

MEKANISME TEORITIS PEMBENTUKAN SENYAWA SIKLIK HIDROKARBON DARI REAKSI C_4H_5 DAN C_4H_2

Formation Mechanism of Cyclic Hydrocarbons from C_4H_5 and C_4H_2

Antonius Indarto*, Lienda Handoyo

Department of Chemical Engineering, Institut Teknologi Bandung
Kampus ITB, Jl. Ganeshha 10, Bandung 40132

*Corresponding author, e-mail: indarto_antonius@yahoo.com

Received: Jul. 2019 Published: Jan. 2020

ABSTRACT

Acetylene and polyynes are intermediates in the formation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and soot in combustion or pyrolysis. PAH formation from acetylene is known as the most adopted pathway because it has a low reaction energy. Another mechanism for the formation of PAH is a mechanism that involves polyynes or known as a radical pathway, proposed by Krestinin. This pathway involves the reaction of alkyne + alkenes which results in the addition of radical sites to the molecular structure. In this study, the two reaction mechanisms will be compared. Electronic features and energy requirements of the reaction process will be evaluated using molecular computational studies based on electron density (DFT). In combustion conditions (high temperature), the formation of radical sites requires relatively little energy, with a range of 2-5 kcal/mol. This is very different when compared to the energy profile for the same reaction at room temperature. From this study, it can be concluded that the mechanism of radical growth has the potential to occur in combustion reactions.

Keywords: Polycyclic aromatic hydrocarbons, radical growth, combustion, polyynes.

PENDAHULUAN

Polisiklik aromatik hidrokarbon atau PAH adalah komponen yang paling dominan dari berbagai polutan organik yang ada di troposfer (Tiwary dan Williams, 2019, Indarto, 2009). Beberapa PAH dapat berkelompok membentuk lapisan grafenik tak beraturan berukuran 10-80 nm (North dkk., 2015) dengan komposisi dan morfologi yang bergantung pada sumber biomassa dan kondisi operasi pembakaran/pirolisis (Sasongko dkk., 2015). Dengan banyak dan beragamnya tipe PAH yang ada, studi mekanisme pembentukan dan kinetika pertumbuhan PAH menjadi hal yang menarik perhatian ilmuwan untuk dikaji baik dari sisi eksperimental maupun simulasi (Lou dkk., 2010, Indarto, 2011, Zhang dkk., 2016).

Mekanisme pertumbuhan yang paling sering dirujuk sebagai mekanisme pertumbuhan partikel PAH dalam kondisi pembakaran adalah mekanisme HACA (*Hydrogen Abstraction C_2H_2 Addition*), diusulkan oleh Frenklach dkk. (Hayakawa, 2018) yang melibatkan siklisasi dan penambahan *ethyne* secara berulang. Beberapa

mekanisme pembanding, seperti yang dikemukakan oleh Bittner dan Howard (Bockhorn, 2013) telah dibahas dalam beberapa tahun terakhir. Mekanisme lain dianggap menjanjikan adalah polimerisasi cepat *polyynes* ($C_{2n}H_2$) yang diusulkan oleh Krestinin (2000), yang melibatkan reaksi siklisasi atau proses *cycloaddition*. *Polyynes* telah ditemukan hadir dalam jumlah yang signifikan dalam lidah api pembakaran (Sun dkk., 2015). Senyawa ini juga telah terdeteksi sebagai produk utama dalam reaksi radikal yang dilakukan pada suhu kamar. Studi literatur terkini, fokus khusus pada *polyynes* dalam api pembakaran telah dievaluasi secara eksperimental, dimana senyawa antara ini telah terdeteksi hingga $C_{10}H_2$ (Sun dkk., 2017) atau $C_{12}H_2$, dengan rasio konsentrasi $C_{2n}H_2$ terhadap $C_{2(n-1)}H_2$ yang menghasilkan hampir konstan (Li dkk., 2009). Pusat hipotesis dari mekanisme ini adalah proliferasi pusat radikal, yang harus menyertai siklisasi (Krestinin, 2000) atau proses *cycloaddition* yang terjadi dalam proses polimerisasi cepat *polyynes*.

