

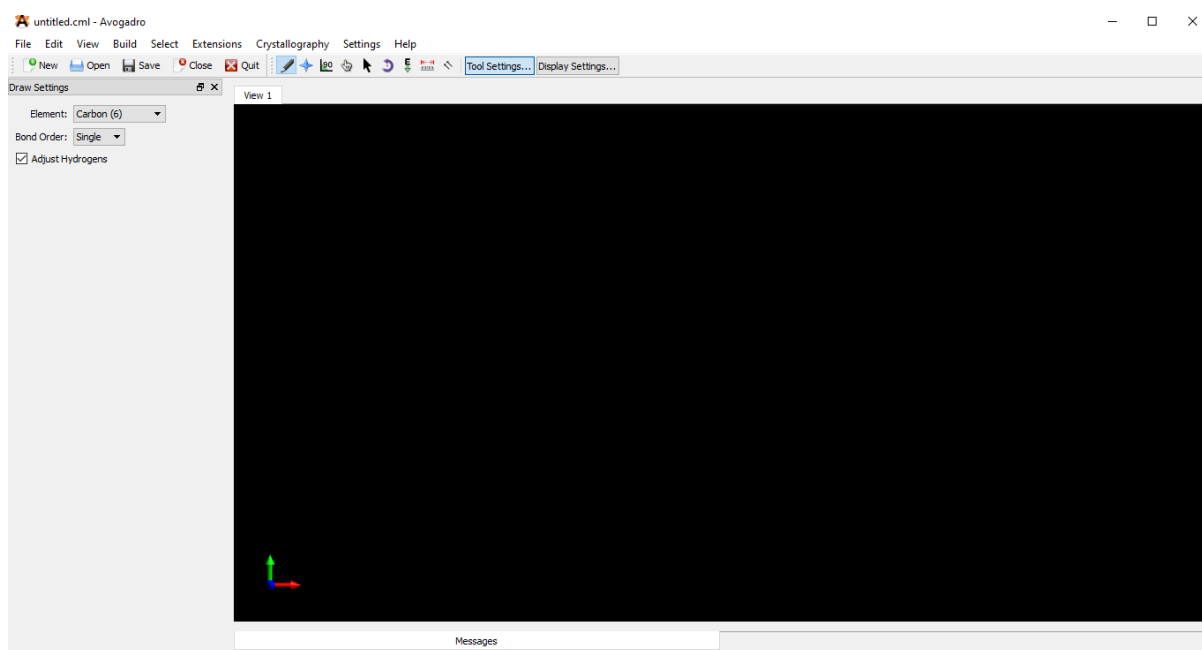
MODUL PRAKTIKUM KIMIA KOMPUTASI

BAB I

PENGANTAR

Dalam praktikum ini, akan digunakan 2 perangkat lunak *open source*, yaitu Avogadro dan Orca. Avogadro akan digunakan untuk menggambar struktur molekul, memvisualisasikan hasil perhitungan, serta beberapa perhitungan sederhana berbasis mekanika molekuler. Orca akan digunakan untuk perhitungan yang berbasis mekanika kuantum termasuk metode *ab initio*, semiempirik dan DFT.

