

Karakterisasi Hasil Reaksi Ion Gadolinium (III) dengan Ligan Dibutilditiokarbamat Menggunakan Metode Mekanika Molekular (MM2)

Sani Widyastuti Pratiwi^{1*}, Anni Anggraeni², Husein H. Bahti²

¹Sekolah Tinggi Analisis Bakti Asih, 40192, Cimenyan, Bandung, Jawa Barat, Indonesia

²Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Padjadjaran, 45363, Jatinangor, Sumedang, Indonesia

*Penulis korespondensi: sani.widyastuti@gmail.com

DOI: <https://doi.org/10.24198/cna.v10.n2.19139>

Abstrak: Gadolinium dalam bentuk murni memiliki nilai ekonomis tinggi banyak digunakan untuk keperluan industri, kedokteran, kimia, dan metalurgi. Dibutilditiokarbamat merupakan ligan dengan dua atom sulfur yang berperan sebagai donor atom sehingga dapat membentuk kompleks dengan gadolinium. Dengan simulasi dinamika molekul dapat mempelajari sifat makroskopik suatu sistem melalui simulasi mikroskopik. Dalam penelitian ini akan diprediksikan struktur dari senyawa gadolinium(III) dibutilditiokarbamat berdasarkan energi sterik yang dihasilkan dari dinamika molekul dalam berbagai pelarut. Dalam penentuan struktur ini digunakan metoda mekanika molekul (MM2) dengan perangkat lunak CS ChemBio3D Ultra 12.0. Dinamika molekul diatur pada suhu 25°C dengan variasi pelarut. Hasil dinamika molekul dari senyawa gadolinium(III) dibutilditiokarbamat menunjukkan bahwa energi sterik paling rendah berada pada bilangan koordinasi tujuh pada pelarut asetonitril dengan energi sterik sebesar 136,7473 kkal/mol.

Kata kunci: dibutilditiokarbamat, gadolinium, senyawa kompleks, MM2

Abstract: Gadolinium as pure oxide has high economical value, because it was widely used for industrial, medical, chemical, and metallurgical purposes. Dibutyl dithiocarbamate was a ligand that has two atom of sulfur as an atom donor so can form a complex with gadolinium. Simulation of molecular dynamics can study macroscopic properties of system from microscopic simulation. This research can predict structure of complex Gadolinium (III) dibutyl dithiocarbamate based on steric energy as a result of molecular dynamic in various solvents. For predict the structure this complex, we used molecular mechanic method (MM2) from CS ChemBio3D Ultra 12.0. Molecular dynamic was set at a temperature of 25°C with solvent variations. The result of the molecular dynamic from complex Gadolinium (III) dibutyl dithiocarbamate showed the lowest steric energy from seven coordination in acetonitrile in the amount of 134.7473 kcal/mole.

Keywords: complex compound, dibutyl dithiocarbamate, gadolinium, MM2

PENDAHULUAN

Aplikasi pemakaian gadolinium, sebagai salah satu unsur tanah jarang, yang semakin luas telah mendorong dilakukannya penelitian-penelitian untuk mendapatkan gadolinium dengan kemurnian tinggi dalam skala besar. Gadolinium dalam bentuk murni memiliki nilai ekonomis tinggi banyak digunakan untuk keperluan industri, kedokteran, kimia, dan metalurgi. Gadolinium memiliki sifat fisik dan kimia yang relatif sama dengan unsur tanah jarang lainnya sehingga sulit untuk dipisahkan secara individual (Effendy *et al.* 2018). Oleh karena itu diperlukan suatu teknik pemisahan yang handal agar diperoleh gadolinium murni sehingga dapat memenuhi kebutuhannya dalam industri maupun kedokteran. Metode pemisahan yang telah banyak digunakan untuk memperoleh gadolinium adalah metode

kristalisasi bertingkat, pengendapan bertingkat, ekstraksi pelarut, dan metode kromatografi kolom pertukaran ion (Amin 2009; Croft *et al.* 2018; Sulistyani dkk. 2016; Asadollahzadeh *et al.* 2020)

Metode dengan ekstraksi pelarut merupakan metode yang paling umum digunakan untuk memisahkan gadolinium. Salah satunya inovasi dari ekstraksi adalah pengembangan ekstraktan yang membentuk kompleks dengan unsur transisi maupun tanah jarang.

