

ESTIMASI pK_a dan pK_b BERDASARKAN PENDEKATAN KIMIA KOMPUTASI DENGAN METODA SEMIEMPIRIK PM3

Suwardi

Jurusan Pendidikan Kimia, FMIPA UNY Yogyakarta

e-mail : sainswar@yahoo.com

Abstrak

Telah dilakukan pemodelan molekul kelompok asam organik dan kelompok basa anilin. Prediksi keasaman atau kebasaan molekul tersebut dilakukan menggunakan pendekatan kimia komputasi berdasarkan muatan pada H untuk kelompok asam dan muatan pada N untuk kelompok basa dengan metoda semiempirik PM3. Data muatan ini dibuat grafik lawan pK_a atau pK_b yang telah diketahui.

Hasil analisis grafik menunjukkan adanya korelasi yang baik antara muatan tersebut dengan keasaman atau kebasaan dan bermanfaat untuk memprediksi kecenderungan sifat asam atau basa molekul organik.

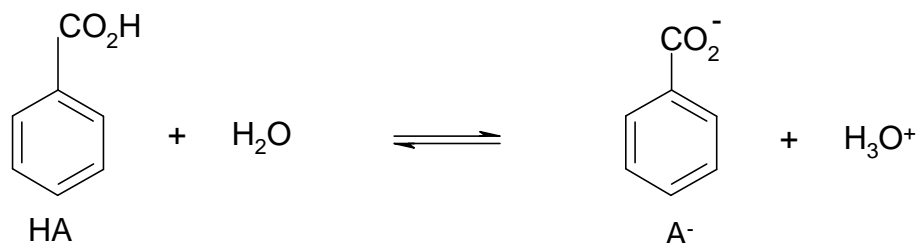
Kata kunci : Semiempirik, HyperChem, Keasaman/kebasaan

Pendahuluan

Beberapa artikel dalam *Chemical and engineering News* menyebutkan bahwa kimia komputasi telah menjadi alat (*tool*) dalam laboratorium. Apabila piranti lunak komputasi masuk ke bidang kimia, maka perlu untuk membawa pemodelan molekular ke dalam kuliah kimia komputasi untuk mahasiswa S-1 (Whisnant *et. al*, 2000 : 1999).

Keasaman atau kebasaan tapak (*site*) suatu molekul adalah sangat penting untuk proses kimia dan biologis yang mungkin terjadi pada tapak itu. Keasaman memainkan peranan penting dalam katalisis ion hidrogen dalam suatu proses. Kebasaan, disamping terkait dengan keasamaan, juga mudah dikaitkan dengan nukleofilisitas tapak yang bersifat basa. Apakah akan diterapkan dalam polimer atau farmasi, pemahaman keasaman atau kebasaan suatu molekul adalah dasar bagi pemahaman disain molekular dan mekanisme. Jika keasaman dan kebasaan dapat diestimasi secara cepat tanpa sintesis normal dan penentuan eksperimen, efisiensi dan produktifitas ahli kimia meningkat. Penelitian ini menggambarkan metoda dan hasil-hasil yang diperoleh menggunakan HyperChem untuk mengestimasi keasaman dan kebasaan. Beberapa pendekatan komputasi nampaknya memiliki potensi yang sangat berharga dalam mengestimasi keasaman dan kebasaan. Salah satu pendekatan adalah penentuan panas pembentukan bagi spesies terprotonasi dan terdeprotonasi untuk memperkirakan energi disosiasi. Perbedaan energi ini dapat dikorelasikan dengan K_a atau pK_a yang telah diketahui. Dalam kelompok asam atau basa tertentu, metoda ini memberikan hasil yang sungguh baik. Namun demikian, membandingkan kelompok asam yang berbeda (seperti fenol dan asam benzoat) atau basa dapat gagal karena efek pelarut yang berlainan. Dengan demikian anion (A^-) akan memiliki energi

solvasi yang berbeda jika ion fenoksida dibandingkan dengan ketika menjadi benzoat. Solvasi dapat dimodelkan tetapi menambahkan kerumitan persoalan.



