

Pembelajaran Reaksi Isomerisasi HOCN-HNCO Melalui Studi Komputasi AB INITIO

Hasby^{1,a)}, Mia Ledyastuti^{2,b)}, dan Gawang Pamungkas^{3,c)}

¹Laboratorium Kimia Komputasi,
Magister Pengajaran Kimia,
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Teknologi Bandung,
Jl. Ganesha no. 10 Bandung, Indonesia, 40132

²Laboratorium Kimia Komputasi,
Kelompok Keilmuan Kimia Fisik,
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Teknologi Bandung,
Jl. Ganesha no. 10 Bandung, Indonesia, 40132

³Laboratorium Kimia Komputasi,
Kelompok Keilmuan Kimia Fisik,
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Teknologi Bandung,
Jl. Ganesha no. 10 Bandung, Indonesia, 40132

^{a)} hasby.abee@students.itb.ac.id

^{b)} mia@chem.itb.ac.id

^{c)} gawangpamungkas@students.itb.ac.id

Abstrak

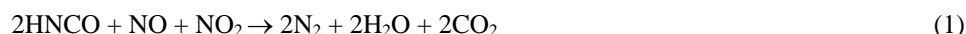
Reaksi isomerisasi HOCN-HNCO merupakan reaksi yang sederhana, namun reaksi ini memiliki dua jalur reaksi. Kedua jalur reaksi tersebut adalah pergeseran 1,3-H dan dalam pergeserannya terjadi proses yang kompleks. Proses tersebut banyak mengandung informasi fundamental dari aspek struktur, termodinamika, dan kinetika. Tujuan dari penelitian ini adalah mempelajari reaksi isomerisasi HOCN-HNCO dilihat dari aspek struktur, termodinamika, dan kinetika melalui studi komputasi ab initio. Hasil pembelajaran reaksi isomerisasi melalui studi komputasi ini kemudian dikembangkan kedalam bentuk modul praktikum. Modul praktikum ini menjelaskan bagaimana tahap-tahap dalam melakukan pemodelan komputasi secara ab initio, sampai dengan analisis dasar untuk mendapatkan parameter termodinamik dan kinetik untuk dibandingkan dengan eksperimen. Modul praktikum ini diharapkan dapat membantu siswa/mahasiswa mengetahui fenomena-fenomena dalam reaksi kimia, yang tidak dapat dijelaskan secara eksperimen. Studi komputasi ab initio ini menggunakan pendekatan teori DFT, fungsional B3LYP, dan basis set 6-31(d). Hasil perhitungan komputasi menunjukkan bahwa struktur HNCO (produk) lebih stabil dibandingkan dengan struktur HOCN (reaktan). Hal ini sesuai dengan nilai energi bebas Gibbs reaktan dan produk secara berturut-turut -168,611 hartree dan -168,657 hartree yang dihitung dengan menggunakan basis set B3LYP/6-31G(d). Secara termodinamika dan kinetika, jalur reaksi melalui (TS1) lebih disukai dibandingkan jalur reaksi melalui TS2. Energi pengaktifan (E_a) untuk TS1 dan TS2 berturut-turut 248,746 kJ/mol dan 452,002 kJ/mol.

Kata kunci: isomerisasi, DFT, jalur reaksi, Ab initio

PENDAHULUAN

Reaksi isomerisasi adalah reaksi kimia yang produknya merupakan isomer dari reaktan. Reaksi isomerisasi melibatkan pemutusan dan pembentukan secara intramolekuler. Reaksinya tidak hanya merupakan penataan ulang tetapi juga termasuk perubahan konformasi dari isomer molekul [4]. Reaksi isomerisasi merupakan suatu reaksi umum dalam ilmu kimia. Meskipun terlihat sederhana, reaksi isomerisasi memiliki mekanisme yang rumit. Proses tersebut banyak mengandung informasi fundamental dari aspek termodinamika maupun kinetika. Informasi yang diperoleh dari reaksi isomerisasi untuk aspek termodinamika yaitu kestabilan reaksi, hal ini dilihat dari entalpi, energi bebas Gibbs,

