

STUDI KOMPUTASI REAKSI SUBSTITUSI DARI 1-BROMOHEPTANA DENGAN ION HIDROKSI MENGGUNAKAN PENDEKATAN AB-INITIO

Mirella Fonda Maahury

Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Pattimura
Jl. Ir. M. Putuhena, Poka, Tlk. Ambon, Kota Ambon, Maluku
E-mail: mirellafonda@yahoo.co.id

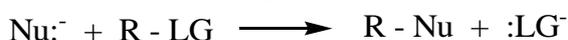
Abstract

Substitution reaction is a simple reaction that can occur through the SN1 pathway. One of the reactions included in the substitution reaction is the reaction between alkane halides and hydroxy ions. The computational calculation has done for substitution reaction between 1-bromoheptane and hydroxy ion. The purpose of computational calculations is to obtain a stable structure, and thermodynamic aspect of the reaction. The calculation was using the ab-initio approach HF-SCF (*Hatree Fock-Self Consistent Field*) with 6-31G(d) as a basis set. The calculation is done in gas phase. The optimized structure of reactant is being in complex reactant. Gibbs Free energy from the calculation is about - 255.53 kJ/mol. It is mean that the reaction is happen spontaneously.

Keywords: 1-bromoheptane, substitution, enthalpy, exoterm, HF-SCF, 6-31G(d)

PENDAHULUAN

Reaksi substitusi nukleofilik orde 2 (SN₂) merupakan reaksi bimolekular karena kecepatan reaksi ditentukan oleh dua spesi reaktan yang terlibat dalam reaksi. Reaksi SN₂ secara umum dapat dinyatakan sebagai berikut:



Dalam reaksi ini, sebuah nukleofilik (Nu:) menggantikan suatu *leaving group* (LG) di dalam molekul melalui substitusi secara “*single step*” (tanpa intermediet) melalui sebuah penyusunan tak stabil atom-atom disebut keadaan transisi (Solomons and Fryhle, 2011). Salah satu reaksi SN₂ yang dilakukan perhitungan pada praktikum ini adalah reaksi antara ion hidroksida dan 1-bromoheptana.

Reaksi substitusi nukleofilik sudah dipelajari secara komputasi. McKee, M.L (1997) telah mempelajari perbandingan kereaktifan reaksi substitusi antara anion radikal dan anion bukan radikal menggunakan teori DFT dengan fungsional B3LYP/G-31+G(d). Diperoleh bahwa anion bukan radikal lebih reaktif daripada anion radikal (McKee, 1997). Erdoğan, T. (2018) telah melakukan perhitungan komputasi untuk reaksi 2-bromoacetophenone dengan berbagai turunan azole, seperti imidazole, benzimidazole, 1,2,4-triazole dan benzotriazole menggunakan DFT, B3LYP dengan berbagai himpunan basis 6-31G (d); 6-31G (d, p); 6-311G (d, p) dan 6-311+G (2d, p). Diperoleh data hasil

komputasi dapat dibandingkan dengan data hasil eksperimen (Erdoğan, 2018). Reaksi substitusi alkana dengan gugus hidroksi merupakan suatu reaksi sederhana yang belum pernah dilakukan perhitungan komputasinya sehingga penulis ingin mempelajari reaksi tersebut. Perhitungan komputasi dilakukan pada tahapan optimasi geometri semua penyusun reaksi dengan teori ab-initio.

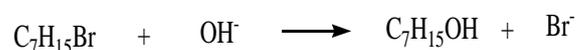
METODE PENELITIAN

Perhitungan komputasi menggunakan teori ab-initio; HF-SCF (Self Consistent Field) dengan basis set 6-31G (d). Koordinat awal molekul disusun dengan koordinat z-matrix. Struktur awal dari molekul dalam koordinat z-matrix kemudian dioptimasi geometri menggunakan NWCHEM 6.0. Optimasi geometri dilakukan untuk reaktan (1-bromoheptane, OH⁻), keadaan transisi dan produk (1-heptanol, Br⁻).

