perbedaan wujud zat dari senyawa kompleks yang disimulasi secara komputasi dengan eksperimen di laboratorium. Dalam simulasi komputasi, kompleks dianggap dalam wujud gas sedangkan dalam eksperimen laboratorium kompleks tersebut dalam bentuk padatan.

Tabel 2. Panjang ikatan dan sudut ikatan dari Ni(II)-dietilditiokarbamat triplet

| Panjang Ikatan (Å) dan Sudut Ikatan (°) | Komputasi | | |
|---|-----------|--------|--------|
| | B3LYP | B3PW91 | BLYP |
| Ni – S1 | 2,422 | 2,407 | 2,434 |
| S2 – C1 | 1,793 | 1,785 | 1,808 |
| C1 – N | 1,348 | 1,345 | 1,365 |
| N – C2 | 1,493 | 1,485 | 1,507 |
| C2 – C4 | 1,542 | 1,536 | 1,554 |
| S1–Ni–S2 | 77,09 | 77,37 | 77,14 |
| Ni–S1–C1 | 84,09 | 83,86 | 84,31 |
| S1–C1–N | 122,65 | 122,55 | 122,91 |
| C1–N–C2 | 121,23 | 121,02 | 121,19 |
| C2–N–C3 | 117,54 | 117,95 | 117,61 |
| C1–N–C3 | 121,23 | 121,03 | 121,19 |

Panjang dan sudut ikatan dalam keadaan triplet dan singlet untuk senyawa Ni(II)-dietilditiokarbamat menunjukkan hasil yang hampir sama. Tidak ada pergeseran sudut ikatan yang besar, misalnya sudut ikatan S1–Ni–S2 singlet $79,48^\circ$ sedangkan triplet $77,09^\circ$. Selisih panjang dan sudut ikatan yang diperoleh tidak menunjukkan perbedaan yang signifikan sehingga bisa dikatakan metode DFT dengan fungsi B3LYP, B3PW91 dan BLYP bisa digunakan untuk optimasi geometri pada senyawa kompleks yang akan dikaji.

Geometri senyawa Ni(II)-dibutilditiokarbamat



Gambar 3. Ni-dibutilditiokarbamat singlet dan triplet

Bentuk geometri yang diperoleh untuk senyawa kompleks Ni(II)-dibutilditiokarbamat dalam keadaan singlet dan triplet adalah persegi planar. Bentuk persegi planar menunjukkan bahwa orbital hibrida yang digunakan dalam pembentukan kompleks adalah d_{sp^2} . Bentuk geometri yang diperoleh sesuai dengan teori bilangan koordinasi yang menjelaskan bahwa atom Ni^{2+} memiliki bilangan koordinasi 4 dan memungkinkan untuk membentuk struktur persegi planar.

Tabel 3 Panjang ikatan dan sudut ikatan dari Ni(II)-dibutilditiokarbamat singlet

| Panjang Ikatan (Å) dan Sudut Ikatan (°) | Metode Komputasi | | |
|--|------------------|--------|--------|
| | B3LYP | B3PW91 | BLYP |
| Ni – S1 | 2,319 | 2,300 | 2,336 |
| S2 – C1 | 1,788 | 1,779 | 1,803 |
| C1 – N | 1,345 | 1,342 | 1,362 |
| N – C2 | 1,489 | 1,482 | 1,504 |
| C2 – C4 | 1,545 | 1,539 | 1,558 |
| S1–Ni–S2 | 79,49 | 79,83 | 79,29 |
| Ni–S1–C1 | 84,21 | 84,03 | 84,61 |
| S1–C1–N | 123,96 | 123,95 | 124,26 |
| C1–N–C2 | 120,90 | 120,67 | 120,86 |
| C2–N–C3 | 118,18 | 118,65 | 118,28 |
| C1–N–C3 | 120,91 | 120,68 | 120,86 |

Tabel 4 Panjang ikatan dan sudut ikatan dari Ni(II)-dibutilditiokarbamat triplet

| Panjang Ikatan (Å) dan Sudut Ikatan (°) | Metode Komputasi | | |
|--|------------------|--------|--------|
| | B3LYP | B3PW91 | BLYP |
| Ni – S1 | 2,422 | 2,406 | 2,434 |
| S2 – C1 | 1,793 | 1,785 | 1,809 |
| C1 – N | 1,347 | 1,344 | 1,364 |
| N – C2 | 1,491 | 1,484 | 1,506 |
| C2 – C4 | 1,545 | 1,539 | 1,558 |
| S1–Ni–S2 | 77,12 | 77,39 | 77,16 |
| Ni–S1–C1 | 84,10 | 83,86 | 84,33 |
| S1–C1–N | 122,67 | 122,56 | 122,92 |
| C1–N–C2 | 121,19 | 120,99 | 121,17 |
| C2–N–C3 | 117,61 | 118,03 | 117,66 |
| C1–N–C3 | 121,19 | 120,99 | 121,17 |