Studi ini difokuskan pada evaluasi pembandingan profil kebutuhan energi dari dua

mekanisme pembentukan senyawa siklik sederhana dari senyawa dengan jumlah karbon empat. Meskipun perhitungan profil energi telah banyak dilakukan untuk mekanisme HACA (Indarto, 2011) maupun proliferasi (Indarto dkk., 2010), tapi belum ditemukan literatur yang secara khusus membandingkan kedua jalur tersebut. Senyawa siklik sederhana merupakan senyawa awal terbentuknya senyawa PAH dan senyawa makromolekul siklik lain (seperti jelaga). Mekanisme pertama akan merujuk pada mekanisme pertumbuhan HACA dimana asetilena akan bereaksi dengan alkanadiena dengan radikal tunggal. Jalur reaksi ini akan dibandingkan dengan pembentukan radikal untuk reaksi antara asetilena dan *butadiyne* ($\text{HC-C}\equiv\text{C-CH}$) yang diakhiri dengan pembentukan senyawa siklik (*cyclization*). Butadiena atau *diacetylene* telah terdeteksi sebagai senyawa antara penting dalam pembentukan jelaga (Indarto, 2009, Yang dkk., 2007, Li dkk., 2007) dan terdeteksi dalam jumlah yang relatif besar pada nyala api asetilena (Sun dkk., 2015, 2017), benzena (Law, 2010), atau bensin (Yang dkk., 2007).

METODOLOGI

Metode Komputasi

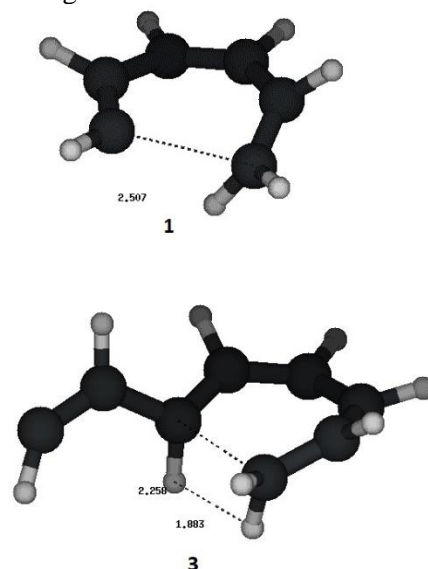
Proses pertumbuhan dan pembentukan senyawa siklik diawali dengan reaksi antara asetilena (C_2H_2) dengan C_4H_5 untuk mekanisme pertumbuhan HACA dan diasetilena (C_4H_2) untuk mekanisme berbasis *polyyne*. Kedua reaksi adisi (*adduct*) akan diakhiri dengan reaksi penyusunan ulang molekul membentuk senyawa siklik. Detail skema mekanisme akan disampaikan pada bagian Hasil dan Pembahasan. Perhitungan molekuler dilakukan dengan menggunakan program Gaussian 09.

Optimasi struktur stabil dan transisi (TS) dengan energi minima ditentukan menggunakan teori fungsi kerapatan (DFT) dengan basis fungsional Becke 3-Parameter Lee, Yang and Parr (B3LYP). Fungsi ini digunakan secara luas dan umumnya mampu memprediksi profil energi dan geometri dengan baik. Pada perhitungan yang melibatkan poli-radikal, perhitungan dengan menggunakan metode yang lebih detail, yaitu *Complete Active Space Self-Consistent Field Second-Order Perturbation Theory* (CASPT2), akan dilakukan.

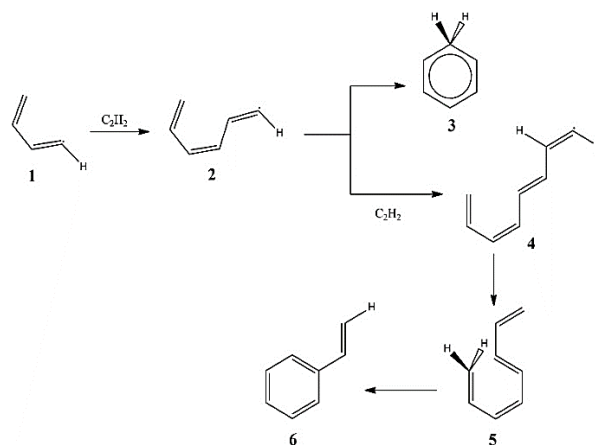
Pada struktur transisi, keberadaan satu mode normal frekuensi imajiner (negatif) digunakan sebagai penentu titik pelana (*saddle point*)

hubungan antara energi awal, *barrier*, dan energi akhir reaksi. Struktur dan bentuk beberapa geometri hasil optimasi ditunjukkan pada Gambar 1.

