Jurnal Matematika dan Pengetahuan Alam
Vol. 5, No. 2, Th. 1996 ISSN: 0853-0033

OPTIMASI ISOMER-ISOMER BENZOKUINON, NAFTOKUINON DAN ANTRAKUINON DENGAN METODA CALZAFERRI

Theresia Sita Kusuma

Jurusan Kimia FMIPA Universitas Andalas, Kampus Limau Manih Padang 25163

ABSTRAK

Metoda Calzaferri (QCMP 116) digunakan untuk mengoptimasi isomer-isomer benzokuinon, naftokuinon dan antrakuinon yang planar. Program ini dijalankan dengan IBM-PC kompatibel 640K. Hasil optimasi memperlihatkan parameter geometri planar tidak berbeda banyak dengan nonplanar yang didapat dari X-ray atau komputasi lainnya. Komputasi ini juga memperlihatkan E(LUMO) 1,2 dan 1,4 naftokuinon berbeda dengan kuinon-kuinon lainnya. Karena 1,2 dan 1,4 naftokuinon dapat direduksi menjadi semikuinon, diramalkan kuinon-kuinon lain tidak dapat membentuk ion radikal tersebut.

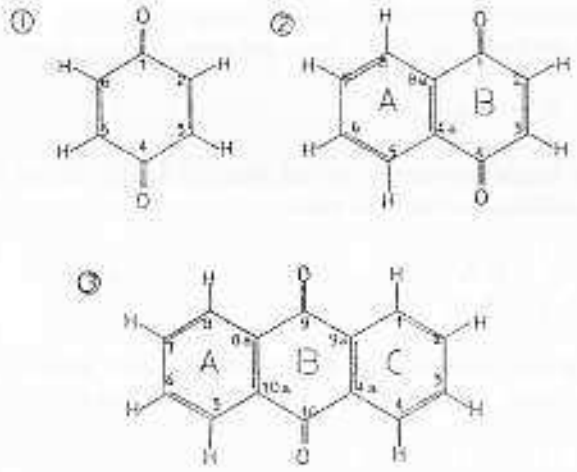
ABSTRACT

QCMP 116 program, runs on IBM-PC compatible 640K, had been used to optimize the planar conformation of benzoquinone, naphthoquinone, and anthraquinone isomers. These optimization showed that parameters of planar conformations were slightly different from nonplanar (X-ray or PM3 data). These computations also indicated that E(LUMO) of 1,2-, and 1,4-naphthoquinones were quite different from others. Since these compounds were reduced to semiquinones, it was predicted that other quinones could not form those ion radicals.

PENDAHULUAN

Senyawa kuinon, hasil metabolis hidrokarbon aromatik polisiklik, adakalanya bersifat toksik. Hal ini disebabkan karena dengan adanya katalis, senyawa itu direduksi menjadi semikuinon (Harvey, 1991). Elektron ini akan menempati orbital molekul (OM) terendah yang tidak berisi elektron dari molekul kuinon tersebut (LUMO). Selanjutnya semikuinon, langsung atau tidak langsung, berikatan dengan DNA.

Untuk menyeleksi kuinon-kuinon yang dapat diubah menjadi semikuinon, maka perlu ditentukan geometrinya, kemudian besar energi LUMO (E_{LUMO}). Dalam penelitian ini program QCMP 116 mula-mula digunakan untuk mengoptimasi isomer-isomer benzokuinon, naftokuinon dan antrakuinon (Gambar 1). Kemu- dian juga ditentukan E_{LUMO} dan E_{HOMO} (tingkat energi orbital molekul tertinggi yang berisi elektron) dari molekul yang telah dioptimasi. Program ini dijalankan dengan IBM-PC kompatibel 640K.



Gambar1. Salah satu isomer dari benzokuinon, naftakuinon dan antrakuinon

1 = 1,4 benzokuinon; 2 = 1,4 naftokuinon;
3 = 9,10 antraquinon

METODOLOGI

Metoda Calzaferri (Calzaferri dan Brandle, 1993) yang hanya memperhatikan elektron-elektron valensi dari atom-atom dalam molekul, menggunakan basis set orbital atom dari Slater.

$$\phi(n,Z,s) = m^{-1}\ e^{-(Z-s)/m} \qquad 1)$$

ϕ = fungsi gelombang orbital atom, Z = nomor atom, n = bilangan kuantum utama atom, s = faktor screning atom, r = jarak antara inti atom dengan elektron valensinya. Biasanya (Z-s)/n dinyatakan sebagai orbital eksponen dan disingkatkan dengan ξ.

