

## SELEKTIVITAS LIGAN DBDTP TERHADAP ISOMER LIGAN DBDTP UNTUK EKSTRAKSI LOGAM TANAH JARANG BERDASARKAN KAJIAN SIMULASI DINAMIKA MOLEKULER

RATNA SARI DEWI<sup>1,2\*</sup>, ABDUL MUTHOLIB<sup>2</sup>, ANNI ANGGRAENI<sup>2</sup>, HUSEIN H. BAHTI<sup>2</sup>, ARI  
HARDIANTO<sup>2</sup>, DAN MUHAMMAD YUSUF<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Medan  
Jalan Willem Iskandar Pasar V Medan Estate

<sup>2</sup>Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Padjadjaran  
Jalan Raya Bandung-Sumedang, km. 19, Jatinangor, Sumedang

\*alamat email korespondensi: ratnasariidewi@unimed.ac.id

Informasi Artikel	Abstrak/Abstract
Riwayat Naskah : Diterima pada 25 November 2019 Diterima setelah direvisi pada 27 Desember 2019 Diterbitkan pada 30 Desember 2019	Logam tanah jarang (LTJ) merupakan suatu material strategis nasional. Tingkat kebutuhan terhadap LTJ semakin lama semakin meningkat pesat. Pemisahan LTJ dapat menggunakan berbagai metode pemisahan, salah satunya dengan menggunakan ligan pengompleks. Ligan <i>Dibutyl dithiophosphate</i> (DBDTP) memiliki banyak keuntungan ketika digunakan sebagai ekstraktan dalam ekstraksi. Simulasi komputer membutuhkan suatu metode akurat dalam memodelkan sistem yang dikaji. Simulasi sering dilakukan dengan kondisi yang sangat mirip dengan eksperimen, sehingga hasil perhitungan kimia komputasi dapat dibandingkan secara langsung dengan eksperimen. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk membandingkan prediksi pemisahan ekstraksi LTJ (Sm dan Gd) menggunakan ligan DBDTP dan isomer ligan DBDTP dengan menghitung kestabilan kompleks berdasarkan dinamika molekuler. Ligan DBDTP dan Isomer ligan DBDTP dibuat dengan program <i>BIOVIA Discovery studio 2016</i> , lalu dihubungkan dengan atom pusat dan dilakukan optimasi energi menggunakan program <i>AMBER 16</i> , kemudian disimulasikan dengan sistem satu pelarut selama 10 ns secara eksplisit. Hasil simulasi kompleks UTJ dengan isomer ligan DBDTP dan tiga air secara dinamika molekuler menunjukkan bahwa semakin kecil radian atom maka semakin kecil nilai energi ikatan dan semakin stabil. Energi untuk masing-masing kompleks LTJ (Sm dan Gd) untuk ligan DBDTP adalah -40,43 dan -121,13 Kkal/mol dan ligan isomer DBDTP sebesar -287,62 dan -438,38 Kkal/mol. Hal ini menunjukkan bahwa kompleks LTJ (Sm dan Gd) dengan isomer ligan DBDTP lebih stabil dibandingkan dengan ligan DBDTP.
Kata Kunci: Dinamika molecular; LTJ; DBDTP; Kestabilan kompleks; Pemisahan ekstraksi.	
<i>Keywords:</i> <i>Molecular</i> <i>Dynamics; LTJ;</i> <i>DBDTP; Complex</i> <i>stability; Extraction</i> <i>separation.</i>	<i>Rare earth element (LTJ) is a national strategic material. The level of demand for LTJ is increasing rapidly. Separation of LTJ can use various separation methods, one of them using complex ligand. Dibutyl dithiophosphate (DBDTP) ligands have many advantages when used as extractants in extraction. Computer simulation requires an accurate method of modeling the system under study. Simulations are often performed under conditions that are very similar to experiments, so the results of computational chemistry calculations can be compared directly with experiments. The purpose of this study was to compare the predictions of the separation of LTJ extraction (Sm and Gd) using DBDTP ligand and DBDTP ligand isomers by calculating complex stability based on molecular dynamics. DBDTP ligand and DBDTP ligand isomers were made with BIOVIA Discovery studio 2016. Then linked to central atoms and energy optimization is done using the AMBER 16 program. Then it is simulated with a solvent system for 10 ns explicitly. The results of the simulation of the REEs complex with the DBDTP ligand isomer and three water dynamically molecular dynamics shows that the smaller the atomic radians eat the smaller the value of bond energy and the more stable. Where the energy for each of the LTJ complexes (Sm and Gd) for DBDTP ligands is -40.43 and -121.13 Kcal / mol and DBDTP isomer ligands of -287.62 and -438.38 Kcal / mol. showed that the LTJ complex (Sm and Gd) with DBDTP ligand isomers is more stable than DBDTP ligands.</i>

### PENDAHULUAN

Ekstraksi pelarut dikenal sebagai salah satu metode paling efektif untuk pemisahan dan pemurnian UTJ. Keuntungan utama dari ekstraksi

pelarut adalah kapasitas operasi dapat disesuaikan, biaya rendah, pemisahan efektif, sederhana, dan kontrol yang mudah [1].

