

## Mempelajari Senyawa Mirisitrin Dengan Penambahan Substituen NH<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, dan CH<sub>3</sub> Sebagai Inhibitor Korosi Menggunakan Metode *Density Fuctional Theory* (DFT)

**Azuxetullatif<sup>\*1</sup>, Emriadi<sup>1</sup>, Syukri<sup>1</sup>, Putri Untari<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Andalas  
e-mail: [\\*azuxetullatif@gmail.com](mailto:azuxetullatif@gmail.com)

Diterima: 12 Desember 2020/ Disetujui: 19 Desember 2020/ Dipublikasi online: 14 Januari 2021  
DOI: <https://doi.org/10.22437/chp.v5i2.11347>

### ABSTRAK

Kemampuan inhibisi korosi senyawa mirisitrin (M1) dengan penambahan NH<sub>2</sub> (M2), NO<sub>2</sub> (M3), dan CH<sub>3</sub> (M4) pada permukaan logam telah dipelajari menggunakan metode *Density Fuctional Theory* (DFT) dengan basis set B3LYP/6-31G (d, p). Parameter yang diperoleh dari hasil optimasi adalah nilai  $E_{HOMO}$ ,  $E_{LUMO}$ , dan momen dipol. Dari nilai  $E_{HOMO}$  dan  $E_{LUMO}$  yang diperoleh kemudian dihitung nilai energi gap ( $\Delta E$ ), potensial ionisasi (IP), afinitas elektron (EA), elektronegativitas ( $\chi$ ), hardness ( $\eta$ ), softness ( $\sigma$ ), elektron transfer ( $\Delta N$ ), dan elektrofilitas ( $\omega$ ). Perhitungan secara komputasi menunjukkan bahwa senyawa M4 memiliki kemampuan inhibisi korosi yang terbaik. Berdasarkan nilai  $E_{HOMO}$ , energi gap ( $\Delta E$ ), potensial ionisasi (IP), hardness ( $\eta$ ), softness ( $\sigma$ ) dan transfer elektron ( $\Delta N$ ).

Kata kunci: DFT, Inhibisi korosi,  $E_{HOMO}$ ,  $E_{LUMO}$

### ABSTRACT

Corrosion inhibition ability myricitrin compound (M1) with the addition of NH<sub>2</sub> (M2), NO<sub>2</sub> (M3), and CH<sub>3</sub> (M4) on the metal surface has been studied using *Fuctional Density Theory* (DFT) with a base set of B3LYP / 6-31G (d, p). Parameters obtained from the optimization result are the value  $E_{HOMO}$ ,  $E_{LUMO}$  and dipole moment. Of the value  $E_{HOMO}$  and  $E_{LUMO}$  obtained and calculated the value of the energy gap (AE), ionization potential (IP), electron affinity (EA), electronegativity ( $\chi$ ), hardness ( $\eta$ ), softness ( $\sigma$ ), electron transfer ( $\Delta N$ ), and electrophilicity ( $\omega$ ). Computational calculations show that the compound M4 has the best corrosion inhibition ability. Based on the value  $E_{HOMO}$ , the energy gap (AE), ionization potential (IP), hardness ( $\eta$ ), softness ( $\sigma$ ) and electron transfer ( $\Delta N$ ).

Keywords: DFT, Corrosion Inhibition,  $E_{HOMO}$ ,  $E_{LUMO}$

### PENDAHULUAN

Korosi merupakan kerusakan suatu material atau logam akibat interaksinya dengan lingkungan yang bersifat korosif (Obi-Egbedi *et al.*, 2011). Korosi pada logam dapat menimbulkan masalah besar, terutama dalam dunia industri karena menyebabkan kerugian dalam setiap tahunnya. Oleh sebab itu, untuk memperkecil kerugian perlu dilakukan pencegahan korosi dengan menggunakan inhibitor korosi (Shihab dan Al-Doori., 2014). Umumnya inhibitor yang digunakan