Dalam studi ini, hanya mekanisme penentu yang akan dilakukan perhitungannya dengan menggunakan basis-set 6-31G(d). Basis-set ini memberikan hasil perhitungan yang relatif baik dengan waktu perhitungan yang cepat (Maranzana dkk., 2013). Energi aktivasi, entalpi reaksi, dan energi bebas akan diperoleh sebagai hasil perhitungan termokimia dari analisis vibrasi.



Gambar 1. Geometri optimum hasil simulasi. Angka jarak yang tertera dinyatakan dalam Angstrom.



Gambar 2. Model pembentukan senyawa cincin dari mekanisme pertumbuhan HACA.

Validasi Model

Untuk menemukan metode mekanika kuantum terbaik dan basis set yang digunakan, asetilena (C_2H_2), *ethynyl radical* ($C_2H\cdot$), dan *benzene* (*c*- C_6H_6) telah dipilih sebagai model dan dibandingkan antara perhitungan komputasi dan data percobaan. Tabel 1 menunjukkan hasil komputasi menggunakan beberapa metode dan basis set dibandingkan dengan hasil yang diperoleh dari eksperimen. Secara umum, perbedaan kecil yang diketemukan menunjukkan bahwa perbandingan jarak interaksi atom pada geometri yang telah dioptimasi cukup baik untuk digunakan sebagai struktur dasar perhitungan. Untuk kasus B3LYP/6-31G(d), yang digunakan dalam penelitian ini, memiliki kesamaan geometri yang signifikan dengan hasil percobaan, setidaknya hingga dua digit desimal dibandingkan metode dan basis set lainnya. Meskipun studi dan analisis sederhana ini tidak dapat dikatakan dengan tepat, hasil dari simulasi ini dapat cukup baik untuk menggambarkan fenomena pada proses siklisasi yang nantinya akan dikaji.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Mekanisme Pertumbuhan HACA

Model pertumbuhan HACA dimulai dari reaksi antara senyawa radikal dengan asetilena. Dalam studi ini, skema reaksi disampaikan pada Gambar 2. Keberadaan molekul radikal C_4H_5 dan asetilena telah terdeteksi pada nyala api pembakaran biomassa dan hidrokarbon cair. Reaksi antara kedua molekul ini akan menghasilkan *n*- C_6H_7 (2) dengan energi aktivasi Gibbs (ΔG^\ddagger) sebesar 12.8 kkal/mol. Transformasi rantai C_6H_7 dari rantai panjang menjadi molekul cincin enam (*6-membered ring*) dapat dilalui dengan energi aktivasi 2,8 kkal/mol. Nilai energi

aktivasi ini relatif rendah dan produk reaksi *c*- C_6H_7 (3) yang stabil dengan energi reaksi Gibbs sebesar -90 kkal/mol. Selain proses pembentukan senyawa siklik, molekul 2 dapat beraksi lebih lanjut dengan asetilene membentuk molekul rantai panjang, *n*- C_8H_9 (4). Seperti halnya reaksi adisi sebelumnya, proses reaksi $3+C_2H_2$ memiliki energi aktivasi (ΔG^\ddagger) yang relatif tinggi sebesar 16 kkal/mol.

Molekul 4 berpotensi untuk membentuk sebuah senyawa siklik tetapi melalui jalur penyusunan ulang melewati terbentuknya molekul 5 terlebih dahulu. Dalam kasus ini, kami hanya akan membahas senyawa dengan geometri mirip benzene karena *n*- C_8H_9 juga dapat membentuk molekul bercincin 5, 7, atau 8.

