

Analisis Termodinamika dan Spektroskopi Inframerah Reaksi Substitusi Nukleofilik Tersier Butil Klorida dan Hidroksida Secara Komputasi

Thermodynamic and Infrared Spectroscopy Analysis of Tert-butyl Chloride and Hydroxide Nucleophilic Substitution Reaction Using Computational Method

Ihsan Budi Rachman*, Hunumi Oktiyani Rusdi, Endang Ciptawati, Daratu Eviana Kusuma Puteri, Rini Retnosari, Aman Santoso
Jurusan Kimia, FMIPA, Universitas Negeri Malang
*E-mail: ihsan.rachman.fmipa@um.ac.id

DOI: <https://doi.org/10.26874/jkk.v3i2.60>

Received: 31 Oct 2020, Revised: 30 Nov 2020, Accepted: 30 Nov 2020, Online: 30 Nov 2020

Abstrak

Reaksi substitusi nukleofilik adalah salah satu reaksi yang penting dan umum dipelajari pada kimia organik. Mekanisme bagaimana reaksi sebenarnya berlangsung dan spesi apa yang berperan pada sistem sehingga terbentuk produk, diulas pada penelitian ini. Pada penelitian ini, dimodelkan reaksi substitusi nukleofilik senyawa tersier butil klorida oleh ion hidroksida. Pemodelan komputasi pada penelitian ini, digunakan *software* Putty, Marvin, NWChem, Avogadro, dan ECCE Viewer. Hasil akhir perhitungan komputasi, didapatkan besaran termodinamika berupa energi aktivasi $230.9478 \text{ kcal mol}^{-1}$, entalpi reaksi $-7101.74808 \text{ kcal mol}^{-1}$, entropi reaksi $-40.178 \text{ cal/mol-K}$ dan energi bebas Gibbs sebesar $4877.32262 \text{ kcal mol}^{-1}$. Lebih lanjut, kestabilan dan reaktivitas molekul pada reaksi ini, dianalisis menggunakan pemodelan molekul dan spektroskopi infra merah.

Kata kunci: kimia komputasi, substitusi nukleofilik, tersier butil klorida

Abstract

The nucleophilic substitution reaction is one of the important and commonly studied in organic chemistry reaction. The mechanism of how the reaction actually takes place and what species play a role in the system so that the product is formed is reviewed in this study. In this study, was modeled the nucleophilic substitution reaction of a tertiary compound butyl chloride by hydroxide ions. Computational modeling in this study, used software Putty, Marvin, NWChem, Avogadro, and ECCE Viewer. The final results of computational calculations obtained thermodynamic quantities in the form of activation energy $230.9478 \text{ kcal mol}^{-1}$, reaction enthalpy $-7101.74808 \text{ kcal mol}^{-1}$, reaction entropy $-40.178 \text{ cal/mol-K}$ and Gibbs free energy of $4877.32262 \text{ kcal mol}^{-1}$. Furthermore, the stability and reactivity of the molecules in this reaction were analyzed using molecular modeling and infrared spectroscopy.

Keywords: computational chemistry, nucleophilic substitution, tertiary butyl chloride

1 Pendahuluan

Kimia komputasi sebagai pilar ketiga dalam ilmu sains berperan dalam menjembatani antara kimia teori dan kimia praktik. Dalam praktiknya, kimia komputasi berkolaborasi dengan bidang matematika dan bidang ilmu komputasi.

Kimia komputasi menggunakan kimia teori yang diterjemahkan ke dalam program komputer untuk menghitung sifat – sifat molekul dan perubahannya dengan melakukan simulasi terhadap suatu sistem, baik yang kecil seperti kerapatan elektron, mode vibrasi molekul, dan gaya dipol – dipol, maupun sistem besar seperti makromolekul protein dan kristal cair. Contoh sifat fisis molekul yang dihitung antara lain energi dan selisih energi, frekuensi getaran, struktur molekul, keadaan transisi, optimasi geometri, *docking*, energi potensial, kinetika reaksi, dan perhitungan termodinamika [1-2].

