

Dr. Saprizal Turnitin Lampiran C21

by Saprizal Hadisaputra

Submission date: 24-Feb-2021 11:19AM (UTC+0700)

Submission ID: 1516755290

File name: C50.pdf (376.8K)

Word count: 5369

Character count: 30808

**PREDIKSI EFISIENSI INHIBISI KOROSI SENYAWA
IMIDAZOL PADA BAJA KARBON BERDASARKAN TEORI
FUNGSIONAL KERAPATAN**

**Prediction of Imidazole Corrosion Inhibition Efficiency on Carbon Steel
Based on Density Functional Theory**

Saprizal Hadisaputra^{1*}, Dina Asnawati², Zohrul Iskandar²

¹⁾ Program Studi Pendidikan Kimia, Fakultas Keguruan dan Ilmu Pendidikan, Universitas Mataram, Nusa Tenggara Barat, INDONESIA.

²⁾ Program Studi Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Mataram, Nusa Tenggara Barat, INDONESIA.

*corresponding author, email: rizal@unram.ac.id

ABSTRAK

Korosi merupakan suatu proses perusakan logam, dimana logam akan mengalami penurunan mutu karena bereaksi dengan lingkungan. Proses korosi yang tidak terkontrol dapat menyebabkan kerugian yang besar. Salah satu upaya untuk mencegah korosi adalah dengan pemberian inhibitor senyawa organik. Inhibitor jenis ini memiliki toksisitas yang rendah, ramah lingkungan, mudah didapatkan dan ekonomis. Salah satu inhibitor organik yang digunakan pada penelitian ini yaitu senyawa imidazol. Penelitian ini bertujuan untuk menentukan pengaruh penambahan substituen terhadap efisiensi inhibisi korosi senyawa imidazol pada baja karbon berdasarkan parameter kimia kuantum. Metode yang digunakan pada penelitian ini adalah teori fungsional kerapatan atau *density functional theory* DFT. Pemilihan metode karena memiliki akurasi dan kesesuaian dengan kajian eksperimen. Nilai efisiensi inhibisi korosi sangat dipengaruhi oleh penambahan substituen yaitu pendonor elektron (-CH₃, -CHCH₂, -NH₂, -CH₂OH dan -OH) dan penarik elektron (-CHO, -COOH, -NO₂, -F dan -Cl). Penambahan substituen -NH₂ memiliki nilai efisiensi tertinggi menjadi 91,3731 % sedangkan substituen -NO₂ memiliki efisiensi terendah menjadi 64,0275 %. Nilai efisiensi korosi memiliki korelasi yang linier dengan parameter kimia kuantum. Analisis fungsi *Fukui* menunjukkan bahwa senyawa imidazol memiliki sisi aktif pada atom C1 dan C3. Analisis NBO menunjukkan adanya pola interaksi dari atom N5 mendonorkan elektron ke atom Fe13 pada substituen -NH₂ sebesar 8,67 kkal/mol. Kesimpulan bahwa penambahan gugus pendonor elektron meningkatkan efisiensi inhibisi senyawa imidazol.

Kata kunci : korosi; inhibitor organik; imidazol; DFT; substituen

ABSTRACT

Corrosion is a process of destruction of metals because it reacts with the environment. The uncontrolled corrosion process causes large losses. One effort to prevent corrosion is by administering inhibitors of organic compounds. This type of inhibitor has low toxicity, is environmentally friendly,

easy to obtain and economical. This research focuses on imidazole compounds. This study aims to determine the effect of adding substituents to the efficiency of corrosion inhibition of imidazole compounds in carbon steel based on quantum chemical parameters. DFT density functional theory method was applied in this study because DFT has accuracy and compatibility with experimental studies. Corrosion inhibition efficiency values are strongly influenced by the addition of substituents namely electron donors (-CH₃, -CH₂, -NH₂, -CH₂OH and -OH) and electron withdrawal (-CHO, -COOH, -NO₂, -F and -Cl). The addition of NH₂ increased the value of corrosion inhibition efficiency to 91.3731% while NO₂ reduced the efficiency of corrosion inhibition to 64.0275%. Corrosion inhibition efficiency values have a linear correlation with quantum chemical parameters. Analysis of the Fukui function shows that imidazole has active sides on the C1 and C3 atoms. NBO analysis shows that there is an interaction of N5 atoms that donate electrons to Fe13 at 8.67 kcal / mol. In conclusion, the addition of an electron donor group increases the efficiency of corrosion inhibition of imidazole.

Keywords: corrosion; organic inhibitors; imidazole; DFT; substituent

PENDAHULUAN

Baja karbon merupakan logam paduan yang terdiri dari besi dan karbon. Baja karbon rendah biasanya sangat mudah mengalami korosi (Yufita dkk., 2018). Korosi baja karbon adalah masalah yang signifikan dalam produksi dan sistem transportasi migas yang menyebabkan kerugian ekonomi yang cukup besar (Lateef dkk., 2012) Kerugian yang dialami akibat korosi diperkirakan mencapai 2-5 persen dari produk bruto suatu negara (Edrie, 2017). Dampak negatif korosi dapat menyebabkan kerugian, sehingga perlu dilakukan kajian untuk menghambat laju korosi melalui pemberian inhibitor pada besi ataupun baja karbon (Yufita dkk., 2018). Inhibitor anorganik memiliki kelemahan utama yaitu bersifat toksik dan tidak ramah lingkungan. Oleh karena itu, inhibitor yang digunakan yaitu inhibitor organik karena berasal dari tumbuhan yang bersifat aman dan ramah lingkungan (Irianty dan Khairat, 2013).

Inhibitor korosi organik sebagai alternatif karena memiliki sifat aman, mudah didapatkan, bersifat *biodegradable*, biaya murah dan ramah lingkungan. Salah satu faktor yang dapat mempengaruhi efisiensi penghambat korosi suatu senyawa organik adalah keberadaan heteratom seperti O, N, S dan P pada suatu molekul. Kehadiran kelompok fungsional yang tepat akan membantu pembentukan senyawa kompleks yaitu antara senyawa organik dan permukaan logam atau yang dapat membantu adsorpsi inhibitor molekul pada permukaan logam. Molekul inhibitor organik dapat membentuk lapisan dan dapat mencegah permukaan logam dari kontak dengan media korosif (Sundari, 2018).

