

## KAJIAN TEORITIS SIFAT INHIBITOR KOROSI 2-ISOPROPIL-5-METILFENOL

### (THEORETICAL STUDY ON THE CORROSION INHIBITION PROPERTIES OF 2-ISOPROPYL-5-METHYLPHENOL)

Saprizal Hadisaputra<sup>a\*</sup>, Saprini Hamdiani<sup>b</sup>, Eka Junaidi<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Program Studi Pendidikan Kimia, Jurusan PMIPA, FKIP, Universitas Mataram, Jalan Majapahit 62, Mataram 83251 Indonesia

<sup>b</sup>Program Studi Kimia, FMIPA, Universitas Mataram, Jalan Majapahit 62, Mataram 83251 Indonesia

\*email: [rizal@unram.ac.id](mailto:rizal@unram.ac.id)

*Received 05 September 2014, Accepted 16 Mei 2015, Published 01 September 2015*

#### ABSTRAK

Telah dilakukan pemodelan molekul terhadap sifat antikorosi senyawa 2-isopropil-5-metilfenol dan turunannya berdasarkan teori fungsional kerapatan pada tingkatan teori B3LYP/6-31G(d). Pengaruh penambahan gugus pendonor dan penarik elektron seperti NH<sub>2</sub>, SH, CHCH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, OH, CHO, COOH, F dan NO<sub>2</sub> juga telah dipelajari. Parameter kuantum untuk senyawa anti korosi seperti energi orbital (E<sub>HOMO</sub>), potensial ionisasi (*I*), afinitas elektron (*A*) dan elektronegativitas (χ) memiliki hubungan yang linier dengan efisiensi anti korosi (IE %) senyawa turunan 2-isopropil-5-metilfenol. Gugus pendonor elektron meningkatkan nilai IE % sedangkan gugus penarik elektron menurunkan nilai IE %. Urutan kenaikan IE % adalah NO<sub>2</sub> < CHO < COOH < SH < F < CH<sub>3</sub> < CHCH<sub>2</sub> < OH < NH<sub>2</sub>. Penambahan gugus pendonor elektron amina (NH<sub>2</sub>) meningkatkan IE % hingga 96,38 % dibandingkan IE % 2-isopropil-5-metilfenol murni 82,70 % sedangkan penambahan gugus penarik elektron nitro (NO<sub>2</sub>) menurunkan IE % hingga mencapai 68,66 %. Kajian teoritis dapat membantu mempercepat kajian eksperimental terhadap sifat anti korosi mencapai hasil yang maksimum.

**Kata kunci:** DFT, inhibitor korosi, isopropil, metilfenol

#### ABSTRACT

Corrosion inhibitors of 2-isopropyl-5-methylphenol and its derivatives has been elucidated by means of density functional theory at B3LYP/6-31G(d) level of theory. Effect of electron donating and withdrawing groups such as NH<sub>2</sub>, SH, CHCH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, OH, CHO, COOH, F and NO<sub>2</sub> on the corrosion inhibitor of 2-isopropyl-5-methylphenol derivatives also have been studied. The quantum chemical parameters such as the frontier orbital energies (E<sub>HOMO</sub>), ionization potential (*I*), electron affinity (*A*) and electronegativity (χ) are closely related to the corrosion inhibition efficiency (IE %) of 2-isopropyl-5-methylphenol derivatives. The presence of electron donating groups increase IE % values meanwhile electron with drawing groups reduce IE % values. The enhancement of IE % follows NO<sub>2</sub> < CHO < COOH < SH < F < CH<sub>3</sub> < CHCH<sub>2</sub> < OH < NH<sub>2</sub>. Electron donating NH<sub>2</sub> group gives 96.38 % of IE %, pure 2-isopropyl-5-methylphenol IE % = 82.70 %. In contrast, electron withdrawing NO<sub>2</sub> group gives IE % only 68.66 %. This theoretical study

would have a significantly contribution for accelerating corrosion inhibitor experimental to gain optimum results.