I.1 Avogadro



Tampilan utama Avogadro

Ada beberapa tool utama pada Avogadro,

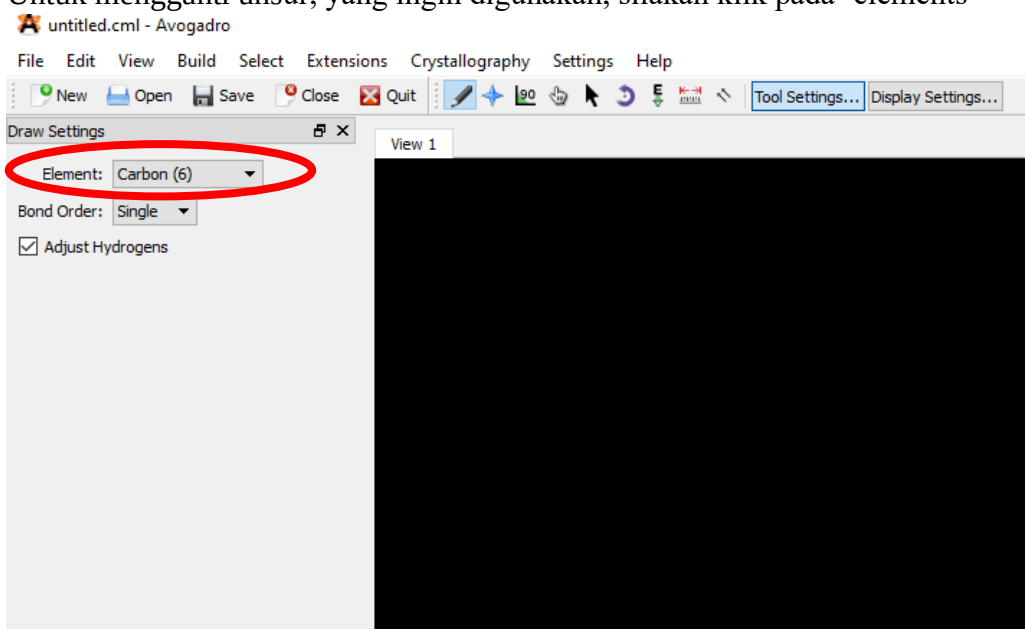
1. *Drawing tool*



Drawing tool adalah tool akan yang paling banyak digunakan dalam praktikum ini karena penggunaannya dalam menggambar molekul yang akan dikaji. Secara *default* unsur yang langsung dapat ditambahkan ke dalam molekul pada perangkat lunak Avogadro adalah karbon, dengan atom hidrogen yang akan langsung ditambahkan secara otomatis dan disesuaikan oleh Avogadro.

- Untuk menggambar satu atom, klik kiri satu kali pada layar.
- Untuk menggambar dua atom yang saling berikatan, **klik kiri dan drag**.
- Untuk memperpanjang rantai molekul, klik pada atom (selain hidrogen) yang sudah ada, dan di drag.
- Untuk membuat molekul siklis, klik kiri dan drag dari ujung rantai satu ke ujung rantai yang lain.
- Untuk menambah ikatan dari tunggal menjadi rangkap, klik kiri pada ikatan.

- f. Untuk **menghapus atom atau ikatan**, klik **kanan** pada atom atau ikatan tersebut.
- g. Untuk mengganti unsur, yang ingin digunakan, silakan klik pada 'elements'



Lalu pilih unsur yang diinginkan.

Jika unsur yang diinginkan tidak tersedia pada daftar yang ada, silakan pilih **other**, lalu pilih dari tabel periodik yang muncul.

- h. Anda dapat mematikan penambahan hidrogen secara otomatis dengan menghilangkan tanda centang pada "Adjust Hydrogens"

2. Manipulation tool



Manipulation tool merupakan tool yang digunakan untuk menggeser atau memutar molekul yang sudah kita gambar pada Avogadro.

- a. Klik kiri di luar molekul dan drag untuk memutar.
- b. Klik kanan dan drag untuk menggeser.

3. Selection tool



Selection tool digunakan jika kita ingin memanipulasi hanya sebagian dari molekul yang digambar.

- a. Klik kiri pada molekul atau ikatan jika ingin memilih hanya satu atom atau ikatan.
- b. Ctrl + klik kiri untuk memilih beberapa atom atau ikatan
- c. Klik kiri dan drag jika ingin memilih satu molekul
- d. Klik kanan untuk menonaktifkan seleksi.

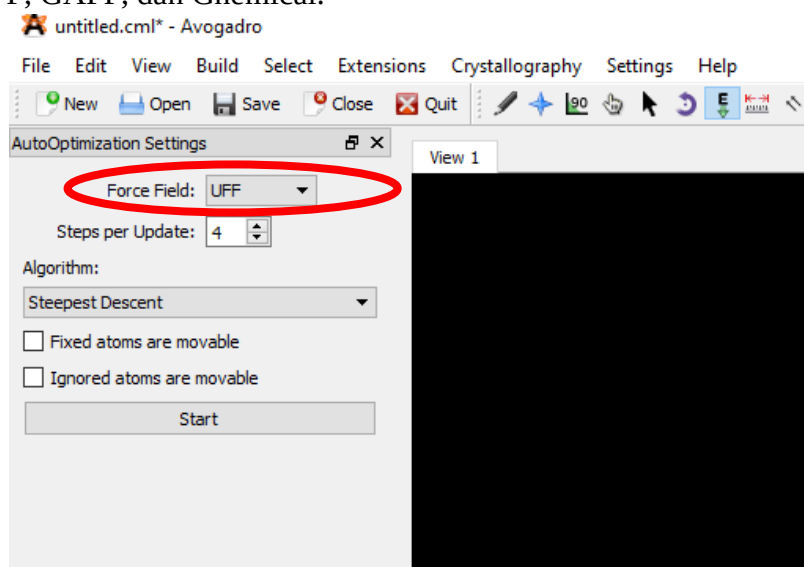
Tool ini digunakan untuk menggeser atau memutar molekul spesifik jika telah menggambar lebih dari satu molekul.