Imidazol merupakan senyawa organik aromatik heterosiklik dengan rumus kimia C₃H₄N₂ (Sudiarti, 2017) dengan memiliki atom nitrogen terdapat gugus polar dan/atau elektron *phi* yang bisa menjadi kandidat kuat sebagai inhibitor korosi yang efisien dalam media asam. Hal ini dikarenakan, jenis molekul organik ini dapat diadsorpsi pada permukaan logam karena adanya ikatan yang dapat terbentuk antara pasangan elektron N dan/atau awan elektron phi, sehingga dapat mengurangi sifat korosif suatu logam dalam media asam (Bereket dkk., 2002). Imidazol dapat mencegah terjadinya korosi di lingkungan *petroleum* yang disebabkan oleh CO₂ pada sumur minyak, sumur gas dan sistem pipa (Sudiarti, 2017). Kajian eksperimen senyawa imidazol sebagai inhibitor korosi telah dilakukan Abdallah dkk. (2012) terhadap baja karbon dalam media asam sulfat 0,5 M dan menunjukkan nilai efisiensi

inhibisi imidazol sebesar 77,50%. Kajian teoritis senyawa imidazol sebagai inhibitor korosi telah dilakukan Bereket dkk. (2002) menggunakan metode *semi empiris* dan himpunan basis AM1 diperoleh nilai efisiensi sebesar 17,5%. Efisiensi inhibisi korosi tersebut masih bisa ditingkatkan dengan penambahan substituen menggunakan kajian teoritis dengan bantuan kimia komputasi.

Hadisaputra dkk telah melakukan kajian teoritis efisiensi inhibisi korosi senyawa organik seperti eter mahkota, antosianin, benzilimidazole menggunakan pendekatan teoritis. Laporan tersebut menunjukkan bahwa kajian teoritis mampu menjembatani kesulitan yang dialami kajian eksperimental. Selain itu kajian teoritis mampu memprediksi efisiensi inhibisi senyawa tersebut dengan akurat dan cepat. Berdasarkan hal tersebut maka pada penelitian ini difokuskan pada kajian efisiensi inhibisi senyawa imidazol. Kajian teoritis ini menggunakan substituen pendorong elektron (CH_3 , CHCH_2 , NH_2 , CH_2OH , OH) dan penarik elektron (CHO , COOH , NO_2 , F dan Cl). Metode ini memiliki beberapa keuntungan seperti waktu pekerjaan yang singkat, aman untuk tubuh manusia dan tidak ada buangan bahan kimia (Hadisaputra, 2015, 2016, 2017, 2018, 2019).

BAHAN DAN METODE

Waktu, Kondisi, dan Tempat Percobaan

Penelitian ini merupakan berupa kajian teoritis dilakukan dengan permodelan molekul senyawa inhibitor korosi menggunakan kimia komputasi. Penelitian ini dilaksanakan di laboratorium komputer Universitas Mataram.

Prosedur Percobaan

Penelitian ini dilakukan dengan menggunakan metode kimia komputasi. Perhitungan ini dilakukan dengan menggunakan aplikasi Gaussian 09W (Frisch, 2009). Secara teoritis perhitungan parameter kuantum seperti potensial ionisasi (I) dan afinitas elektron (A) menggunakan teorema dari Koopman (1934). Teorema Koopman dapat menjelaskan hubungan antara potensial ionisasi (I), afinitas elektron (A) dengan tingkatan energi (HOMO dan LUMO) dengan persamaan (1) (2) sebagai berikut:

$$I = -E_{\text{HOMO}} \quad (1)$$

$$A = -E_{\text{LUMO}} \quad (2)$$

Elektronegativitas (χ) dapat dihitung dengan persamaan (3) sebagai berikut (Musa dkk., 2012):

$$\chi = \frac{I+A}{2} \quad (3)$$

Hardness (η) dapat dihitung berdasarkan persamaan (4) sebagai berikut (Musa dkk., 2012):

$$\eta = \frac{I-A}{2} \quad (4)$$

Jumlah transfer elektron (ΔN) dapat dihitung berdasarkan persamaan (5) sebagai berikut (Fergachi dkk., 2018):

$$\Delta N = \frac{\chi_{Fe} - \chi_{Inh}}{2(\eta_{Fe} + \eta_{inh})} \quad (5)$$

Efisiensi inhibisi korosi secara teoritis telah dihitung menggunakan persamaan (6), (7), (8) sebagai berikut (Hadisaputra, 2014):

$$I_{add}\% = \frac{I_{inh} - I_x - I_{inh}}{I_{inh}} \times 100 \quad (6)$$

$$IE_{add}\% = I_{add}\% - I_{inh}\% \quad (7)$$

$$IE_{teori}\% = I_{elnh}\% + IE_{add}\% \quad (8)$$

dengan $I_{add}\%$ adalah persentase potensial ionisasi, I_{inh} adalah potensial ionisasi senyawa induk, I_x adalah potensial ionisasi senyawa turunan, $IE_{add}\%$ adalah persentase efisiensi inhibitor, $I_{elnh}\%$ adalah efisiensi inhibitor, $IE_{teori}\%$ adalah persentase efisiensi inhibitor secara teori.

Analisis Fungsi *Fukui* dapat dihitung menggunakan persamaan (9), (10) sebagai berikut (Mahsoun dkk., 2018):

$$fk^+ = qk(N+1) - qk(N) \quad (9)$$

$$fk^- = qk(N) - qk(N-1) \quad (10)$$

dengan $qk(N+1)$ adalah muatan atom (+1) dalam senyawa, $qk(N)$ adalah muatan atom (0) dalam senyawa, $qk(N-1)$ adalah muatan atom (-1) dalam senyawa, fk^+ adalah serangan nukleofilik, dan fk^- adalah serangan elektrofilik.

