Jurnal Teknologia
Aliansi Perguruan Tinggi (APERTI) BUMN
Vol. 1, No. 1, Agustus 2018, P-ISSN xxx-xxxx, E-ISSN xxxx-xxxX

STUDI AB INITIO KOMPLEKS BESI(III) DAN LIGAN N-BENZOIL-N-FENILTIOUREA

Muhamad Koyimatu[1]

[1]Universitas Pertamina

E-mail: koyimatu@universitaspertamina.ac.id

ABSTRACT

N-benzoyl-N'-phenylthiourea ($C_{14}H_{12}N_2OS$) has been synthesized and have potential application due to their coordination behavior toward transitional metal and also their biological activity. Iron metal was considered as one of the candidates to form complex compounds with the ligand. This study aims to examine the stability of the Iron and N-benzoyl-N'-phenylthiourea complex compound. The calculation was run under Unrestricted-Hartree-Fock method with STO-3G basis set. The higher level basis set, such as 6-31G was used to determine the energy analysis and the properties of the complex. The calculation shows that a complex structure was formed by iron(III) and the ligan through bonds with S and O atoms. On the otherway, iron(III) complex with the ligand via N atoms was not formed. It might be explained by the presence of steric hindrance in the complex.

Keywords: *Ab initio, STO-3G, N-benzoyl-N'-phenylthiourea*

ABSTRAK

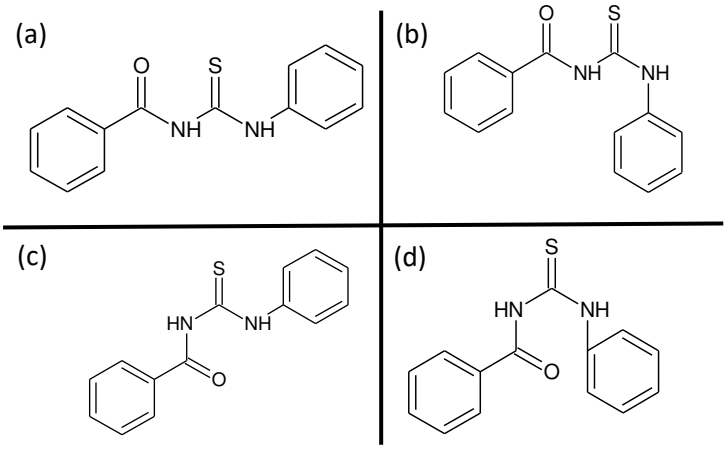
N-benzoil-N'-feniltiourea telah berhasil disintesis dan diperkirakan memiliki banyak manfaat dikarenakan sifat koordinasinya dengan logam transisi dan juga aktivitas biologisnya. Logam besi diperkirakan mampu membentuk komples dengan senyawa ini. Penelitian ini bertujuan untuk menguji kestabilan senyawa kompleks antara Besi dan N-benzoil-N'-feniltiourea. Perhitungan dilakukan dengan metode unrestricted-Hartree-Fock (UHF) dengan himpunan basis STO-3G. Himpunan basis yang lebih tinggi, yaitu 6-31G digunakan untuk analisis energi dan sifat-sifat yang mungkin pada senyawa kompleks tersebut. Hasil perhitungan menunjukkan bahwa ikatan besi(III) dengan atom S dan O berperan dalam pembentukan senyawa kompleks. Terjadi proses dehidrogenasi pada atom Sulfur dan Oksigen untuk menyediakan pasangan elektron bebas dari ligan ke atom pusat.

Kata kunci: *Ab initio, STO-3G, N-benzoil-N'-feniltiourea,*

1. PENDAHULUAN

N-benzoil-N'-feniltiourea merupakan senyawa turunan tiourea yang diperkirakan memiliki banyak manfaat dikarenakan aktivitas biologisnya [1, 2]. Senyawa ini memiliki rumus empiris $C_{14}H_{12}N_2OS$ dan diperkirakan memiliki kemampuan membentuk senyawa kompleks dengan logam transisi [3]. Senyawa ini memiliki 4 atom penyedia pasangan elektron bebas untuk memfasilitasi pembentukan ikatan dengan logam, yaitu nitrogen, oksigen dan belerang. Jumlah elektron tidak berpasangan pada atom nitogen lebih banyak dibandingkan atom oksigen dan atom belerang. Sehingga secara teori, atom nitrogen memiliki peluang lebih besar untuk berikatan dengan logam membentuk senyawa kompleks.