Energi setiap OM dalam molekul dihitung menurut

$$E_{EHMO} = \frac{\int \theta_i\, H\, \theta_j\, d\tau}{\int \theta_i\ \theta_j\, d\tau} \qquad 2)$$

H adalah operator hamiltonian, θ_i adalah fungsi gelombang OM ke-i yang merupakan kombinasi linier dari fungsi gelombang orbital atom.

$$\theta_i = \Sigma\, a_k\, \phi_k \qquad 3)$$

a_k koefisien fungsi gelombang orbital atom ke-k (ϕ_k) dalam OM ke-i. Untuk memudahkan perhitungan maka

$$\begin{aligned} \int \phi_k\, H\, \phi_k\, d\tau &= H_{kk} = IP \\ \int \phi_k\ \phi_l\, d\tau &= S_{kl} \end{aligned} \qquad 4)$$

IP adalah ionisasi potensial (masing-masing elektron valensi) dari atom penyusun molekul; S_{kl} dihitung oleh program. Selanjutnya,

$$H_{kl} = 1/2\ K\ S_{kl}\ (H_{kk} + H_{ll}) \qquad 5)$$

K adalah tetapan yang mengandung k, δ dan r.

Disamping itu program juga menghitung energi repulsi (E_{rep}) yaitu energi tolakan antar atom, sehingga

$$E_T = \Sigma\, E_{rep} + E\, m_i\, E_{EHMO} - \Sigma\, n_k\, IP \qquad 6)$$

m_i ialah jumlah elektron yang menduduki OM ke-i; n_k ialah jumlah elektron yang menduduki orbital atom ke-k (dari atom) yang potensial ionisasinya IP.

Parameter masukan metoda Calzaferri adalah :

- tersedia dalam program, berbentuk IP, ξ dari setiap atom, k dan δ
- disikan ke dalam program, berupa koordinat atom-atom penyusun molekul serta perubahan koordinat atom (atom-atom) yang akan dioptimasi.

Luaran program adalah jarak atom, E_{EHMO}, E_T. Kalau perlu dapat pula dilengkapi dengan kekuatan ikatan antara atom yang satu (k) dengan atom yang lain (l), p_{kl}, dan kerapatan elektron pada masing-masing atom, q_k.

HASIL DAN DISKUSI

Dalam penelitian ini semua isomer kuinon aromatis yang diamati, baik sebelum maupun sesudah optimasi, diusahakan planar. Hal ini disebabkan karena data "X-ray" atau "Microwave speectra" maupun komputasi lainnya belum banyak dijumpai, membuat koordinat planar lebih mudah daripada nonplanar, sebahagian besar cincin induk yang dipelajari memang planar (ketidakplanaran terjadi pada cincin yang memuat substituen keton). Disamping itu yang diamati dalam penelitian ini adalah pengaruh substituen C=O terhadap cincin. Donavan dan white (1996) telah membuktikan kecendrungan kestabilan isomer metoksisikloheptatriena 1,3,5 pada geometri perahu dan planar adalah sama. Disamping itu perbedaan energi antara kedua konformasi itu tidak begitu besar.

Parameter masukan yang digunakan dalam penelitian ini tersedia dalam program QCMP 116 (Calzaferri dan Brandle, 1993), dengan k=1 dan δ = 0,35 $(A)^{-1}$.

Hasil optimasi molekul benzena adalah: jarak antar atom C 1,4070 A, sudut C-C-C 120,0°. Data ini cocok dengan data microwave spectra (Tabel 1).

Optimasi 1,4 benzokuinon (dibuat planar) memperlihatkan ikatan C-C 0,05 A lebih pendek, C=C 0,07 A lebih panjang dan C=O 0,13 A lebih panjang dari pada data X-ray (bentuk perahu). Sedangkan perbedaan sudut ikatan bersesuaian menurut komputasi dan X-ray sekitar 2-4° (Tabel 1). Hal yang sama dijumpai pula pada 1,4 naftokuinon. Ikatan C-C pada cincin B (dibuat planar) 0,06 A lebih pendek, C=C 0,06 A lebih panjang dan C=O 0,13 A lebih panjang daripada data PM3 (berbentuk perahu). Jarak antara atom C pada cincin A menurut PM3 (planar) adalah 1,39-1,41 A. Dalam

penelitian ini juga didapatkan jarak tersebut 1,39-141 A, kecuali C8a-C4a = 1,4500 A (Tabel 2 dan Gambar 1). Hal ini disebabkan karena cincin B yang harusnya berbentuk perahu dibuat planar. Jadi metoda Calzaferri dapat digunakan untuk optimasi kuinon.

Tabel 1. Geometri benzena dan isomer-isomer benzokuinon yang dioptimasi dengan metoda Calzaferri.