Energi stabilisasi (E^2) dapat dihitung menggunakan persamaan (11) sebagai berikut (Mahsoun dkk., 2018):

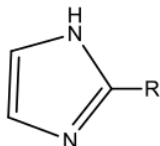
$$E^2 = \Delta E_{ij} = \left(\frac{F_{ij}^2}{E_j - E_i} \right) \quad (11)$$

dengan q_i adalah orbital yang terisi elektron dari orbital pendonor, $E_{(i,j)}$ adalah donor akseptor, $F_{(i,j)}$ merupakan elemen *Fock matrix* antara orbital pendonor dan akseptor serta E^2 adalah energi stabilisasi.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Penelitian ini dilakukan dengan kajian teoritis dengan menggunakan kimia komputasi untuk dapat mengetahui pengaruh penambahan substituen terhadap nilai efisiensi inhibisi korosi senyawa imidazole dan turunan. Kajian teoritis ini dilakukan untuk mencari metode

terpilih, menghitung nilai efisiensi inhibisi korosi berdasarkan parameter kimia kuantum, memprediksi sisi aktif dan pola interaksi molekul dengan logam besi. Adapun struktur dari senyawa imidazol dan turunan dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1 Struktur molekul senyawa imidazol dan turunan

Keterangan : R= -CH₃, -CHCH₂, -OH, -CH₂OH, -NH₂ (Pendonor elektron)

R= -CHO, -COOH, -F, -Cl, -NO₂ (Penaarik elektron)

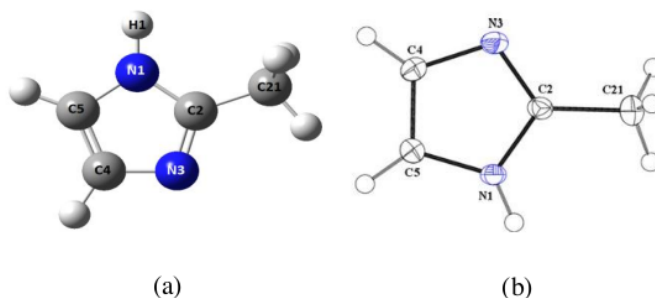
Penentuan himpunan basis ini dapat dilakukan untuk mencari metode terpilih dalam kimia komputasi. Penentuan himpunan basis yang dilakukan yaitu metode HF (*Hatree Fock*) dan DFT (*Density Functional Theory*). Ada beberapa syarat pemilihan himpunan basis yang sesuai seperti melihat nilai BSSE (*Basis Set Superposition Error*) yang terkecil atau kesesuaian dengan data spektroskopi atau teknik eksperimen lainnya (Pergolese dkk., 2006).

Tabel 1 Perhitungan nilai BSSE (*Basis Set Superposition Error*) pada metode HF dan DFT

Metode	Himpunan Basis		BSSE (kkal/mol)
	Fe	Imidazol	
HF	LANL2DZ	STO-3G	58,6907
	LANL2DZ	6-31G (d)	-115,2475
	LANL2DZ	6-311G (d,p)	-114,5093
	LANL2DZ	6-311++G (d,p)	-113,3898
Metode	Himpunan Basis		BSSE (kkal/mol)
	Fe	Imidazol	
DFT	LANL2DZ	STO-3G	49,8119
	LANL2DZ	6-31G (d)	6,3505
	LANL2DZ	6-311G (d,p)	5,6134
	LANL2DZ	6-311++G (d,p)	4,5182

Penentuan himpunan basis senyawa imidazol dilakukan dengan 2 metode yaitu HF (*Hatree Fock*) dan DFT (*Density Funtional Theory*) dengan himpunan basis yaitu STO-3G, 6-31G(d), 6311G(d,p), 6-311++G(d,p) yang dikombinasikan dengan himpunan basis LANL2DZ untuk logam besi. Berdasarkan Tabel 1 menunjukkan nilai terendah terdapat pada metode DFT pada himpunan basis 6-311++G(d,p) diperoleh nilai 4,5182 kkal/mol. Hal ini sesuai dengan Foresman (1996) yang menyatakan bahwa nilai BSSE yang terbaik adalah memiliki nilai kurang dari 10 kkal/mol dan digunakan nilai BSSE yang paling kecil karena tingkat keerroran sangat kecil. Molekul yang dihitung dengan melibatkan korelasi antar elektron sistem kompleks berelektron banyak serta waktu yang diperlukan semakin lama (Hadisaputra, 2014).

Struktur molekul 2-metil imidazol pada kajian teoritis dapat memberikan informasi mengenai jarak ikat dan sudut ikat sehingga dapat digunakan untuk membandingkan selisihnya dengan struktur kristal hasil eksperimen. Hal tersebut dapat dilihat pada Gambar 2 dan Tabel 2.



Gambar 2 Struktur (a) 2-metil imidazol (b) kristal 2-metil imidazol (Hachula dkk., 2010)

Tabel 2 Perbandingan panjang ikatan (\AA) dan sudut ikat ($^\circ$) hasil perhitungan teoritis menggunakan metode DFT 6-311++G (d,p) dengan eksperimen (Hachula dkk., 2010)

Jarak Ikat	Teoritis (\AA)	Eksperimen (\AA)	Sudut Ikat	Teoritis ($^\circ$)	Eksperimen ($^\circ$)
N1-C2	1,372	1,347	C2-N1-C5	107,71	107,40
N1-C5	1,382	1,370	N3-C2-N1	110,80	111,46
N1-H1	1,009	0,87	C2-N3-C4	105,80	105,02
N3-C2	1,319	1,327	C5-C4-N3	110,78	109,89
N3-C4	1,378	1,384	C4-C5-N1	104,89	106,22
C4-C5	1,370	1,356	N3-C2-C21	125,86	125,50
C2-C21	1,495	1,487	N1-C2-C21	123,33	123,03

Berdasarkan Tabel 2 menunjukkan bahwa hasil selisih antara data kajian eksperimen dengan teoritis senyawa 2-metil imidazol dari jarak ikat diperoleh 0,03 (\AA) dan sudut ikat diperoleh 0,65 ($^\circ$). Hasil yang baik menunjukkan bahwa memiliki selisih jarak ikat yaitu ~ 0.1 (\AA) dan sudut ikat sekitar 0,1 – 0,2 ($^\circ$) (Pongajow dkk., 2013). Metode terpilih yang digunakan adalah DFT dengan himpunan basis 6-311++G (d,p) untuk penentuan parameter kimia kuantum pada senyawa imidazol karena memiliki akurasi yang tinggi sehingga telah memenuhi syarat.