4. Auto Optimization tool



Auto Optimization tool merupakan tool yang digunakan untuk mencari konformasi paling stabil dari molekul yang telah digambar dengan menggunakan metode

mekanika molekuler. Ada beberapa medan gaya yang dapat digunakan, diantaranya adalah UFF, GAFF, dan Ghemical.



Medan gaya yang digunakan dapat mempengaruhi hasil perhitungan, tapi untuk molekul sederhana, secara umum hasilnya tidak berbeda secara signifikan.

5. *Measurement tool*



Measurement tool merupakan tool yang dapat digunakan untuk mengukur jarak ikatan, sudut ikatan dan sudut torsi pada suatu molekul. Hal ini dapat dilakukan dengan klik kiri pada atom-atom yang terlibat.

Selain tool, Avogadro juga memiliki beberapa menu. Menu yang paling berguna adalah menu *Extensions* dan sub menu *Orca* yang dapat digunakan untuk membuat input file yang akan digunakan dalam perhitungan.

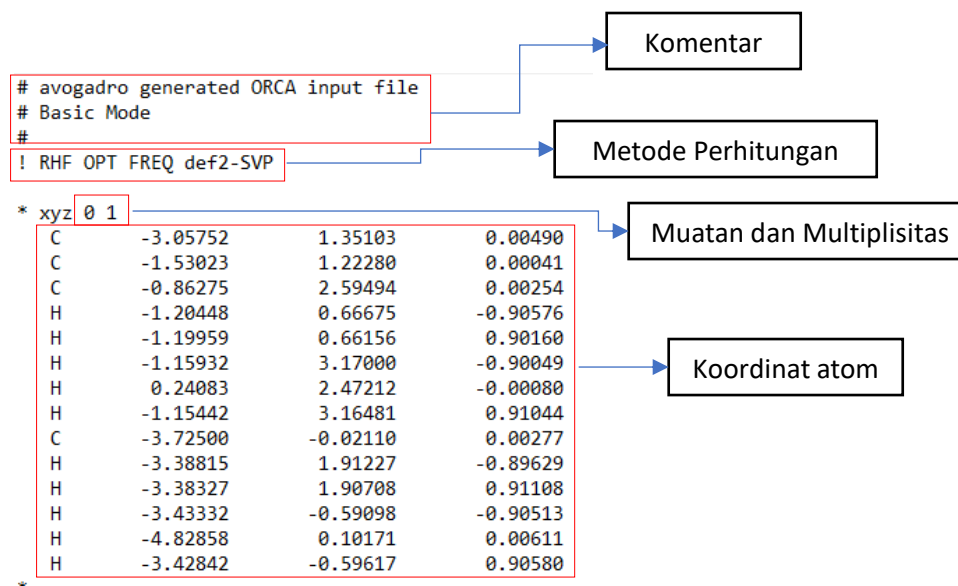
Karena adanya keterbatasan kompatibilitas antara Orca dan Avogadro, input file dari Avogadro hanya bisa untuk perhitungan single point (SP), optimasi (OPT) dan spektra serapan inframerah (FREQ). Selain itu, *basis set* yang digunakan juga dibatasi hanya pada golongan def2. Hal ini nanti akan diatasi dengan mengubah secara manual input yang ada menggunakan aplikasi notepad.

I.2 Orca

Orca adalah perangkat lunak yang digunakan hanya untuk perhitungan, oleh karena itu tidak ada 'tampilan utama' pada Orca. Ada 2 file utama pada Orca, yaitu file input (nama_file.inp) dan file output (nama_file.out).

1. Input File

Secara sederhana input file untuk Orca dapat dibagi menjadi beberapa bagian, yaitu komentar, metode perhitungan, dan struktur molekul (muatan, multiplisitas dan koordinat atom). Contoh input file dari Avogadro dapat dilihat pada gambar di bawah ini.



- Komentar adalah bagian dari input file yang tidak berpengaruh pada perhitungan dan seringkali digunakan hanya sebagai pengingat tentang metode perhitungan yang dilakukan. Komentar pada input file ditandai dengan tanda pagar (#).
- Metode perhitungan adalah bagian yang menentukan metode atau jenis perhitungan yang akan digunakan. Metode perhitungan secara umum ditandai dengan tanda seru (!) dan berada sebelum struktur molekul. Beberapa perhitungan (misalnya NMR) ditempatkan setelah struktur molekul. Beberapa perhitungan yang umum digunakan adalah Hartree-Fock (RHF dan UHF), DFT (RKS dan UKS), dan semiempirik (AM1, PM3, dan lain-lain).