Ditiokarbamat merupakan suatu senyawa yang dihasilkan dari reaksi antara amonia dan karbon disulfida. Anion dialkilditiokarbamat ($-S_2CNR_2$) dan turunannya sering digunakan dalam farmasi, kedokteran dan biokimia. Ditiokarbamat dapat berperan sebagai khelat monodentat dan bidentat. Ikatan yang dihasilkan dari ditiokarbamat

menunjukkan adanya pembentukan kompleks logam. Sedikit modifikasi terhadap ligan ditiokarbamat dapat membuat perubahan yang signifikan dari struktur ligan dan logam yang akan terbentuk. Ligan dibutilditiokarbamat merupakan salah satu homolog dari dialkilditiokarbamat yang memiliki dua atom sulfur (S) sebagai donor elektron mampu untuk membentuk senyawa kompleks dengan suatu ion logam (Hendrati *et al.* 2018). Ligan ini sering digunakan dalam penentuan ion-ion logam transisi dalam kadar runtu karena mampu membentuk senyawa kompleks dengan berbagai ion logam transisi dan senyawa kompleks yang terbentuk bersifat stabil, mempunyai kelarutan yang rendah dalam air tetapi dapat larut baik dalam pelarut organik (Mueller & Lovett 1987).

Perkembangan desain rasional senyawa-senyawa kimia telah didominasi melalui penggunaan pemodelan molekul berdasarkan pendekatan kimia komputasi dengan metoda mekanika molekul maupun mekanika kuantum. Suatu senyawa kompleks logam untuk keperluan *Magnetic Resonance Imaging* (MRI) maupun *Positron Emission Tomography* (PET)/ *Single Photon Emission Computed Tomography* (SPECT) dengan sifat-sifat yang diinginkan memerlukan pemahaman rinci mengenai struktur ligan dan dinamikanya yang berkaitan dengan sifat-sifat fisik-kimia dan kestabilan senyawa kompleks. Kombinasi eksperimen dan teoritis dapat memperdalam pemahaman mengenai struktur dan dinamika dari senyawa kompleks yang potensial tersebut serta akan membantu untuk mengetahui faktor-faktor pendukung dalam upaya meningkatkan sifat-sifat unggul sebagai `chemical agents` (Cundari *et al.* 1995). Dinamika molekul berkaitan erat dengan gerakan molekul, gerakan yang melekat pada semua proses kimia. Dalam simulasi dinamika molekul, dapat mempelajari sifat makroskopik suatu sistem melalui simulasi mikroskopik. Dari trayektori dinamika molekul ini dapat diketahui keadaan paling stabil suatu molekul. Simulasi dinamika molekul memiliki sifat deterministik. Bila suatu molekul dapat ditentukan dengan waktu tertentu, maka bila terjadi perubahan dengan waktu yang berbeda maka simulasi dinamika molekul dapat memprediksikan materi tersebut dengan sempurna. Pada metodologi simulasi, terdapatnya fungsi energi potensial yang akurat adalah bagian terpenting karena digunakan untuk memodelkan sifat dari sistem yang dikaji. Fungsi energi potensial dapat dibuat melalui metode mekanika kuantum (*Quantum Mechanics*, QM) atau mekanika molekuler (*Molecular Mechanics*, MM) (Dewi *et al.* 2020).

Peneliti sebelumnya telah berhasil memprediksi struktur kompleks yang terbentuk antara dialkilditiokarbamat dengan logam transisi seperti seng(III) (Zhang *et al.* 2003), kadmium(II) (Awang *et al.* 2006), nikel (Pongajow dkk. 2017), praseodimium (Baba & Raya 2010).