Studi komputasi berkenaan reaksi substitusi nukleofilik telah banyak diteliti. Seperti reaksi substitusi nukleofilik pada karbon karbonil [3]. Kajian kestabilan elektrokimia senyawa tersier butil klorida dengan pengaruh variabel overpotensial, koefisien friksi pelarut dan temperatur [4]. Selain mekanisme reaksi, studi komputasi juga telah berhasil memberi informasi spektroskopi seperti spektrum vibrasi. Penandaan spektrum vibrasi senyawa tersier butil klorida secara komputasi telah berhasil diidentifikasi [5]. Fenomena termodinamika solvolisis tersier butil klorida dengan metode *Density Functional Theory* telah diteliti dengan parameter ukuran keruahan molekul dan sifat pelarutnya [6]. DFT dapat menentukan mekanisme SN1 dan SN2 pada tersier butil klorida dengan mempertimbangkan faktor hambatan sterik, efek elektronik substituen, polaritas, dan karakteristik pelarut [7]. Spektrum infra merah hasil perhitungan komputasi dapat dijadikan acuan untuk menentukan kestabilan molekul turunan sikloheksana [8].

Dalam penelitian ini, variabel fisis yang diteliti adalah perhitungan termodinamika dan analisis spektroskopi infra merah untuk memprediksi reaksi substitusi nukleofilik senyawa tersier butil klorida dan ion hidroksida.

2 Metode Penelitian

2.1 Software

Software yang digunakan dalam penelitian ini adalah; Putty, Marvin, NWChem, Avogadro, dan ECCE Viewer.

2.2 Prosedur Kerja

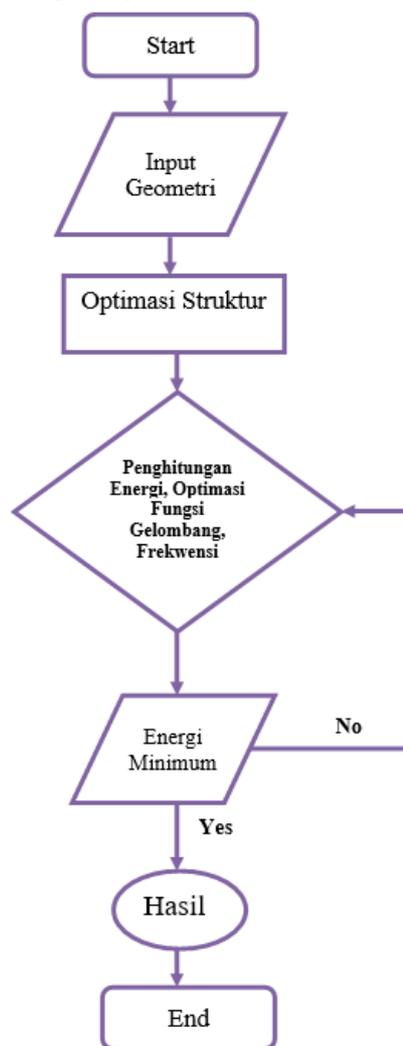
Langkah kerja pemodelan diawali dengan pembuatan z-matriks dari molekul pereaksi yaitu tersier butil klorida dan hidroksida, struktur transisi molekul, dan prediksi produk reaksi dengan *software Marvin Sketch* [9].

Data z-matriks yang telah dibuat diolah menggunakan program NWChem dengan memasukkan data muatan, multiplisitas molekul, geometri molekul dan variabel yang digunakan [10].

Pengeksekusian data NWChem dilakukan melalui program PuTTY [11] dan diunggah ke sistem server. Visualisasi struktur hasil perhitungan dilakukan di program Avogadro [12] dan ECCE Viewer [13].

2.3 Algoritma Flowchart Pemrograman

Algoritma penelitian analisis reaksi substitusi nukleofilik senyawa tersier butil klorida secara komputasi disajikan pada Gambar 1.



Gambar 1. Diagram alir penelitian



3 Hasil dan Diskusi

3.1 Analisis Termodinamika

Dari simulasi komputasi yang telah dilakukan, didapatkan besaran termodinamika kimia yang ditampilkan dalam Tabel 1.