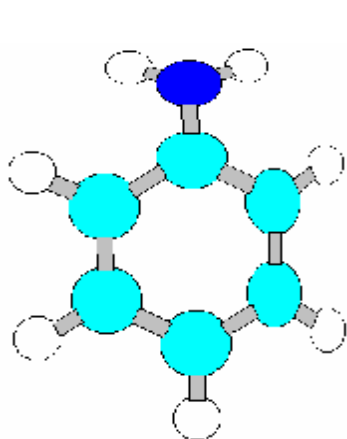
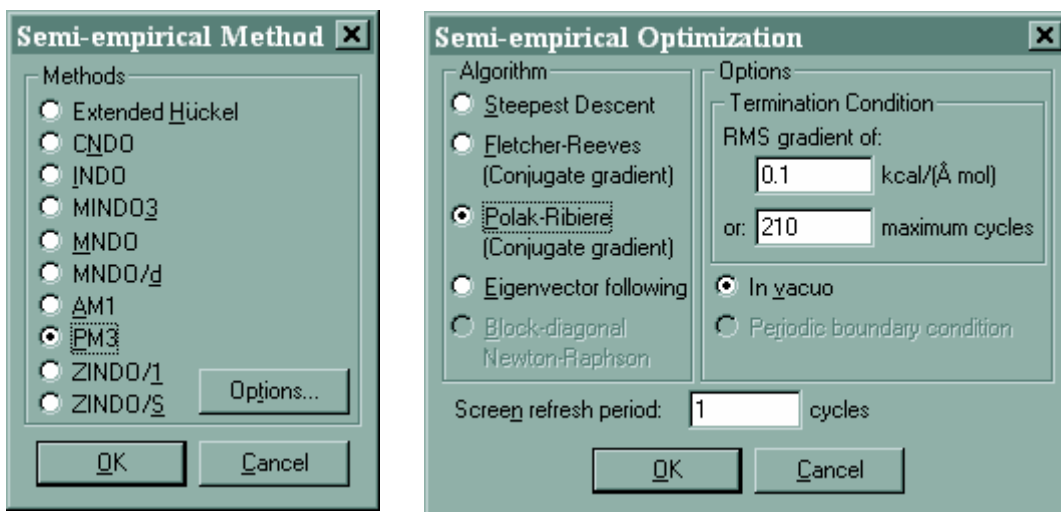
Suatu pendekatan yang lebih sederhana adalah dengan meninjau muatan atomik parsial pada hidrogen yang berpotensi bersifat asam atau akseptor ion hidrogen. Zat-zat dengan muatan parsial positif pada hidrogen diharapkan bersifat asam. Untuk sederetan molekul yang telah diketahui, suatu korelasi dapat dibuat antara muatan parsial pada hidrogen bersifat asam dan pKa eksperimen. Suatu pKa molekul baru dapat diestimasi dengan menggunakan grafik korelasi atau persamaan. Seperti telah disebutkan sebelumnya, solvasi adalah pertimbangan yang penting dan hasil-hasil akurat umumnya untuk jenis asam atau basa tertentu. Bila dilihat pada semua asam, korelasi masih sangat baik, tetapi kisaran pKa yang lebar yang dikorelasi, simpangan baku akan lebih tinggi. Pembuatan grafik korelasi dapat dilakukan secara langsung (Currie, J, 1993 : 1).

Pembahasan

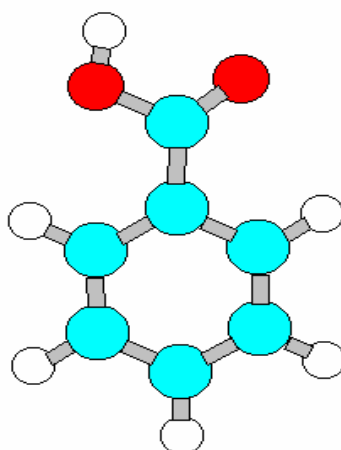
Senyawa kimia yang dipergunakan untuk kajian adalah kelompok asam karboksilat dan basa anilin. Alat-alat untuk komputasi meliputi perangkat keras komputer pentium 233 MMX dengan RAM 98 MB, dan piranti lunak HyperChem for windows versi 6.0.