**Keywords:** corrosion inhibitors, DFT, isopropyl, methyl phenol

## PENDAHULUAN

Berbagai jenis senyawa bahan alam dari ekstrak daun dan biji-bijian telah digunakan sebagai senyawa antikorosi (Sastri, 1998). Efisiensi senyawa organik ekstrak bahan alam sebagai anti korosi ditentukan oleh gugus fungsional yang melekat pada senyawa tersebut seperti gugus heteroatom (O, N, S and P) dan adanya sumbangan ikatan dari ikatan rangkap dua atau tiga yang dimilikinya (Sherif *and* Park, 2006; Udhayakala *et al.*, 2012). Adanya gugus fungsional yang sesuai akan membantu pembentukan kompleks antara senyawa organik dengan permukaan logam secara ikatan kovalen koordinasi (adsorpsi bersifat kimia) atau secara elektrostatis (adsorpsi fisika) (Noor, 2005). Molekul organik akan melekat pada permukaan logam secara teratur membentuk lapisan seragam yang dapat mencegah permukaan logam mengalami kontak dengan medium yang bersifat korosif (Avci, 2008).

Senyawa 2-isopropil-5-metilfenol adalah salah satu senyawa bahan alam organik dari ekstrak thyme yang sangat potensial sebagai senyawa anti korosi (Ameer dan Fekry, 2011). Senyawa ini berupa monoterpena fenol turunan dari cimena,  $C_{10}H_{14}O$ , dan merupakan isomer dari senyawa karvakrol yang diekstrak dari minyak thyme. Senyawa 2-isopropil-5-metilfenol berbentuk senyawa kristal putih yang berfungsi sebagai antiseptik dan memiliki bau yang khas dan menyengat. Kajian terhadap sifat anti korosi senyawa bahan alam, 2-isopropil-5-metilfenol telah dilakukan oleh Ameer dan Fekry (2011). Tingkat efisiensi anti korosi senyawa 2-isopropil-5-metilfenol adalah 82,7 % pada konsentrasi inhibitor 5 mM. Hal ini menunjukkan bahwa senyawa 2-isopropil-5-metilfenol sangat potensial untuk dikembangkan sebagai senyawa inhibitor korosi. Selanjutnya kemudahan mengubah struktur senyawa 2-isopropil-5-metilfenol melalui penambahan gugus fungsi lain pada kerangka 2-isopropil-5-metilfenol menyebabkan turunan 2-isopropil-5-metilfenol juga diyakini potensial sebagai bahan anti korosi.

Kajian sifat inhibitor korosi senyawa bahan alam tidak hanya dilakukan secara eksperimen namun juga menggunakan kajian teoritis kimia kuantum. Beberapa kajian teoritis kimia kuantum telah dilakukan terhadap sifat inhibitor korosi senyawa bahan alam. Akurasi hasil kajian teoritis cukup baik jika dibandingkan dengan hasil kajian eksperimen



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

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

Selanjutnya menggunakan teorema Koopmans diperoleh persamaan elektronegativitas (  $\chi$  ) berikut:

$$\chi = \frac{E_{\text{HOMO}} + E_{\text{LUMO}}}{2} \quad (3)$$

Efisiensi anti korosi (IE %) telah dihitung menggunakan persamaan:

$$I_{\text{add}}. \% = \frac{I_{\text{M}} - I_{\text{X}} - I_{\text{M}}}{I_{\text{M}}} \times 100 \% \quad (4)$$

$$IE_{\text{add}}. \% = I_{\text{add}}. \% - IE_{\text{IM}}. \% \quad (5)$$

$$IE_{\text{teori}}. \% = IE_{\text{IM}}. \% + IE_{\text{add}}. \% \quad (6)$$

dimana  $I_{\text{add}}. \%$  adalah persentase potensial ionisasi dari senyawa turunan 2-isopropil-5-metilfenol;  $IE_{\text{add}}. \%$  adalah presentase efisiensi anti korosi senyawa turunan 2-isopropil-5-metilfenol,  $IE_{\text{IM}}. \%$  adalah presentase efisiensi anti korosi hasil eksperimen; dan  $IE_{\text{teori}}. \%$  adalah efisiensi anti korosi teoritis (Obayes *et al.*, 2014). Struktur senyawa 2-isopropil-5-metilfenol dan turunannya tercantum dalam Gambar 1.

## PEMBAHASAN

Kondisi orbital suatu molekul dapat menunjukkan intensitas perpindahan elektron antar molekul yang disebabkan oleh interaksi antara orbital HOMO (*highest occupied molecular orbital*) dan orbital LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) (Musa *et al.*, 2010). Perpindahan elektron ini dapat diukur menggunakan besaran nilai energi dari orbital seperti energi HOMO ( $E_{\text{HOMO}}$ ) menunjukkan sifat molekul untuk mendonasikan elektron yang dimilikinya sedangkan energi LUMO ( $E_{\text{LUMO}}$ ) menunjukkan sifat molekul untuk menerima elektron. Semakin besar  $E_{\text{HOMO}}$  maka semakin kuat suatu molekul organik untuk melekat pada kation logam sehingga molekul organik tersebut akan memiliki efisiensi anti korosi yang tinggi.