dan entropi reaksi. Sementara itu, aspek kinetika mengenai kereaktifan reaksi, dilihat dari energi aktivasi dan tetapan laju reaksi [3]. Salah satu reaksi isomerisasi senyawa sederhana adalah reaksi isomerisasi CHNO. Reaksi tersebut menarik untuk dikaji karena memiliki beberapa macam isomer dalam bentuk rantai terbuka maupun siklik. Isomer yang paling stabil adalah dalam bentuk rantai terbuka diantaranya, HNCO (asam isosianat), HCNO (asam fulminat), HONC (asam isofulminat), dan HOCN (asam sianat) [5,8]. Gas HNCO merupakan gas yang berguna untuk mengurangi kadar oksida nitrat (NO_x) yang merupakan senyawa berbahaya hasil gas buang kendaraan dan pabrik industri. Asam sianurat (HNCO)₃ diinjeksikan kedalam knalpot kendaraan atau cerobong pembuangan pabrik industri, sehingga terurai menjadi HNCO yang kemudian mengalami serangkaian reaksi yang mengakibatkan kehancuran NO_x , melalui reaksi berikut [10].



Pada penelitian ini, reaksi isomerisasi yang dipilih adalah HNCO-HOCN, karena memiliki dua jalur reaksi yang berbeda, sehingga memiliki aspek kinetika yang berbeda pula yang menarik untuk dikaji [9]. Hasil pemodelan secara komputasi pada penelitian dibuat kedalam modul praktikum. Modul praktikum tersebut dapat dijadikan praktik pembelajaran sehingga memberikan pemahaman yang lebih dalam kepada siswa/mahasiswa tentang reaksi isomerisasi. Modul praktikum ini juga diharapkan dapat membantu siswa/mahasiswa untuk mengetahui fenomena-fenomena tingkat atom maupun molekul dalam reaksi kimia, yang tidak dapat dilihat secara langsung dari eksperimen.

TEORI

Istilah “*Ab Initio*” adalah bahasa latin yang berarti “dari awal”. Nama ini diberikan kepada perhitungan yang berasal langsung dari prinsip-prinsip teoritis. Prinsip tersebut berdasarkan pada teori mekanika kuantum. Prinsip perhitungan mekanika kuantum berasal dari persamaan matematik yang pertama kali disampaikan oleh Schrödinger, yang selanjutnya dikenal sebagai persamaan Schrödinger.

Persamaan Schrödinger merupakan suatu sistem persamaan yang dapat digunakan untuk memecahkan nilai energi total sistem partikel tertentu. Persamaan Schrödinger dapat dituliskan sebagai berikut:

$$H\psi = E\psi \quad (2)$$

Dengan H adalah operator Hamiltonian yang terkait dengan energi total sistem dan Ψ adalah fungsi gelombang dari sistem partikel yang sedang ditinjau. Energi yang dapat direpresentasikan oleh Hamiltonian adalah energi kinetik elektron, energi interaksi elektron dengan inti atom, dan energi interaksi elektron dengan elektron.

METODOLOGI

Penelitian yang akan dikerjakan meliputi perhitungan struktur stabil dan keadaan transisi dari spesies yang terlibat dalam reaksi isomerisasi dan perhitungan energi aktivasi reaksi isomerisasi. Pada semua tingkat perhitungan dilakukan dengan metode komputasi melalui pendekatan DFT, fungsional B3LYP [1, 2], dan menggunakan basis set 6-31G(d). *software* yang digunakan dalam perhitungan komputasi yaitu Nwchem [7].

1. Tahap pemodelan komputasi *ab initio*

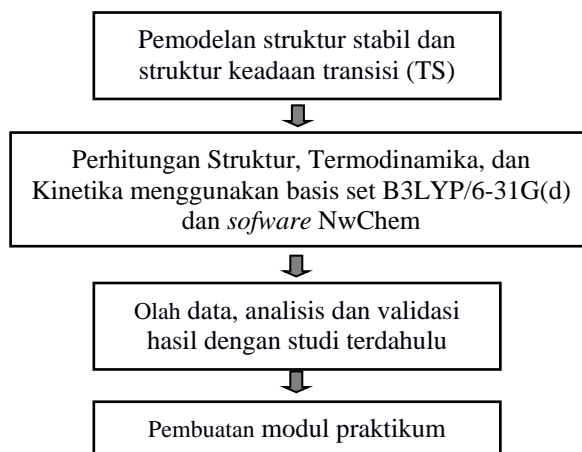
Pemodelan komputasi *ab initio* dilakukan dalam 3 tahapan utama, yaitu penyiapan *input file*, *submit job* (proses perhitungan), dan analisis hasil komputasi [12]. Secara lebih rinci dijelaskan sebagai berikut.