Tabel 1. Besaran Termodinamika

Senyawa	Energi		Koreksi Termal	Entropi
	(Hartree)	*(kcal/mol)	Entalpi (kcal/mol)	(cal/mol-K)
Tersier butil klorida	-608.451503	-381808.7942	96.099	74.594
klorida	-470.150357	-295023.5804	**	**
hidroksida	-78.536269	-49282.21562	6.630	41.546
karbokation	-150.610111	-94509.20014	90.138	74.819
Tersier butil klorida transisi	-608.083464	-381577.8464	90.521	80.697
Tersier butil hidroksida transisi	-227.594271	-142817.4534	101.899	74.529
Tersier butil hidroksida	-228.159793	-143172.3235	105.875	75.962

Catatan:

*konversi : 1 Hartree = 627.509 kcal mol⁻¹

**program tidak dapat menghitung Cl karena berbentuk atom

Energi Aktivasi reaksi

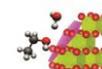
Energi aktivasi (E_a) adalah energi minimum yang harus dilampaui agar reaksi kimia dapat berlangsung, istilah ini diperkenalkan oleh Svante Arrhenius. Energi aktivasi reaksi ini, diperoleh dari selisih keadaan transisi pertama (TS_1) yaitu energi tersier butil klorida transisi terhadap reaktan awal, yaitu tersier butil klorida (tBuCl). Besaran energi yang didapat dalam satuan hartree dikonversi ke satuan kcal/mol dan ditambahkan koreksi termalnya.

$$\begin{aligned} E_a &= (\text{Energi } TS_1 - \text{Energi tBuCl}) \\ &= (-381577.8464) - (-381808.7942) \\ &= 230.9478 \text{ kcal mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\Delta H_1 = (\text{Energi total karbokation} + \text{Energi total Klorida}) - (\text{Energi total tBuCl})$$

$$\begin{aligned} &= ((\text{Energi karbokation} + \text{koreksi termal entalpi karbokation}) + (\text{Energi klorida} + \text{koreksi termal entalpi klorida})) - (\text{Energi tBuCl} + \text{koreksi termal entalpi tBuCl}) \\ &= ((-94509.20014 + 90.138) + (-295023.5804)) - (-381808.7942 + 96.099) \\ &= (-94419.06214 + (-295023.5804)) - (-381712.6952) \\ &= -7729.94734 \text{ kcal mol}^{-1} \end{aligned}$$

Entalpi reaksi kedua diperoleh dari selisih energi tBuOH dengan energi karbokation dan hidroksida.



Besaran energi yang didapat dalam satuan hartree dikonversi ke satuan kcal/mol dan ditambahkan koreksi termalnya :

$$\begin{aligned}\Delta H_2 &= (\text{Energi total tBuOH}) - (\text{Energi total karbokation} + \text{Energi total hidroksida}) \\ &= (\text{Energi tBuOH} + \text{koreksi termal entalpi tBuOH}) - ((\text{Energi karbokation} + \text{koreksi termal entalpi karbokation}) + (\text{Energi hidroksida} + \text{koreksi termal entalpi hidroksida})) \\ &= (-143172.3235 + 105.875) - ((-94509.20014 + 90.138) + (-49282.21562 + 6.630)) \\ &= (-143066.4485) - (-94419.06214 - 49275.58562) \\ &= 628.19926 \text{ kcal mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\Delta H_{\text{total reaksi}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 = -7729.94734 + 628.19926 = -7101.74808 \text{ kcal mol}^{-1}$$

Entropi Reaksi

Entropi reaksi akan dihasilkan sama seperti entalpi, masing-masing dua buah karena akan terbentuk dua molekul utama yaitu karbokation dari molekul tBuCl dan tBuOH yang berasal dari karbokation. Entropi reaksi pertama diperoleh dari selisih entropi karbokation dan klorida dengan entropi tBuCl.

$$\begin{aligned}\Delta S_1 &= (\text{Entropi karbokation} + \text{Entropi Klorida}) - (\text{Entropi tBuCl}) \\ &= (74.819) - (74.594) \text{ cal/mol-K} \\ &= 0.225 \text{ cal/mol-K}\end{aligned}$$

Entropi reaksi kedua diperoleh dari selisih entropi tBuOH dengan entropi karbokation dan hidroksida.