adalah inhibitor organik yang berasal dari ekstrak bahan alam yang mempunyai pasangan elektron bebas seperti atom N, O, P, S. Atom-atom yang mengandung pasangan elektron bebas ini nantinya dapat berfungsi sebagai ligan yang akan membentuk senyawa kompleks dengan logam (Nathiya dan Raj., 2014). Ekstrak bahan alam telah banyak digunakan sebagai senyawa inhibitor korosi seperti ekstrak kulit melinjo (*Gnetum gnemon. L*) (Emriadi *et al.*, 2018), ekstrak daun kakao (*Theobroma cacao*) (Yetri *et al.*, 2017), ekstrak daun singkong (*Manihot esculenta*) (Gusti *et al.*, 2016) dan ekstrak daun suren merah (*Toona sinensis*) (Emriadi *et al.*, 2016).

Arumugam *et al.*, (2016) mengemukakan bahwa senyawa mirisitrin merupakan kontributor utama terhadap antioksidan dan sifat antiglikemik dari tanaman jambu bol dibandingkan senyawa mirisetin, mirisetin 3- $\alpha$ -L-arabinofuranosida, dan mirisetin 3'-glukosida. Senyawa mirisitrin mampu mengikat radikal bebas dan menghambat enzim alfa-glukosidase dengan gugus hidroksil (OH) pada cincin benzen dan heterosikliknya, hal ini dapat dikaitkan dengan kemampuan donor elektron atom oksigen ke atom Fe pada permukaan logam (Arumugam *et al.*, 2016). Molekul dengan penambahan gugus pendorong elektron seperti -OH, -NH<sub>2</sub>, -CH<sub>3</sub>, -OCH<sub>3</sub> mendorong elektron kearah molekul gugus pendorong elektron terikat, sehingga meningkatkan kerapatan elektron disekitar molekul tempat gugus pendorong elektron terikat serta meningkatkannya kemampuan inhibisi korosi (Harvey *et al.*, 2011). Sedangkan gugus penarik elektron seperti -NO<sub>2</sub>, -CN, -COOH, -COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> menarik elektron keluar dari molekul tempat gugus penarik elektron terikat, yang menyebabkan penurunan kerapatan elektron dan mengurangi efisiensi inhibisi korosi (Yadav *et al.*, 2015). Oleh sebab itu peneliti tertarik membandingkan inhibisi korosi senyawa mirisitrin (M1) dengan penambahan NH<sub>2</sub> (M2), NO<sub>2</sub> (M3), dan CH<sub>3</sub> (M4).

Metode kimia komputasi dapat dibedakan menjadi 2 bagian besar yaitu mekanika molekular dan metode struktur elektronik yang terdiri dari semi empiris, ab initio, dan *Density Functional Theory* (DFT) (Bacskay *et al.*, 1998). Metode DFT dapat meramalkan energi yang berkaitan dengan kerapatan elektron suatu molekul, panjang dan sudut ikatan yang mendekati atau bahkan sama dengan panjang dan sudut ikatan optimal, sehingga didapat struktur paling konvergen dengan energi minimum. DFT mencoba menghitung total energi elektronik suatu molekul dan distribusi kerapatan elektron secara keseluruhan. Penggunaan metode ini memberikan kemudahan karena hasil yang diperoleh

berkorelasi baik dengan hasil eksperimen dan tidak membutuhkan waktu yang lama (Baerends dan Gritsenko, 1997).

