BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Pemahaman ilmu Kimia tidak hanya terjadi karena pengamatan hasil- hasil percobaan, tetapi juga pengembangan teori mekanika kuantum, yaitu untuk meramalkan sifat-sifat dari suatu atom ataupun molekul. Akan tetapi, penyelesaian persamaan mekanika kuantum tidaklah mudah jika hanya menggunakan kalkulator tangan. Seiring dengan perkembangan ilmu komputer, maka kemampuan dari suatu komputer dapat dimanfaatkan untuk menyelesaikan persamaan mekanika kuantum. Hal ini menyebabkan lahir subbidang baru yaitu Kimia Komputasi yang merupakan bagian dari Kimia teori (Prianto.,2010).

Dalam beberapa tahun terakhir, penggunaan Kimia Komputasi sangat sering dipergunakan dan telah tersebar luas karena Kimia Komputasi sangat membantu dalam pemodelan Kimia. Dalam proses simulasi Komputasi, dilakukan penyederhanaan dan dapat dianggap sebagai cara mudah untuk memvisualkan dalam menghubungkan teori dengan percobaan (Weintrop *et all*, 2016). Salah satu metode perhitungan yang digunakan dalam bidang Komputasi adalah teori fungsional kerapatan (*Density Functional Theory*/DFT). Metode DFT memiliki kelebihan dibandingkan dengan metode sebelumnya seperti *ab initio* dan semi empiris. Kelebihan tersebut berupa perhitungan yang lebih sederhana dan tidak membutuhkan waktu yang banyak dalam perhitungannya dengan hasil yang tidak jauh berbeda dengan data eksperimen (Cramer, 2004).

Kimia Komputasi menggunakan hasil Kimia teori dengan bantuan program komputer dalam menghitung energi dan menentukan sifatsifat senyawa dan perubahannya. Kimia Komputasi dapat melakulan simulasi terhadap molekul sederhana hingga molekul kompleks. Sifat-sifat molekul yang dihitung antara lain struktur atom, energi dan selisih energi, muatan, momen dipol, kereaktifan, frekuensi getaran dan besaran spektroskopi lainnya (Pranowo, 2003).

Kimia Komputasi memanfaatkan program komputer untuk menghitung parameter-parameter yang dimiliki oleh atom dengan melibatkan elektron-elektron yang dimiliki oleh atom yang dipelajari secara lengkap tanpa melalui studi empiris di laboratorium dengan memenuhi kebutuhan informasi tentang materi Kimia yang sulit diperoleh dari studi laboratorium karena objek yang susah dideteksi, kondisi reaksi yang berbahaya, dan faktor yang lainnya (Asmara 2015).

Senyawa kompleks tersusun dari atom logam pusat dengan satu atau lebih ligan yang menyumbangkan pasangan elektron bebasnya kepada atom pusat. Kompleks logam memiliki kelas senyawa yang berbeda dan menarik untuk diteliti, senyawa kompleks sendiri memiliki peranan penting dalam kehidupan manusia dikarenakan senyawa kompleks dapat dimanfaatkan dalam berbagai bidang kehidupan seperti bidang katalis, elektroplating (Joris & Male, 2011), material sakral atau sensor dan material penyimpanan data (Nugraha, dkk., 2015). Senyawa kompleks yang terdiri dari ion logam pusat yang dikelilingi oleh satu atau lebih ligan yang memberikan pasangan elektron bebasnya kepada atom pusat membentuk molekul kompleks. (Joris & Male, 2011).

Besi sendiri memiliki dua tingkat bilangan oksidasi (biloks) dalam persenyawaan, yakni +2 (ferro) dan +3 (ferri). Secara umum, besi cenderung membentuk senyawa oksida dengan keadaan oksidasi +3 daripada +2, dan memiliki kemampuan untuk membentuk senyawa kompleks yang stabil dengan senyawa lain yang spesifik (Anjarsari., 2015).