Perhitungan dilakukan pada program HyperChem yang dalam sistem operasi Windows PC. Optimasi geometri dilakukan dengan metoda semiempirik menggunakan parameter PM3 pada tingkat Restricted Hartree-Fock (RHF). Algoritma Polak-Rebiere digunakan untuk optimasi struktur. Optimasi struktur yang terbangun dalam program HyperChem menghitung struktur asam atau basa yang mungkin dimana gaya-gaya net pada setiap atom direduksi sampai nol. Muatan pada H dan N dicatat, lalu hubungannya dengan pKa atau pKb dianalisis (Tugawin, R.J, 2000 : 2.)

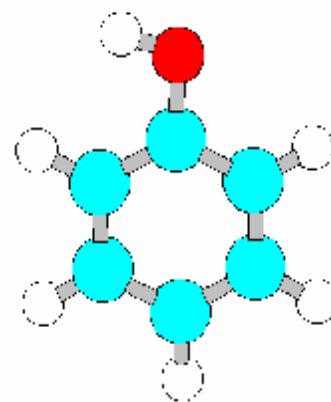
Struktur anilin, asam benzoat, dan fenol hasil optimasi geometri dengan metoda semiempirik dan menggunakan algoritma Polak-Ribiere ditunjukkan pada gambar berikut,



anilin

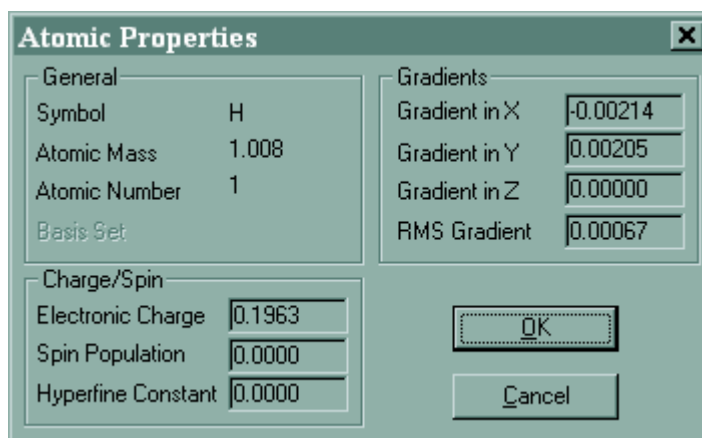


asam benzoat



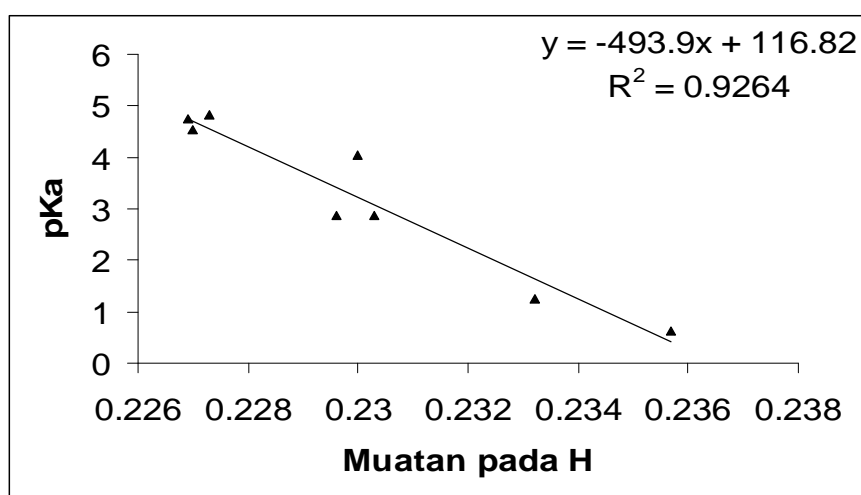
fenol

Data muatan pada atom H dari berbagai jenis asam dan muatan pada N dari berbagai macam basa hasil perhitungan semiempirik dengan metoda PM3 melalui optimasi geometrik dengan menggunakan algoritma Polak-Ribiere disajikan dalam tabel-tabel berikut. Contoh tampilan yang menunjukkan besar muatan parsial H asam pada fenol diperlihatkan pada gambar berikut. Grafik korelasi muatan parsial H asam lawan pKa atau muatan parsial N pada kelompok basa lawan pKb juga ditunjukkan pada gambar 1, 2, 3, dan 4