Dalam penelitian akan dilakukan kajian senyawa gadolinium(III) dibutilditiokarbamat dalam penentuan struktur berdasarkan energi sterik yang dihasilkan dari dinamika molekul dalam berbagai pelarut. Diharapkan dengan adanya informasi mengenai struktur dari senyawa gadolinium(III) dibutilditiokarbamat dapat membantu kimiawan dalam penggunaannya di laboratorium ataupun di industri.

BAHAN DAN METODE

Bahan dan Alat

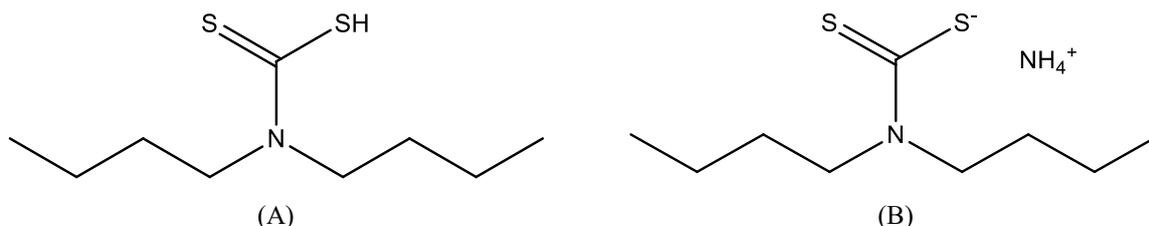
Perangkat lunak yang digunakan adalah lunak CS ChemBioDraw Ultra 12.0 untuk menentukan energi sterik gadolinium(III) dibutilditiokarbamat. Metode komputasi yang digunakan adalah mekanika molekular (MM2).

Metode Penelitian

Tahapan percobaan meliputi: pemasukan parameter struktur gadolinium(III) dibutilditiokarbamat (Cundari *et al.* 1995), pemodelan struktur dengan perangkat lunak CS ChemBioDraw Ultra 12.0. Minimisasi energi dengan menggunakan metode mekanika molekular (MM2) untuk mendapatkan konformasi dengan energi paling rendah, Simulasi dinamika molekul dengan variasi radius pelarut yang diatur pada suhu 25°C sehingga didapatkan variasi data energi total, energi potensial, energi kinetik, jarak atom, energi sterik, panjang ikatan, sudut ikatan, sudut torsi, pengolahan data sehingga didapatkan struktur yang stabil dengan energi sterik paling rendah dalam pelarut tertentu.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Salah satu cara untuk mempelajari struktur molekul dan meramalkan terbentuknya senyawa-senyawa baru adalah dengan menggunakan metode mekanika molekul. Mekanika molekul adalah suatu metode komputasi untuk mempelajari struktur molekul dengan anggapan bahwa molekul merupakan kumpulan atom-atom yang satu sama lain ditata sedemikian rupa oleh berbagai gaya. Gaya-gaya ini dinyatakan dalam bentuk fungsi energi potensial yang menjelaskan gambaran struktur, seperti panjang ikatan, sudut ikatan, dan interaksi ruang. Formulasi perhitungan energi potensial dalam metode mekanika molekul dari suatu molekul diawali dengan menganggap bahwa molekul merupakan kumpulan atom yang tertata rapi sehingga membentuk geometri yang paling sederhana dengan sterik yang paling rendah. Konfigurasi kesetimbangan digambarkan sebagai suatu minimum dalam fungsi energi potensial molekuler yang menyatakan interaksi antara semua pasangan atom di dalam molekul. Kualitas suatu medan gaya mekanika molekul yaitu ketepatan dan kerealitasannya yang sangat tergantung pada fungsi potensial dan parameter yang digunakan. Setiap panjang ikatan, sudut ikatan, sudut torsi dan jarak