Penelitian ini menggunakan metode *Density Functional Theory* (DFT) untuk analisis komputasional. Basis set yang digunakan adalah 6-31G, yang terdiri dari enam fungsi Gaussian untuk memodelkan orbital inti, tiga fungsi Gaussian untuk orbital elektron valensi yang berkontraksi, dan satu fungsi untuk merepresentasikan daerah difusi (Rahman *et al*., 2012). Metode DFT dipilih karena kemampuannya untuk menyederhanakan interaksi elektron yang kompleks, sehingga lebih mudah dipecahkan. Selain itu, metode ini menawarkan waktu komputasi yang lebih singkat dan membutuhkan lebih sedikit ruang

penyimpanan dibandingkan dengan metode lain, seperti ab initio (Foresmen dan Frisch, 1996).

Perbandingan dilakukan terkait sintesis senyawa tetrapiridina dithioscyanatoiron (II), $[Fe(SCN)_2(py)_4]$ 1:2:4, dengan hasil 52,62%. Untuk mencegah oksidasi ion Fe(II) menjadi Fe(III), gas nitrogen digunakan selama sintesis. Senyawa kompleks yang disintesis muncul sebagai warna ungu tua, dengan tekstur kasar dan titik leleh 219°C. Kompleks $[Fe(SCN)_2(py)_4]$ yang dihasilkan bersifat diamagnetik, dan keberadaan ligan piridina menginduksi efek medan ligan yang kuat, menghasilkan konfigurasi elektronik t_{2g}^6.

Biasanya Fe(II) membentuk senyawa kompleks dengan bilangan koordinasi 4 dan 6. Bilangan koordinasi 4 kemungkinan bentuk geometri bangunannya tetrahedron dan bujungsangkar dan untuk bilangan koordinasi 6 memiliki bentuk geometri molekulnya yaitu oktahedral. Dan pembentukan senyawa kompleks Fe(II) dengan tiosianat (SCN^-) juga pyridin (C_5H_5N) membentuk senyawa kompleks tetrapyridinditiosianatobesi(II), $[Fe(SCN)_2(py)_4]$. Perbandingan senyawa kompleks tersebut yang masih rekayasa, sehingga peneliti meneliti perbandingan struktur senyawa kompleks yang stabil pada Fe(II) dengan ligan tiosianat dan pyridin, maka dari itu penulis merasa perlu untuk melanjutkan penelitian sebelumnya dengan menggunakan kimia komputasi.

THE Character Building UNIVERSITY

1.2 Batasan Masalah

Adapun batasan masalah dalam penelitian ini adalah:

1. Software yang digunakan yaitu NWChem type 6.6
2. Metode yang digunakan dalam penelitian ini adalah metode RHF
3. Basis set yang digunakan adalah 6-31G
4. Untuk visualisasi hasil perhitungan digunakan software Avogadro dan Jmol
5. Senyawa kompleks yang akan diteliti yaitu: $Fe(SCN)_2(py)_4$; $Fe(SCN)_3(py)_3$; $Fe(SCN)_4(py)_2$

1.3 Rumusan Masalah

Adapun rumusan masalah dalam penelitian ini adalah:

1. Berapakah perubahan energi pembentukan senyawa kompleks Fe(II) dengan Ligan Pyridin dan Tiosianat hasil perhitungan Komputasi menggunakan RHF dan basis set 6-31G?
2. Senyawa kompleks manakah yang lebih stabil berdasarkan hasil perhitungan Kimia Komputasi menggunakan RHF dan basis set 6-31G?
3. Bagaimana rumus molekul yang paling sesuai berdasarkan perhitungan Komputasi menggunakan RHF dan basis set 6-31G?