Parameter kuantum berfungsi untuk menentukan sifat struktur berdasarkan data kajian teoritis sehingga dapat memprediksi nilai efisiensi inhibisi senyawa imidazol dan turunan, seperti tingkatan energi HOMO, potensial ionisasi, elektronegativitas dan transfer elektron [34]. Nilai efisiensi inhibisi senyawa imidazol dan turunan secara teoritis dapat dihitung dengan persamaan persamaan (6), (7), 8) sebagai berikut (Hadisaputra, 2014)

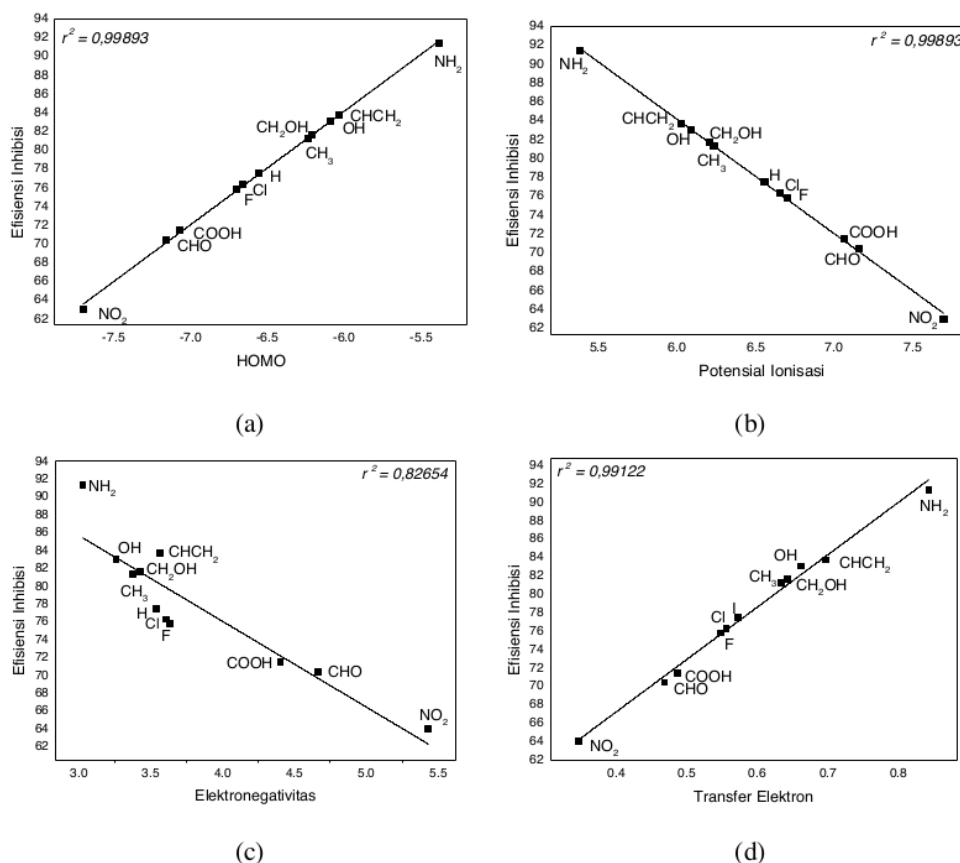
Tabel 3 Parameter kuantum dan persentase efisiensi inhibisi imidazol dan turunan

Substituen	E _{HOMO} eV	E _{LUMO} eV	E _{gap} eV	IP Ev	χ eV	ΔN eV	Teori Efisiensi inhibisi %	Eksperimen Efisiensi inhibisi %
NH ₂	-5,3835	-0,6732	4,7103	5,3835	3,0284	0,8432	91,3713	-
CHCH ₂	-6,0298	-1,1053	4,9244	6,0298	3,5676	0,6970	83,7329	-
OH	-6,0864	-0,4351	5,6513	6,0864	3,2607	0,6617	83,0640	-
CH ₂ OH	-6,2058	-0,6435	5,5623	6,2058	3,4247	0,6428	81,6521	-
CH ₃	-6,2355	-0,5186	5,7168	6,2355	3,3771	0,6337	81,3015	-
H	-6,5571	-0,5206	6,0366	6,5571	3,5388	0,5734	77,5000	77,50*
Cl	-6,6584	-0,5551	6,1032	6,6584	3,6067	0,5560	76,3036	-
F	-6,7005	-0,5704	6,1302	6,7005	3,6354	0,5489	75,8051	-
COOH	-7,0679	-1,7388	5,3291	7,0679	4,4033	0,4873	71,4633	-
CHO	-7,1571	-2,1687	4,9884	7,1571	4,6629	0,4685	70,4083	-
NO ₂	-7,6970	-3,1647	4,5323	7,6970	5,4309	0,3462	64,0275	-

*(Abdallah dkk., 2012)

Hasil perhitungan menunjukkan bahwa penambahan substituen gugus pendonor amina (-NH₂) dapat meningkatkan nilai efisiensi inhibisi menjadi 91,3713 % dibandingkan dengan penambahan substituen gugus penarik elektron nitro (-NO₂) mengalami penurunan efisiensi menjadi 64,0275 % pada senyawa imidazol memiliki efisiensi 77,5000%. Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan Hadisaputra dkk. (2019) dan Hamdiani dkk. (2016) substituen -NH₂ dapat meningkatkan nilai efisiensi sedangkan mengalami penurunan efisiensi inhibisi pada substituen -NO₂. Hal ini sesuai yang telah dilakukan oleh Obayes dkk. (2014) pada senyawa benzimidazol yang dapat menyebabkan berkurangnya nilai efisiensi inhibisi korosi pada gugus nitro (-NO₂). Sudarma (2014) menyatakan bahwa adanya pengaruh substituen nitro dapat memperlambat reaktivitas pada senyawa imidazol dan tidak baik digunakan sebagai efisiensi inhibitor.

Energi HOMO memiliki sifat molekul untuk dapat mendonasikan elektron yang dimilikinya, semakin besar nilai energi HOMO maka semakin kuat suatu senyawa organik untuk melekat pada permukaan logam sehingga memiliki efisiensi yang tinggi (Hamdiani dkk., 2016). Nilai energi HOMO yang besar pada senyawa dapat lebih mudah mendonasikan pasangan elektron bebasnya ke atom besi untuk dapat berinteraksi membentuk senyawa kompleks (Tüzün dkk., 2017). Berdasarkan Tabel 3 menunjukkan bahwa nilai energi HOMO tertinggi pada substituen -NH₂ yaitu -5,3835 eV karena memiliki sifat sebagai pendonor elektron sedangkan nilai energi HOMO terendah dibandingkan pada substituen -NO₂ yaitu -7,6970 eV karena memiliki sifat sebagai penarik elektron. Adapun dapat dilihat pada Gambar 3 hubungan antara energi HOMO dengan efisiensi inhibisi yang memiliki korelasi yang linier sebesar $r^2 = 0,99893$.