$$\begin{aligned}\Delta S_2 &= (\text{Entropi tBuOH}) - (\text{Entropi karbokation} + \text{Entropi hidroksida}) \\ &= (75.962) - (74.819 + 41.546) \\ &= -40.403 \text{ cal/mol-K}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{total reaksi}} &= \Delta S_1 + \Delta S_2 = 0.225 + (-40.403) \\ &= -40.178 \text{ cal/mol-K}\end{aligned}$$

Energi Bebas Gibbs Reaksi

Dari nilai ΔG dan nilai ΔS yang didapat, dapat diperoleh nilai ΔG yang akan menunjukkan kespontanan suatu reaksi. Rumusannya :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

$$\begin{aligned}\Delta G_1 &= -7729.94734 \text{ kcal mol}^{-1} - (298.15 \text{ K} \times 0.225 \text{ cal/mol-K}) \\ &= -7797.03109 \text{ kcal mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta G_2 &= 628.19926 \text{ kcal mol}^{-1} - (298.15 \text{ K} \times -40.403 \text{ cal/mol-K}) \\ &= 12674.35371 \text{ kcal mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta G_{\text{total reaksi}} &= \Delta G_1 + \Delta G_2 \\ &= -7797.03109 + 12674.35371 \\ &= 4877.32262 \text{ kcal mol}^{-1}\end{aligned}$$



Dari hasil pengolahan data, didapatkan nilai energi aktivasi reaksi ini sebesar $230.9478 \text{ kcal mol}^{-1}$, yang berarti bahwa, agar reaksi ini dapat berlangsung, setidaknya energi yang harus dilewati oleh molekul harus lebih besar dari $230.9478 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Selain itu, diperoleh nilai entalpi total reaksi ini sebesar $-7101.74808 \text{ kcal mol}^{-1}$ yang berarti reaksi ini bersifat eksoterm atau menghasilkan energi dari sistem ke lingkungan. Akan tetapi, bila kedua tahapan itu dipisah, entalpi reaksi pada tahap pertama yaitu bernilai $-7729.94734 \text{ kcal mol}^{-1}$ yang berarti reaksi ini bersifat eksoterm atau menghasilkan energi dari sistem ke lingkungan. Sedangkan entalpi reaksi pada tahap kedua yaitu bernilai $628.19926 \text{ kcal mol}^{-1}$ yang berarti reaksi ini bersifat endoterm atau membutuhkan energi dari lingkungan ke sistem.

Kemudian, didapatkan pula besaran entropi reaksi. Entropi total reaksi ini sebesar $-40.178 \text{ cal/mol-K}$ yang berarti semakin teratur produk akhirnya. Akan tetapi, bila kedua tahapan itu dipisah, entropi reaksi pada tahap pertama yaitu bernilai 0.225 cal/mol-K yang berarti senyawa intermedietnya lebih tidak teratur dibandingkan reaktan. Sedangkan entropi reaksi pada tahap kedua yaitu bernilai $-40.403 \text{ cal/mol-K}$ yang berarti senyawa akhirnya lebih teratur dibandingkan intermedietnya.

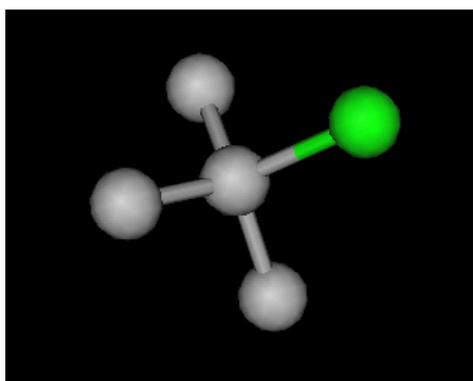
Energi bebas Gibbs total reaksi ini sebesar $4877.32262 \text{ kcal mol}^{-1}$ yang berarti reaksi ini

membutuhkan energi dari luar. Akan tetapi, bila kedua tahapan itu dipisah, energi bebas Gibbs entalpi reaksi pada tahap pertama yaitu bernilai $-7797.03109 \text{ kcal mol}^{-1}$ yang berarti tahap reaksi ini bersifat spontan. Sedangkan energi bebas Gibbs entalpi reaksi pada tahap kedua yaitu bernilai $12674.35371 \text{ kcal mol}^{-1}$ yang berarti tahapan reaksi ini membutuhkan energi dari luar. Jadi secara keseluruhan, jika dilihat dari kespontanan reaksi, reaksi ini berlangsung tidak spontan, atau dengan kata lain membutuhkan energi agar reaksinya dapat berlangsung.