N-benzoil-N'-feniltiourea memiliki empat buah konformasi yang mungkin terbentuk, yaitu cis-cis, cis-trans, trans-cis dan trans-trans yang dapat dilihat pada gambar 1. Pusat kiral yang menjadi dasar pembentukan konformasi ini adalah dua atom nitrogen. Dari keempat isomer yang mungkin, diteliti kestabilan struktur isomer yang lebih memudahkan ikatan dengan ion logam. Posisi atom nitrogen, oksigen dan belerang pada tiap isomer berbeda-beda, menyebabkan kekuatan ikatan dengan ion logam akan berbeda-beda. Posisi gugus lingkar memberikan halangan sterik terhadap masuknya ion logam yang akan membentuk ikatan dengan atom nitrogen, oksigen dan belerang.



Gambar 1. Empat jenis isomer yang mungkin terbentuk pada senyawa N-benzoil-N'-feniltiourea; (a) cis-cis, (b) cis-trans, (c) trans-cis, dan (d) trans-trans.

Pada simulasi digunakan atom besi sebagai atom pusat dari senyawa kompleks. Pemilihan besi didasarkan dari karakteristik besi dalam pembentukan senyawa kompleks di dalam tubuh, seperti dalam hemoglobin. Besi memiliki konfigurasi elektron $[Ar]4s^23d^6$. Dalam bentuk ionnya yang umum dapat menjadi besi(II) atau besi(III), sehingga akan memilki konfigurasi d^6 untuk besi (II) dan d^5 untuk besi(III). Jika mengikuti perhitungan secara aturan 18 elektron, maka sebaiknya digunakan 3 ligan *N*-benzoil-*N'*-feniltiourea. *N*-benzoil-*N'*-feniltiourea merupakan ligan bidentat karena memiliki 2 atom yang memiliki pasangan elektron bebas pada tiap sisinya. Tiap *N*-benzoil-*N'*-feniltiourea menyumbangkan 4 elektron untuk berikatan dengan besi, sehigga 3 buah *N*-benzoil-*N'*-feniltiourea menyumbangkan 12 elektron. Jika ion logam yang digunakan adalah Fe^{2+}, diperoleh 18 elektron, sedangkan pada Fe^{3+} diperoleh 17 elektron. Dari aturan 18 elektron didapat bahwa kemungkinan senyawa kompleks akan berbentuk oktahedral [4].

Senyawa kompleks memiliki bentuk oktahedral, tetrahedral atau segiempat planar [5]. Pembelahan tingkat energi dapat dijelaskan melalui teori medan kristal. Pada medan oktahedral, jika ada enam ligan yang mendekati atom pusat pada arah sumbu-sumbu. Medan yang disebabkan oleh ligan ini akan dirasakan secara berbeda-beda oleh ke-5 orbital *d* dari atom pusat, bergantung pada orientasi masing-masing orbital. Orbital d_z^2dan $d_{x^2-y^2}$ mendapat tolakan paling besar sehigga energinya bertambah.

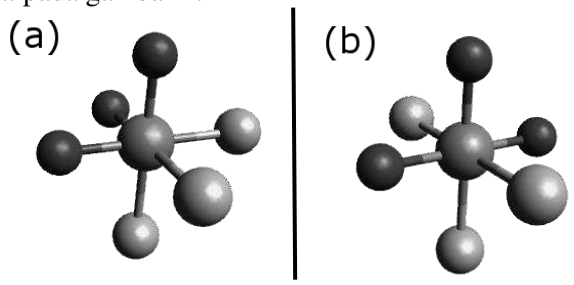
Sebaliknya orbital d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} mengalami penurunan tingkat energi. Hal sebaliknya terjadi pada medan tetrahedral, dimana ligan mendekati atom pusat pada arah antar sumbu. Sedangkan untuk medan segiempat planar dapat dianggap sebagai oktahedral yang kehilangan medan pada sumbu *z*, sehingga orbital yang mengandung komponen *z* akan turun.