Potensial ionisasi ( $I$ ) dapat digunakan untuk mengukur reaktivitas atom atau molekul. Nilai potensial ionisasi tinggi menunjukkan molekul memiliki reaktivitas yang tinggi sedangkan nilai potensial ionisasi rendah menunjukkan molekul memiliki reaktivitas

yang rendah (Sandip *et al.*, 2011). Tabel 1 juga menunjukkan nilai pola kenaikan potensial ionisasi yang mengikuti pola kenaikan  $E_{\text{HOMO}}$ . Nilai potensial ionisasi senyawa IM-NH<sub>2</sub> adalah 4,863 eV dan lebih rendah dibandingkan nilai potensial ionisasi untuk senyawa seperti IM-CHO dan IM-NO<sub>2</sub> adalah 6,202 eV and 6,454 eV secara berurutan. Berdasarkan data ini kembali dapat diprediksi bahwa senyawa IM-NH<sub>2</sub> memiliki IE % lebih tinggi dibandingkan senyawa IM-CHO dan IM-NO<sub>2</sub>.

**Tabel 1.** Parameter kimia kuantum untuk senyawa 2-isopropil-5-metilfenol (IM) dan turunannya dihitung menggunakan teori fungsional kerapatan pada tingkatan teori B3LYP/6-31G(d)

Senyawa	$E_{\text{HOMO}}$ eV	$E_{\text{LUMO}}$ eV	Potensial Ionisasi (I) eV	Afinitas Elektron (A) eV	Elektronegativitas ( ) eV
IM	-5,726	0,158	5,726	-0,158	2,784
IM-CH <sub>3</sub>	-5,525	0,290	5,525	-0,290	2,617
IM-OH	-5,213	-0,044	5,213	0,044	2,628
IM-COOH	-6,158	0,170	6,158	-0,170	2,994
IM-CHO	-6,202	-1,374	6,202	1,374	3,788
IM-NH <sub>2</sub>	-4,863	-0,027	4,863	0,027	2,445
IM-CHCH <sub>2</sub>	-5,420	-0,474	5,420	0,474	2,947
IM-SH	-5,697	-0,058	5,809	1,943	3,876
IM-F	-5,680	-0,027	6,068	1,982	4,025
IM-NO <sub>2</sub>	-6,612	-2,032	6,454	2,391	4,422

Potensial ionisasi (*I*) dapat digunakan untuk mengukur reaktivitas atom atau molekul. Nilai potensial ionisasi tinggi menunjukkan molekul memiliki reaktivitas yang tinggi sedangkan nilai potensial ionisasi rendah menunjukkan molekul memiliki reaktivitas yang rendah (Sandip *et al.*, 2011). Tabel 1 juga menunjukkan nilai pola kenaikan potensial ionisasi yang mengikuti pola kenaikan  $E_{\text{HOMO}}$ . Nilai potensial ionisasi senyawa IM-NH<sub>2</sub> adalah 4,863 eV dan lebih rendah dibandingkan nilai potensial ionisasi untuk senyawa seperti IM-CHO dan IM-NO<sub>2</sub> adalah 6,202 eV and 6,454 eV secara berurutan. Berdasarkan data ini kembali dapat diprediksi bahwa senyawa IM-NH<sub>2</sub> memiliki IE % lebih tinggi dibandingkan senyawa IM-CHO dan IM-NO<sub>2</sub>.

Nilai elektronegativitas kecil menyebabkan molekul mudah mencapai kesetimbangan elektron sehingga molekul menjadi lebih tidak reaktif. Nilai elektronegativitas besar menunjukkan sebaliknya (Geerlings *and* De Proft, 2002). Tabel 1 juga menunjukkan nilai elektronegativitas. Nilai elektronegativitas senyawa IM-NH<sub>2</sub> adalah 2,445 eV dan paling rendah dibandingkan senyawa lain, nilai elektronegativitas paling tinggi adalah senyawa IM-NO<sub>2</sub> adalah 4,422 eV. Berdasarkan data elektronegativitas ini kembali dapat diprediksi bahwa senyawa IM-NH<sub>2</sub> memiliki IE %

paling tinggi dan senyawa IM-NO<sub>2</sub> memiliki IE % paling rendah.