Profil energi bebas Gibbs dari rangkaian pertumbuhan HACA ditunjukkan dalam Gambar 3. Untuk mengevaluasi reaksi penutupan cincin, penataan ulang geometri adalah hal yang mutlak diperlukan, misalnya dari 4 menjadi 5. Berbeda dengan penataan ulang secara molekular dari molekul-molekul dengan jumlah atom karbon rendah, C_xH_{x-1} ($x \leq 6$), energi yang diperlukan (ΔG^\ddagger) jauh lebih tinggi dan setara dengan reaksi adisi C_2H_2 , sekitar 8-12 kkal/mol. Penataan ulang struktur molekul akan lebih susah bila rantai molekulnya semakin panjang. Pada kasus ini, pemanjangan rantai akan memiliki kecenderungan untuk terjadi karena reaksi penataan ulang struktur molekul merupakan reaksi reversibel.

Dalam kenyataannya, molekul $C_{2n}H_{2n-1}$ dengan rantai sangat panjang jarang ditemui pada produk reaksi proses pembakaran/pirolisis; oleh karena itu, mekanisme siklisasi pada molekul dengan rantai karbon rendah, misalnya jumlah atom karbon enam, merupakan reaksi penentu/kritik pada mekanisme pertumbuhan

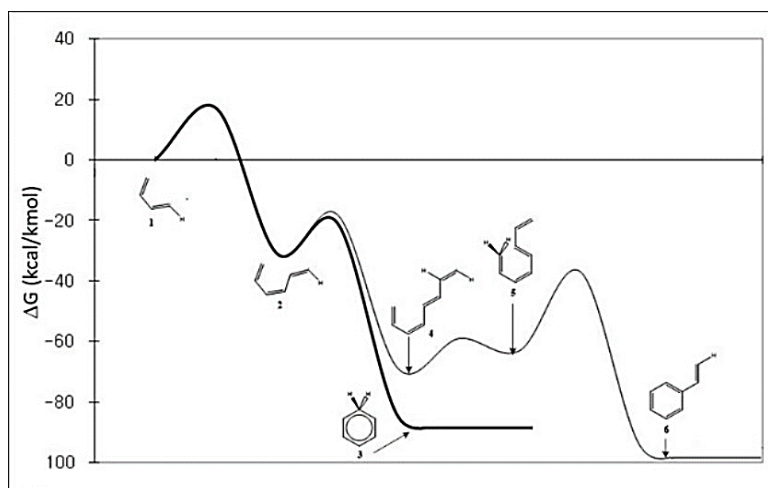
Tabel 1. Perbandingan data jarak ikatan atom eksperimental dan simulasi.

	HF		B3LYP		PW91		MP2		Eksperimen
	6-31G(d)	6-311G(2d,p)	6-31G(d)	6-311G(2d,p)	6-31G(d)	6-31G(d)	6-311G(2d,p)		
Asetilen (C_2H_2)									
C-C	1.1855	1.1781	1.2050	1.1944	1.2142	1.2177	1.2095	1.2024	
C-H	1.0567	1.0550	1.0666	1.0630	1.0727	1.0662	1.0643	1.0625	
Ethynyl									
C-C	1.2650	1.2646	1.2263	1.2305	1.2414	1.2428	1.2399	1.2070	
C-H	1.0620	1.0618	1.0700	1.0694	1.0779	1.0718	1.0688	1.0690	
Benzena									
C-C	1.3862	1.3821	1.3966	1.3913	1.4015	1.3966	1.3954	1.3970	
C-H	1.0756	1.0748	1.0870	1.0829	1.0934	1.0870	1.0854	1.0840	

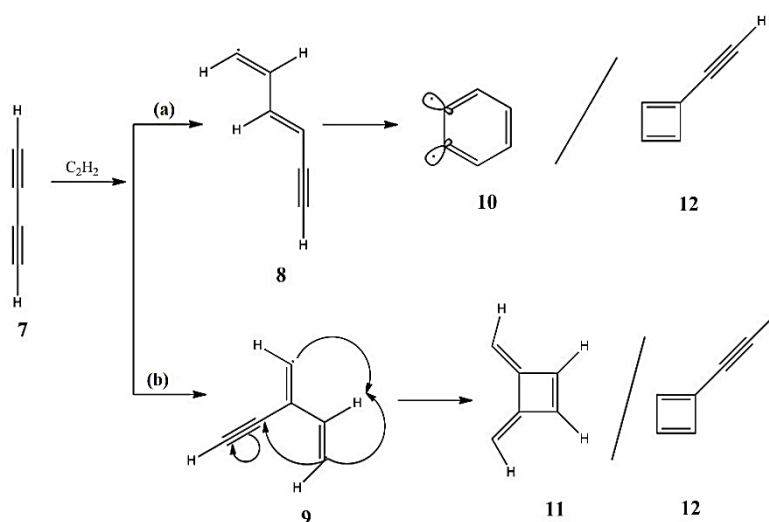
Keterangan: semua nilai dalam unit Angstrom.