Pada penelitian ini digunakan metode *Density Functional Theory* (DFT) dengan basis set B3LYP/6-31G (d, p) untuk optimasi molekul M1, M2, M3, dan M4. Parameter yang diperoleh dari hasil optimasi geometri pada penelitian ini yaitu energi HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*), energi LUMO (*Lowest Uncoppied Molecular Orbital*), momen dipol ( $\mu$ ) dan energi total ( $E_{\text{tot}}$ ) (Gece, 2008). Dari nilai  $E_{\text{HOMO}}$  dan  $E_{\text{LUMO}}$  yang diperoleh kemudian dihitung nilai energi gap ( $\Delta E$ ), potensial ionisasi (IP), afinitas elektron (EA), elektronegativitas ( $\chi$ ), *hardness* ( $\eta$ ), *softness* ( $\sigma$ ), dan transfer elektron ( $\Delta N$ ) (Ikpi dan Abeng., 2018).

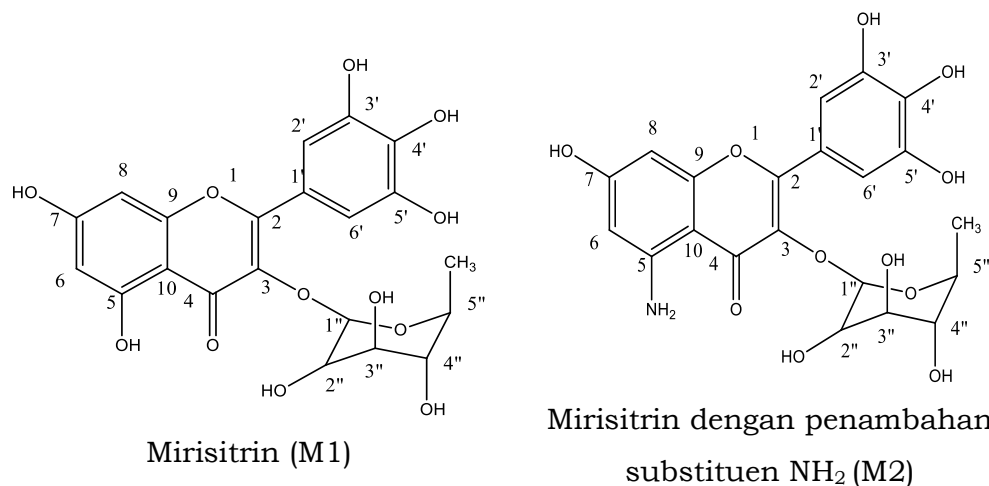
## METODOLOGI PENELITIAN

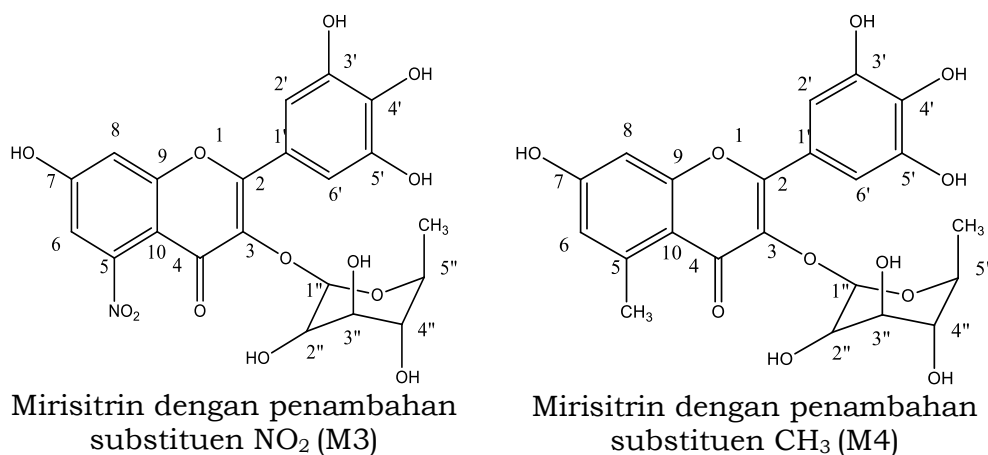
### Alat dan Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah molekul mirisitrin dan penambahan  $\text{NH}_2$ ,  $\text{NO}_2$ , dan  $\text{CH}_3$ . Peralatan yang digunakan adalah perangkat keras berupa komputer dengan *prosesor intel® Core™ i5-8300H*, *memory 8GB* *SSHD 1TB*, perangkat lunak kimia komputasi: program *Gaussian 09 W*.