Gambar 1. Struktur (A) asam dibutilditiokarbamat (B) garam amonium dibutilditiokarbamat

bukan-ikatan diusahakan untuk mencapai nilai optimum

Dengan menggunakan metode molekular mekanik (MM2), dapat diketahui struktur manakah yang paling stabil berdasarkan energi sterik yang terbentuk dari hasil dinamika molekular suatu senyawa. Pada penelitian ini digunakan ligan dibutilditiokarbamat sebagai ligan yang membentuk kompleks dengan logam gadolinium. Ligan dibutilditiokarbamat ditunjukkan pada Gambar 1.

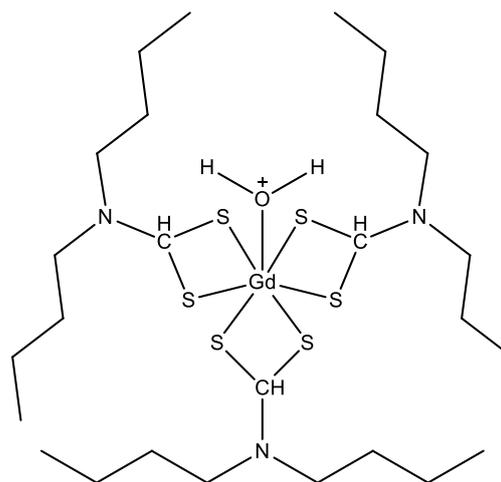
Dibutilditiokarbamat memiliki dua atom S yang bertindak sebagai donor elektron yang merupakan basa lewis yang akan berinteraksi dengan atom pusat berupa logam gadolinium sebagai asam lewisnya. Pada simulasi dinamika molekular dapat diketahui kelarutan suatu senyawa dalam berbagai pelarut yang tersedia dalam perangkat lunak CS Chem 3D. Tabel 1 menunjukkan radius pelarut yang digunakan dalam perangkat lunak tersebut. Semakin besar radius suatu pelarut maka akan semakin besar pula bentuk molekular yang terbentuk.

Tabel 1. Jarak beberapa pelarut umum yang digunakan dalam simulasi dinamik dengan menggunakan CS Chem3D

Pelarut	Radius (Å)
Air	1,4
Metanol	1,9
Etanol	2,2
Asetonitril	2,3
Eter	2,4
Aseton	2,4
Piridin	2,4
DMSO	2,5
Benzene	2,6
Kloroform	2,7

Energi senyawa diminimisasi dengan metode mekanika molekular (MM2) yaitu membuat energi senyawa menjadi yang paling rendah agar diperoleh keadaan senyawa yang paling stabil dan saat simulasi dinamika molekular senyawa akan mendekati kesetimbangan. Dalam proses dinamika molekular ini kondisi yang digunakan pada suhu 25°C karena proses pelarutan ligan dibutilditiokarbamat dilakukan

pada suhu ruang. Hasil simulasi dinamika molekular ligan dibutilditiokarbamat pada berbagai pelarut menunjukkan bahwa asam dibutilditiokarbamat akan larut sempurna dalam pelarut DMSO dengan energi sterik sebesar 35,0583 kkal/mol, hal ini disebabkan karena rendahnya energi tekuk sehingga molekul akan semakin mudah untuk melakukan pelenturan dalam tekukan sudut sedangkan garam dibutilditiokarbamat akan larut sempurna dalam pelarut eter dengan energi sterik sebesar 29,8722 kkal/mol hal ini disebabkan rendahnya nilai energi ulur pada saat molekular dinamik. Parameter konstanta stretching (KS) menunjukkan semakin kecil nilai KS maka semakin kecil pula energi untuk memutuskan ikatan. Dapat dikatakan bahwa ligan dibutilditiokarbamat bersifat nonpolar, hal ini sesuai dengan prinsip “like dissolved like” dan juga sesuai dengan Onwudiwe & Ajibade (2010) nyatakan bahwa semakin banyak jumlah alkil yang menempel pada atom N dalam ditiokarbamat maka akan menurunkan kelarutannya dalam pelarut air dan meningkatkan kelarutannya dalam pelarut organik. Hasil simulasi dinamik pada asam maupun garam dibutilditiokarbamat ditunjukkan pada Tabel 2.