Pada **tahap penyiapan *input file*** dibutuhkan koordinat struktur. Pada reaksi isomerisasi HOCN-HNCO perhitungan struktur yang paling stabil (reaktan dan produk) dilakukan dengan menentukan koordinat awal struktur yang akan dihitung. Koordinat struktur tersebut kemudian dioptimasi sehingga menghasilkan struktur dengan energi yang paling rendah. Selanjutnya, koordinat struktur yang telah teroptimasi dilakukan perhitungan frekuensi. Struktur stabil ditandai dengan tidak adanya bilangan imajiner pada saat perhitungan frekuensi. Sementara itu Pada penentuan struktur keadaan transisi diperlukan koordinat perkiraan awal untuk keadaan transisi, yaitu struktur yang menghubungkan reaktan untuk membentuk produk. Selanjutnya, koordinat awal struktur transisi tersebut dioptimasi menggunakan perintah *Optimize to Transition State* (Opt TS) dengan metode DFT. Struktur transisi ditandai dengan adanya satu bilangan imajiner pada perhitungan frekuensi dan energi yang dihasilkan harus lebih besar dari energi reaktan dan produk.

Pada **tahap *submit job*** dibutuhkan komputer kerja (*workstation*) dengan spesifikasi tertentu. Selain itu dibutuhkan *software* komputasi kuantum yang sudah terinstal yaitu NwChem. *Submit job* adalah proses pengiriman *job* untuk optimasi geometri oleh *software* NwChem dalam melakukan perhitungan komputasi. *Software* Nwchem dapat

melakukan proses perhitungan setelah perintah kerja diketik pada terminal (misal: untuk melakukan *submit job*, perintah yang ditulis pada terminal perintah Nwchem adalah `file.nw > file.log&`).

Pada **tahap analisis hasil komputasi (*output file*)** dibutuhkan *software* visualisasi, yaitu Avogadro dan Chemcraft untuk memvisualisasikan struktur hasil komputasi. Avogadro digunakan untuk membuat koordinat yang dibutuhkan pada perhitungan NwChem. Chemcraft merupakan salah satu *software* aplikasi kimia yang penggunaannya lebih diutamakan untuk kepentingan visualisasi molekul. Chemcraft juga dapat digunakan untuk membuat koordinat kartesian yang dibutuhkan pada perhitungan NwChem.



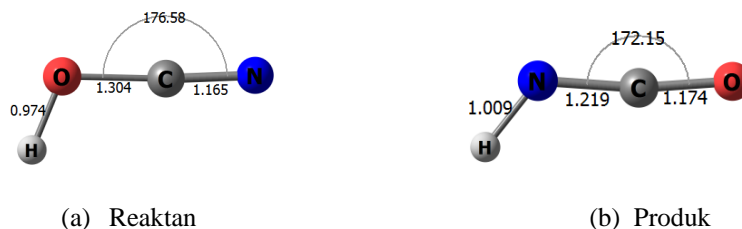
Gambar 1. Diagram alir penelitian.

HASIL DAN DISKUSI

2. Parameter Struktur, Termodinamika dan Kinetika

Parameter Struktur

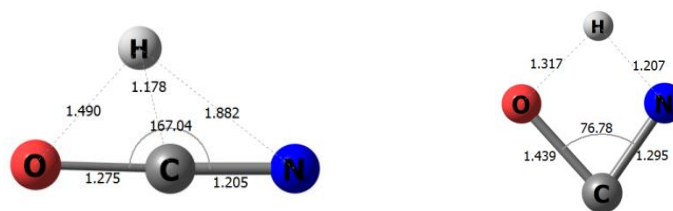
Karakteristik sudut NCO pada reaktan lebih besar dibandingkan sudut NCO pada produk. Data ini menunjukkan bahwa molekul reaktan memiliki struktur yang lebih linier, seperti terlihat pada Gambar 2.



Gambar 2. Struktur stabil reaktan dan produk.

Berdasarkan Gambar 1 terlihat bahwa panjang ikatan CN pada reaktan lebih pendek dibandingkan panjang ikatan CN pada produk. Hal ini menunjukkan bahwa ikatan CN pada reaktan merupakan ikatan kovalen rangkap tiga, sedangkan ikatan CN pada produk merupakan ikatan kovalen rangkap dua. Panjang ikatan CO pada reaktan lebih pendek dibandingkan panjang ikatan CO pada produk. Hal ini menunjukkan bahwa ikatan CO pada reaktan dan produk, masing-masing adalah ikatan kovalen tunggal dan ikatan kovalen rangkap dua. Berdasarkan data panjang ikatan tersebut maka struktur lewis reaktan yaitu, $H - O - C \equiv N$ dan struktur lewis untuk produk yaitu, $H - N = C = O$ [8].