Ekstraktan yang biasa digunakan untuk memisahkan unsur tanah jarang yaitu kelompok

asam naftenat, asam karboksilat dan organofosfor [2]. Di antara beberapa jenis ekstrak, ekstrak organofosfor lebih baik karena cocok untuk pemisahan unsur golongan aktinida dan lantanida serta dampak radiolisis yang rendah pada reagen [3].

Dibutilditiofosfat (DBDTP) merupakan ekstrak organofosfor hasil sintesis yang digunakan sebagai pengompleks dalam pemisahan dan pemurnian ion-ion logam dengan metode ekstraksi. DBDTP merupakan salah satu homolog dari dialkilditiofosfat yang digunakan untuk ekstraksi dan kromatografi unsur tanah jarang. Ligan dibutilditiofosfat merupakan suatu ligan terbaru yang belum banyak digunakan secara luas dan belum tersedia banyak di pasaran. Publikasi penelitian tentang ligan ini masih terbatas dan jarang sekali. Ligan DBDTP digunakan sebagai agen pengompleks untuk ekstraksi gadolinium (Gd) (III). Ligan ini tidak tersedia di pasaran, sehingga untuk memperolehnya dilakukan sintesis. Asam dialkilditiofosfat biasa digunakan untuk ekstraksi pelarut dan pemisahan kromatografi dari logam transisi. Salah satu derivatif dari asam dialkilditiofosfat, seperti asam di-n-butil ditiofosfat (DBDTP), sebagai ekstrak memiliki sifat yang lebih baik daripada homolog yang lebih pendek [4]. Oleh karena itu, DBDTP atau turunannya dengan rantai alkil yang lebih panjang memiliki banyak keuntungan ketika digunakan sebagai ekstrak pada ekstraksi pelarut [5].

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan sebelumnya oleh Bahti [5] dan Mulyasih [6] menunjukkan bahwa ligan ini berpotensi untuk digunakan sebagai reagen pengompleks logam tanah jarang (LTJ). Karena merupakan suatu ligan baru dan masih belum banyak diteliti, maka dalam penelitian ini dikaji tentang sintesis ligan DBDTP dan mereaksikannya dengan LTJ yang dipilih serta mengkarakterisasi hasil ligan yang terbentuk dan juga kompleksnya. Data hasil penelitian Bahti dan Mulyasih [6] menunjukkan bahwa DBDTP dapat digunakan untuk ekstraksi unsur tanah jarang (UTJ) dengan efisiensi antara 80-100% tergantung jenis ion logam. DBDTP sudah dibuktikan merupakan ekstrak yang memiliki sifat yang lebih baik dibanding homolognya dengan rantai lebih pendek [5].

Pemisahan logam unsur tanah jarang dapat menggunakan berbagai metode pemisahan, salah satunya dengan menggunakan ligan pengompleks. Kemampuan unsur tanah jarang untuk membentuk senyawa kompleks dengan beberapa ligan telah terbukti oleh beberapa penelitian, seperti menggunakan *di-butyl-dithiocarbamate* (DBDTC) dan *di-butyl-dithiophosphat* (DBDTP). Sofyanti *et al.* [7] mampu mengekstraksi logam gadolinium

dan samarium (Sm) dengan *recovery* yang didapat sebesar 55,29% untuk logam Gd dan 52,43% untuk logam Sm. Oleh karena itu, perlu dilakukan secara kajian teori kimia komputasi dinamika molekular, untuk meminimalkan biaya dan waktu. Kajian yang dilakukan yaitu menguji kompleks ligan DBDTP beserta isomernya dengan LTJ (Sm, dan Gd) dengan menggunakan simulasi air sebagai pelarut secara eksplisit diperoleh isomer ligan yang sesuai untuk pengekstraksian Sm dan Gd. Penelitian ini diharapkan dapat menjelaskan mekanisme selektivitas isomer ligan DBDTP terhadap ligan DBDTP dalam pemisahan pada unsur tanah jarang (Sm dan Gd) sehingga diperoleh hasil *recovery* yang lebih baik untuk meningkatkan efisiensi ekstraksi di laboratorium.

Kimia komputasi merupakan cabang ilmu kimia yang menggunakan hasil kimia teori yang diterjemahkan ke dalam program komputer untuk menghitung sifat-sifat molekul dan perubahannya. Pada awalnya, kimia dikenal sebagai bidang ilmu yang berdasarkan hasil percobaan. Seiring berjalannya waktu, ditemukan bidang studi kimia komputasi yang dapat meramalkan reaksi atau proses kimia lainnya tanpa percobaan langsung [8].

Salah satu kegunaan dari kimia komputasi adalah memodelkan suatu sistem molekul yang akan disintesis di laboratorium. Walaupun model komputasi tidak bisa sempurna, namun sangat baik untuk memprediksi sekitar 90% dari kenyataan. Hal ini sangat berguna dikarenakan sintesis senyawa kimia membutuhkan banyak biaya dan bahan baku, serta dapat menghasilkan bahan buangan yang berbahaya. Kegunaan yang lain adalah untuk memahami permasalahan kimia secara lebih lengkap. Beberapa sifat dari molekul dapat dihitung lebih mudah dengan cara komputasi dibandingkan dengan cara eksperimen [9].