Gambar 2. Struktur gadolinium(III)-dibutilditiokarbamat

Gadolinium(III) memiliki bilangan koordinasi dari 6-12 sehingga pada penelitian ini dibuat koordinasi terhadap gadolinium dalam bilangan

Tabel 2. Pengaruh pelarut terhadap asam dan garam dibutilditiokarbamat

Pelarut	Energi sterik (kkal/mol)	
	Asam dibutilditiokarbamat	Garam dibutilditiokarbamat
Tanpa pelarut (Vakum)	41,1385	46,4063
Air	41,2664	37,8278
Metanol	41,8993	39,4062
Etanol	39,7699	36,996
Asetonitril	40,7023	42,332
Eter	37,4250	29,8722
Aseton	36,0311	36,8436
Piridin	37,4927	38,6996
DMSO	35,0583	42,1678
Benzene	39,9306	41,4763
Kloroform	37,3211	39,2734

Tabel 3. Prediksi struktur gadolinium(III)dibutilditiokarbamat

Jumlah koordinasi	Jumlah ligan	Energi sterik (kkal/mo)
6	3 ligan DBDTK	164,1878
7	3 ligan DBDTK - 1 ligan air	134,8768
8	3 ligan DBDTK - 2 ligan air	171,3813
	4 ligan DBDTK	1447,6328
9	1 ligan DBDTK - 7 ligan air	1161,4509
	2 ligan DBDTK - 5 ligan air	635,6674
	3 ligan DBDTK - 3 ligan air	862,2619
	4 ligan DBDTK - 1 ligan air	203,3723

koordinasi 6, 7, 8 dan 9 untuk memprediksi struktur dari gadolinium(III) dibutilditiokarbamat. Hasil simulasi dinamika molekul variasi koordinasi dari gadolinium(III) dibutilditiokarbamat ditunjukkan pada Tabel 3.

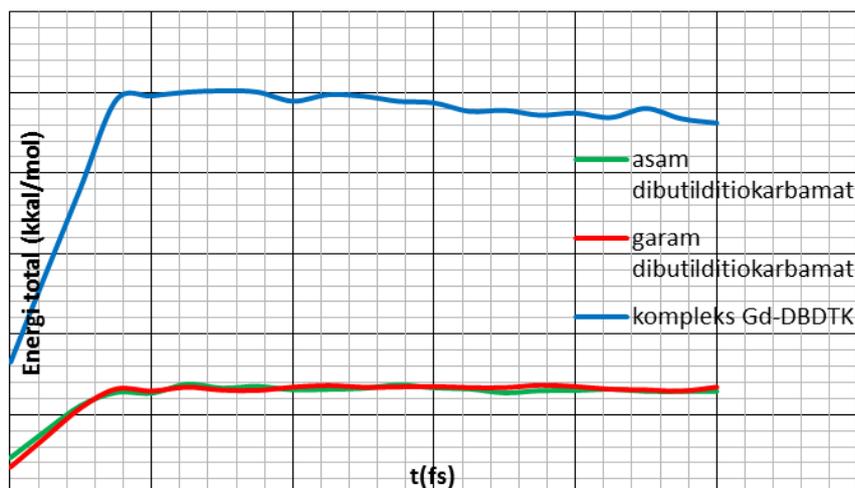
Tabel 3 menunjukkan bahwa struktur gadolinium(III) dibutilditiokarbamat dengan koordinasi tujuh memiliki energi sterik paling rendah sebesar 134,8768 kkal/mol dan kemungkinan merupakan struktur yang paling stabil. Semakin banyak jumlah ligan dibutilditiokarbamat yang menempel pada logam gadolinium akan semakin meningkatkan energi sterik dari kompleks yang terbentuk. Hal ini disebabkan karena struktur dari dibutilditiokarbamat yang sterik sehingga diperlukan energi yang cukup besar untuk melakukan dinamika molekul. Struktur yang mungkin untuk gadolinium(III)-dibutilditiokarbamat ditunjukkan pada Gambar 2.