Tabel 1 Data muatan parsial H asam untuk kelompok asam karboksilat alifatik

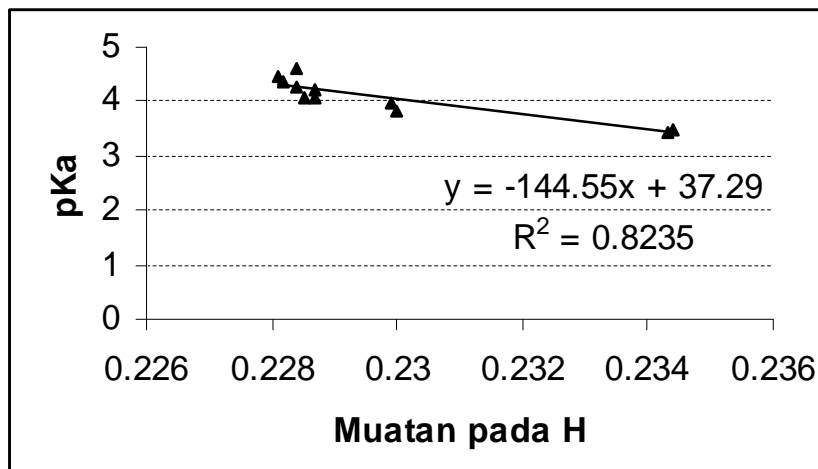
NO	asam	PKa eksperimen	Muatan pada H
1	asetat	4,76	0,2269
2	kloroasetat	2,87	0,2303
3	dikloroasetat	1,26	0,2332
4	trikloroasetat	0,63	0,2357
5	butanoat	4,82	0,2273
6	2-klorobutanoat	2,86	0,2296
7	3-klorobutanoat	4,05	0,2300
8	4-klorobutanoat	4,53	0,2270



Gambar 1. Grafik korelasi antara muatan parsial H dan pKa asam karboksilat alifatik.

Tabel 2 Data muatan pada H untuk kelompok asam benzoat

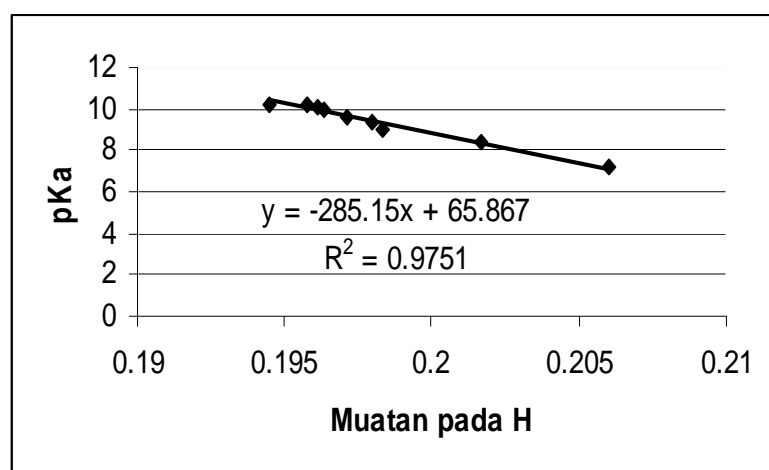
NO	asam	pKa eksperimen	Muatan pada H
1	asam benzoat	4,20	0,2287
2	p-nitrobenzoat	3,44	0,2343
3	m-nitrobenzoat	3,49	0,2344
4	p-klorobenzoat	3,99	0,2299
5	m-klorobenzoat	3,82	0,2300
6	p-metilbenzoat	4,38	0,2282
7	m-metilbenzoat	4,27	0,2284
8	p-metoksibenzoat	4,48	0,2281
9	m-metoksibenzoat	4,09	0,2285
10	p-hidroksibenzoat	4,59	0,2284
11	m-hidroksibenzoat	4,08	0,2287



Gambar 2. Grafik korelasi antara muatan pada H dan pKa asam benzoat tersubstitusi