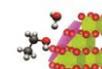
3.2 Analisis Spektroskopi Infra Merah

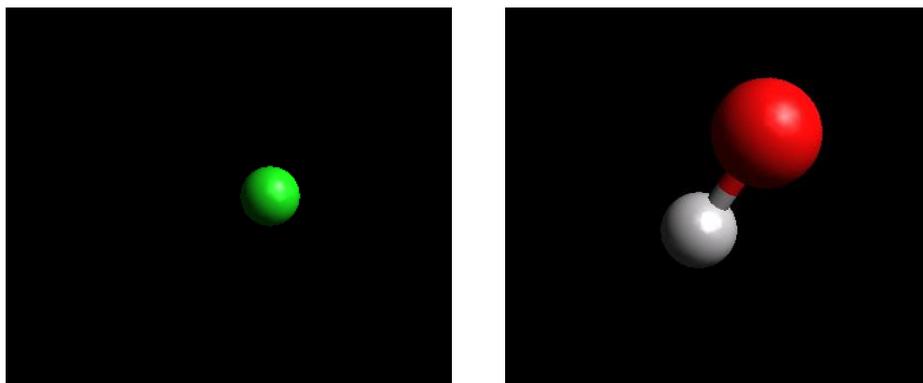
Hasil simulasi perhitungan mode vibrasi molekul pemodelan, diperoleh nilai bilangan gelombang energi vibrasi yang dapat meramalkan spektrum Infra Merah (IR) dari molekulnya. Spektrum IR ini dapat menunjukkan kereaktifan dan kestabilan suatu molekul. Molekul dan spektrum IR senyawa tersier butil klorida (tBuCl) ditampilkan pada Gambar 2.

Senyawa tBuCl memiliki intensitas vibrasi yang besar yaitu 90.63 pada bilangan gelombang 1447.33 cm^{-1} . Mode vibrasi ini merupakan vibrasi C-Cl, intensitas yang kuat menandakan bahwa gugus ini reaktif dan mudah sekali untuk lepas dari molekulnya. Sedangkan mode vibrasi lainnya, muncul dari vibrasi C-C dan C-H yang tidak terlalu kuat intensitasnya.



Gambar 2. Model *ball and stick* dan spektrum infra merah senyawa tersier butil klorida (tBuCl)



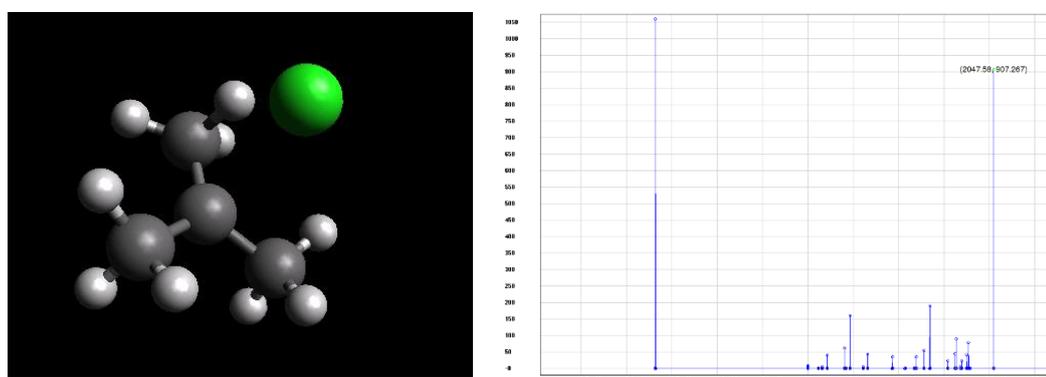


Gambar 3. Model ion klorida (kiri) dan hidroksida (kanan)