*Molecular Dynamic* (MD) atau Dinamika Molekular merupakan sebuah teknik komputasi dalam melakukan simulasi pada rentang waktu tertentu untuk mengamati fungsi biologis dari suatu protein atau asam nukleat yang tidak mampu diamati secara eksperimen. Dalam simulasi MD, karakteristik waktu serta panjangnya simulasi menjadi hal penting yang harus dipertimbangkan [10].

Dinamika molekular mengandung pengujian kelakuan kebergantungan waktu pada molekul, seperti gerakan vibrasional atau gerakan brownian. Hal ini sering dikerjakan dengan penjelasan mekanika klasik yang hampir sama dengan perhitungan mekanika molekular [11].

Simulasi dinamika molekular memberikan informasi statik dan dinamik pada skala atomik, seperti posisi dan kecepatan, Informasi ini lalu

dapat di olah menjadi informasi pada skala mikroskopis seperti tekanan, suhu dan lain-lain. Dinamika molekul bersifat deterministik. Jika keadaan suatu materi diketahui pada waktu tertentu, maka keadaan materi tersebut pada waktu berbeda dapat ditentukan dengan sempurna [12].

Konsep dari kimia komputasi seperti, mekanisme-mekanisme molekul, orbital- orbital molekul, perhitungan-perhitungan molecular dinamik biasanya digunakan dalam ekstraksi pelarut akan diuraikan [13].

Penerapan dinamika molekuler pada sistem pelarut/zat terlarut memungkinkan dilakukannya perhitungan sifat sistem seperti koefisien difusi atau fungsi distribusi radial untuk digunakan dalam perhitungan mekanika statistik. Pada umumnya skema perhitungan pelarut/zat terlarut dimulai dengan sistem yang terdiri atas sejumlah molekul dengan posisi dan kecepatan awal. Energi dari posisi yang baru dihitung relatif terhadap posisi sebelumnya untuk perubahan waktu yang kecil dan proses ini berinteraksi selama ribuan langkah sedemikian hingga sistem mencapai keseimbangan. Bagian pokok dari metodologi simulasi adalah tersedianya fungsi energi potensial yang akurat untuk memodelkan sifat dari sistem yang dikaji. Fungsi energi potensial dapat disusun melalui metode mekanika kuantum (*Quantum Mechanics, QM*) atau mekanika molekuler (*Molecular Mechanics, MM*) [11].

Mekanika molekul energi dikombinasikan dengan metode *General Born surface area (MM/GBSA)* merupakan metode pendekatan populer untuk memperkirakan energi bebas dari pengikatan ligan kecil untuk makromolekul biologis. Berdasarkan simulasi dinamika molekuler ligan reseptor dan kompleksnya. Akurasi dan upaya komputasi antara nilai empiris dan metode gangguan kimia telah diterapkan pada sejumlah besar sistem dengan berbagai keberhasilannya [14].

Tahapan yang perlu diperhatikan sebelum melakukan simulasi adalah persiapan sistem meliputi molekul, ion, pelarut dan ligan. Pada tahap persiapan, dilakukan penyesuaian sedekat mungkin dengan keadaan eksperimen yang akan dilakukan, salah satunya adalah sifat-sifat fisiko kimia dari molekul yang akan disimulasikan, pemilihan pelarut serta model air yang akan diperhitungkan. Selanjutnya, dilakukan minimisasi energi agar molekul menjadi stabil. Sistem dipanaskan pada suhu tertentu, penyetimbangan densitas, tekanan, volume, dan energi serta dilakukan produksi selama waktu yang diinginkan [10].

## EKSPERIMEN

### Material

Bahan-bahan yang digunakan untuk penelitian ini adalah desain ligan DBDTP dan isomer ligan DBDTP.

### Instrumentasi

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini terbagi dalam dua kelompok, yaitu perangkat keras (*hardware*) dan perangkat lunak (*software*). Perangkat keras terdiri atas seperangkat PC (*Personal Computer*) dengan spesifikasi sebagai berikut: Prosesor core i7 CPU 980 @3,33 GHz 980, Memori RAM 8GB, GPU NVIDIA *Ge Force GTX 980 4GB*, *Hardisk 2 TB* dan Perangkat lunak yang digunakan adalah *Biovia Discovery Studio Visualizer 2016*, *AMBER16*, *Amber Tools 16*, Sistem operasi Linux, *Visual Molecular Dynamics (VMD)*.

### Prosedur

Metode ini merupakan rekonstruksi permodelan yang dilakukan oleh Saqib dan Siddiqi [15].

#### *Preparasi Ligan DBDTP dan Isomer Ligan DBDTP*

Struktur ligan turunan DBDTP dibuat dengan menggunakan software BIOVIA Discovery Studio 2016 dan dilakukan optimisasi energi. Struktur ligan yang dibuat kemudian disimpan dalam format file pdb.

#### *Preparasi Struktur Kompleks Gd dan Sm dengan Ligan DBDTP dan Isomer ligan DBDTP*

Struktur Ligan DBDTP dan Isomer ligan DBDTP yang telah dibuat kemudian dihubungkan dengan masing-masing atom pusat Gd dan Sm menggunakan software BIOVIA *Discovery Studio 2016* dan dilakukan optimisasi energi. Kemudian disimpan dalam format file pdb.