HACA. Merujuk pada hasil perhitungan model, reaksi siklisasi (untuk membentuk senyawa radikal *phenylvinyl* 6 dari 5) memiliki kemungkinan lebih rendah karena energi aktivasi yang sangat besar (ΔG^\ddagger) *ca.* 24,1 kkal/mol (T = 298 K) atau 30,4 kkal/mol (T = 1.200 K).

ditunjukkan dalam Gambar 4. Dalam model ini, reaksi butadiena (7) + asetilena akan melalui dua jalur, yaitu reaksi “normal” [$\pi 4 + \pi 2$] Diels-Alder (dengan produk antara 8) dan jalur lain [$\pi 2 + \pi 2$] *cycloaddition*, melibatkan pembentukan di-radikal (dengan produk antara 9). Pada kedua



Gambar 3. Profil energi Gibbs pembentukan senyawa cincin menurut mekanisme pertumbuhan HACA.



Gambar 4. Mekanisme pembentukan senyawa cincin dari mekanisme *polyne* dan asetilena.

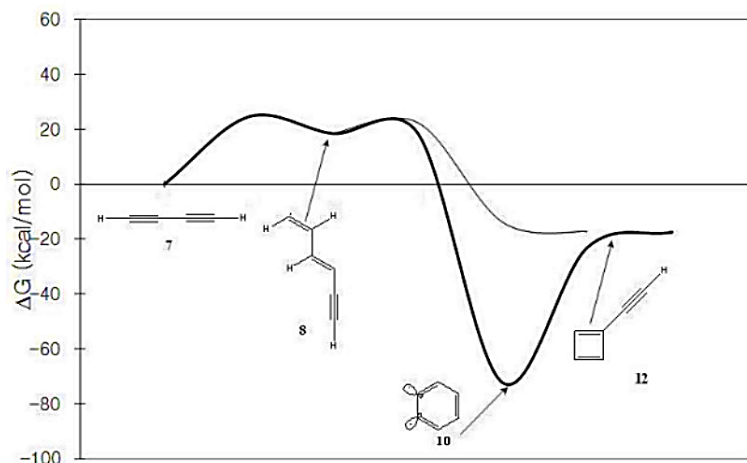
Mekanisme Polyne

Reaksi *cycloaddition* antara *polyne* dengan asetilena akan cenderung membentuk pusat radikal baru pada senyawa yang terbentuk. Senyawa ini akan reaktif dan memungkinkan membesar membentuk makromolekul dengan jumlah gugus siklik yang lebih banyak (seperti *pyrene* dan jelaga). Untuk menguji hipotesis ini, model sikloadisi *alkynes* telah disusun yang

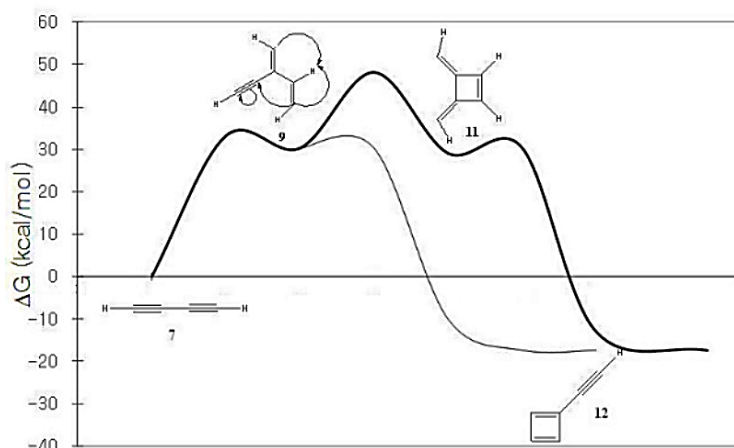
jalur ini, proses siklisasi akan menghasilkan situs elektron radikal yang tidak berpasangan dalam bentuk produk *o-benzynes* (10) dan senyawa cincin empat (11) atau (12). Pada kedua tahapan reaksi, proses reaksi diawali dengan pembentukan ikatan σ tunggal antara dua molekul yang akan menjadi parameter penentu reaksi karena umumnya membutuhkan energi aktivasi yang tinggi. Selanjutnya, jalur [$\pi 4 + \pi 2$] Diels-Alder