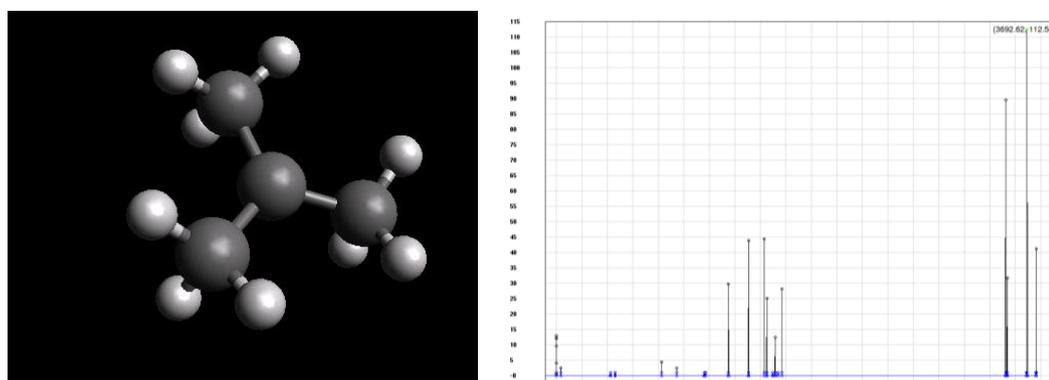
Ion klorida ini berdiri sendiri seperti ditampilkan pada Gambar 3, oleh karenanya tidak akan memiliki mode vibrasi. Sedangkan ion hidroksida memiliki dua buah atom, yaitu H dan O oleh karenanya mode vibrasi yang akan muncul pasti hanya satu yaitu vibrasi O-H.

Bentuk molekul transisi pertama, yaitu transisi dan spektrum IR senyawa tBuCl ditampilkan pada Gambar 3. Pada keadaan transisi ini, didapatkan mode vibrasi yang bernilai negatif pada bilangan gelombang -1680.8 cm^{-1} dan intensitas 1059.81, mode vibrasi ini merupakan

vibrasi C-Cl saat akan putus ikatannya. Mode vibrasi lain muncul pada bilangan gelombang 2047.58 cm^{-1} dan intensitas 907.267, mode vibrasi ini merupakan vibrasi C-H untuk atom H yang dekat letaknya dengan atom Cl, atom H ternyata akan tertarik pula oleh Cl dan menghasilkan mode vibrasi yang cukup kuat, tapi tidak sampai terlepas (perkiraan awal). Oleh karenanya, molekul ini sangat tidak stabil pada keadaan tersebut sehingga atom klorida akan lepas dari molekul ini.