Parameter	Benzena		1,4		1,2
	Kompt	MS[1]	Kompt	X-ray[2]	
C1-2 (A)	1,4070	1,397	1,4292	1,477	1,4226
C2-3			1,3866	1,322	1,4150
C4-5					1,3830
C5-6	-----	------	1,3550	1,222	------
O-C1	-----	------	------	------	1,3650
H-C1	1,0630	1,084	------	------	1,0600
H-C2			1,0653	------	------
H-C6				------	1,0600
C6-1-2 (°)	120,0	120,0	122,01	117,8	119,1
C1-2-3			119,0	121,1	120,5
C5-6-1					120,5
O-C1-2	------	------	119,0	121,1	------
O-C2-1	------	------	------	------	119,5

Keterangan: Kompt = komputasi dengan QCMP 116; MS = microwave Spectra; ------- = parameter bersangkutan tidak mempunyai nilai; kosong=nilai parameter bersangkutan sudah diberikan (simetri molekul). 1,4 dan 1,2 adalah 1,4 dan 1,2 benzokuinon. 1) = Herzberg, 1966; 2) = Sherley *et al*, 1962

Kalau diperhatikan lebih lanjut (Tabel 1 dan 2), parameter cincin B 1,4 naftokuinon hampir sama dengan 1,4 benzokuinon, dan cincin A dengan benzena. Jadi parameter 1,4 naftokuinon adalah leburan parameter 1,4 benzokuinon dan benzena. Hal yang sama dijumpai pula pada 9,10 antrakuinon (Tabel 1,2,3) yang parameternya merupakan leburan dari 1,4 naftokuinon dan benzena, atau 1,4 benzokuinon dan benzena. Akibatnya kuinon-kuinon tersebut mempunyai sifat yang hampir bersamaan.

Tabel 2. Parameter isomer-isomer naftokuinon yang dioptimasi menurut metoda Calzaferri.

Parameter	1,4		1,2	2,3	
	Kompt	PM3[3]			
C1-2	1,4231	1,486	1,4060	1,4226	
C2-3	1,3896	1,334	1,4182	1,4150	
C3-4			1,3805		B
C4-4a	1,4281	1,489	1,4368	1,3825	
C1-8a			1,4284		
C4a-8a	1,4500	1,405	1,4470	1,4700	
C4a-8a	1,4500	1,405	1,4470	1,4700	
C4a-5	1,3932	1,394	1,4104	1,4520	
C5-6	1,4043	1,393	1,3912	1,3540	
C6-7	1,4100	1,388	1,4050	1,4602	A
C7-8			1,3962		
C8-8a			1,4040		
O-C1	1,3500	1,218	1,3500	------	
O-C2	------	------	------	1,3600	
C8a-1-2	122,7	116,8	120,5	119,3	
C1-2-3	119,4	122,0	120,1	120,5	
C2-3-4			121,4		
C3-4-4a			120,5		
C4-4a-8a	117,9	120,3	119,9	120,2	B
C4a-8a-1			118,4		
O-C1-2	118,6	120,6	119,9	------	
O-C2-1	------	------	120,4	119,5	
C-4a-5-6	119,5	120,3	118,8	119,5	
C5-6-7	120,6	120,1	121,0	121,5	
C6-7-8			121,4		
C7-8-8a			119,0	A	
C8-8a-4a	119,9	119,6	119,7		
C8a-4a-5			120,1	119,1	

Keterangan: A = parameter cincin A; B = parameter cincin B.
Keterangan lain dapat dilihat pada Tabel 1. 3) = Illecas *et al*, 1995.

Tabel 3. Geometri 9,10 dan 2,3 antrakuinon menurut QCMP 116

Parameter	9,10	2,3	
C9a-1	1,3922	1,3894	
C1-2	1,3960	1,4219	C
C2-3	1,3975	1,4156	
C4a-9a	1,4400	1,4600	
C4a-9a	1,4400	1,4600	
C4a-10	1,4204	1,4426	B
C10a-10		1,3762	
C10a-8a		1,4578	
C10a-8a		1,4578	
C10a-5		1,4388	
C5-6		1,3660	A
C6-7		1,4200	
C4a-9a-1	119,4	121,1	
C9a-1-2	120,0	117,4	C
C1-2-3	120,3	121,4	
C1-2-3	120,3	121,4	
C9a-4a-10	118,6	118,8	
C4a-10-10a	122,8	120,9	B
C10-10a-8a		120,3	
C8a-10a-5		118,6	
C10a-5-6		120,1	A
C5-6-7		121,2	
O-C9-9a	118,6	------	
O-C2-3	------	119,0	

Tabel 4. Nilai E_T, E_{HOMO}, dan E_{LUMO} beberapa senyawa kuinon menurut metoda Calzaferri (dalam eV).