Tabel 3 Data muatan parsial H asam untuk kelompok fenol

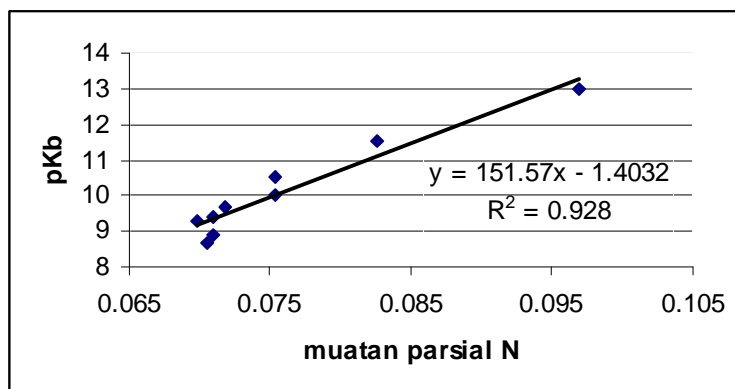
NO	Asam	pKa eksperimen	Muatan pada H
1	Fenol	10,00	0,1963
2	m-klorofenol	9,02	0,1983
3	p-klorofenol	9,38	0,1980
4	m-metilfenol	10,08	0,1961
5	p-metilfenol	10,26	0,1958
6	m-metoksifenol	9,66	0,1971
7	p-metoksifenol	10,21	0,1945
8	m-nitrofenol	8,39	0,2017
9	p-nitrofenol	7,15	0,2060



Gambar 3. Grafik korelasi antara muatan parsial H asam dan pKa fenol

Tabel 4 Data muatan parsial N untuk kelompok basa anilin

NO	Asam	pKb eksperimen	Muatan pada N
1	Anilin	9,38	0,0709
2	p-metoksianilin	8,70	0,0705
3	m-metoksianilin	9,70	0,0718
4	p-metilanilin	8,92	0,0709
5	m-metilanilin	9,30	0,0698
6	p-kloroanilin	10,00	0,0754
7	m-kloroanilin	10,52	0,0753
8	p-nitroanilin	13,00	0,0969
9	m-nitroanilin	11,54	0,0826



Gambar 4. Grafik korelasi antara muatan parsial N dan pKb basa anilin

Gambar 1 dan 2 menunjukkan adanya korelasi yang baik antara muatan pada H karboksil yang bersifat asam dengan pKa asam. Gambar tersebut menunjukkan korelasi dengan pKa dari asam alifatik tersubstitusi dan asam benzoat menggunakan muatan atomik parsial pada hidrogen gugus karboksil. Hal yang sama juga ditunjukkan gambar 3, korelasi dengan pKa untuk fenol terhadap muatan atomik parsial pada hidrogen gugus hidroksil. Untuk asam benzoat dan fenol, hanya isomer meta dan para yang ditinjau karena melalui interaksi ruang akan menyebabkan masing-masing ortho menjadikan kasus khusus.

Kebasaan dapat diuji dalam cara yang mirip. Sebagai contoh, anilin tersubstitusi memberikan korelasi yang baik dengan pKb dengan meninjau muatan pada nitrogen ion anilinium atau pada nitrogen anilin. Gambar 4 menunjukkan korelasi pKb eksperimen dengan muatan nitrogen dari anilin tersubstitusi meta dan para.

Harga pKa dan pKb yang diprediksi dapat dihitung menggunakan rumus korelasi yang ditunjukkan pada grafik. Tabel 1, 2, 3, dan 4 memberikan semua hasil yang digunakan untuk mempersiapkan grafik.

Penutup

Korelasi muatan parsial dengan pKa atau pKb adalah keduanya cukup tinggi. Data terhitung yang sesuai dengan pKa atau pKb eksperimen adalah baik dan dapat bermanfaat dalam meramal kecenderungan sifat asam-basa molekul organik. Disarankan untuk mencoba kelompok asam dan basa yang lain.

Daftar Pustaka

Currie, J.1993. *Estimating pKa*. CAChe Scientific, Inc : Oregon

Mitsunaga, T., Conner, A.H., Hill, C.G. 2002. Predicting the Reactivity of Phenolic Compounds with Formaldehyde. II. Conyinuation of an *Ab Initio* Study. *Journal of Applied Polymer Science*, 86 : 135-140

Tugawin, R.J., Bacala, A.M., Dahili, A.S., Vequizo, R.M. 2000. *A semiempirical Study on The structure of polyaniline dimer*. MSU-Iligan Institute : Illigan City

Whisnant, D.M., Howe, J.H, Lever, L.S. 2000. Collaborative Physical Chemistry Projects Involving Computational Chemistry. *Journal of Chemical Education*, 77(2) : 199-201