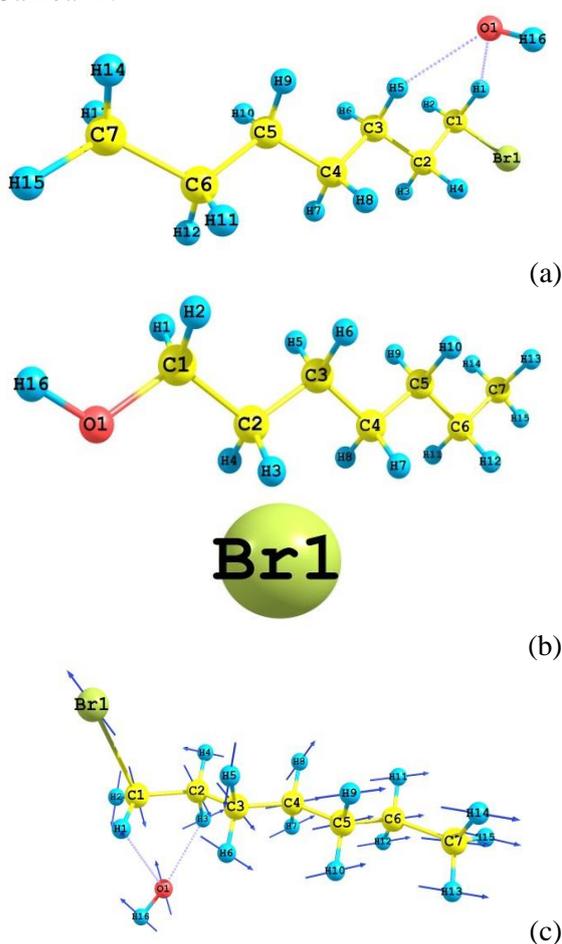
HASIL DAN PEMBAHASAN

1. Struktur Teroptimasi

Optimasi geometri dan perhitungan energi getaran dari reaksi SN₂ merupakan reaksi pembentukan alkohol dari ion alkil halida dan ion hidroksida. Reaksinya adalah sebagai berikut:



Reaktan dalam reaksi ini adalah kompleks antara ion 1-bromoheptana dan ion hidroksida. Perhitungan telah dilakukan untuk masing-masing reaktan, tetapi energi reaktan diperoleh lebih tinggi dari energi keadaan transisi dan energi produk. Energi reaktan yang lebih tinggi ini menunjukkan bahwa pada jarak ion hidroksida yang tak terhingga, energi sistem reaktan sangat tinggi. Energi reaktan akan mencapai minimum bila mencapai jarak tertentu antara 1-bromoheptana dan ion hidroksida (reaktan kompleks). Pada perhitungan ini, jarak antara reaktan kompleks adalah sekitar 3 Å (sebelum dioptimasi) dan 2,4 Å (setelah dioptimasi). Struktur teroptimasi reaktan, produk, dan keadaan transisi dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. (a) Struktur Teroptimasi Reaktan, (b) Produk dan (c) Keadaan Transisi