#### *Perhitungan Muatan Ligan dan Penambahan Pelarut*

Struktur kompleks antara Ligan DBDTP dan Isomer ligan DBDTP dengan UTJ yang telah dibuat sebelumnya dibuka pada perangkat lunak *AMBER16*. Dihitung dengan menggunakan pendekatan metode kimia komputasi semi-empirik *am1-bcc* dengan modul *antechamber*. Kemudian

dibuat kompleks UTJ- Ligan DBDTP dan Isomer ligan DBDTP berada dalam *BOX* air sebesar 10Å menggunakan modul *LeaP* dalam paket program *Amber Tools 16*.

#### *Simulasi Dinamika Molekular Struktur Kompleks Gd dan Sm Ligan DBDTP dan Isomer Ligan DBDTP*

Dilakukan simulasi dinamika molekular pada kompleks Gd dan Sm dengan Ligan DBDTP dan Isomer ligan DBDTP yang telah dibuat, meliputi minimisasi, pemanasan, ekulibrisasi, dan produksi selama 10ns dengan *timestep* 1fs menggunakan modul *pmemd* dalam paket program *Amber16*.

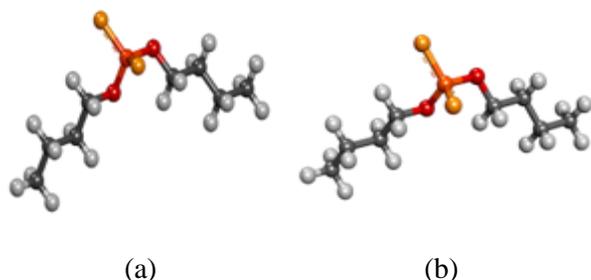
#### *Visualisasi dan Analisis Hasil Simulasi Dinamika Molekuler*

Ligan DBDTP dan Isomer ligan DBDTP dengan kompleks Gd dan Sm kemudian dihitung kestabilannya dengan menggunakan metode MM/GBSA dalam program *AMBER16*. Kemudian dilakukan analisis hasil perhitungan kestabilan ligan DBDTP\Adengan kompleks Gd, dan Sm meliputi analisis dinamika molekul dan visualisasi menggunakan *software* VMD dan *amber tools 16*. Hasil yang diperoleh kemudian dibandingkan bagaimana perilaku dinamika antar kompleks.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### *Preparasi dan Optimasi Ligan DBDTP dan Isomer Ligan DBDTP*

Struktur ligan DBDTP dibuat dengan menggunakan *software* *BIOVIA Discovery Studio 2016* dan dilakukan optimisasi energi sampai didapatkan konformasi energi terendah. Struktur ligan yang dibuat kemudian disimpan dalam format *file protein data bank (pdb)*. Hasilnya ditunjukkan pada **Gambar 1**.

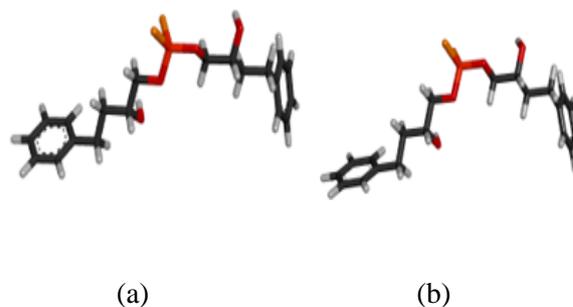


**Gambar 1.** Gambar struktur tiga dimensi ligan DBDTP (a) sebelum dioptimasi, (b) setelah dioptimasi.

Warna kuning menunjukkan atom sulfur (S), warna oranye menunjukkan atom fosfor (P), warna

merah menunjukkan atom oksigen (O), warna abu menunjukkan atom karbon (C), dan warna putih menunjukkan atom hidrogen (H).

**Gambar 2** merupakan struktur isomer ligan yang dipakai untuk membandingkan simulasi antara ligan DBDTP dengan isomer ligan DBDTP, diharapkan dengan memodifikasi ligan DBDTP terjadi perbedaan distribusi di fase air dan fase organik dengan nilai distribusi pada fase organik lebih tinggi dibandingkan fase air.

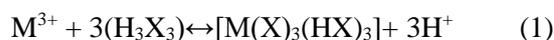


**Gambar 2.** Struktur ligan turunan DBDTP (a) sebelum optimasi geometri dan (b) setelah optimasi geometri.

### *Preparasi Struktur Kompleks UTJ ( Sm dan Gd) dengan Ligan DBDTP dan isomer ligan DBDTP dengan Tiga Air pada Sistem Pelarut Eksplisit*

Pemodelan struktur kompleks UTJ (Sm dan Gd) dilakukan dengan ligan DBDTP dan isomer ligan DBDTP yang sebelumnya telah dioptimasi dengan tiga air. Pemodelan kompleks dilakukan dengan menggunakan *software* *BIOVIA Discovery Studio 2016* yang kemudian disimpan dalam format *file* *pdb*.