Perhitungan	Perintah
Optimasi dengan metode Hartree-Fock dan <i>basis set</i> 3-21G	! RHF OPT 3-21G
Optimasi, dan inframerah, metode yang sama	! RHF OPT FREQ 3-21G
Optimasi dan hitung orbital dengan metode yang sama	! RHF Opt TightSCF SmallPrint ! PrintBasis 3-21G ! NormalPrint %output print[p_mos] 1 end
Optimasi dengan metode DFT dan hybrid functional B3LYP	! RKS B3LYP Opt TightSCF SmallPrint ! PrintBasis 3-21G ! NormalPrint %output print[p_mos] 1 end
Optimasi dengan metode semiempiris AM1	! AM1 OPT

Beberapa catatan kecil. Pertama, untuk perhitungan molekul organik dan molekul-molekul sederhana pada umumnya dapat menggunakan perhitungan

Restricted (Restricted Hartree-Fock, Restricted Kohn-Sham), tapi untuk molekul yang melibatkan atom dari golongan transisi dengan orbital d tidak penuh sebaiknya menggunakan perhitungan *Unrestricted* (UKS, UHF). Kedua, perhitungan dengan metode semiempirik pada umumnya tidak dapat menghasilkan visualisasi orbital.

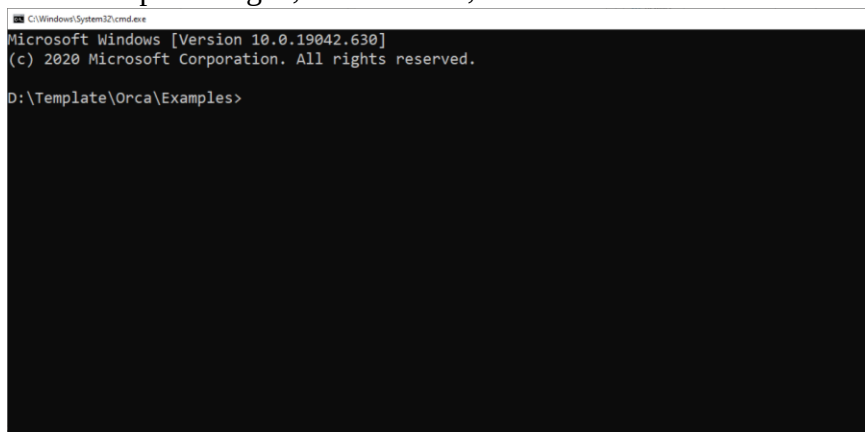
- c. Muatan dan multiplisitas adalah bagian molekul input file yang digunakan untuk menentukan ‘konfigurasi elektron’ pada molekul yang dipelajari. Angka pertama menunjukkan muatan (0, 1, -1, 2, dan sebagainya). Angka kedua menunjukkan multiplisitas elektron, yang secara sederhana dapat dipahami sebagai jumlah elektron tidak berpasangan ditambah 1. Misalnya saja, molekul organik secara umum semua elektronnya berpasangan sehingga untuk molekul netral angkanya adalah ‘0 1’. Untuk karbokation yang kehilangan satu atom hidrogen dan satu elektron, maka angkanya adalah ‘1 1’. Untuk radikal ‘1 2’ dan untuk karbanion ‘-1 1’
- d. Koordinat atom pada input file ditandai dengan tanda bintang (*) di awal dan ujung bagian. Koordinat ini dihasilkan secara otomatis oleh perangkat lunak Avogadro.

Untuk menghindari masalah saat menjalankan perhitungan, nama input file disarankan hanya satu kata. Jika harus menggunakan lebih dari satu kata, gunakan tanda hubung ‘-’ atau ‘_’ agar tetap terbaca sebagai satu kata.

2. Menjalankan perhitungan

Selama perhitungan Orca akan menghasilkan beberapa file sementara yang akan hilang setelah perhitungan selesai. Oleh karena itu, disarankan sebelum perhitungan, input file molekul yang akan dihitung diletakkan pada folder tersendiri.