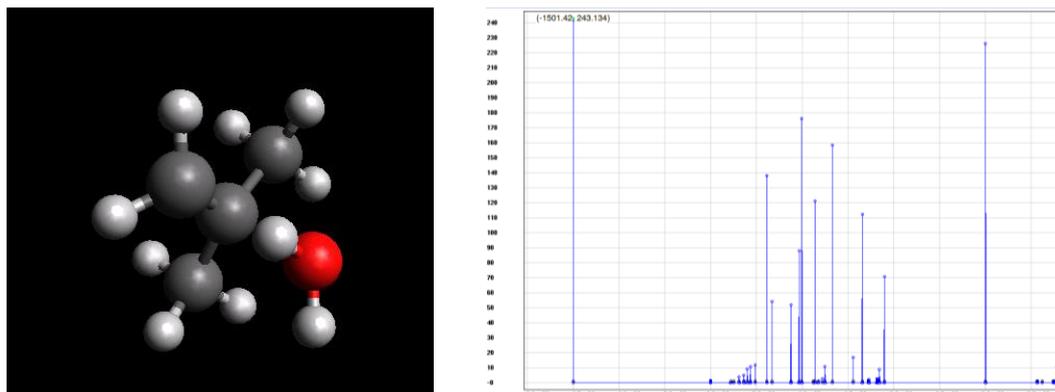


Gambar 4. Model keadaan transisi pertama (TS_1) tBuCl dan spektrum IR

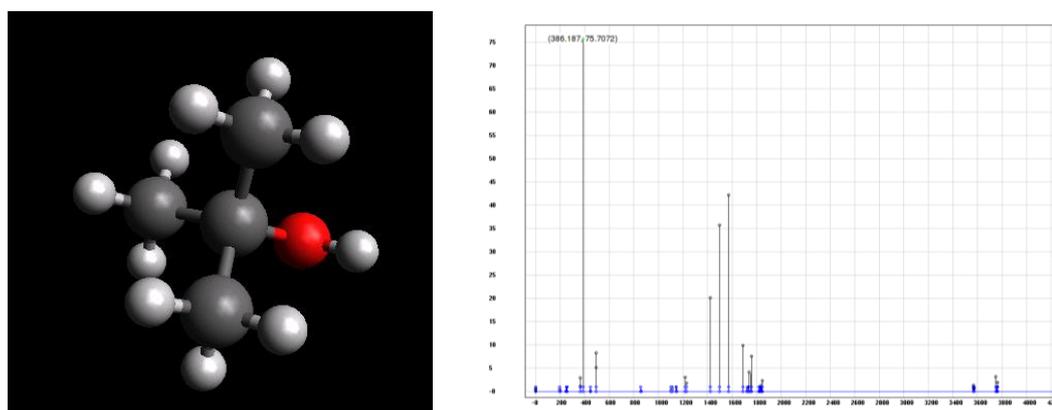


Gambar 5. Model intermediate karbokation tersier butil dan spektrum IR





Gambar 6. Model keadaan transisi kedua (TS₂) tBu – OH₂ dan spektrum IR



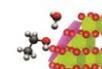
Gambar 7. Model senyawa dan spektrum IR tersier butil hidroksida (tBuOH)

Gambar 5 menunjukkan model senyawa karbokation tersier butil. Pada bentuk ini, intensitas vibrasi tidak ada yang terlalu dominan, intensitas terbesar ditemukan pada bilangan gelombang 3692,62 cm^{-1} yaitu intensitas 112,548, jika dibandingkan dengan yang lain, intensitas ini tidak terlalu tinggi, dan mode vibrasi yang lain pun tidak menunjukkan adanya vibrasi yang ekstrem antara satu dengan yang lainnya, pergerakan vibrasi ini merata penyebarannya. Mode vibrasi ini muncul dari vibrasi C-C dan C-H yang seragam pada molekul tersebut. Oleh karenanya, molekul ini cukup stabil pada keadaan ini. Pada keadaan transisi kedua ini ditunjukkan pada Gambar 6, ditemukan mode vibrasi yang bernilai negatif pada bilangan gelombang -1501.42 cm^{-1} dan intensitas 243.134, mode vibrasi ini merupakan vibrasi C-H pada atom karbon tersier yang sangat kuat intensitasnya mendekati OH₂. Mode vibrasi lainnya pada bilangan gelombang 3002.61 cm^{-1} dan intensitas 226.31 adalah vibrasi ulur C-H lainnya.

Pada molekul ini, terlihat bahwa pada karbokation, atom hidrogen pada salah satu karbon hanya ada dua. Ternyata, mekanismenya ion klorida tidak dapat lepas sendiri secara langsung, akan tetapi kepergiannya membawa atom hidrogen pada

salah satu atom karbon dan membentuk HCl. Perkiraan awal yang menyatakan ion klorida lepas sendiri, dan atom hidrogennya tidak lepas ternyata salah. Mode vibrasi kedua terkuat pada spektrum IR transisi-1 pada Gambar 4 ternyata adalah vibrasi C-H yang atom hidrogennya diambil oleh ion klorida yang kemudian lepas dalam bentuk HCl. Dari Gambar 6 molekul transisi-2 ini juga terungkap, bahwa bukan bentuk ion OH⁻ yang menyerang langsung karbokation, tetapi molekul H₂O, atom hidrogen yang berlebih (tidak digunakan sebagai gugus OH) akan diambil atom karbon tepi yang hanya memiliki dua atom hidrogen.

Produk yang terbentuk pada Gambar 7 dan spektrum IR yang diperoleh, didapatkan mode vibrasi tertinggi intensitasnya pada bilangan gelombang 386.187 cm^{-1} dan intensitas 75.7072, mode vibrasi ini merupakan vibrasi O-H. Vibrasi ini cukup besar dibandingkan dengan yang lain, oleh karena itu gugus ini dapat mengalami pelepasan dari molekul yang telah terbentuk. Atau istilah lainnya, gugus O-H dapat menjadi gugus pergi (leaving group). Mode vibrasi lainnya tidak terlalu besar dan cenderung merata, karena hanya vibrasi C-C dan C-H yang cukup seragam pada molekulnya.