akan mempertemukan dua elektron yang tidak berpasangan (struktur 8), dan menghasilkan *o*-benzyne 10, produk *closed-shell* cincin empat (12). Untuk jalur $[\pi 2+\pi 2]$ sikloadisi, reaksi antara karbon ujung dari diasetilena yang membawa elektron tak berpasangan dan asetilena akan menghasilkan 9.

Jika dibandingkan dengan mekanisme Pertumbuhan HACA dimana reaksi adisi (*adduct*) untuk senyawa dengan jumlah karbon rendah (dibawah 8 atom karbon) memiliki energi aktivasi hanya di kisaran 8-12 kkal/mol, potensi terjadinya mekanisme ini akan sangat rendah. Hanya saja, proses siklisasi akan menghasilkan senyawa



Gambar 5. Profil energi Gibbs pembentukan senyawa cincin menurut mekanisme polyyne jalur (a).



Gambar 6. Profil energi Gibbs pembentukan senyawa cincin menurut mekanisme polyyne jalur

Gangguan satu pasangan elektron π dari ikatan rangkap tiga dalam 9 akan memberi 11, dengan proliferasi dua pusat radikal baru. Mekanisme ini akan menghasilkan senyawa antara yang biasanya memiliki titik radikal lebih dari satu dan bertambah pada setiap tahapannya. Pertumbuhan atau penambahan pusat-pusat radikal pasti akan ditemui pada mekanisme ini sehingga mekanisme polyyne sering juga disebut sebagai mekanisme proliferasi radikal.

siklik, seperti *o*-benzyne (10) dan 12, yang lebih stabil dibandingkan dengan reaktan. Senyawa *o*-benzyne (10) memiliki energi yang lebih rendah ($\Delta G = -74$ kkal/mol) dibandingkan reaktan. Untuk senyawa-senyawa siklik lain yang tidak umum, misalnya senyawa cincin empat, juga relatif stabil dimana ΔG molekul 12 adalah $-17,4$ kkal/mol dibandingkan reaktan.

KESIMPULAN

Pembentukan senyawa cincin melalui mekanisme Pertumbuhan HACA dan mekanisme Polyne telah dievaluasi dengan menggunakan perhitungan komputasi molekuler B3LYP/6-31G(d). Hasil perhitungan menunjukkan bahwa mekanisme proses pertumbuhan HACA lebih memungkinkan untuk terjadi dibandingkan dengan proses berbasis *polyne*. Hanya saja, proses siklisasi rantai lurus akan kompetitif untuk jumlah karbon dibawah delapan mengingat proses penyusunan ulang molekul akan menjadi lebih sulit (ΔG^\ddagger menjadi lebih tinggi) saat rantai karbon terlalu panjang. Untuk mekanisme *polyne*, meskipun produk reaksi yang dihasilkan memiliki kestabilan yang baik, proses pembentukan ikatan σ memberikan energi aktivasi yang tinggi dengan produk antara reaksi yang cenderung endoerjik.