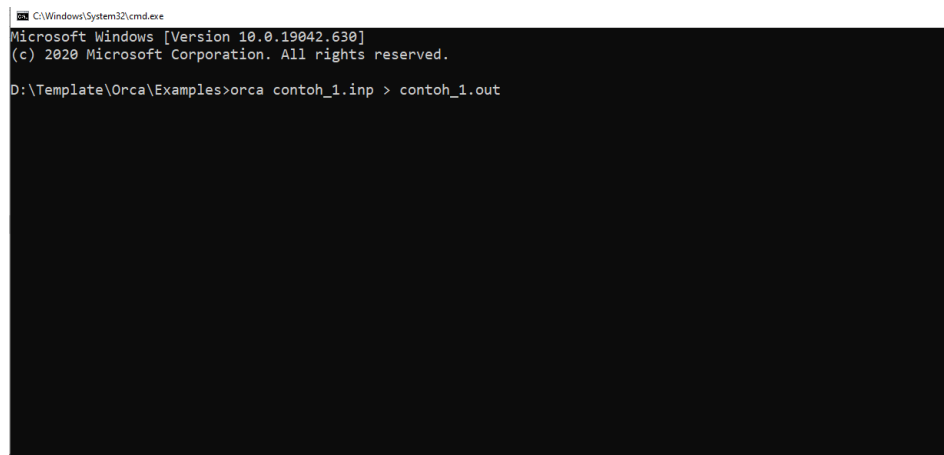
Untuk melakukan perhitungan, tekan Alt+D, lalu ketik cmd.



Untuk menjalankan perhitungan, ketik

orca nama_input_file.inp > nama_output_file.out

Lalu tekan tombol enter. Jika perhitungan sudah selesai, maka akan muncul baris baru yang menandakan lokasi Command Prompt dibuka.



```
C:\Windows\System32\cmd.exe
Microsoft Windows [Version 10.0.19042.630]
(c) 2020 Microsoft Corporation. All rights reserved.

D:\Template\Orca\Examples>orca contoh_1.inp > contoh_1.out
```

3. Output File

Terdapat beberapa hasil perhitungan dengan menggunakan Orca. Dua hasil utama adalah file koordinat (*.xyz) dan file output (*.out). Sebagian besar hasil file output pada umumnya adalah iterasi SCF. Hasil terpenting perhitungan (energi, struktur, muatan parsial dan lain-lain) dapat dilihat di akhir file.

4. Visualisasi Hasil Perhitungan

Untuk melihat struktur molekul, bisa dilakukan dengan membuka file koordinat atau file output dengan menggunakan Avogadro. Untuk melihat hasil lain seperti spektra, orbital dan visualisasi gerakan vibrasi molekul, maka yang harus dibuka dengan Avogadro adalah file output.

BAB II

PERHITUNGAN MOLEKUL SEDERHANA

Tujuan Percobaan:

1. Melakukan perhitungan optimasi dan spektra inframerah pada hidrida periode 2 dengan menggunakan metode Hartree-Fock
2. Memvisualisasikan hasil perhitungan
3. Membandingkan hasil perhitungan dengan hasil eksperimen

Hidrida periode 2 (BH_3 , CH_4 , NH_3 , H_2O , HF) merupakan molekul-molekul yang sangat sederhana sehingga sudah banyak hasil percobaan dan perhitungan yang tersedia untuk dibandingkan. Dalam percobaan ini, akan dilakukan perhitungan optimasi dan spektra inframerah pada molekul-molekul tersebut untuk melihat bagaimana hasil perhitungan ini jika dibandingkan dengan hasil eksperimen.

Metode Percobaan:

1. Gambarlah molekul BH_3 di Avogadro.
2. menu Extensions → sub menu Orca → Generate Orca Input. Pada window yang muncul, klik 'Generate', dan beri nama $\text{BH}_3\text{.inp}$.
3. Buat folder baru dengan nama BH_3 dan masukkan file $\text{BH}_3\text{.inp}$ ke folder tersebut.
4. Klik kanan pada input file, dan pilih open with notepad
5. Gantilah metode perhitungan pada input file tersebut dengan

! RHF Opt Freq TightSCF SmallPrint

! PrintBasis 3-21G

! NormalPrint

%output print[p_mos] 1

end

Lalu lakukan perhitungan optimasi hingga selesai

6. Buka output file dengan menggunakan notepad, cari "**MAYER POPULATION ANALYSIS**", catat nilai "**Mulliken Gross Atomic Charge**" sebagai muatan atom parsial untuk atom pusat dan atom hidrogen.
7. Buka output file dengan menggunakan Avogadro, lalu catat dan lengkapi tabel hasil di bawah ini.
8. Klik menu File → sub menu Export → Graphics, untuk menyimpan gambar struktur molekul.
9. Klik **Show Spectra**, pada window yang baru muncul, klik **Advance**, lalu **Save Image** untuk menyimpan spektra inframerah hasil perhitungan.

Hasil

Rumus Kimia	Bentuk Molekul	Panjang Ikatan H-X	Sudut Ikatan H-X-H	Muatan Parsial atom X	Muatan Parsial atom H	E _{HOMO}
BH ₃						
CH ₄						
NH ₃						
H ₂ O						
HF			-			

*X adalah atom pusat molekul (B, C, N, O dan F).