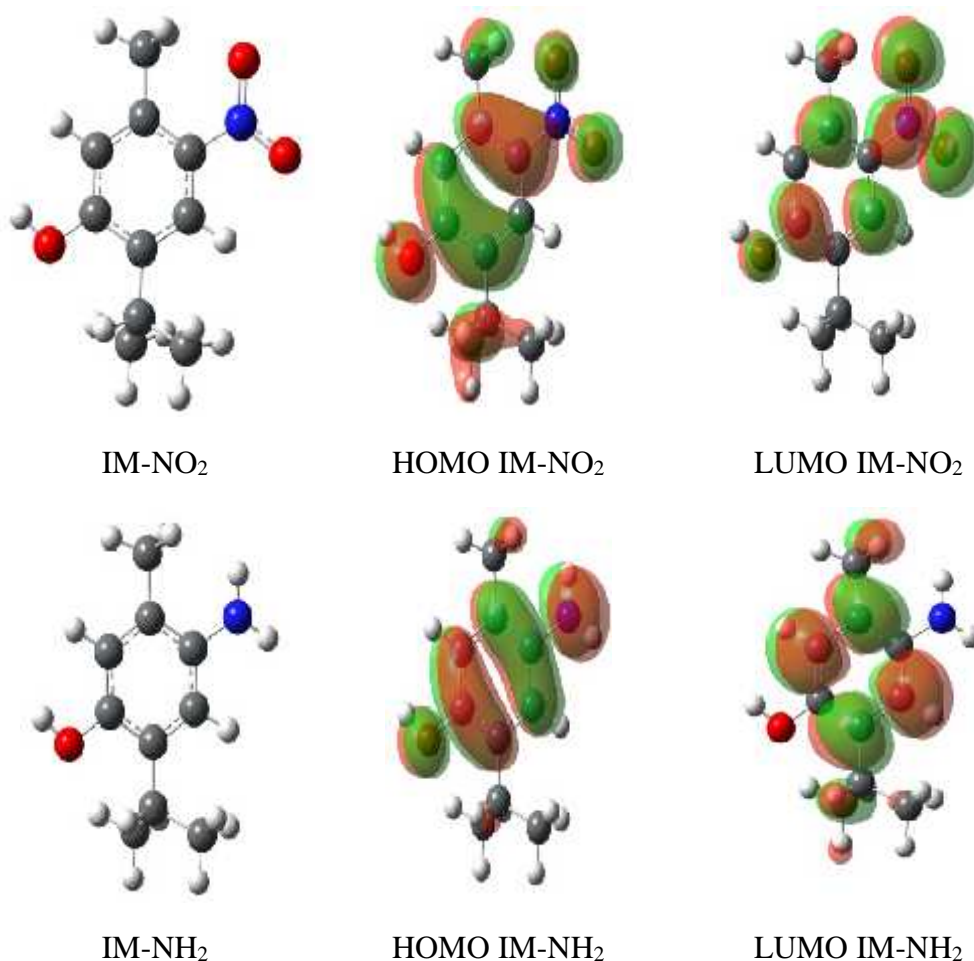
**Tabel 2.** Efisiensi anti korosi (IE %) untuk senyawa 2-isopropil-5-metilfenol (IM) dan turunannya dihitung menggunakan teori fungsional kerapatan pada tingkatan B3LYP/6-31G(d)

Senyawa	I <sub>add</sub> %	I <sub>eadd</sub> %	Efisiensi anti korosi %	
			Teoritis IE <sub>teori</sub> %	Eksperimen
IM	0,00	0,00	82,70	82,70
IM-CH <sub>3</sub>	3,51	3,19	85,88	-
IM-OH	8,95	8,13	90,83	-
IM-COOH	-7,54	-6,84	75,85	-
IM-CHO	-8,30	-7,54	75,16	-
IM-NH <sub>2</sub>	15,07	13,68	96,38	-
IM-CHCH <sub>2</sub>	5,34	4,85	87,55	-
IM-SH	0,51	0,46	83,16	-
IM-F	0,79	0,72	83,42	-
IM-NO <sub>2</sub>	-15,46	-14,04	68,66	-