Pada pemodelannya digunakan tiga ligan DBDTP dengan dua tangan atom O mengikat pada atom pusat sesuai dengan persamaan stoikiometri [16].



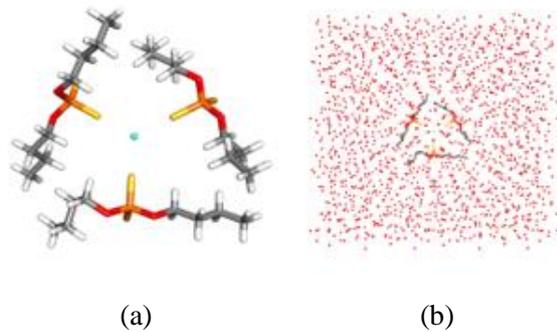
dimana, M = Sm dan Gd

X = ligan DBDTP

Namun, pada tahun 2007 Ozge Ozbek, telah mengamati nomor variabel koordinasi dan geometri untuk ion lantanida dan aktinida tripotitif. Jumlah koordinasi yang diamati untuk ion lantanida(III) berkisar antara 6 hingga 12. Sembilan koordinasi umum untuk ion lantanida(III) termasuk UTJ (Sm dan Gd) sehingga diberikan penambahan tiga buah air pada struktur untuk melengkapi koordinasi umum tersebut, dan membuat jumlah koordinasinya sembilan [17].

Penggambaran struktur logam-ligan dengan menggunakan tiga ligan ini agar didapatkan suatu kompleks netral yang mana kompleks ini

diharapkan dapat tertarik ke dalam fase organik untuk keperluan ekstraksi logam. Pada penggambaran ini digunakan dua cara, karena ligan DBDTP ini memiliki muatan -1 dan memiliki atom donor yang memungkinkan dapat berikatan satu ataupun dua sekaligus dengan sulfur, maka digunakan pemodelan struktur kompleks logam-ligan dengan tiap ligan DBDTP berikatan satu dan dua dengan tiap atom pusatnya (Sm dan Gd), ini ditunjukkan pada **Gambar 3**.



**Gambar 3.** Pemodelan struktur kompleks LTJ (Gd) dengan ligan DBDTP (a) dan Sistem pelarut eksplisit pada kompleks LTJ-DBDTP (b).

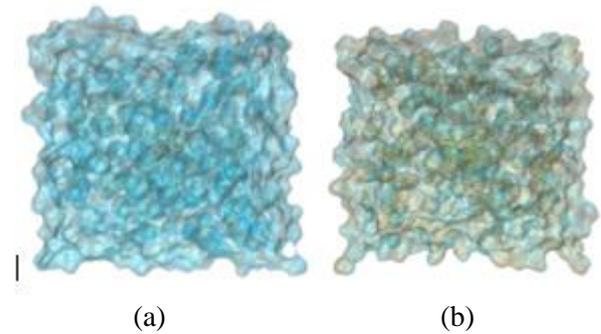
**Simulasi Dinamika Molekuler Kompleks UTJ (Sm dan Gd) dengan Ligan DBDTP dan Isomer Ligan DBDTP menggunakan Tiga Air pada Sistem Pelarut Eksplisit**

Salah satu kelebihan simulasi dinamika molekuler adalah dapat ditambahkan molekul pelarut air maupun pelarut organik secara eksplisit pada sistem. Simulasi dinamika molekuler dilakukan pada sistem pelarut ini dikarenakan pada penelitian ini mungkin akan diaplikasikan pada ekstraksi di laboratorium, sehingga dengan dilakukannya simulasi ini, diharapkan kestabilan, pergerakan, dan distribusi kompleks UTJ (Sm dan Gd) dengan ligan DBDTP dan isomer ligan DBDTP pada pelarut air dapat diamati.

Simulasi dinamika molekuler dilakukan pada kompleks UTJ (Sm dan Gd) dengan ligan DBDTP dan isomer ligan DBDTP yang telah dibuat. Tahap pertama adalah persiapan *input file* yang berupa model ligan dalam format pdb. Ligan ini kemudian diberi muatan-1 dengan metode semi-empirik AM1-BCC menggunakan modul *antechamber*. Tahap kedua adalah parameterisasi yang terdiri atas pembuatan koordinat dan topologi ligan. Tahapan ini dilakukan agar simulasi berlangsung pada posisi yang tetap. Seluruh sistem dilarutkan dalam model *box* air dengan ukuran sebesar 10 Å yang berfungsi sebagai pelarut eksplisit. Simulasi dinamika molekuler dilakukan dengan beberapa tahapan, yaitu persiapan *input*

*file*, parameterisasi, minimisasi, pemanasan, ekuilibrisasi, produksi, dan analisis.

Hasilnya ditunjukkan pada **Gambar 4**. Penggunaan sistem pelarut eksplisit ini digunakan karena pada kenyataannya suatu kompleks atau unsur tanah jarang (La, Sm, Gd, dan Lu) di alam pasti mengikat air sehingga keberadaan air pada sistem ini diperhitungkan.



**Gambar 4.** Simulasi dinamika molekuler pada sistem pelarut air (a) (kompleks Sm-DBDTP dalam BOX air) (b) kompleks Gd-DBDTP dalam BOX air.