Secara komputasi perbandingan panjang dan sudut ikatan untuk senyawa kompleks Ni(II)-dibutilditiokarbamat dengan Ni(II)-dietilditiokarbamat memiliki hasil yang hampir sama. Misalnya panjang ikatan Ni–S1 untuk kompleks Ni-dibutilditiokarbamat singlet dengan metode B3LYP diperoleh hasil 2,319 Å dan untuk Ni(II)-dietilditiokarbamat singlet adalah 2,319 Å. Sudut ikatan S1–Ni–S2 untuk Ni(II)-dibutilditiokarbamat singlet adalah 79,49° sedangkan untuk Ni(II)-dietilditiokarbamat singlet adalah 79,48°. Dalam keadaan triplet, panjang ikatan Ni – S1 untuk kompleks Ni(II)-dietilditiokarbamat adalah 2,422 Å (B3LYP) dan untuk kompleks Ni-dibutilditiokarbamat adalah 2,422 Å (B3LYP). Sudut ikatan Ni–S1–C1 pada kompleks Ni(II)-dietilditiokarbamat triplet adalah 84,09° (B3LYP) dan untuk Ni-dibutilditiokarbamat triplet adalah 84,10°

(B3LYP). Hal ini terjadi pada ketiga metode yang digunakan yaitu B3LYP, B3PW91 dan BLYP. Jika dibandingkan dengan data eksperimen, juga tidak menunjukkan perbedaan yang signifikan meskipun rantai alkilnya berbeda tapi bentuk geometrinya sama yaitu persegi planar.

Karakteristik Ikatan

Keterisian elektron pada ikatan Ni-S senyawa kompleks Ni(II)-dibutilditiokarbamat (singlet) dianalisis dengan NBO (Natural Bond Orbital). Hasil analisis menunjukkan bahwa keterisian elektron dalam pada ikatan Ni – S adalah 1,8873 elektron dimana atom Ni menyumbangkan elektron sebesar 20,24 % dan atom S sebesar 79,76% elektron. Hasil analisis ini membuktikan bahwa atom pusat juga memiliki kontribusi dalam pembentukan kompleks. Elektron yang berikatan tidak hanya berasal dari ligan saja tetapi juga dari atom pusat. Adanya kontribusi dari atom pusat dalam pembentukan kompleks juga dibuktikan dengan perubahan muatan pada atom pusat dari Ni^{2+} menjadi $Ni^{0,02+}$.

Hasil analisis NBO juga membuktikan hibridisasi yang terjadi pada kompleks Ni(II)-dibutilditiokarbamat (singlet) adalah $d_{1,05} sp_{2,05}$.

Simpulan

Perhitungan komputasi dengan metode DFT telah berhasil digunakan dalam penentuan geometri dan karakteristik ikatan dari kompleks logam Ni(II)-dibutilditiokarbamat. Hasil optimasi geometri menunjukkan kompleks ini memiliki bentuk geometri persegi planar dalam keadaan singlet maupun triplet. Hibridisasi yang terbentuk adalah $d_{1,05} sp_{2,05}$ dalam keadaan singlet. Hasil perhitungan frekuensi menunjukkan adanya satu nilai frekuensi imajiner pada kompleks ini dalam keadaan triplet sehingga bisa dikatakan dalam keadaan triplet, struktur ini berada dalam keadaan transisi sehingga belum bisa dipastikan hibridisasinya.

Daftar Pustaka

- Ashley, D.C., Brinkley, D.W., Roth, J.P. 2010. *Oxygen Isotope Effects as Structural and Mechanistic Probes in Inorganic Oxidation Chemistry*. Inorg. Chem. 2010, 49, 3661–367.
- Becke, A. D., 1993. *Density Functional Thermochemistry-III; The Role of Exact Exchange*, J. Chem. Phys., 98, 5648-5651.
- Frisch, M. J., G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Startmann, J. C. Buratn, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nayakkara, C. Gonzales, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andreas, C. Gonzales, M. Head-Gordon, E. S. Replogle and J. A. Pople. 2003. Gaussian 03 Rev. E.01., Gaussian, Inc., Pittsburgh.
- Hay, P.J and W. R. Wadt, 1985. J. Chem. Phys. 82, 270
- Lee, C., Yang, W., and Parr, R. G. 1988. Phys. Rev. B 37, 785.
- Lee, C.R., Tan, L.Y. & Wang, Y. 2001. *Charge density distribution and bond characterization of metal dialkylthiocarbamate complexes (M = Co, Ni)*. J. Phy. Chem. Solids 62. 613-1628.
- Li, Qian-Shu., Xu, Xiu-Dong., Zhang, S. 2003. *Predicting energies and*

- geometries for reactions involved in atmosphere chemistry: a comparison study between hybrid DFT methods.* J. Chem. Phys. Letters 384, 20-24.
- Male, Y. T., Onggo, D., Ismunandar & Martoprawiro, M. A. 2009. *Studi Teoretis Struktur Elektronik dan Sifat Transisi Spin Kompleks [Fe(dpa)₂(NCS)₂]*. <http://journal.fmipa.itb.ac.id/jms/article/view/237/250/11-10-2012>.
- Paulsen, H., Duelund, L., Winkler, H., Toftlund, H. & Trautwein, A.X. 2001. *Free Energy of Spin-Crossover Complexes Calculated with Density Functionals Methods*, Inorg. Chem., 40, 2201-2203.
- Perdew, J. P., Burke, K., and Wang, Y. 1996. *Phys. Rev. B* 54, 16533.
- Reed, A.E., Carpenter, J.E., Weinhold, F. NBO version 3.1.
- Sunarto, Y.N. 2012. *Studi komputasi DFT/B3LYP kompleks zirkonium β-diketonat dan turunannya*. Tesis. Kimia Anorganik. ITB
- Tromba and Hambley, 2001. *Molecular Modeling of Inorganic Compounds*. Wiley-VHC. Germany.