HOCN dapat mengalami reaksi isomerisasi menjadi HNC=O melewati dua mekanisme reaksi (keadaan transisi, TS) yang berbeda dan besar energi yang berbeda pula. Tetapi kedua mekanisme tersebut merupakan mekanisme reaksi pergeseran 1,3-H [11].



(a) TS1

(b) TS2

Gambar 3. Struktur keadaan transisi (TS).

Proses pergeseran atom H dari atom O ke atom C melalui TS1, tidak menyebabkan sudut ikatan NCO mengalami perubahan-perubahan yang signifikan. Sementara itu, dapat dilihat bahwa sudut NCO antara reaktan dan TS2 mengalami perubahan yang sangat signifikan dari 176,58° menjadi 76,78°.

Selanjutnya pada keadaan transisi ditemukan modus vibrasi imajiner (bernilai negatif), hal inilah yang membedakan struktur keadaan transisi (TS) dan struktur stabil (reaktan dan produk). Pada TS1 dan TS2 modus vibrasi imajiner masing-masing secara berurutan sebesar $-1529,88 \text{ cm}^{-1}$ dan $-1522,53 \text{ cm}^{-1}$ untuk level perhitungan B3LYP/6-31G(d).

Parameter Termodinamika dan Kinetika

Parameter termodinamika seperti energi dalam (U), Entalpi (H), energi bebas Gibbs (G) dan entropi (S) merupakan hasil (*output*) yang didapatkan dari perhitungan komputasi. Hasil yang telah diolah lebih lanjut dapat dilihat pada Tabel 1. Berdasarkan hasil tersebut, nilai U , H , G dan S untuk HNCO (produk) hasilnya lebih rendah dibandingkan dengan HOCN (reaktan). Hal ini menunjukkan bahwa produk lebih stabil dibandingkan reaktan.

Tabel 1. Hasil optimasi besaran termodinamika dan kinetika reaksi isomerisasi HOCN-HNCO.

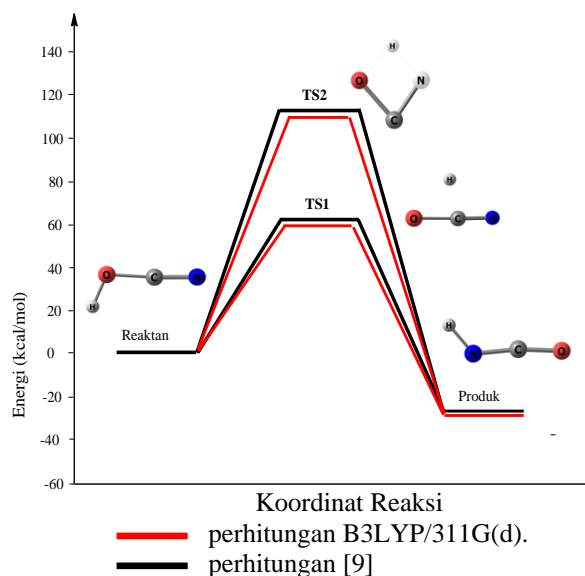
Karakteristik	HOCN	HNCO
E / hartree	-168,584547	-168,631378
H / hartree	-168,583603	-168,630435
G / hartree	-168,611090	-168,657543
ZPE / hartree	0,021321	0,021279
S / hartree	0,000092	0,000091

Hasil yang didapatkan pada Tabel 2, untuk ΔH bernilai negatif (-) baik pada perhitungan menggunakan basis set B3LYP/6-31G(d). Hasil ini menunjukkan bahwa reaksi berlangsung secara eksoterm dan entalpi produk lebih rendah dibandingkan entalpi reaktan, maka selama reaksi berlangsung disertai dengan pelepasan kalor. Hasil yang didapatkan untuk ΔG juga bernilai negatif (-) pada perhitungan kedua basis set yang digunakan. Berdasarkan hasil yang didapat untuk ΔG , maka reaksi isomerisasi HOCN-HNCO dapat berlangsung secara spontan.