Selanjutnya, kompleks UTJ (Sm dan Gd) dengan ligan DBDTP dan isomer ligan DBDTP disimulasikan dinamika molekuler yang meliputi minimisasi, pemanasan, ekuilibrisasi, dan produksi menggunakan modul *pmemd* yang terdapat dalam paket program *AMBER16*.

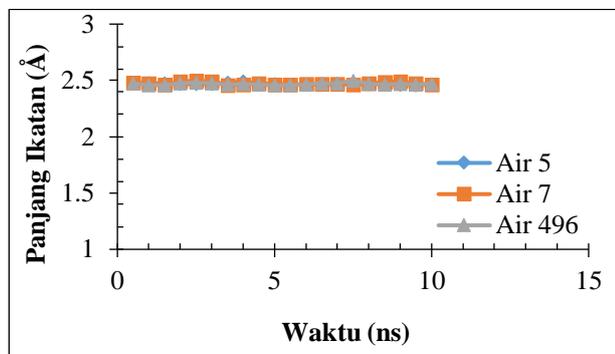
**Analisis dan Visualisasi Hasil Simulasi Dinamika Molekuler**

Analisis hasil simulasi dinamika molekuler dilakukan pada masing-masing struktur kompleks UTJ (Sm dan Gd) dengan ligan DBDTP dan isomer ligan DBDTP dengan tiga air pada sistem pelarut eksplisit dari trajektori dinamika molekuler dengan menggunakan *software* VMD. Hasil yang diperoleh kemudian dibandingkan dengan hasil analisis jarak atom pusat dengan atom donor P, sudut atom pusat dengan atom O pada ligan DBDTP dan isomer ligan DBDTP, jarak antara atom pusat dengan tiga air dan energi kompleks UTJ (Sm dan Gd) dengan ligan DBDTP dan isomer ligan DBDTP menggunakan tiga air.

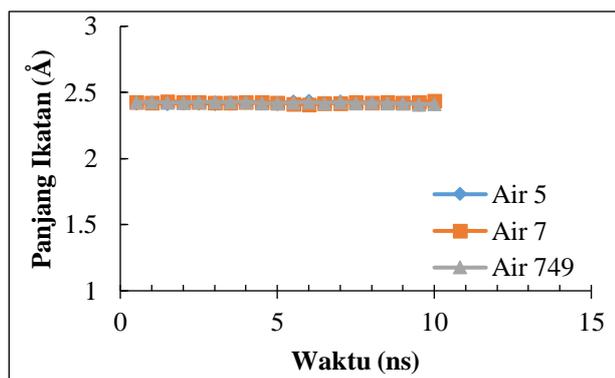
**Analisis Jarak Atom S pada Ligan DBDTP dan Isomer Ligan DBDTP dengan Atom Pusat Sm dan Gd dengan tiga air**

Analisis jarak atom donor dilakukan pada ligan DBDTP dan isomer ligan DBDTP dalam hal ini adalah S dengan atom pusat yaitu Sm dan Gd. Analisis ini dilakukan untuk mengetahui seberapa besar pergerakan ikatan kompleks antara atom pusat dengan ligan. Apabila pergerakan selama simulasi dinamika molekuler tidak menunjukkan

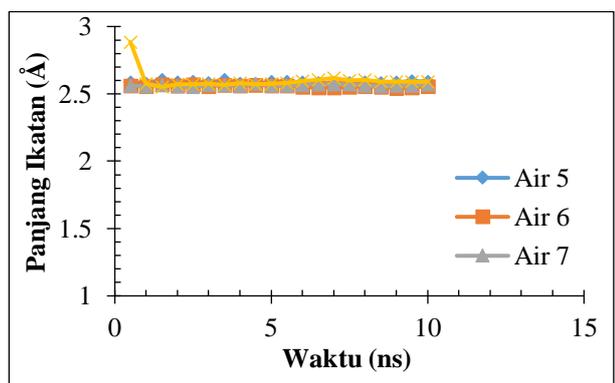
fluktuasi yang signifikan, maka ikatan kompleks atau senyawa kompleks LTJ (Sm dan Gd) dengan DBDTP dan Isomer DBDTP ini merupakan kompleks yang stabil. Fluktuasi jarak atom pusat UTJ (Sm dan Gd) dengan tiga air yang mengikat pada atom pusat dirangkum dalam **Gambar 5** sampai **Gambar 8**.