Gambar 3 Hubungan antara (a) energi HOMO (b) Potensial ionisasi (c) Elektronegativitas (d) Transfer elektron dengan efisiensi inhibisi

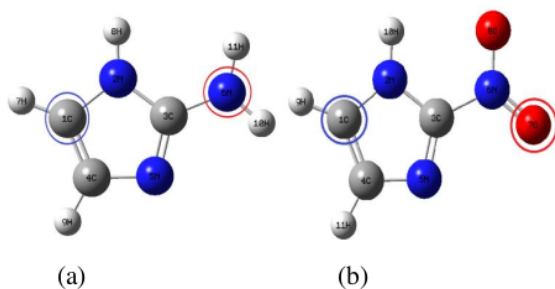
Potensial ionisasi memiliki nilai yang rendah menunjukkan bahwa mudahnya suatu atom melepaskan elektron terluarnya sehingga dapat mendonorkan elektron dari molekul ke permukaan logam. Berdasarkan Tabel 3 menunjukkan nilai potensial ionisasi yang tertinggi pada substituen $-\text{NH}_2$ yaitu 5,3835 eV sedangkan nilai potensial ionisasi terendah pada substituen $-\text{NO}_2$ yaitu 7,6970 eV. Nilai efisiensi inhibisi dapat diprediksikan bahwa nilai yang lebih tinggi dengan penambahan substituen $-\text{NH}_2$ sedangkan nilai efisiensi inhibisi yang lebih rendah dengan substituen $-\text{NO}_2$ pada senyawa imidazol. Hal ini disebabkan pada substituen $-\text{NH}_2$ lebih reaktif dibandingkan dengan logam besi sehingga suatu molekul organik semakin kuat untuk melekat pada kation logam. Nilai efisiensi inhibisi dapat dipengaruhi nilai potensial ionisasi dapat dilihat pada Gambar 3 memiliki korelasi sebesar $r^2=0,99893$.

Menurut Khaled (2010) interaksi antara inhibitor dengan logam akan bergerak elektronnya dari molekul yang memiliki nilai elektronegatifan rendah menuju molekul yang memiliki elektronegatifan yang tinggi. Secara teoritis nilai elektronegatifan pada besi 7 eV lebih tinggi dibandingkan nilai elektronegatifan pada $-\text{NH}_2$ yaitu 3,0284 eV sehingga lebih cenderung melepaskan elektronnya dari penambahan substituen $-\text{NH}_2$. Nilai elektronegatifitas

pada Tabel 3 menunjukkan bahwa dapat diprediksi bahwa substituen $-\text{NH}_2$ memiliki efisiensi inhibisi yang tinggi dibandingkan dengan substituen $-\text{NO}_2$.

Nilai dari transfer elektron menunjukkan bahwa adanya pengaruh inhibitor yang dihasilkan dari sumbangan elektron. Apabila nilai $\Delta N < 3,6$ maka efisiensi inhibisi dapat meningkatkan kemampuan donor elektron pada permukaan logam (Lukovits dkk., 2001). Adanya gugus pendonor elektron ($-\text{NH}_2$, $-\text{CH}_3$, $-\text{CHCH}_2$, $-\text{OH}$ dan $-\text{CH}_2\text{OH}$) dapat meningkatkan efisiensi inhibisi korosi dan jumlah transfer elektron ke permukaan logam lebih banyak. Berdasarkan Tabel 4.4 menunjukkan bahwa inhibitor korosi terbaik diperoleh pada substituen $-\text{NH}_2$ karena memiliki kemampuan jumlah transfer elektron lebih tinggi dibandingkan dengan substituen $-\text{NO}_2$ yang terendah. Transfer elektron sangat dipengaruhi nilai efisiensi sehingga memiliki nilai korelasi $r^2 = 0.99122$.

Analisis fungsi *fukui* dapat digunakan untuk memprediksi sisi aktif dari suatu molekul. Setiap molekul memiliki sisi aktif yang berbeda sehingga dapat mengetahui gambaran dari sisi aktif yang dapat digunakan dalam berinteraksi. Serangan nukleofilik dan elektrofilik dapat dikendalikan oleh nilai maksimum f^+ dan f^- (Saha dkk., 2014). Semakin besar nilai fungsi *fukui* maka semakin reaktif sisi aktif dari sebuah molekul. Fungsi *fukui* dapat menjelaskan bahwa nilai f^+ menunjukkan bahwa kemampuan untuk dapat menerima elektron atau mendonasikan balik dari permukaan logam sedangkan nilai f^- menunjukkan bahwa adanya donasi elektron atau donasi elektron ke orbital d kosong pada logam atau pada kondisi aktif yang memiliki kaya elektron (Yang dan Parr, 1985).



Gambar 4 Prediksi sisi aktif imidazol dengan substituen (a) NH_2 (b) NO_2

Fungsi *Fukui* dapat menunjukkan bahwa adanya bagian sisi aktif dari setiap molekul. Nukleofilik *attact* sebagai sisi aktif yang menyerang atom-atom memiliki sedikit elektron Khaled (2010). Nilai f^+ maksimum menunjukkan bahwa tempat terjadinya reaktif nukleofilik yang mungkin mampu untuk menerima elektron dari atom logam akan membentuk ikatan donasi balik dengan atom logam (Adnani dkk., 2012). Nukleofilik *attact* terdapat substituen H pada atom C3; substituen $-\text{NH}_2$ pada atom C1; sedangkan substituen NO_2 pada atom C1. Nilai f^- maksimum menunjukkan tempat terjadinya atom-atom untuk dapat menyediakan elektronnya akan membentuk ikatan koordinat dengan atom logam. Atom-atom ini dapat diprediksi tempat terjadinya reaktif nukleofilik selama penyerapan terjadi (Adnani dkk., 2012). Berdasarkan Tabel 4 menunjukkan bahwa Elektrofilik *attact*

terdapat substituen H pada atom C1; substituen NH₂ pada atom N6 sedangkan substituen NO₂ pada atom O7.