2. DASAR TEORI /MATERIAL DAN METODOLOGI/PERANCANGAN

2.1 Struktur Model

Empat buah konformasi dari N-benzoil-N'-feniltiourea, yaitu cis-cis, cis-trans, trans-cis dan trans-trans, dikonstruksi untuk menentukan bentuk ligan yang paling stabil. Halangan sterik dan interaksi antar atom menentukan tingkat kestabilan masing-masing isomer. Selanjutnya, dari empat buah isomer, dilihat kemungkinan tiap isomer tersebut dalam membentuk kompleks dengan Besi(III). Satu buah ligan N-benzoil-N'-feniltiourea diperkirakan dapat membentuk dua ikatan secara langsung dengan ion Besi(III), melalui atom N, S, atau O. Sehingga dalam struktur oktahedaral hanya digunakan tiga buah ligan N-benzoil-N'-feniltiourea.

Kompleks oktahedral *N*-benzoil-*N'*-feniltiourea memiliki beberapa isomer, namun hanya isomer geometri yang dapat dibentuk, yaitu *facial* dan *meridian*. Isomer ini didasarkan pada orientasi atom-atom yang berikatan dengan atom pusat. Atom-atom sejenis yang berada pada satu bidang yang sama dinamakan *facial*, sedangkan jika atom-atom yang sama berada pada satu garis yang sama dinamakan *meridian*, yang dapat dilihat pada gambar 2.



Gambar 2. Struktur isomer geometri N-benzoil-N'-feniltiourea; (a) meridian dan (b) meridian.

2.2 Detail Komputasi

Seluruh perhitungan dilakukan dengan menggunakan metode HF yang tidak dibatasi (*Unrestricted* Hartree-Fock) [6]. Metode HF memiliki kelebihan dalam menentukan struktur keadaan dasar dalam waktu yang cukup cepat. Metode HF memperhitungkan posisi dari tiap atom untuk mencari struktur yang paling stabil. Pemilihan metode HF dapat menghemat banyak waktu penelitian dengan hasil perhitungan yang baik.

Dengan melihat persamaan Schrödinger $hi\psi i = \varepsilon i\psi i$, maka nilai ρ_j ditentukan oleh nilai fungsi gelombangnya yaitu ψ_j. Hartree mengusulkan suatu metode iterasi dengan membuat parameter perkiraan untuk fungsi gelombang molekul yang merupakan LCAO.

Penyelesaian persamaan gelombang Schrödinger dengan metode Hartree-Fock tidak menggunakan perhitungan energi keseluruhan dengan fungsi gelombang ψ_{SD}, tetapi menggunakan persamaan Schrödinger perelektron dengan Hamiltonian, yang disebut operator Fock [7].

$$fi = -\frac{1}{2}\nabla_i{}^2 - \sum_{r_{ik}}^{M} \frac{Z_k}{r_{ik+}} V_i^{HF}\{j\}i \qquad (1)$$

Energi dibuat minimum dengan memvariasikan koefisien pada orbital molekul yang merupakan LCAO [8]. Ketika menyelesaikan untuk elektron pertama menggunakan f_1, kita melakukan variasi

koefisien untuk orbital molekul yang pertama. Permasalahannya, koefisien-koefisien untuk orbital molekul yang lain diperlukan untuk menentukan $Vi^{HF}\{2,3,4,....\}$, karena itu diberikan nilai awal c_i untuk orbital-orbital molekul yang lain.

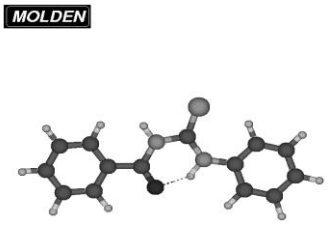
Selanjutnya, hal yang sama dilakukan terhadap operator Fock yang kedua. Fungsi didasarkan atas fungsi gelombang yang telah ditemukan untuk elektron pertama dan harga-harga koefisien sementara untuk elektron yang lain. Hal yang sama dilakukan untuk fungsi gelombang orbital molekul elektron yang lain. Walaupun tolakan antar elektron sudah diperhitungkan dalam metode Hartree-Fock, tetap dikatakan bahwa teori ini masih memiliki kelemahan. Kita membayangkan gerak satu elektron dalam medan statik elektron-elektron yang lain, artinya kita mengabaikan korelasi elektron.