Pertanyaan

1. Bagaimana struktur hasil perhitungan dibandingkan dengan eksperimen?
2. Bagaimana muatan parsial atom X dan H dibandingkan dengan
3. Bagaimana spektra infra merah molekul hidrida periode 2 dibandingkan dengan hasil eksperimen?
4. Berdasarkan teorema Koopman, energi HOMO merupakan negatif dari energi ionisasi pertama molekul. Bandingkanlah hasil ini dengan hasil perhitungan.

BAB III

KONFORMASI MOLEKUL BUTANA

Tujuan Percobaan:

1. Menghitung energi konformasi molekul butana dengan metode mekanika molekuler GAFF (AMBER)
2. Menghitung energi butana sebagai fungsi sudut torsi

Butana merupakan molekul alkana paling sederhana yang memiliki sudut torsi yang dibentuk oleh empat atom karbon. Karena adanya tolakan antar gugus metil, antar atom hidrogen dan antara gugus metil dengan atom hidrogen, maka tingkat energi pada konformasi

Metode:

1. Gambarlah molekul butana dengan Avogadro pada konformasi anti (trans).
2. Menu **Extensions** → sub menu **Molecular Mechanics** → Setup Force Field. Pada window baru, ganti MMFF94 dengan GAFF
3. Menu **Extensions** → sub menu **Optimize Geometry**. Tunggu sampai proses optimasi selesai berlangsung.
4. Menu **View** → sub menu **Properties** → **Molecule Properties**, catat energi nya.
5. Menu **View** → sub menu **Properties** → **Torsion Properties**, klik pada tipe CCCC (biasanya pada nomor 9, 10 atau 11), klik pada sudut nya dan ganti nilainya dengan 150°
6. Ulangi prosedur 3, 4 dan 5 untuk sudut lain sesuai dengan tabel hasil.

Hasil

Sudut	Energi
-180	
-150	
-120	
-90	
-60	
-30	

Sudut	Energi
0	
30	
60	
90	
120	
150	

Pertanyaan

1. Bagaimana hasil perhitungan tersebut jika dibandingkan dengan hasil eksperimen?
2. Buatlah grafik hubungan antara sudut torsi dengan energi konformasi tiap konformasi. Bagaimana hubungannya? Jelaskan.

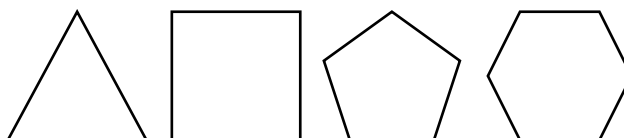
BAB IV

TEGANGAN CINCIN SIKLOALKANA

Tujuan Percobaan:

1. Menghitung energi pada alkana dan sikloalkana dengan metode semiempirik AM1.
2. Menghitung energi tegangan cincin pada sikloalkana

Sikloalkana adalah molekul hidrokarbon siklis yang paling sederhana, dengan empat molekul terkecilnya adalah siklopropana, siklobutana, siklopentana dan sikloheksana.



Karena hibridasi orbital sp^3 memerlukan sudut ikatan $109,5^\circ$, sedangkan molekul-molekul diatas berada pada struktur cincin yang membatasi sudut ikatan yang bisa dibentuk. Fenomena ini mengakibatkan sesuatu yang disebut tegangan cincin (ring strain), yaitu energi tambahan yang dilepaskan oleh molekul siklis jika mengalami reaksi pembukaan rantai.

Metode:

1. Gambar molekul siklopropana dengan menggunakan Avogadro dan generate input filenya melalui menu Extension $\rightarrow$ Orca $\rightarrow$ Generate Orca Input. Simpan file tersebut pada folder tersendiri.
2. Buka input file dengan notepad dan ganti metode perhitungan dengan **! AM1 OPT**
3. Setelah perhitungan dengan Orca selesai, buka file output dengan menggunakan Avogadro.
4. Catat energi parameter struktur molekul sesuai dengan tabel hasil. Tidak masalah atom C dan H mana yang dipilih asalkan konsisten untuk semua molekul (misalnya selalu C1 dan H yang terikat pada C1)
5. Ulangi prosedur 1-4 untuk molekul lain yang ada pada tabel.