Tabel 2. Parameter termodinamika dan kinetika reaksi isomerisasi HOCN-HNCO.

karakteristik	Basis set B3LYP/6-31G(d)	Eksperimen [9]
ΔE^o / (kJ/mol)	-122,954313	
ΔH^o / (kJ/mol)	-122,956936	
ΔG^o / (kJ/mol)	-121,961482	106,270
ΔS^o / (kJ/mol)	-0,003339	
E_{a1} (kJ/mol)	248,746463	261,500
E_{a2} (kJ/mol)	452,002445	479,068

Selanjutnya energi pengaktifan (E_a) yang dihitung merupakan selisih antara energi bebas Gibbs standar keadaan transisi dengan energi bebas Gibbs standar reaktan (masing-masingnya telah dijumlahkan dengan *zero-point energy*, ZPE). Berdasarkan hasil perhitungan pada Tabel IV.4, didapatkan E_a untuk TS1 sebesar 2248,74646 kJ/mol dan E_a untuk TS2 sebesar 452,002445 kJ/mol.



Gambar 4. Alur energi potensial reaksi isomerisasi HOCN-HNCO.

Hasil ini menunjukkan bahwa reaksi dengan keadaan transisi TS1 lebih disukai dibandingkan TS2. Energi pengaktifan reaksi dan tetapan laju reaksi merupakan besaran kinetika yang merepresentasikan kereaktifan reaksi. Energi pengaktifan yang tinggi, maka reaksinya kurang reaktif [6]. Berdasarkan hasil studi komputasi yang dilakukan dengan menggunakan basis set B3LYP/6-31G(d), maka hasil yang didapatkan memiliki pola yang sama dengan studi yang dilakukan oleh Shapley dan Bacskay (1999).

KESIMPULAN

Berdasarkan aspek struktur, sifat elektronik, dan termodinamika untuk struktur stabil maka molekul produk merupakan molekul yang relatif lebih stabil dibandingkan reaktan. Sementara itu, berdasarkan aspek kinetika secara energi TS1 relatif lebih disukai dibandingkan TS2. Modul praktikum “Reaksi Isomerisasi Molekul Sederhana” dibuat untuk memudahkan siswa memahami fenomena tingkat atom baik secara struktur, termodinamika dan kinetika.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kepada Prodi Kimia atas sarana yang diberikan sehingga penelitian ini dapat terselesaikan. Penulis juga berterima kasih kepada Ibu Mia Ledyastuti dan Gawang Pamungkas atas diskusinya yang bermanfaat.

REFERENSI

1. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 96, 2155 (1992).
2. C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr., *Phys. Rev. B.* 37, 785 (1988).
3. Halpern, A. M. “Computational studies of chemical reactions: the HNC-HCN and $\text{CH}_3\text{NC-CH}_3\text{CN}$ isomerizations”, *J. Chem. Edu.* 83, 69-76 (2006).
4. IUPAC. “*Compendium of chemical terminology gold book*” Penerbit Royal Society of Chemistry, Cambridge. (2011).
5. Lattanzi, V., Thorwirth, S., Gottlieb, C. A., dan McCarthy, M. C. “Two isomers of protonated isocyanic acid: evidence for an ion-molecule pathway for HNCO-HOCN isomerization”, *J. Phys. Chem. Lett.* 3, 3420-3424 (2012).
6. Linder, B. “*Elementary physical chemistry*”, Penerbit World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, Singapore (2010).
7. M. Valiev, E.J. Bylaska, N. Govind, K. Kowalski, T.P. Straatsma, H.J.J. van Dam, D. Wang, J. Nieplocha, E. Apra, T.L. Windus, W.A. de Jong “NWChem: a comprehensive and scalable open-sourcesolution for large scale molecular simulations” *Comput. Phys. Commun.* 181, 1477 (2010)

8. Mladenović, M., Elhiyani, M., dan Lewerenz, M. "Electric and magnetic properties of the four most stable CHNO isomers from Ab initio CCSD(T) studies, *J. Chem. Phys.*, 131, 34302 (2009)
9. Poppinger, D., Radom, L., dan Pople, J. A. "A Theoretical study of the CHNO isomers", *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 7806-7816 (1977).
10. Seneque, M., Can, F., Duprez, D., dan Courtois, X. NO_x selective catalytic reduction (NO_x-SCR) by urea: Evidence of the reactivity of HNCO, including a Specific reaction pathway for NO_x reduction involving NO + NO₂, *ACS Catal.*, 6, 4064-4067 (2016).
11. Shapley, W. A. and Bacskay, G. B. "A gaussian-2 quantum chemical study of CHNO: isomerization and molecular dissociation reactions", *J. Phys. Chem. A*, 103, 6624-6631 (1999).
12. Pamungkas, G. dan Sanjaya, I. G. M. "Studi teoritis untuk menentukan celah energi porfirin terkonjugasi logam kalsium menggunakan teori fungsional kerapatan (DFT)", *Unesa J. Chem.*, 2, 54-61 (2013).