DAFTAR PUSTAKA

- Tiwary, A., Williams, I., 2019, *Air Pollution: Measurement, Modelling and Mitigation*, CRC Press, Boca Raton, FL.
- Indarto, A., 2009, Soot Growing Mechanism from Polyynes: A Review, *Environ. Eng. Sci.*, 26(5), 251-257.
- North, G. R., Pyle, J., Zhang, F., 2015, *Encyclopedia of Atmospheric Sciences*, Academic Press, London.
- Sasongko, D., Arifpin, N. Y., Rasrendra, C. B., Indarto, A., 2015, Numerical Simulation of Coal Pyrolysis with Tar and Gas Products Prediction, *Asia-Pac. J. Chem. Eng.*, 11(2), 220-228.
- Indarto, A., Giordana, A., Ghigo, G., Tonachini, G., 2010, Formation of PAHs And Soot Platelets: Multiconfiguration Theoretical Study of The Key Step in The Ring Closure–Radical Breeding Polyne-Based Mechanism, *J. Phys. Org. Chem.*, 23(5), 400-410.
- Indarto, A., 2011, Interaction Between Methyl and Hydroxyl Radicals: A Theoretical Study, *Res. Chem. Intermed.*, 37, 69-77.
- Zhang, H. B., Hou, D., Law, C. K., You, X., 2016, Role of Carbon-Addition and Hydrogen-Migration Reactions in Soot Surface Growth, *J. Phys. Chem. A*, 120(5), 683-689.
- Lou, C., Chen, C., Sun, Y. P., Zhou, H. C., 2010, Review of Soot Measurement in Hydrocarbon-Air Flames, *Sc. China Tech. Sci.*, 53(8), 2129-2141.
- Hayakawa, K., 2018, *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Environmental Behavior and Toxicity in East Asia*, Springer, Singapore.
- Bockhorn, H., 2013, *Soot Formation in Combustion: Mechanisms and Models*, Springer Science & Business Media, Berlin.
- Krestinin, A.V., 2000, Detailed Modeling Of Soot Formation in Hydrocarbon Pyrolysis, *Combust. Flame*, 121, 513-524.
- Sun, Y. L., Huang, W. J., Lee, S.H., 2015, Formation of Polyynes C_4H_2 , C_6H_2 , C_8H_2 , And $C_{10}H_2$ From Reactions of C_2H , C_4H , C_6H , And C_8H Radicals with C_2H_2 , *J. Phys. Chem. Lett.*, 6(20), 4117-4122.
- Sun, Y. L., Huang, W. J., Lee, S.H., 2017, Formation of C_9H_2 And $C_{10}H_2$ From Reactions $C_3H + C_6H_2$ And $C_4H + C_6H_2$, *J. Phys. Chem. A*, 121(51), 9687-9697.
- Li, H., Zhang, L., Tian, Z., Yuan, T., Zhang, K., Yang, B., Qi, F., 2009, Investigation of The Rich Premixed Laminar Acetylene/ Oxygen/ Argon Flame: Comprehensive Flame Structure and Special Concerns of Polyynes, *Proc. Comb. Inst.*, 32, 1293-1300.
- Law, C. K., 2010, *Combustion Physics*, Cambridge University Press, Cambridge, UK.
- Maranzana, A., Giordana, A., Indarto, A., Tonachini, G., Barone, V., Causà, M., Pavone, M., 2013, Density Functional Theory Study Of The Interaction Of Vinyl Radical, Ethyne, And Ethene With Benzene, Aimed To Define An Affordable Computational Level To Investigate Stability Trends In Large Van Der Waals Complexes, *J. Chem. Phys.*, 139, 244306.
- Santiago, R. M., Indarto, A., 2008, A Density Functional Theory Study of Phenyl Formation Initiated by Ethynyl Radical (C_2H^\bullet) And Ethyne (C_2H_2), *J. Mol. Model.*, 14, 1203-1208.
- Yang, B., Li, Y., Wei, L., Huang, C., Wang, J., Tian, Z., Yang, R., Sheng, L., Zhang, Y., Qi, F., 2007, An Experimental Study of The Premixed Benzene/ Oxygen/ Argon Flame with Tunable Synchrotron Photoionization. *Proc. Comb. Inst.*, 31, 555–563.
- Li, Y., Huang, C., Wie, L., Yang, B., Wang, J., Tian, Z., Zhang, T., Sheng, L., Qi, F., 2007, An Experimental Study of Rich Premixed Gasoline/ O_2 /Ar Flame with Tunable Synchrotron Vacuum Ultraviolet Photoionization, *Energy Fuel.*, 21(4), 1931-1941.