Himpunan basis yang digunakan dalam penelitian ini adalah STO-3G untuk melakukan optimasi geometri karena waktu yang relatif lebih singkat dibandingkan metode lain. Namun, perhitungan menggunakan himpuanan basis STO-3G hanya dapat memberikan gambaran tentang percobaan dengan nilai energi yang tidak sesuai kenyataan, tapi cukup dalam menentukan urutan kestabilan senyawa. Untuk analisis tingkat energi digunakan himpunan basis yang lebih tinggu, yaitu 6-31G. Semua perhitungan dilakukan dengan komputer dengan spesifikasi tinggi dengan program Gaussia03 [9].

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

3.1 Kestabilan *N*-benzoil-*N'*-feniltiourea

Berdasarkan hasil perhitungan, *N*-benzoil-*N'*-feniltiourea dalam bentuk trans-cis berada dalam bentuk yang paling stabil. Hal ini terjjadi karena adanya ikatan hidrogen pada atom hidrogen dan oksigen. Ikatan hidrogen ini cukup kuat dibandingkan interaksi antar atom yang lain yang tidak berikatan secara langsung (kovalen dan ionik). Ikatan hidrogen muncul karena perbedaan keelektronegatifan yang cukup tinggi, yaitu antara atom oksigen dengan oksigen, flour atau nitrogen yang ditunjukkan pada gambar 3.



Gambar 3. Ikatan hidrogen anatara atom hidrogen dan oksigen yang menstabilkan konformasi trans-cis dari N-benzoil-N'-feniltiourea;

N-benzoil-*N'*-feniltiourea dalam bentuk isomer trans-trans berada dalam tingkat energi yang paling tinggi dibandingkan tiga isomer lainnya. Hal ini terjadi karena halangan sterik yang cukup besar pada gugus benzoil dengan atom oksigen.

Struktur keempat isomer ini lebih stabil dalam bentuk tidak planar, walaupun pada posisi planar mendapatkan hasil berupa *normal termination*. Bentuk planar merupakan titik lokal minimum, sehingga komputer menganggap sebagai hasil yang benar. Namun, saat diubah agar tidak planar dengan besar sudut 2º, didapat hasil energi yang lebih rendah dalam bentuk tidak planar.

Besar energi yang didapat melalui metode ini tidak cukup presisi, namun cukup baik dalam menentukan urutan kestabilan. Maka energi dibuat relatif terhadap suatu data agar dapat dilihat dengan mudah perbandingan dengan data energi yang lain. Energi yang didapat pada perhitungan komputasi

berupa satuan Hartrre. Satuan Hartree dapat dikonversi menjadi kJ/mol dengan faktor pengali sebesar 2625,5. Kestabilan struktur 4 isomer dapat dilihat pada tabel 1.

Tabel 1. Energi N-benzoil-N'-feniltiourea pada tiap konformasi

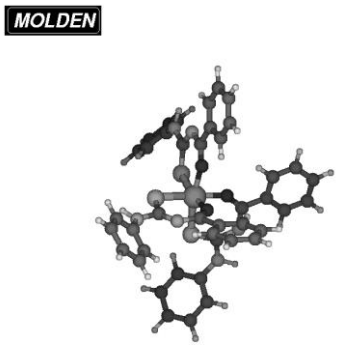
Konformasi	Energi (H)	Energi relatif terhadap trans-cis (kJ/mol)
cis-cis	-1105,08742	31,532
cis-trans	-1105,08693	32,818
trans-cis	-1105,09943	0
trans-trans	-1105,06166	99,165

3.2 Kestabilan *N*-benzoil-*N'*-feniltiourea dengan ion besi

Struktur kompleks yang paling stabil berdasarkan hasil komputasi adalah oktahedral dengan ion Fe^{3+} yang berikatan dengan gugus belerang dan oksigen pada *N*-benzoil-*N'*-feniltiourea isomer cis-cis (gambar 4). Koordinasi tidak terjadi dengan atom nitrogen, walaupun tingkat kelektronegatifan nitrogen lebih. Hal ini kemungkinan disebabkan oleh adanya halangan sterik. Pengompleksan dengan Fe^{2+} yang diharapkan memenuhi aturan 18 elektron ternyata tidak stabil, malah menjadi senyawa kompleks dengan bilangan koordinasi 7 dengan energi yang jauh lebih tinggi dibandingkan kompleks dengan Fe^{3+}.