4 Kesimpulan

Kajian analisis termodinamika reaksi substitusi nukleofilik tBuCl oleh ion hidroksida didapatkan energi aktivasi sebesar 230.9478 kcal mol⁻¹, entalpi reaksi -7101.74808 kcal mol⁻¹, entropi reaksi sebesar -40.178 cal/mol-K. Kespontan reaksi substitusi nukleofilik antara tersier butil klorida dengan hidroksida menunjukkan reaksi tidak spontan, hal ini terbukti dari nilai energi bebas Gibbs yang dihasilkan sebesar 4877.32262 kcal mol⁻¹. Analisis spektrum infra merah telah menunjukkan keadaan reaktan awal, keadaan transisi dan intermediat molekul serta keadaan produk akhir. Dari struktur keadaan transisi dapat diketahui mekanisme pembentukan produk yang sebenarnya.

Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Masyarakat Komputasi Indonesia (MKI) yang telah menyediakan akses pada super komputer sehingga pemodelan komputasi ini berhasil dilakukan.

Daftar Pustaka

- [1] Pranowo HD. Pengantar Kimia Komputasi. 2011. :4-5:118.
- [2] Kim N, Yoon S, Park G. 기획특집 : 신규모델링 기법 계산화학의 소개 Introduction to Computational Chemistry. 2012. *KIC News* 15(3):23-7.
- [3] Fox JM, Dmitrenko O, Liao LA, Bach RD. Computational studies of nucleophilic substitution at carbonyl carbon: The SN2 mechanism versus the tetrahedral intermediate in organic synthesis. *J Org Chem*. 2004. 69(21):7317-28.
- [4] Ignaczak A. Electrochemical reduction of tert-butyl chloride-Computational study. *Electrochim Acta*. 2010. 55(11):3650-6. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2009.09.015>
- [5] Evans JC, Lo GYS. The Vibrational Spectra and Assignments of t-Buthyl Chloride Deuterium Effect. *J of ACS*. 1966. 88 (10):2118-22.
- [6] Martínez AG, Vilar ET, Barcina JO, De La Cerero SM. Evidence for different types of water participation in the solvolysis of 1-adamantyl, tert-butyl, and methyl chlorides from density functional theory computations. *J Org Chem*. 2005. 70(25):10238-46.
- [7] Ruff F, Farkas Ö. A DFT study of transition structures and reactivity in solvolyses of tert-butyl chloride, cumyl chlorides, and benzyl chlorides. *J Phys Org Chem*. 2008. 21(1):53-61.
- [8] Förner W, Badawi HM. Theoretical vibrational spectra of cyclohexanecarboxaldehyde. *J Mol Model*. 2001. 7(8):288-305.
- [9] Marvin was used for drawing, displaying and characterizing chemical structures, substructures and reactions, Marvin 17.21.0, ChemAxon (<https://www.chemaxon.com>)
- [10] E. Aprà, et. al, "NWChem: Past, present, and future", *The Journal of Chemical Physics* 152, 184102 (2020). DOI: [10.1063/5.0004997](https://doi.org/10.1063/5.0004997)
- [11] Robert de Bath, et. al. (<https://www.chiark.greenend.org.uk/~sgtatham/putty/licence.html>)
- [12] Avogadro: an open-source molecular builder and visualization tool. Version 1.2.0. <http://avogadro.cc/>
- [13] "The Extensible Computational Chemistry Environment: A Problem Solving Environment for High Performance Theoretical Chemistry," In Computational Science - ICCS 2003, International Conference Saint Petersburg Russian Federation, Melbourne, Australia, Proceedings 2660, vol. 81, ed. Sloot, P. M. A., Abramson, D., Bogdanov, A. V., Dongarra, J., pp. 122-131, Springer Verlag, Berlin, Germany, 2003, G.D. Black, K.L. Schuchardt, D.K. Gracio, and B. Palmer