Hasil:

Molekul	Energi	Panjang ikatan C-H	Sudut ikatan H-C-H	Sudut ikatan C-C-C	Sudut torsi H-C-C-H
Siklopropana					
Propana					
Siklobutana					
Butana					
Siklopentana					
Pentana					
Sikloheksana					

Heksana					
Hidrogen (H ₂)					

Energi pembukaan cincin sikloalkana bisa dihitung melalui persamaan

$$E_{\text{pembukaan cincin}} = E_{\text{alkana}} - (E_{\text{sikloalkana}} + E_{\text{hidrogen}})$$

Pertanyaan:

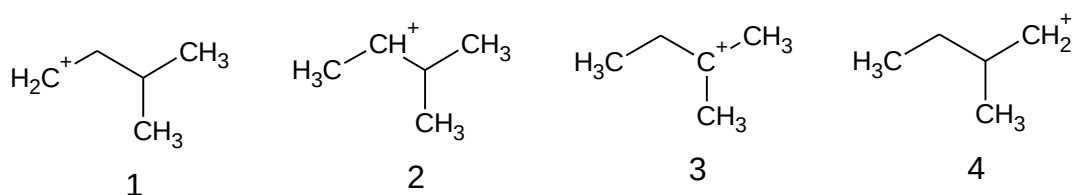
1. Dari mana persamaan di atas diturunkan? Apakah persamaan tersebut valid? Jelaskan!
2. Buatlah grafik bagaimana hubungan antara ukuran cincin dengan energi pembukaan cincinnya?
3. Prediksikanlah bagaimana energi pembukaan cincin sikloalkana dengan ukuran lebih besar dibandingkan dengan empat sikloalkana pertama!

BAB V

KESTABILAN KARBOKATION

1. Menentukan kestabilan relatif karbokation isopentana dengan menggunakan metode DFT
2. Pengaruh karbon primer, sekunder dan tersier terhadap kestabilan karbokation

Karbokation merupakan salah satu zat antara yang umum terbentuk dalam reaksi kimia organik. Kestabilan karbokation sangat penting karena dapat menentukan jenis produk utama yang terbentuk pada suatu reaksi kimia. Salah satu contohnya adalah pada reaksi substitusi nukleofilik orde 1 pada isopentana tersubstitusi halogen, terdapat 4 karbokation yang dapat terbentuk selama reaksi berlangsung, keempat karbokation tersebut adalah



Dalam percobaan ini, akan ditentukan kestabilan relatif karbokation satu dengan yang lain untuk memprediksikan mana produk yang terbentuk oleh reaksi ini.

Metode:

1. Gambar molekul isopentana (2-metilbutana) menggunakan Avogadro.
2. Nonaktifkan “Adjust Hydrogens”, lalu hapus salah satu atom hidrogen yang terikat pada atom karbon 1.
3. Generate input dan beri nama kation1.inp, lalu simpan dalam folder kation1.inp
4. Buka file input tersebut dengan notepad dan ganti metode perhitungannya dengan

! RKS B3LYP OPT 3-21G

5. Ganti muatan dan multiplisitasnya dengan ‘1 1’.
6. Lakukan perhitungan optimasi dengan menggunakan Orca sampai selesai.
7. Setelah perhitungan selesai, buka file output dengan menggunakan notepad dan catat muatan parsial tiap atom karbon.
8. Buka file output dengan menggunakan Avogadro dan catat parameter struktur karbokation sesuai dengan tabel hasil.
9. Ulangi prosedur 1-8 untuk karbokation 2-4.

Hasil

Parameter	Karbokation 1	Karbokation 2	Karbokation 3	Karbokation 4
Energi				
Muatan Parsial C1				
Muatan Parsial C2				
Muatan Parsial C3				
Muatan Parsial C4				
Muatan Parsial C5				
Panjang ikatan C _n -H				

Pertanyaan:

1. Bagaimana hasil perhitungan jika dibandingkan dengan teori dari kimia organik?
2. Berdasarkan hasil perhitungan, jika reaksi substitusi nukleofilik orde 1 terjadi, pada atom karbon nomor berapakah gugus fungsi yang baru akan terikat?

BAB VI

SPEKTRA SERAPAN ELEKTRONIK POLIENA TERKONJUGASI

Tujuan Percobaan

1. Menghitung spektra UV-Vis senyawa poliena lurus terkonjugasi
2. Menentukan pengaruh ukuran terhadap sifat senyawa

Spektra UV-Vis (serapan elektronik) merupakan salah satu metode yang digunakan untuk menentukan struktur molekul organik, atau bahkan ligan pada kompleks anorganik. Serapan tersebut dihasilkan oleh eksitasi elektron dari orbital pada suatu tingkat energi ke orbital dengan tingkat energi tinggi yang lebih tinggi. Tingkat energi orbital tersebut dipengaruhi oleh berbagai faktor, termasuk salah satunya ukuran dari molekul tersebut. Salah satu seri analog molekul yang paling sederhana untuk dipelajari adalah poliena terkonjugasi.