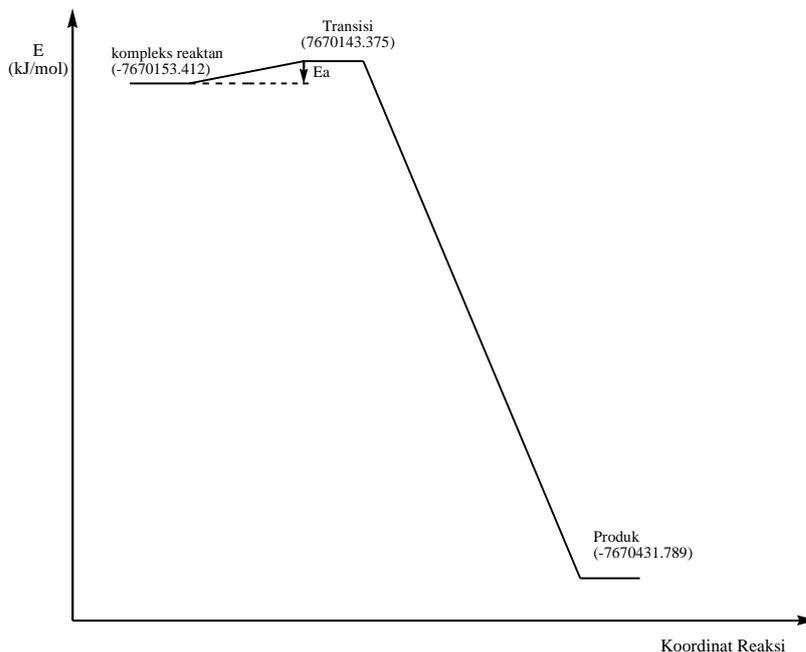
Dari hasil optimasi geometri struktur reaktan maupun produk, terlihat bahwa panjang ikatan, sudut ikatan dan sudut dihedral mengalami perubahan dari koordinat struktur awal. Untuk nilai panjang ikatan antar atom, masih diperoleh panjang ikatan sesuai literatur yaitu C-C ~ 1.54 Å; C-H ~ 1.0 Å; C-O ~ 1.4 Å; O-H ~ 0.9 Å (Brady, *et al.*, 2012) dan C-Br ~ 1.94. Untuk sudut ikatan, terjadi pembesaran sudut sekitar 1-2°. Dari hasil perhitungan keadaan transisi, diperoleh panjang ikatan antara C-Br dan C-O masing-masing 2.2 Å dan 2.5 Å. Untuk panjang ikatan C-O, terdapat nilai yang cukup jauh dari panjang ikatan C-O seharusnya untuk keadaan transisi yaitu sekitar 1.6-1.8 Å. Hal ini dikarenakan ukuran Br yang cukup besar menyebabkan gaya tolakan kuat sehingga jarak OH untuk masuk menjadi menjadi cukup jauh.

2. Energi

Energi Molekul diperoleh dari hasil penjumlahan energi total SCF dan koreksi termal untuk energi. Data energi hasil optimasi ditampilkan pada Tabel 1 dan profil energi ditampilkan pada Gambar 2. Nilai ΔE dari perhitungan pada persamaan (1) adalah sebesar -278.3859255 kJ/mol.

Tabel 1. Energi

Molekul	Energi (Hartree)	Energi (kJ/mol)
Kompleks reaktan	-2921.407169	-7670153.412
1-heptanol	-349.0727896	-916490.4764
Br	-2572.440411699281	-6753941.322
Transisi	-2921.403346	-7670143.375



Gambar 2. Profil Energi Reaksi

Perhitungan ΔE

$$\Delta E = (E'_C + E'_D) - (E'_A + E'_B)$$

Dimana, A dan B adalah reaktan, C dan D adalah produk.(1)

Berdasarkan profil energi, terlihat bahwa reaksi pembentukan 1-heptanol melalui reaksi SN2 merupakan reaksi yang eksoterm dimana energi produk lebih rendah dari energi reaktan. Energi aktivasi (E_a) reaksi ini dari

perhitungan komputasi sebesar 10.037 kJ/mol dan $\Delta E = -278.3859255$ kJ/mol. Dari nilai E_a , dapat dihitung nilai tetapan laju (k) dengan persamaan Arrhenius sebagai berikut:

$$\begin{aligned} k &= A \exp[-E_a/RT] \\ k &= A \exp[-10037 \text{ Jmol}^{-1}/(8.314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1})(298 \text{ K})] \\ k &= A \exp[-4.05114362] \\ k &= 0.017402461 A. \end{aligned} \dots\dots\dots(2)$$

A adalah tetapan Arrhenius. Nilai A untuk reaksi ini, tidak diketahui sehingga dianggap sebagai suatu konstanta. Tetapan laju bisa dihitung tanpa

menggunakan A apabila dilakukan perhitungan reaktan, produk dan transisi pada dua suhu yang berbeda dengan persamaan:

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \dots\dots\dots(3)$$

3. Besaran Termodinamika
a. Entalpi

Entalpi Molekul diperoleh dari hasil penjumlahan energi total SCF

dengan koreksi termal untuk entalpi. Data entalpi hasil optimasi molekul reaktan, produk dan keadaan transisi ditampilkan pada Tabel 2.