N a m a	E_T	E_{HOMO}	E_{LUMO}
1,4 benzokuinon	-72,8890	-12,0220	-11,3320
1,2 benzokuinon	-72,7789	-11,8354	-11,4087
1,4 naftokuinon	-117,0230	-11,9681	-11,1177
1,2 naftokuinon	-116,8472	-11,7638	-11,2045
2,3 naftokuinon	-116,4089	-11,8126	-11,4822
9,10 antrakuinon	-161,1313	-11,9210	-10,8643
2,3 antrakuinon	-159,9502	-11,7830	-11,5911

Dalam penelitian ini memang didapatkan demikian; kuinon-kuinon itu merupakan isomer yang paling stabil dalam serinya (E_T paling negatif), E_{LUMO}-nya hampir sama (bergerak dari -11,3320 ke -11,1177 ke -10,8643 eV dengan bertambahnya jumlah cincin, E_{HOMO} bergerak dari -12,0220 ke -11,9681 ke -10,9264 eV (Tabel 4). Selanjutnya kuinon-kuinon ini dimasukkan sebagai kuinon kumpulan pertama.

Demikian pula 2,3 naftokuinon memuat parameter 1,2 benzokuinon. Pada cincin A-nya jelas terlihat ikatan C-C lebih panjang daripada ikatan C=C (Tabel 1,2). Tabel 2 dan 3 memperlihatkan, 2,3 antrakuinon memuat parameter 2,3 naftokuinon dengan cincin A dan C-nya mengandung ikatan ganda berkonyugasi. Kuinon-kuinon kumpulan ini, kumpulan kedua, merupakan kuinon yang paling tidak stabil dalam serinya (E_T paling positif), mempunyai E_{HOMO} yang hampir bersamaan (Tabel 4). Disamping itu didapat pula kumpulan kuinon lainnya, yang tidak dibahas dalam penelitian ini. Menurut Takahashi et al (1987) 1,4 naftokuinon (kumpulan pertama) dan 1,2 naftokuinon (kumpulan kedua) dengan adanya katalis dapat direduksi menjadi semikuinon. Reaksi reduksi ini dapat terjadi pada suatu nilai potensial reduksi tertentu. Tabel 4 memperlihatkan E_{LUMO} kedua senyawa itu tidak berbeda banyak. Jadi semikuinon dapat terbentuk dari kuinon kumpulan pertama, kedua, ketiga dan seterusnya, asal saja E_{LUMO}-nya pada rentangan -11,11 ke -11,21 eV.

Dapat diramalkan 1,10 antrakuinon, 1,2 antrakuinon, dan 9,10 fenantrekuinon (E_{LUMO} masing-masingnya -11,1791; -11,1420; dan -11,1652 eV) mudah direduksi menjadi semikuinon. Penelitian ini sedang berlangsung.

Menurut metoda HMO (Huckel Molecular Orbital), koefisien 8 dari kuinon-kuinon di atas adalah 0,1306; 0,0945 dan 0,0835. Sedangkan untuk 1,4 dan 1,2 naftokuinon adalah 0,1334 dan 0,1468 (Kusuma, 1997). Jadi metoda HMO meramalkan kemungkinan besar 1,2 antrakuinon dan 9,10 fenantrekuinon tidak toksik. Dengan perkataan lain penggunaan metoda HMO perlu pertim-bangan atau perincian lebih lanjut. Hal ini disebabkan karena metoda ini menganggap jarak antar atom C, dalam molekul adalah sama.

KESIMPULAN

Metoda Calzaferri dapat digunakan untuk mengoptimasi senyawa kuinon. Kemungkinan suatu isomer kuinon bersifat toksik tidak dikontrol oleh derajat kestabilannya di dalam serinya, tetapi oleh E_{LUMO}-nya. Dengan memperhatikan E_{LUMO} 1,4 dan 1,2 naftokuinon, diramalkan 1,10 dan 1,2 antrakuinon serta 9,10 fenantrekuinon dapat direduksi menjadi semikuinon.

DAFTAR PUSTAKA

Calzaferri, G. and Brandle, M. 1993. *QCMP 116*, Indiana University, Blomington, Indiana.

Donovan, W.H.; White, W.E. *J.Org.Chem.* 1996, 61, 969.

Harvey, G.A. *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Chemistry and Carcinogenicity*. Cambridge University Press, Cambridge, 1991.

Herzberg, G. *Molecular Spectra and Molecular Structure III*. Van Nostrand, New York, N.J., 1966.

Illescas, B.; Martin N.; Segura, J.L.; and Seoane, C. *J.Org.Chem.* 1995, 60, 5643.

Kusuma T.S. *akan dipublikasikan*.

Shirley, S.C.; Jeffrey, G.A.; and Sakurai, T. *Acta Chrystallogr.* 1962, 15, 661.

Takahashi, N.; Scheiber, J.; Fischer, V.; and Mason, R.P. *Arch. of Biochem. Biophys.* 1987, 252, 41.