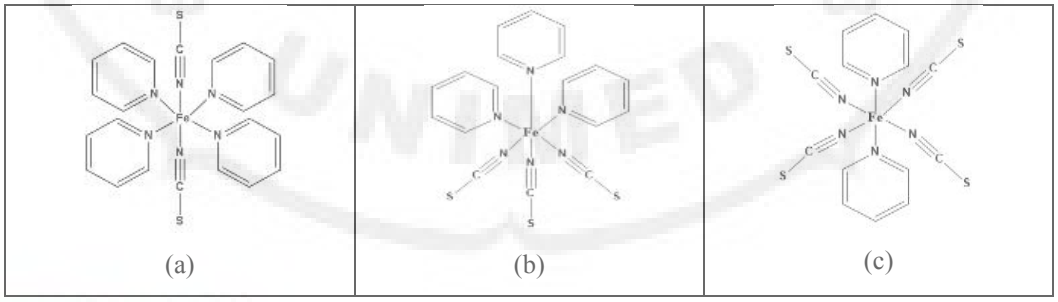
THE Character Building UNIVERSITY

1.4 Hipotesis

Ion Fe(II) memiliki konfigurasi elektron d^6 di kulit terluarnya yang memungkinkan untuk Fe(II) membentuk senyawa kompleks yang menunjukkan sifat magnetik yang berbeda, yang dipengaruhi oleh kekuatan medan ligan yang berinteraksi dengannya. Di hadapan medan ligan yang kuat, kompleks Fe(II) menjadi diamagnetik, karena semua elektronnya berpasangan (*low spin*), dengan medan ligan yang lemah, kompleks tersebut bersifat paramagnetik karena adanya empat elektron yang tidak berpasangan (*high spin*) (Scott et al., 2018).

Salah satu faktor mempengaruhi stabilitas senyawa kompleks yaitu jumlah ligan dan kekuatan ligan. Jika jumlah ligan yang terikat pada pusat logam lebih banyak akan lebih stabil karena interaksi yang lebih kuat antara logam dan ligannya. Ligan yang lebih kuat memberikan stabilitas yang lebih tinggi. Stabilitas kompleks seringkali bergantung pada perpaduan antara interaksi logam-ligan, tipe ligan, dan geometrinya.

Senyawa kompleks yang dibentuk oleh Fe(II) dengan ligan pyridin dan tiosianat dapat membentuk senyawa



(a) (b) (c)

(a) memiliki lebih banyak ligan pyridin yang lebih besar, yang mungkin memberikan lebih banyak stabilitas sterik. (c) memiliki lebih banyak ligan SCN^- yang bisa menyebabkan stabilitas lebih rendah karena ligan tersebut kurang kuat dibanding pyridin. (b) memiliki jumlah yang seimbang antara SCN^- dan pyridin, yang mungkin memberikan kestabilan lebih rendah meskipun geometri seimbang dan distribusi elektron yang baik di sekitar logam pusat.

Dari penjelasan diatas, diperoleh hipotesis:

1. Struktur senyawa (a) lebih stabil dibandingkan dengan struktur senyawa (b) dan (c)

1.5 Tujuan Penelitian

Adapun tujuan dalam penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. Mengetahui perubahan energi pembentukan senyawa kompleks Fe(II) dengan Ligan Pyridin dan Tiosianat hasil perhitungan Komputasi menggunakan RHF dan basis set 6-31G
2. Mengetahui senyawa kompleks yang lebih stabil berdasarkan hasil perhitungan Kimia Komputasi menggunakan RHF dan basis set 6-31G
3. Mengetahui rumus molekul yang paling sesuai berdasarkan perhitungan Komputasi menggunakan RHF dan basis set 6-31G

1.6 Manfaat Penelitian

Manfaat yang diperoleh dari penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. Memberikan informasi tentang besarnya energi pembentukan senyawa kompleks Fe(II) dengan Ligan Pyridin dan Tiosianat hasil perhitungan Komputasi menggunakan RHF dan basis set 6-31G
2. Memberikan informasi tentang struktur kompleks yang lebih stabil berdasarkan hasil perhitungan Kimia Komputasi menggunakan RHF dan basis set 6-31G
3. Memberikan informasi bahwa metode perhitungan Kimia Komputasi dapat dijadikan salah satu metode untuk menentukan struktur suatu senyawa Kimia.

THE Character Building UNIVERSITY