Ada setidaknya 2 model yang dapat digunakan untuk memprediksikan spektra UV-Vis. Metode pertama pada dasarnya adalah pendekatan prinsip pertama (ab initio) dengan menggunakan model partikel dalam kotak satu dimensi. Model kedua adalah aturan empiris yang diturunkan oleh Woodward dan Fischer, di mana semakin panjang molekul poliena terkonjugasi, secara umum akan semakin besar nilai $\lambda_{\max}$ pada spektra UV-Vis molekul.

Metode

1. Gambar molekul etana menggunakan Avogadro
2. Generate input Orca dan ganti metode perhitungan dengan

```
! RKS B3LYP 3-21G Opt Grid5 FinalGrid6 TightSCF  
%TDDFT  
maxdim 5  
nroots 50  
end
```

Lalu simpan file input tersebut dengan nama PE1.inp

3. Lakukan perhitungan dengan Orca sampai selesai
4. Buka hasil perhitungan dengan Avogadro. Lalu masuk ke menu Extension → Spectra
5. Klik Advance pada Window baru yang muncul dan catat nilai x (frekuensi) dengan nilai y (intensitas) tertinggi.
6. Ulangi perhitungan dengan senyawa lainnya.
7. Plot ukuran senyawa terhadap nilai $\lambda_{\max}$

Hasil

Senyawa	λ_{max} (nm)
Etana	
1,3-Butadiena	
1,3,5-Hexatriena	
1,3,5,7-Oktatetraena	
1,3,5,7,9-Dekapentaena	
Benzena	

Pertanyaan

1. Bagaimana perubahan nilai λ_{max} terhadap ukuran senyawa (jumlah ikatan rangkap)? Jelaskan!
2. Bagaimana perbedaan antara senyawa rantai terbuka dengan rantai tertutup?
3. Bandingkan hasil perhitungan ini jika dibandingkan dengan model partikel dalam kotak potensial satu dimensi!
4. Bandingkan hasil perhitungan ini dibandingkan dengan hasil perhitungan dengan menggunakan aturan Woodward-Fischer!

BAB VII

KOEFSISIEN REAKTIVITAS KIMIA

Tujuan

1. Menentukan tingkat energi orbital pada berbagai spesi kimia
2. Menentukan kekerasan kimia pada berbagai spesi kimia

Teori asam basa keras lunak (Hard and Soft Acid-Base) merupakan model asam basa yang dikembangkan oleh Pearson untuk menjelaskan beberapa hasil reaksi dari asam basa Lewis. Keras-lunak nya suatu senyawa kimia ditentukan oleh seberapa mudah awan elektron pada spesi tersebut untuk dipolarisasi oleh suatu medan magnetik eksternal.

Definisi kuantitatif untuk tingkat kekerasan kimia (η) suatu spesi diberikan oleh Pearson dan Parr, yang bisa didekati melalui persamaan

$$\eta = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_Z = \frac{1}{2} (I - A)$$

di mana I dan A adalah energi ionisasi pertama dan afinitas elektron. Pendekatan yang sama juga bisa digunakan untuk menghitung potensial kimia (μ) dan elektronegativitas dalam skala Pauling (χ) suatu spesi kimia

$$\mu = -\frac{1}{2} (I + A) = -\chi$$

Nilai energi ionisasi suatu spesi dapat dihitung sebagai negatif dari energi HOMO, yang merupakan implikasi dari teorema Koopman. Meski tidak sepenuhnya akurat, beberapa asumsi tambahan dapat digunakan sehingga afinitas elektron bisa dinyatakan sebagai negatif dari energi LUMO dari suatu spesi kimia.

Metode

1. Gambar molekul amonia dengan menggunakan Avogadro dan generate file input dengan nama NH3.inp
2. Ganti metode perhitungan dengan

! RHF Opt Freq TightSCF SmallPrint

! PrintBasis 3-21G

! NormalPrint

%output print[p_mos] 1

end

3. Buka hasil perhitungan dengan menggunakan Avogadro dan catat nilai tingkat energi HOMO dan LUMO nya.

4. Ulangi perhitungan untuk spesi kimia yang lain
5. Berdasarkan nilai tersebut hitung nilai kekerasan dari tiap spesi kimia yang ada pada tabel pada bagian hasil.

Hasil

Spesi	E_{HOMO}	E_{LUMO}	I	A	η	μ	χ
NH ₃							
SO ₂							
CO ₂							
CO							
HS ⁻							
Na ⁺							
PH ₃							

Pertanyaan

1. Bagaimana perbedaan antara ‘keras-lunak’ dan ‘kuat-lemah’ pada teori asam dan basa?
2. Apakah hasil perhitungan yang dilakukan dengan prediksi teori?
3. Jika tidak, kenapa hasilnya berbeda?