Tabel 4 Fungsi *Fukui* senyawa imidazol dan turunan

Substituen	Atom	N-	N	N+	f^+	f^-
H	C1	0,0243	-0,1099	0,0243	0,1342	0,1342
	N2	-0,2313	-0,2057	-0,2313	0,0256	0,0256
	C3	1,2427	-0,1913	1,2427	1,4339	1,4339
	C4	0,9139	-0,0718	0,9139	0,9856	0,9856
	N5	0,0741	-0,1627	0,0741	0,2368	0,2368
NH ₂	C1	0,3133	-0,1939	0,0182	0,2120	0,5072
	N2	0,0595	-0,2497	-0,2074	0,0423	0,3092
	C3	1,2790	0,1427	0,1339	0,0088	1,1363
	C4	0,3814	-0,1203	-0,0499	0,0705	0,5017
	N5	-0,1477	-0,2729	-0,1374	0,1355	0,1252
	N6	-0,6996	-0,4315	-0,2603	0,1711	0,2681
NO ₂	C1	-0,2422	-0,1228	0,0425	0,1653	0,1193
	N2	-0,1915	-0,1586	-0,1103	0,0484	0,0328
	C3	-0,0495	-0,0120	0,0456	0,0576	0,0374
	C4	0,0213	0,0147	0,1336	0,1188	0,0066
	N5	-0,2251	-0,1321	-0,0318	0,1003	0,0930
	N6	-0,2996	-0,2591	-0,2551	0,0040	0,0405
	O7	-0,2180	0,0237	0,1319	0,1082	0,2417
	O8	-0,2975	-0,0582	0,0562	0,1144	0,2393

Pengaruh substituen dalam intensitas donor-akseptor elektron dapat dipelajari lebih lanjut menggunakan energi stabilisasi (E^2) didasarkan pada analisis NBO. Analisis NBO (*Natural Bonding Orbital*) sebagai energi stabilisasi (E^2) yang dapat digunakan untuk mengetahui interaksi antara orbital tipe NBO *occupied* dan *unoccupied* yang berkontribusi terhadap delokalisasi elektron dari bonding (BD) atau lone pair orbital (LP) ke anti-ikatan (BD*) (Rahmawati dkk., 2018).

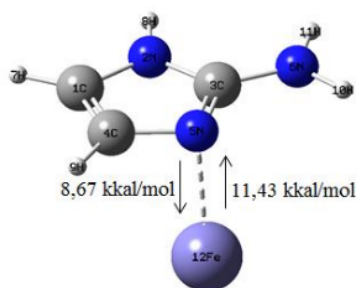
Simbol pada BD (Bonding) menunjukkan bahwa keadaan atom yang berikatan antara satu sama lain. Simbol LP (Lone Pair) menunjukkan bahwa adanya pasangan elektron bebas pada atom yang bersangkutan dengan simbol RY (Rydeberg) yaitu jenis orbital pada atom yang memiliki bilangan kuantum dan energi yang tinggi (Balachandran dkk., 2013). Hal ini dapat terjadi dengan adanya donor elektron dari inhibitor ke besi, begitupun sebaliknya logam besi dapat mendonorkan kembali elektronnya ke atom (*back bonding*).

Nilai-nilai yang dipilih untuk energi stabilisasi (E^2) menunjukkan bahwa adanya pasangan elektron bebas (LP) dari atom nitrogen pada senyawa imidazol dan substituenya, sehingga adanya pasangan elektron bebas anti-bonding (LP*) pada logam Fe yang berinteraksi untuk mendapatkan nilai energi stabilisasi. Semakin besar nilai energi stabilisasi maka ikatannya paling kuat sehingga dapat menyebabkan ikatannya lebih stabil. Berdasarkan

Tabel 5 menunjukkan bahwa dalam hasil analisis NBO (*Natural Bonding Orbital*) untuk senyawa pada imidazol dan substituenya memiliki energi stabilisasi paling maksimum pada substituen $-NH_2$ yaitu sebesar 11,43 kkal/mol sedangkan nilai energi stabilisasi terendah terdapat pada substituen $-COOH$ yaitu 0,97 kkal/mol. Adanya donasi elektron secara bersamaan atom nitrogen sehingga dapat mengalami donasi elektron balik dari besi yang memiliki nilai energi stabilisasi yang tinggi.

Tabel 5 Energi stabilisasi (E^2) senyawa imidazol dan turunan

Substituen	Donor(i)	→	Akseptor(j)	E^2 (kkal/mol)
H	LP N2	→	LP* Fe10	8,89
	LP N5	→	LP* Fe10	0,90
	LP* Fe10	→	RY* N2	7,55
	LP* Fe10	→	RY* N5	2,18
CH ₃	LP N2	→	LP* Fe13	0,62
	LP N5	→	LP* Fe13	8,14
	LP* Fe13	→	RY* N5	9,62
	LP* Fe13	→	RY* N2	5,68
NH ₂	LP N2	→	LP* Fe12	0,57
	LP N5	→	LP* Fe12	8,67
	LP* Fe12	→	RY* N2	7,48
	LP* Fe12	→	RY* N5	11,43
COOH	LP N5	→	LP* Fe13	0,97
	LP Fe13	→	RY* N2	1,79
NO ₂	LP N5	→	LP* Fe12	5,13
	LP Fe12	→	RY* N2	3,36
	LP Fe12	→	RY* N5	2,81



Gambar 5 Struktur energi stabilisasi substituen $-NH_2$

Senyawa kompleks merupakan senyawa yang tersusun dari atom pusat dan ligan. Atom pusat berupa logam transisi, alkali atau alkali tanah. Ion atau molekul netral yang memiliki atom-atom donor dikoordinasikan dengan atom pusat disebut dengan ligan.