Simulasi dinamika molekul juga dilakukan pada gadolinium(III) dibutilditiokarbamat untuk

mengetahui pelarut yang sesuai. Penentuan pelarut ini bermanfaat dalam proses pemisahan gadolinium dengan ekstraksi atau kromatografi. Bila kompleks yang terbentuk larut sempurna dalam fase organik maka dapat dikatakan bahwa kompleks yang berbentuk bersifat netral. Hasil simulasi dinamik molekular struktur gadolinium(III) dibutilditiokarbamat ditunjukkan pada Tabel 4.

Gadolinium(III) dibutilditiokarbamat menunjukkan hasil kelarutan pada pelarut asetonitril dengan energi sterik sebesar 136,7473 kkal/mol. Hal ini disebabkan rendahnya energi tekuk pada dinamika molekul sehingga molekul akan semakin mudah untuk melakukan pelenturan dalam tekukan sudut dan akan mudah larut dalam pelarut asetonitril dibandingkan dengan pelarut lainnya. Diagram trayektori antara energi ligan dibutilditiokarbamat dan kompleks gadolinium(III) dibutilditiokarbamat ditunjukkan pada Gambar 3.

Energi yang dibutuhkan antara untuk pembentukan kompleks gadolinium (III)



Gambar 3. Dinamika molekul antara asam dibutilditiokarbamat, garam dibutilditiokarbamat dan kompleks gadolinium(III) dibutilditiokarbamat

Tabel 4. Kelarutan struktur gadolinium(III) dibutilditiokarbamat dalam berbagai variasi pelarut

Pelarut	Total Energi (kkal/mol)
Air	153,4207
Metanol	147,7698
Etanol	151,7828
Asetonitril	136,7473
Eter	159,0155
Aseton	150,7569
Piridin	140,1782
DMSO	158,5940
Benzene	154,8523
Kloroform	153,5738

dibutilditiokarbamat lebih besar dibandingkan dengan ligan dibutilditiokarbamat. Terlihat pada Gambar 3 bahwa dalam pembentukannya diperlukan energi 3 kali lebih besar dibandingkan ligan untuk mendapatkan struktur yang stabil hal ini disebabkan adanya peningkatan energi potensial dan energi kinetik. Selain itu juga keberadaan atom S yang terpolarisasi mengizinkan untuk membentuk ikatan kovalen koordinasi yang lebih banyak karena kehadiran sistem donor elektron. Baik asam dan garam dibutilditiokarbamat, maupun kompleks gadolinium(III) dibutilditiokarbamat akan mulai stabil pada $t = 1500$ fs, sedangkan pada rentang waktu 0-1500 fs energi perlahan-lahan bertambah dan terjadi proses pemanasan, hal ini dikarenakan struktur bergerak untuk mencapai keadaan stabilnya.

KESIMPULAN

Penentuan struktur dengan metode molecular mekanik (MM2) menunjukkan bahwa senyawa gadolinium(III) dibutilditiokarbamat stabil pada bilangan koordinasi tujuh dimana terdapat tiga buah ligan dibutilditiokarbamat yang memiliki dua atom donor dari atom S dan satu molekul air akan membentuk ikatan kovalen koordinasi dengan logam gadolinium. Hal ini ditunjukkan dengan rendahnya energi yang dihasilkan dari struktur gadolinium(III) dibutilditiokarbamat sebesar 136,7473 kkal/mol dalam pelarut asetonitril.