Tabel 2 menunjukkan hasil perhitungan teoritis efisiensi anti korosi (IE<sub>teori</sub>%) senyawa IM dan turunannya dihitung menggunakan teori fungsional kerapatan pada tingkatan B3LYP/6-31G(d). Hasil perhitungan menunjukkan bahwa penambahan substituen penarik elektron seperti nitro (NO<sub>2</sub>) pada senyawa IM menyebabkan penurunan efisiensi anti korosi. Sebaliknya, penambahan substituen pendonor elektron seperti gugus hidroksi (OH) dan amina (NH<sub>2</sub>) pada senyawa IM menyebabkan peningkatan efisiensi anti korosi. Sesuai prediksi pola E<sub>HOMO</sub>, potensial ionisasi dan elektronegativitas maka senyawa IM-NH<sub>2</sub> memiliki IE % paling tinggi dibandingkan senyawa lain sebesar 96,38 %. Terjadi peningkatan yang signifikan jika dibandingkan dengan IE % senyawa IM sebesar 82,70 % sedangkan untuk senyawa IM-NO<sub>2</sub> memiliki IE % adalah sebesar 68,66 %. Hasil ini sesuai dengan prediksi sebelumnya yang dilakukan Obayes *et al.* (2014) terhadap senyawa benzilamidazol yang menunjukkan penambahan gugus nitro (NO<sub>2</sub>) mengurangi efisiensi anti korosi.

Secara struktur tidak terjadi perubahan yang signifikan pada struktur IM akibat penambahan gugus penarik dan pendonor elektron. Hal ini disebabkan karena sifat senyawa IM yang kurang fleksibel atau cukup rigid. Namun terjadi perbedaan nilai IE % yang signifikan akibat penambahan gugus penarik dan pendonor elektron akibat transfer elektron yang terjadi. Distribusi elektron pada orbital molekul pada senyawa anti korosi turunan IM diwakili oleh IM-NH<sub>2</sub> dan IM-NO<sub>2</sub> ditunjukkan pada Gambar 2. Perbedaan distribusi elektron (Gambar 2) pada kedua senyawa dimana kontribusi substituen NH<sub>2</sub> pada

orbital HOMO lebih tinggi dibandingkan NO<sub>2</sub>. Hal ini menjelaskan mengapa E<sub>HOMO</sub> senyawa IM-NH<sub>2</sub> lebih tinggi dibandingkan IM-NO<sub>2</sub>.



**Gambar 2.** Struktur dan orbital molekul (HOMO dan LUMO) senyawa IM-NO<sub>2</sub> dan IMNH<sub>2</sub> dihitung menggunakan teori fungsional kerapatan pada tingkatan teori B3LYP/6-31G(d).

## KESIMPULAN

Kajian teoritis kimia kuantum telah dilakukan terhadap turunan 2-isopropil-5-metilfenol sebagai senyawa anti korosi berdasarkan teori fungsional kerapatan pada tingkatan teori B3LYP/6-31G(d). Hasil perhitungan teoritis menunjukkan bahwa efisiensi anti korosi (IE %) memiliki korelasi yang baik dengan parameter kuantum seperti energi orbital (E<sub>HOMO</sub> dan E<sub>LUMO</sub>), potensial ionisasi (*I*), afinitas elektron (*A*) dan elektronegativitas (χ). Terjadi peningkatan IE % setelah dilakukan penambahan substituen pendonor elektron NH<sub>2</sub> atau pada senyawa IM-NH<sub>2</sub> dengan IE % paling tinggi dibandingkan senyawa lain, yaitu sebesar 96,38 %. Pendekatan kimia kuantum ini dapat

membantu penelitian eksperimental dalam hal desain dan sintesis senyawa anti korosi yang lebih efisien.

## UCAPAN TERIMAKASIH

Terimakasih kami kepada *Austrian-Indonesian Centre for Computational Chemistry*, Jurusan Kimia UGM untuk dukungan fasilitas komputer selama penelitian dilaksanakan.