Senyawa kompleks terbentuk akibat terjadinya ikatan kovalen koordinasi antara ion logam atom pusat dengan suatu ligan (Lestari dan Sanova, 2014). Senyawa kompleks terbentuk dari interaksi atom pusat sebagai asam *Lewis* dan ligan sebagai basa *Lewis* atau interaksi didasarkan pada teori HSAB (*Hard and soft acid bases*). Logam besi (Fe) sebagai atom pusat berdasarkan HSAB termasuk dalam kelompok “keras”, sementara logam dari senyawa kompleks tersebut senyawa imidazol dan turunan dengan atom nitrogen (N) sebagai basanya. Teori HSAB berkaitan erat dalam menjelaskan ikatan kovalen dan kovalen koordinasi, kecenderungan ikatan yang akan terbentuk adalah ikatan kovalen dan kovalen koordinasi. Hal ini disebabkan adanya orbital kosong pada atom logam besi sehingga pasangan elektron dimiliki oleh atom nitrogen dan oksigen pada ligan imidazol dan turunan akan dapat menempati orbital kosong tersebut untuk dapat membentuk ikatan kovalen koordinasi (Saputra dan Sanjaya, 2014).

KESIMPULAN

Berdasarkan pembahasan dari hasil penelitian yang telah dilakukan maka dapat disimpulkan bahwa: Penambahan substituen pendorong elektron (NH_2 , CHCH_2 , CH_3 , CH_2OH) dapat meningkatkan nilai efisiensi inhibisi korosi senyawa imidazol sedangkan penambahan substituen penarik elektron (CHO , COOH , NO_2 , F , Cl) dapat menurunkan nilai efisiensi. Berdasarkan parameter kuantum menunjukkan bahwa nilai efisiensi inhibisi mengalami peningkatan pada substituen $-\text{NH}_2$ menjadi 91,37 %. Analisis Fungsi Fukui menunjukkan bahwa senyawa imidazol memiliki sisi aktif pada atom C1 dan C3 serta analisis NBO (*Natural Bonding Orbital*) menunjukkan bahwa adanya pola interaksi dari atom N5 mendonorkan elektron ke atom Fe13 pada substituen NH_2 sebesar 8,67 kkal/mol.

UCAPAN TERIMAKASIH

Penelitian ini merupakan mendapat dukungan dana dari Hibah Penelitian Dasar RISTEKDIKTI 2019

DAFTAR PUSTAKA

- Abdallah, M., Zaafarany, I., Khairou, K. S., dan Sobhi, M. (2012). Inhibition of Carbon Steel Corrosion by Iron (III) and Imidazole in Sulfuric Acid. *Int. J. Electrochem. Sci*, 7, 1564-1579.
- Adnani, Z. E., Mcharfi, M., Sfaira, M., Benzakour, M., Benjelloun, A. T., Ebn Touhami, M., Hammouti, B. dan Taleb, M. (2012). DFT study of 7-R-3methylquinoxalin-2 (1H)-ones (R= H; CH_3 ; Cl) as corrosion inhibitors in hydrochloric acid. *Int. J. Electrochem. Sci*, 7, 6738-6751.
- Balachandran, V., Karthick, T., Perumal, S., dan Nataraj, A. (2013). Comparative Theoretical Studies on Natural Atomic Orbitals, Natural Bond Orbitals and Simulated UV-Visible Spectra of N-(Methyl) Phthalimide And N-(2 Bromoethyl) Phthalimide. Vol. 51, pp. 178-184.

- Bereket, G., Hür, E., dan Öğretir, C. (2002). Quantum Chemical Studies on Some Imidazole Derivatives as Corrosion Inhibitors for Iron in Acidic Medium. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 578(1-3), 79-88.
- Edrie, F. M. (2017). Analisis Pengaruh Variasi Temperatur Fluida pada Kondisi Lingkungan Kering dan Basah terhadap Karakteristik Korosi Pipa Baja Terinsulasi Berbahan Glasswool dan Aluminium Foil (Doctoral dissertation, Institut Teknologi Sepuluh Nopember).
- El-Lateef, H. A., Abbasov, V. M., Aliyeva, L. I., dan Ismayilov, T. A. (2012). Corrosion Protection of Steel Pipelines Against CO₂ Corrosion-a Review. *Chem. J*, 2(2), 52-63.
- Fergachi, O., Benhiba, F., Rbaa, M., Tourir, R., Ouakki, M., Galai, M., Lakhrissi, B., Oudda, H. dan Touhami, M. E. (2018). Experimental and Theoretical Study of Corrosion Inhibition of Mild Steel in 1.0 M HCl Medium by 2-(4-(chlorophenyl)-1H-benzimidazol-1-yl) phenyl) methanone. *Materials Research*, 21(6).
- Foresman, J., dan Frish, E. (1996). Exploring Chemistry. *Gaussian Inc., Pittsburg, USA*.
- Frisch, A. (2009). Gaussian 09W Reference. *Wallingford, USA*, 25p.
- Hachuła, B., Nowak, M., dan Kusz, J. (2010). Crystal and Molecular Structure Analysis of 2-methylimidazole. *Journal of Chemical Crystallography*, 40 (3), 201-206.
- Hadisaputra, S., Canaval, L. R., Pranowo, H. D., & Armunanto, R. (2014). Theoretical Study on the Extraction of Alkaline Earth Salts by 18-Crown-6: Roles of Counterions, Solvent Types and Extraction Temperatures. *Indonesian Journal of Chemistry*, 14(2), 199-208.
- Hadisaputra, S., Hamdiani, S., dan Junaidi, E. (2015). Theoretical Study of Corrosion Inhibitor Performance of 2-isopropyl-5-metilfenol. *Alchemy*, 11,1:1-7.
- Hadisaputra, S., Purwoko, A. A., Hamdiani, S., dan Prananto, Y. P. (2019). Theoretical Study on The Corrosion Inhibition Performance of Dibenzo-18-crown-6 and Its Derivatives. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 546, No. 3, p. 032011). IOP Publishing.
- Hamdiani, S., Arduha, J., Purwoko, A. A., dan Hadisaputra, S. (2016). Optimasi Sifat Inhibitor Korosi Senyawa Thiaamida-Pirazolindol Berdasarkan Teori Fungsional Kerapatan. *Jurnal Pijar Mipa*, 11(1).
- Canaval, L. R., Hadisaputra, S., & Hofer, T. S. (2015). Remarkable conformational flexibility of aqueous 18-crown-6 and its strontium (II) complex—ab initio molecular dynamics simulations. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(25), 16359-16366.
- Hadisaputra, S., Purwoko, A. A., Hamdiani, S., & Nuryono, N. (2019, April). Which anthocyanin is the best corrosion inhibitor?. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 509, No. 1, p. 012129). IOP Publishing.
- Hadisaputra, S., Hamdiani, S., Kurniawan, M. A., & Nuryono, N. (2017). Influence of macrocyclic ring size on the corrosion inhibition efficiency of dibenzo crown ether: a density functional study. *Indonesian Journal of Chemistry*, 17(3), 431-438.