DAFTAR PUSTAKA

- Amin, A. (2009). Pemisahan unsur samarium dan yttrium dari mineral tanah jarang dengan teknik membran cair berpendukung (*Supported Liquid Membrane*). *Jurnal Rekayasa Kimia & Lingkungan*. **7 (1)**: 15-23.
- Asadollahzadeh, M., Torkaman, R., Torab-Mostaedi, M., Hemmati, A. & Ghaemi, A. (2020). High performance separation of gadolinium from samarium with the imidazolium ionic liquid through selective complexation of organophosphorus extractants. *Environmental Technology & Innovation*. **19**: 100979.
- Awang, N., Baba, I. & Yamin, B.M. (2006). Sintesis dan pencirian sebatian sek-butylpropil-ditiokarbamat daripada logam zink(II), cadmium(II) dan stibium(II). *Malaysian Journal of Analytical Science*. **10(2)**: 251-260
- Baba, I. & Raya, I. (2010). Kompleks praseodimium ditiokarbamat 1,10 fenantrolin. *Sains Malaysiana*. **30(1)**: 45-50.
- Croft, C.F., Almeida, M.I.G.S., Cattrall, R.W. & Kolev, S.D. (2018). Separation of lanthanum(III), gadolinium(III) and ytterbium(III) from sulfuric acid solutions by

- using a polymer inclusion membrane. *Journal of Membrane Science*. **545**: 259–265.
- Cundari, T. S., Moody, E. W. & Sommerer, S. (1995). Computer-aided design of metallopharmaceuticals: A molecular mechanics force field for gadolinium complexes. *Inorganic Chemistry*. **34**: 5989–5999.
- Dewi, R.S., Mutholib, A., Anggraeni, A. Bahti, H.H., Hardianto, A. & Yusuf, M. (2020). Selektivitas ligan DBDTP terhadap isomer ligan DBDTP untuk ekstraksi logam tanah jarang berdasarkan kajian simulasi dinamika molekuler. *Al-Kimiya*. **6(2)**: 67–74
- Effendy, N., Basuki, K.T., Biyantoro, D. & Perwira, N.K. (2018). Separation of gadolinium (Gd) using synergic solvent mixed TOPO-D2EHPA with extraction method. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 349(1): 1–8.
- Hendrati, D., Purnamasari, E.S., Effendi, S. & Wyantuti, S. (2018). Pemantapan proses sintesis ligan dibutilditiokarbamat (DBDTP) sebagai pengekstrak logam tanah jarang berdasarkan desain eksperimen. *Alchemy*. **14(2)**: 219–35.
- Mueller, B.J. & Lovett, J.S. (1987). Salt-induced phase separation for determination of metals as their diethylcarbamate complexes by high performance liquid chromatography. *Analytical Chemistry*. **59**: 1405–1409.
- Onwudiwe, D.C. & Ajibade, P.A. (2010). Synthesis and characterization of metal complexes of *N*-alkyl-*N*-phenyl dithiocarbamates. *Polyhedron*. **29(5)**: 1431–1436.
- Pongajow, N.T., Juliandri & Hastiawan, I. (2017). Penentuan geometri dan karakteristik ikatan senyawa kompleks Ni(II)-dibutilditiokarbamat dengan metode density functional theory. *Indonesian Journal of Applied Sciences*. **7(2)**: 33–36.
- Sulistiyani, R., Pusparini, W.R. & Biyantoro, D. (2016). Pemisahan Y, Dy, Gd hasil ekstraksi dari konsentrat itrium menggunakan kolom penukar ion. Dalam: Prosiding Pertemuan dan Presentasi Ilmiah – Penelitian Dasar Ilmu Pengetahuan dan Teknologi Nuklir. Pp. 110–114.
- Zhang, W., Zhong, Y., Tan, M., Tang, N. & Yu, K. (2003). Synthesis and structure of bis(Dibutyl dithiocarbamate)zinc(II): $Zn_2[(n-Bu)_2NCSS]_4$. *Molecules*. **8**: 411–417.
-