## DAFTAR PUSTAKA

- Ameer, M. A., Fekry, A. M., 2011, Corrosion Inhibition of Mild Steel by Natural Product Compound, *Progress in Organic Coatings*, vol. 71, pp. 343–349.
- Avci, G., 2008, Inhibitor effect of N, N0-methylenediacrylamide on Corrosion Behavior of Mild Steel in 0.5 M HCl, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 112, pp. 234–238.
- Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; and Pople, J. A., 2004, *Gaussian 03*, Revision C.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- Geerlings, P., De Proft, F., 2002, Chemical Reactivity as Described by Quantum Chemical Methods. *International Journal Molecular Science*, vol. 3, no. 4, pp. 276-309.
- Hadisaputra, S., Hamdiani, S., 2014, Pemodelan Molekul Berdasarkan Metode *ab initio* Senyawa Anti Korosi Turunan Fenil-pirazolindol, *Jurnal Penelitian*, vol. 1, no. 2, pp. 54-59.
- Khaled, K. F., Al-Qahtani, M. M., 2009, The Inhibitive Effect of Some Tetrazole Derivatives Towards Al Corrosion in Acid Solution: Chemical, Electrochemical and Theoretical Studies. *Materials Chemistry and Physics*, vol. 113, no. 1, pp. 150-158.
- Koopmans, T., 1934, "Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den einzelnen Elektronen eines Atoms", *Physica*, vol. 1, no. 1–6, pp. 104–113.



- Li, S. L., Wang, Y. G., Chen, S. H., Yu, R., Lei, SB, Ma, H. Y., Liu, D. X., 1999, Some aspects of quantum chemical calculations for the study of Schiff base corrosion inhibitors on copper in NaCl solutions. *Corrosion Science*, vol. 41, pp. 1769–1782.
- Liu, P., Fang, X., Tang, Y., Sun, C., Yao, C. 2011, Electrochemical and Quantum Chemical Studies of 5-Substituted Tetrazoles as Corrosion Inhibitors for Copper in Aerated 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Solution. *Materials Sciences and Applications*, vol. 2, no. 9, pp. 1268.
- Musa, A. Y., Kadhum, A. A. H., Mohamad, A. B., Rahoma, A. A. B., Mesmari, H., 2010., Electrochemical and quantum chemical calculations on 4, 4-dimethylloxazolidine-2-thione as inhibitor for mild steel corrosion in hydrochloric acid, *Journal Molecular Structure*. vol. 969, no. 1, pp. 233-237.
- Mwadham, M. K., Ime, B. O., and Eno, E. E., 2013, Computational Study of Some Amino Acid Derivatives as Potential Corrosion Inhibitors for Different Metal Surfaces and in Different Media, *International Journal Electrochemical Science*, vol. 8, pp. 10839–10850.
- Noor, E. A., 2005, The Inhibition of Mild Steel Corrosion in Phosphoric Acid Solutions by Some N-heterocyclic Compounds in The Salt Form. *Corrosion Science*. Vol. 47, pp. 33–55.
- Obayes, H. R., Alwan, G. H., Alobaidy, A. H., Al-Amiery, A. A., H Kadhum, A. A., Mohamad, A. B., 2014, Quantum Chemical Assessment of Benzimidazole Derivatives as Corrosion Inhibitors, *Chemistry Central Journal*, vol. 8, pp. 21.
- Obot, I. B., Obi-Egbedi, N. O., 2010, Theoretical Study of Benzimidazole and Its Derivatives and Their Potential Activity as Corrosion Inhibitors, *Corrosion Science*, vol. 52, pp. 657–660.
- Sandip, K. R., Nazmul, I., and Dulal, C. G., 2011, Modeling of The Chemico-Physical Process of Protonation of Molecules Entailing Some Quantum Chemical Descriptors, *Journal Quantum Information Science*, vol. 1, pp. 87.
- Sastri, V. S., 1998, *Corrosion Inhibitors: Principles and Applications*, New York, John Wiley & Sons Ltd., pp. 25–237.
- Sayo's, R., Gonza'lez, M., Costa, J. M., 1986, On the Use of Quantum Chemical Methods as an Additional Tool in Studying Corrosion Inhibitor Substances, *Corrosion Science*, vol. 26, no. 11, pp. 927–934.
- Sherif, E. M., Park, S-M., 2006, Effects of 1,4-naphthoquinone on Aluminum Corrosion in 0.50 M Sodium Chloride Solutions. *Electrochimica Acta*, vol. 51, no. 7, pp. 1313–1321.
- Udhayakala, P., Rajendiran, T. V., Gunasekaran, S., 2012. Theoretical Approach to the Corrosion Inhibition Efficiency of Some Pyrimidine Derivatives Using DFT Method. *Journal Computer Methods Molecular Design*, vol. 2, no. 1, pp. 1-15.