- Hadisaputra, S., Canaval, L. R., Pranowo, H. D., & Armunanto, R. (2014). Theoretical study of substituent effects on Cs⁺/Sr²⁺-dibenzo-18-crown-6 complexes. *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, 145(5), 737-745.
- Irianty, S. R., dan Khairat (2013). Ekstrak Daun Pepaya sebagai Inhibitor Korosi pada Baja AISI 4140 Dalam Medium Air laut. *Jurnal Teknobiologi*, 2, 77-82.
- Khaled, K. F. (2010). Studies of Iron Corrosion Inhibition using Chemical, Electrochemical and Computer Simulation Techniques. *Electrochimica Acta*, 55(22), 6523-6532.
- Koopmans, T. (1934). Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den einzelnen Elektronen eines Atoms. *Physica*, 1(1-6), 104-113.
- Lestari, I., dan Sanova, A. (2014). Sintesis Dan Karakterisasi Senyawa Kompleks Logam Kadmium (II) dengan Ligan Kufperon. *Jurnal Penelitian Universitas Jambi: Seri Sains*, 16(1).
- Lukovits, I., Kalman, E., dan Zucchi, F. (2001). Corrosion Inhibitors-correlation Between Electronic Structure and Efficiency. *Corrosion*, 57(1), 3-8.
- Mahsoune, A., Sadik, K., Belghiti, M. E., Bahadur, I., dan Aboulmouhajir, A. (2018). Toward a Theoretical Understanding of the Corrosion Inhibitive Performance on Iron Surface by Some Macrocyclic Polyether Compounds Containing 1, 3,4-thiadiazole Entity. *International Journal of Electrochemical Science*, 13(9), 8396-8427.
- Musa, A. Y., Mohamad, A. B., Kadhum, A. A. H., Takriff, M. S., dan Ahmoda, W. (2012). Quantum Chemical Studies on Corrosion Inhibition for Series of Thio Compounds on Mild Steel in Hydrochloric Acid. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18(1), 551-555.
- Obayes, H. R., Alwan, G. H., Alobaidy, A. H. M., Al-Amiery, A. A., Kadhum, A. A. H., dan Mohamad, A. B. (2014). Quantum Chemical Assessment of Benzimidazole Derivatives as Corrosion Inhibitors. *Chemistry Central Journal*, 8(1), 21.
- Pergolese, B., Marchesan, D., Muniz-Miranda, M., dan Bigotto, A. (2006). The Influence of The Basis Set Size on DFT Calculations of Surface Complexes for The Assignment of SERS Spectra. *Internet Electronic Journal of Molecular Design*, 5(5), 287-295.
- Pongajow, N. T., dan Hastiawan, I. (2013). Density Functional Theory untuk Penentuan Geometri dan Karakteristik Ikatan dari Kompleks Ni(II)-Dibutilditiokarbamat dan Co(II)-Dibutilditiokarbamat.
- Rahmawati, S., Radiman, C. L., dan Martoprawiro, M. A. (2018). Density Functional Theory (DFT) and Natural Bond Orbital (NBO) Analysis of Intermolecular Hydrogen Bond Interaction in " Phosphorylated Nata De Coco-Water". *Indonesian Journal of Chemistry*, 18(1), 173-178.
- Saha, S. K., Hens, A., RoyChowdhury, A., Lohar, A. K., Murmu, N. C., dan Banerjee, P. (2014). Molecular Dynamics and Density Functional Theory Study on Corrosion Inhibitory Action of Three Substituted Pyrazine Derivatives on Steel Surface. *Can Chem Trans*, 2(4), 489-503.

-
- Saputra, A. S., dan Sanjaya, I. G. M. (2014). Kajian Teoritis untuk Menentukan Celah Energi Kompleks 8-Hidroksiquinolin Terkonjugasi Logam Besi dengan Menggunakan Teori Kerapatan Fungsional. *UNESA Journal of Chemistry*, 3(2).
- Sudarma, I. M. (2014). Kimia Bahan Alam (Ekstraksi, Isolasi, dan Transformasi).
- Sudiarti, T. (2017). Adsorpsi Senyawa 2,3-Difenil-Imidazo[1, 2-A]Piridin sebagai Inhibitor Korosi Baja Karbon dalam Larutan Elektrolit Jenuh Karbon Dioksida. *Jurnal Istek*, 10(2).
- Sundari, C. D. D., Setiadji, S., Nuryadin, B. W., Syafia, R., Huda, A. F., dan Ivansyah, A. L. (2018, September). Ab Initio Study on Electronic Structure of Some Imidazole Derivatives and Its Correlation with Corrosion Inhibition Properties. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 1090, No. 1, p. 012054). IOP Publishing.
- Tüzün, B., Kaya, S., dan Kaya, C. (2017). Conceptual Density Functional Theoretical Investigation of The Corrosion Inhibition Efficiencies of Some Molecules Containing Mercapto (-SH) group. *Current Physical Chemistry*, 7(2), 147-153.
- Wiratama, A. D. (2016). Pemodelan Molekul Berdasarkan Metoda Perhitungan Semiempirik AM1 untuk Sintesis Polimer Tercetak Molekul Asam Kafeat. *Skripsi, Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta*.
- Yang, W., dan Parr, R. G. (1985). Hardness, Softness, and the Fukui Function in The Electronic Theory of Metals and Catalysis. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 82(20), 6723-6726.
- Yufita, E., Fitriana, D., dan Zulfalina, Z. (2018). Control of Corrosion Rate on A36 Black Plate Steel in Corrosive Medium Using Salam Leaf Extract Inhibitor. *Journal of Aceh Physics Society*, 7(2), 67-71.

Dr. Saprizal Turnitin Lampiran C21

ORIGINALITY REPORT

23%

SIMILARITY INDEX

21%

INTERNET SOURCES

4%

PUBLICATIONS

3%

STUDENT PAPERS

MATCH ALL SOURCES (ONLY SELECTED SOURCE PRINTED)

7%

★ eprints.unram.ac.id

Internet Source

Exclude quotes Off

Exclude matches Off

Exclude bibliography On