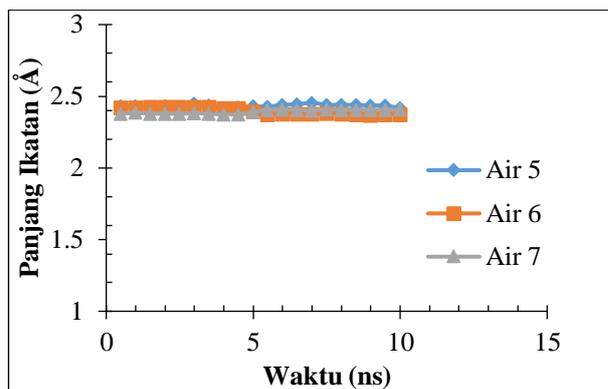
**Gambar 5.** Grafik jarak antara Sm dengan tiga air hasil simulasi selama 10 ns pada ligan DBDTP



**Gambar 6.** Grafik jarak antara Gd dengan tiga air hasil simulasi selama 10ns pada ligan DBDTP



**Gambar 7.** Grafik jarak antara Sm dengan tiga air hasil simulasi selama 10ns



**Gambar 8.** Grafik jarak antara dengan tiga air hasil simulasi selama 10ns pada isomer ligan DBDTP

Pada **Gambar 5** hingga **Gambar 8** menunjukkan grafik sudut atom kompleks UTJ (La, Sm, Gd, dan Lu) dengan tiga air yang mengikat atom pusat, tidak terdapat perbedaan yang signifikan. Awalnya pada saat preparasi kompleks, tiga air diberi penomoran residu berurutan 5, 6, dan 7, namun ternyata setelah simulasi dinamika molekuler terjadi perubahan air yang mengikat pada atom pusat yaitu adanya air yang lepas dan ada juga air dari pelarut eksplisit yang mengikat dan menggantikan posisi air yang terlepas, seperti pada atom pusat Sm terjadi perubahan dimana air bernomor residu 6 digantikan dengan air dari pelarut eksplisit nomor 496, begitu pula dengan atom pusat Gd yang air dengan nomor residu 6 digantikan dengan air dari pelarut eksplisit nomor residu 749 pada ligan DBDTP. Namun, ternyata untuk atom pusat Gd dan Sm pada isomer ligan DBDTP tidak terjadi perubahan dengan tiga air yang mengikat, sehingga dapat diduga atom pusat Gd dan Sm pada isomer ligan DBDTP lebih stabil dibandingkan dengan atom pusat Gd dan Sm pada ligan DBDTP yang mengalami perubahan.

### **Analisis Energi Hasil Simulasi Dinamika Molekuler**

Analisis energi dilakukan untuk mengetahui kesetabilan kompleks UTJ (Sm dan Gd) dengan ligan DBDTP dan isomer ligan DBDTP menggunakan tiga air. Dari hasil ini diketahui energi pada kompleks UTJ (Sm dan Gd) dengan isomer ligan DBDTP memiliki kesetabilan yang paling stabil. Pada perhitungan energi ini digunakan metode GBSA (*Generalized Born Surface Area*) yang mana metode ini dapat digunakan untuk menghitung energi interaksi muatan pada media pelarut dan beberapa istilah pada permukaan seperti interaksi hidrofobik, interaksi van der Waals, dan lain sebagainya [18].

**Tabel 1.** Perhitungan energi simulasi dinamika molekuler pada sistem satu pelarut menggunakan GBSA (*Generalized Born Surface Area*) pada ligan DBDTP

UTJ	$\Delta G$ (Kkal/mol)	Standar Deviasi	Standar Eror
Sm	-40,43	10,59	1,06
Gd	-121,13	13,77	1,38

**Tabel 2.** Perhitungan energi simulasi dinamika molekuler pada sistem satu pelarut menggunakan GBSA (*Generalized Born Surface Area*) pada Isomer ligan DBDTP

UTJ	$\Delta G$ (Kkal/mol)	Standar Deviasi	Standar Eror
Sm	-287,62	54,77	5,48
Gd	-438,38	27,71	2,77

Pada **Tabel 1** menunjukkan bahwa untuk perhitungan dari penggunaan pelarut air sebagai pelarut eksplisit ini yang memiliki perbedaan yang cukup signifikan pada ligan DBDTP terhadap isomer ligan DBDTP pada atom Sm dan Gd. Pada sistem pelarut kedua, atom Sm dan Gd pada ligan DBDTP kurang stabil dibandingkan dengan atom Sm dan Gd pada isomer ligan DBDTP pada **Tabel 2**, ini terjadi mungkin karena adanya efek dari perubahan air dari sebelum disimulasi dan setelah disimulasi sehingga kestabilan kompleksnya terganggu.

Tabel perhitungan energi simulasi juga menunjukkan bahwa Samarium (Sm) dan Gadolinium (Gd) memiliki nilai energi ikatan tertinggi yaitu -287,62 dan -438,38 Kkal/mol pada isomer ligan DBDTP sementara Gadolinium (Gd) dan Samarium (Sm) pada ligan DBDTP memiliki nilai energi ikatan terendah yaitu -40,43 dan -121,13 Kkal/mol.

## SIMPULAN

Selektivitas kompleks UTJ (Gd dan Sm) dengan Isomer ligan DBDTP dan tiga air yang diprediksi secara dinamika molekuler menunjukkan bahwa semakin kecil radian atom, maka semakin kecil nilai energi ikatan dan semakin stabil. Energi untuk masing-masing kompleks LTJ (Sm dan Gd) untuk ligan DBDTP adalah -40,43 dan -121,13 Kkal/mol dan ligan isomer DBDTP sebesar -287,62 dan -438,38 Kkal/mol. Hal ini menunjukkan bahwa kompleks LTJ (Sm dan Gd) dengan isomer ligan DBDTP lebih stabil dibandingkan dengan ligan DBDTP. Oleh karena itu, dapat diprediksikan bahwa kompleks LTJ (Sm dan Gd) dengan isomer ligan DBDTP dapat

terdistribusi lebih baik ke dalam fase organik sehingga Isomer ligan DBDTP lebih dapat digunakan dalam pemisahan unsur tanah jarang dibandingkan dengan ligan DBDTP.

## UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih pada Laboratorium Kimia Analitik dan Pemisahan Departemen Kimia Fakultas MIPA Universitas Padjadjaran, Laboratorium Sentral Universitas Padjadjaran khususnya kepada rekan-rekan di kelompok Logam tanah jarang Universitas Padjadjaran, Laboratorium Kimia Komputasi Universitas Padjadjaran atas bantuannya serta LPDP (Lembaga Pengelola Dana Pendidikan) atas beasiswa pendidikannya sehingga penelitian ini selesai.

## REFERENSI

- [1] S. Maes, W. Q. Zhuang, K. Rabaey, L. Alvarez-Cohen, and T. Hennebel, "Concomitant Leaching and Electrochemical Extraction of Rare Earth Elements from Monazite", *Environmental Science and Technology*, vol. 51, no.3, pp. 1654-1661, 2017.
- [2] Y. Wang, W. Liano, and D. Li, "A solvent extraction process with mixture of CA12 and Cyanex272 for the preparation of high purity yttrium oxide from rare earth ores", *Separation and Purification Technology*, vol. 82, no. 27, pp. 197-201, 2011.
- [3] N. N. Hidayah and S. Z. Abidin, "The evolution of mineral processing in extraction of rare earth elements using liquid-liquid extraction", *Minerals Engineering*, vol. 112, pp. 103-113, 2017.
- [4] U. Pratomo, A. Anggraeni, A. Mutholib and U. M. S. Soedjanaatmadja, "Synthesis, Characterization, and Molecular Modelling of Bis (Aquo) Tris (Dibutyldithiophosphato) Gadolinium (III)", *Procedia Chemistry*, vol. 17, pp. 207-2015, 2015.
- [5] H. H. Bahti, "Chromatography Studies of Metal Dialkyldithiophosphate", University of New South Wales, Australia, 1990.
- [6] Y. Mulyasih and H. H. Bahti, "A study on the use of dibutyldithiophosphate as a new chelating agent for rare earth elements in monazite", *Proceedings of the 2<sup>nd</sup>*

- International Seminar on Chemistry*, pp. 137-140, 2011.
- [7] T. Sofyatin, N. Nurlina, A. Anggreani, and H. H. Bahti, "Penentuan Koefisien Distribusi, Efisiensi Ekstraksi dan Faktor Pemisahan pada Ekstraksi Gadolinium dan Samarium dengan Ligan Dibutilditiofosfat", *Chimica et Natura Acta*, vol. 4 no.1, pp. 47-51, 2016.
- [8] B. Pianto, "Pemodelan Kimia Komputasi", *Berita Dirgantara*, vol. 8, no. 1, 2007.
- [9] M. L. Teodoro, G. N. Phillips Jr and L. E. Kavradi, "Moleculasand of Degrees of Freedomr Docking : A Problem With Thou", 1990.
- [10] C. Mura and C. E. McAnany, "An Introduction to Biomolecular Simulations an Docking", *Journal Molecular Simulation*, vol. 40, no. 10-11, pp. 732-764, 2014.
- [11] H. D. Pranowo, "Metode Kimia Komputasi", Kasmui, Malang, 2013.
- [12] M. P. Allen, "Introduction to Molecular Dynamic Simulation", *NIC Series*, vol. 23, no. ISBN 3-00-012641-4, pp. 1-28, 2004.
- [13] K. Yoshizuka, "Advance of Computational Technology for Simulating Solvent Extraction", *Analytical Sciences*, vol. 20, no. 5, pp. 761-765, 2004.
- [14] S. Genheden and U. Ryde, "The MM/PBSA and MM/GBSA methods to estimate ligand binding affinities", *Expert Opinion on Drug Discovery*, vol. 10, no. 5, pp. 449-461, 2015.
- [15] U. Saqib and M. I. Siddiqi, "Probing Ligand Binding Interactions of Human Alpha Glucosidase by Homology Modeling and Molecular Docking", *International Journal of Integrative Biology*, vol. 2, no. 2, pp. 116, 2008.
- [16] M. V. Purwani, Suryanti, and M. A. W, "Ekstraksi Konsentrat Neodimium Memakai Di-2-Etil Heksil Fosfat", *Seminar Nasional IV SDM Teknologi Nuklir*, no. ISSN 1978-0176, 2008.
- [17] O. Ozbek, "C3-Symmetric Nonadentate Ligand System Bearing Both Pyridine and Diamine Moieties for the Extraction of Lanthanides and Actinides and DFT Level Computational Studies for the Molecular Orbitals and Electronic Transitions of Expanded Porphyrin System Bearer", *University of Florida*, America, 2007.
- [18] H. Lodish, H. Berk, S. L. Zipursky, P. Matsudaira, D. Baltimore, and J. Darnell, *Molecular Cell Biology*, New York: W. H. Freeman, 2000.