Fe^{3+} memliki 5 elektron pada orbital *d,* sehingga memungkinkan ada berbagai pengisian elektron pada orbital *d*. Pengisian elektron dapat diatur dengan menentukan multiplisitas pada *file input* yang sesuai. Nilai multlipisitas adalah jumlah dari (2s + 1), s adalah jumlah nilai spin elektron yang tidak berpasangan. Jika semua elektron tidak berpasangan, maka multiplisitas yang dipakai 6. Sedangkan jika ada 2 pasang elektron berpasangan dan 1 elektron tidak berpasangan memiliki multiplisitas 2.

Pada kompleks *N*-benzoil-*N'*-feniltiourea dan Fe^{3+} bentuk *facial* lebih stabil dibandingkan bentuk *meridian*. Hal ini terjadi karena pada bentuk *meridian* atom-atom besar (belerang) berada pada satu garis yang menyebabkan adanya tolakan antar atom. Bisa dilihat dari sudut ikatanya dengan Fe^{3+} tidak 90°. Pada posisi *facial*, atom-atom menenpati posisi yang tidak menyebabkan gaya tolak menolak sebesar posisi *meridian*. Hal ini dapat ditunjukkan dari selisih energi sebesar 606,8378 kJ/mol antara *facial* dan *meridian*.



Gambar 4. Struktur senyawa komples Besi(III) dan ligan N-benzoil-N'-feniltiourea;

4. KESIMPULAN DAN SARAN

Hasil simulasi menunjukkan bahwa posisi trans-cis dari *N*-benzoil-*N'*-feniltiourea adalah konformasi struktur yang paling stabil. Kestabilan konformasi ini disebabkan adanya ikatan hidrogen antara atom oksigen dan hidrogen. Sedangkan pada pembentukan senyawa kompleks dengan ion besi, *N*-benzoil-*N'*-feniltiourea pada posisi cis-cis lebih stabil. Terdapat empat buah kompleks yang terbentuk antara ion besi dengan *N*-benzoil-*N'*-feniltiourea. Dari keempat kompleks tersebut, kompleks dengan Fe^{3+}, pada posisi *facial* lebih stabil dibandingkan kompleks yang lainya.

Hasil simulasi ini sudah cukup baik, namun perlu dilakukan perhitungan lebih lanjut dengan menggunakan metode dan himpunan basis yang lebih tinggi [10]. Sehingga data simulasi lebih mendekati ke kondisi nyata, dan dapat diaplikasikan dalam proses sintesis di laboratorium.

DAFTAR PUSTAKA

[1] B. M. Yamin and M. M. Yusof. (2002). N-Benzoyl-N'-phenylthiourea. *Acta Crystallographica Section E*, o151-o151.

[2] A. Saeed, U. Flörke and M. F. Erben (2014). A review on the chemistry, coordination, structure and biological properties of 1-(acyl/aroyl)-3-(substituted) thioureas. *Journal of Sulfur Chemistry*, 35, 318-355.

[3] R. S. Jassas, A. M. Asiri, M. N. Arshad, M. E. M. Zayed and G. Mustafa (2014). Crystal structure of 1-benzoyl-3-(4-fluorophenyl)thiourea. *Acta Crystallographica Section E*, o1023-o1024.

[4] C. Housecroft and A. Sharpe. (2018) Inorganic Chemistry, Harlow: Prentice Hall.

[5] A. Okuniewski, D. Rosiak, J. Chojnacki and B. Becker (2015). Coordination polymers and molecular structures among complexes of mercury(II) halides with selected 1-benzoylthioureas. *Polyhedron*, 90, 47-57.

[6] T. Amos and L. C. Snyder. (1964). Unrestricted Hartree -- Fock Calculations. I. An Improved Method of Computing Spin Properties. *The Journal of Chemical Physics*, 41, 6.

[7] J. Slater. (1951). A Simplification of the Hartree-Fock Method. *Phys. Rev.*, 81, 3, 385-390.

[8] C. Fischer. (1977). Hartree--Fock method for atoms. A numerical approach.

[9] Gaussian 03, revision C.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H.B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennuci, G. A. Peterson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Sonnenberg, M. Hada. M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, j. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Nudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, k. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. farkas, J, B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Ciolowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc. Wallingford CT, 2004.

[10] L. Qiao, Y. Zhang, J. Guo, W. Cao, Z. Ding, Z. Guo, A. Fan, J. Song and J. Huang (2017). Synthesis, structural characterization and quantum chemical calculations on 1-(isomeric methylbenzoyl)-3-(4-trifluoromethylphenyl)thioureas. *Journal of molecular Structure*, 1141, 309-321.