Tabel 2. Entalpi

Molekul	Entalpi (Hartree)	Entalpi (kJ/mol)
Kompleks Reaktan	-2921.406225	-7670152.045
1-heptanol	-349.0718456	-916488.1308
Br ⁻	-2572.440411699281	-6753942.301
Transisi	-2921.402402	-7670142.03

$$\Delta H = (H'_C + H'_D) - (H'_A + H'_B) \dots\dots\dots(4)$$

Dari perhitungan, nilai ΔH sebesar -278.3859255 kJ/mol. Perhitungan nilai ΔH_f 1-heptanol dengan QSPR model sebesar -387.7 kJ/mol (Vatani, 2007).

Perbedaan nilai ΔH_f ini disebabkan oleh perhitungan komputasi yang dilakukan tidak melibatkan interaksi antarmolekul di dalam sistem reaksi.

b. Entropi dan Energi Bebas Gibbs

Data entropi hasil optimasi molekul reaktan, produk dan keadaan transisi ditampilkan pada Tabel 3

Tabel 3. Entropi

Molekul	S (J/mol K)
Kompleks reaktan	496.958784
1-heptanol	420.266064
Br ⁻	0
Transisi	493.176448

$$\Delta S = (S'_C + S'_D) - (S'_A + S'_B) \dots\dots\dots(5)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \dots\dots\dots(6)$$

$$\Delta G = -278.3859255 \text{ kJ/mol} - 298 \text{ K} (-0.07669272 \text{ kJ/mol K})$$

$$\Delta G = -278.3859255 \text{ kJ/mol} - (-22.85443056 \text{ kJ/mol})$$

$$\Delta G = -255.5314949 \text{ kJ/mol}$$

Nilai energi bebas gibbs dari reaksi SN_2 1-Bromoheptana dengan ion hidroksida membentuk 1-heptanol dan ion bromida memiliki nilai negatif ($\Delta G = -255.53 \text{ kJ/mol}$) yang berarti reaksi terjadi secara spontan. Jika dibandingkan dengan

nilai energi bebas gibbs reaksi metil klorida dengan ion hidroksida yaitu -75 kJ/mol (Solomons and Fryhle, 2011), nilai yang cukup besar ini diakibatkan oleh semakin banyak atom yang terlibat.

4. Energi HOMO-LUMO

Energi HOMO dan LUMO dari hasil optimasi reaktan dan produk akan ditampilkan pada Tabel 4 berikut:

Tabel 4. Energi HOMO-LUMO

Molekul	Energi HOMO (10^{-18} J)	Energi LUMO (10^{-18} J)	Band Gap (10^{-18} J)	Band Gap (eV)	Panjang Gelombang (nm)
Kompleks reaktan	-0.485	0.888	1.373	8.5696	144.778
1-heptanol	-0.161	0.357	0.518	3.233	383.745
Br ⁻	0.445	3.256	2.811	17.545	70.715
Transisi	-0.482	0.895	1.377	8.595	144.357

Dari Tabel 4, terlihat bahwa Selisih Energi HOMO-LUMO (*band gap*) terkecil dimiliki oleh 1-heptanol dan yang terbesar dimiliki oleh ion Br. Keduanya adalah produk. Nilai *band gap* menyatakan kemudahan elektron untuk tereksitasi. Semakin besar *band gap* maka semakin besar energi yang harus dimiliki oleh elektron untuk dapat pindah dari tingkat dasar ke tingkat yang lebih tinggi atau sebaliknya.

DAFTAR PUSTAKA

- Brady, J. E., Jespersen, N. D and A. Hyslop. (2012). *Chemistry*, 6. ed., international student version. Hoboken, NJ: Wiley.
- Erdoğan, T. (2018). A Computational Study on the Nucleophilic Substitution Reaction between 2-Bromoacetophenone and Azole Derivatives, 14(3), p. 9.
- McKee, M. L. (1997) Computational Comparison of SN2 Substitution Reactions of CHX•- and CH2X- with CH3X (X) Cl, Br). Do Open-Shell and Closed-Shell Anions React Differently?, p. 8.
- Solomons, T. W. G. and Fryhle, C. B. (2011). *Organic chemistry*, 10. ed., internat. student version. Hoboken, NJ: Wiley.
- Vatani, A. (2007). Correction: Vatani, A., et al. Prediction of Standard Enthalpy of Formation by a QSPR Model. *Int. J. Mol. Sci.* 8, 407-432, p. 1.