### Optimasi molekul mirisitrin dan penambahan $\text{NH}_2$ , $\text{NO}_2$ , dan $\text{CH}_3$

Optimasi senyawa mirisitrin (M1) dengan penambahan substituen  $\text{NH}_2$  (M2),  $\text{NO}_2$  (M3) dan  $\text{CH}_3$  (M4) pada posisi C5 menggunakan metode DFT dengan basis set B3LYP/6-31G (d, p). Struktur molekul senyawa mirisitrin dengan penambahan substituen  $\text{NH}_2$  (M2),  $\text{NO}_2$  (M3), dan  $\text{CH}_3$  (M4) pada posisi C5 dapat dilihat pada **Gambar 1**.





**Gambar 1.** Struktur senyawa mirisitrin (M1) dengan penambahan substituen NH<sub>2</sub> (M2), NO<sub>2</sub> (M3), dan CH<sub>3</sub> (M4) pada posisi C5.

### Parameter kimia kuantum

Semua perhitungan dilakukan menggunakan perangkat lunak *Gaussian 09* menggunakan metode *Density Functional Theory* (DFT) dengan basis set B3LYP/6-31G (d, p). Secara teoritis parameter kimia kuantum, seperti energi gap ( $\Delta E$ ), potensial ionisasi (IP), afinitas elektron (EA), elektronegativitas ( $\chi$ ), *hardness* ( $\eta$ ), *softness* ( $\sigma$ ), elektrofilitas ( $\omega$ ) dan transfer elektron ( $\Delta N$ ) digunakan untuk mempelajari inhibisi korosi dari senyawa mirisitrin dengan penambahan substituen NH<sub>2</sub> (M2), NO<sub>2</sub> (M3), dan CH<sub>3</sub> (M4). Parameter potensial ionisasi (IP) dan afinitas elektron (EA) dihitung dengan menggunakan teorema Koopman. Menurut teorema ini potensial ionisasi (IP) adalah invers energi HOMO dan afinitas elektron adalah invers energi LUMO (Hadisaputra *et al.*, 2017). Potensial ionisasi (IP) dan afinitas elektron (EA) dapat dihitung seperti persamaan (1) dan (2).

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

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

Potensial ionisasi (IP) didefinisikan sebagai jumlah energi yang dibutuhkan untuk melepaskan satu elektron terluar dari atom. Semakin besar nilai IP, maka semakin besar gaya tarik elektron dengan inti atom, dan semakin besar energi yang diperlukan elektron untuk lepas dari lintasan. Begitu pula sebaliknya jika IP kecil menyebabkan elektron mudah lepas atau keluar dari lintasan dan menyebabkan molekul lebih reaktif (Awad *et al.*, 2000; Yadav *et al.*, 2014). Sedangkan afinitas elektron (EA) adalah energi yang dilepaskan oleh atom ketika suatu elektron ditambahkan kedalam suatu molekul.

*Hardness* ( $\eta$ ) menandakan resistensi terhadap perubahan bentuk atau polarisasi awan elektron dari atom atau molekul dibawah gangguan kecil respon kimia. Apabila nilai *hardness* besar maka stabilitas meningkat, sedangkan nilai *hardness* kecil, maka stabilitas menurun (Ebenso *et al.*, 2010). *Hardness* ( $\eta$ ) dapat dinyatakan dari nilai IP dan EA seperti persamaan (3) berikut ini:

$$\eta = \frac{I - A}{2} \quad (3)$$

*Softness* ( $\sigma$ ) berbanding terbalik dengan konsep *hardness*. Molekul “*soft*” lebih mudah mengalami perubahan kerapatan elektron dari pada molekul “*hard*” dan lebih reaktif daripada molekul “*hard*”. Molekul dengan nilai *softness* ( $\sigma$ ) yang besar lebih reaktif dibandingkan molekul dengan nilai *softness* ( $\sigma$ ) yang kecil (Zarrok *et al.*, 2015). Secara umum, dapat dikatakan bahwa nilai *softness* ( $\sigma$ ) yang besar meningkatkan reaktifitas kimia dan nilai *hardness* ( $\eta$ ) yang besar menurunkan reaktifitas kimia. Jadi, untuk desain inhibitor korosi yang baik diharapkan memiliki nilai *hardness* ( $\eta$ ) yang rendah dan nilai *softness* ( $\sigma$ ) yang tinggi (Verma *et al.*, 2018). Nilai *softness* ( $\sigma$ ) dihitung menggunakan persamaan (4) (Yadav *et al.*, 2014) dibawah ini:

$$\sigma = \frac{1}{\eta} \quad (4)$$

Elektronegativitas ( $\chi$ ) yaitu kemampuan suatu atom untuk menarik elektron dari molekul lain dalam suatu ikatan. Teorema Koopman menjelaskan hubungan antara IP, dan EA dengan nilai elektronegativitas ( $\chi$ ) seperti persamaan (5) (Rajendran *et al.*, 2016) sebagai berikut:

$$\chi = \frac{I + A}{2} \quad (5)$$

Transfer elektron ( $\Delta N$ ) adalah selisih nilai elektronegativitas ( $\chi$ ) dengan jumlah *hardness* ( $\eta$ ) antara senyawa inhibitor dengan atom logam (dalam hal ini logam Fe). Transfer elektron menjelaskan kemudahan molekul untuk mendonasikan elektron, dan bukan untuk mengukur jumlah elektron yang ditransferkan. Kemampuan inhibisi korosi molekul meningkat seiring dengan mudahnya molekul tersebut mendonasikan elektron ke permukaan logam (Koopmans., 1934). Transfer elektron ( $\Delta N$ ) dihitung menggunakan dengan persamaan (6) seperti dibawah ini:

$$\Delta N = \frac{\chi_{\text{Fe}} - \chi_{\text{inh}}}{2(\eta_{\text{Fe}} + \eta_{\text{inh}})} \quad (6)$$

Dimana  $\chi_{\text{Fe}}$  = nilai elektronegativitas besi dan  $\chi_{\text{inh}}$  = nilai elektronegativitas molekul inhibitor, sedangkan  $\eta_{\text{Fe}}$  = nilai *hardness* besi dan  $\eta_{\text{inh}}$  = *hardness* molekul inhibitor. Nilai elektronegativitas besi  $\chi_{\text{Fe}} = 7,0$  eV dan nilai *hardness* besi  $\eta_{\text{Fe}} = 0$  eV dengan mengasumsikan  $I = A$  (Hadisaputra *et al.*, 2017; Quy *et al.*, 2019)

Parr dan Bartolotti, (1982) mengemukakan potensial kimia ( $\mu$ ) adalah energi yang dilepaskan dari suatu atom untuk menarik elektron dari molekul lain dalam suatu ikatan. Nilai potensial kimia ( $\mu$ ) merupakan invers dari nilai elektronegativitas ( $\chi$ ) seperti persamaan (7):

$$\mu = -\chi \quad (7)$$

Elektrofilisitas ( $\omega$ ), adalah ukuran stabilitas molekul setelah menerima elektron (Saha *et al.*, 2014). Inhibitor nukleofil ditandai dengan nilai elektrofilisitas kecil ( $\omega^-$ ), dan sebaliknya inhibitor elektrofil ditandai dengan nilai elektrofilisitas besar ( $\omega^+$ ) (Yao *et al.*, 2019). Nilai elektrofilisitas ( $\omega$ ) dihitung menggunakan persamaan (8) seperti dibawah ini:

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (8)$$

Interaksi antara molekul inhibitor dengan permukaan logam dapat diprediksi dengan menghitung nilai energi interaksi (Xia *et al.*, 2008). Energi interaksi ( $E_{\text{int}}$ ) dihitung menggunakan persamaan (9) seperti dibawah ini:

$$E_{\text{interaksi}} = E_{\text{total}} - (E_{\text{Fe}} - E_{\text{inhibitor}}) \quad (9)$$

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Hasil Optimasi Struktur Mirisitrin

Hasil optimasi molekul M1, M2, M3, dan M4 pada posisi C5 diperoleh nilai  $E_{\text{HOMO}}$  dan  $E_{\text{LUMO}}$ , digunakan untuk menghitung nilai  $\Delta E$ , IP, EA,  $\eta$ ,  $\sigma$ ,  $\chi$  dan  $\Delta N$  yang dirangkum pada **Tabel 1**. Data dari **Tabel 1** menunjukkan bahwa senyawa M4 memiliki nilai  $E_{\text{HOMO}}$  yang besar dan nilai  $E_{\text{LUMO}}$  yang kecil dari senyawa lainnya. Hal ini menunjukkan bahwa M4 memiliki kemampuan inhibisi yang lebih baik dibandingkan senyawa M3, M1 dan M2, seperti yang dilaporkan oleh Gece, (2008) bahwa semakin besar  $E_{\text{HOMO}}$  atau semakin kecil  $E_{\text{LUMO}}$  maka semakin mudah molekul organik berikatan dengan kation logam.

Pada **Tabel 1** terlihat bahwa nilai  $\Delta E$  senyawa M4 (1,494101 eV) < M3 (1,515869 eV) < M1 (1,757222 eV) < M2 (1,970820 eV). Semakin kecil  $\Delta E$  suatu molekul maka semakin kecil energi yang dibutuhkan untuk melepaskan elektron, sehingga meningkatkan kemampuan inhibisi korosi (Ebenso *et al.*, 2010; Obot *et al.*, 2009; Udowo, 2018). Oleh sebab itu senyawa M4 dapat diprediksi sebagai inhibitor terbaik, karena energi yang dibutuhkan untuk melepaskan elektron kecil dari molekul M4 ke atom logam daripada senyawa M3, M1 dan M2.

Nilai potensial ionisasi senyawa M4 < M2 < M1 < M3 dan nilai afinitas elektron M2 > M1 > M4 > M3, seperti Pada Tabel 1. Hal ini menandakan bahwa senyawa M4 mudah melepaskan elektron ke atom logam dan senyawa M4 sulit menerima elektron dari permukaan logam. Sesuai dengan yang dilaporkan oleh Madkour, (2015) dan Kazem, (2016) bahwa semakin kecil nilai potensial ionisasi maka semakin mudah elektron melepaskan elektron dan semakin besar nilai afinitas elektron semakin mudah molekul menerima elektron..

Data **Tabel 1** terlihat bahwa senyawa M4 memiliki nilai *hardness* ( $\eta$ ) (0,747051) yang kecil dan nilai *softness* ( $\sigma$ ) yang besar (11,338598) dibandingkan M2, M1, dan M3. Senyawa M4 dapat diprediksi memiliki kemampuan inhibisi korosi lebih baik dari senyawa M2, M1 dan M3, karena kestabilan senyawa M4 rendah dan kereaktifan tinggi seperti yang dilaporkan oleh Ebenso *et al.*, (2010) bahwa inhibitor dengan nilai *hardness* paling kecil (nilai *softness* paling besar) memiliki kinerja inhibisi korosi yang lebih baik. **Tabel 1** menunjukkan bahwa senyawa M4 memiliki kemampuan inhibisi korosi bagus karena nilai transfer elektron ( $\Delta N = 1,845443$ ) < 3,6 dan nilai  $E_{HOMO}$  terbesar. Sesuai dengan yang dikemukakan oleh Loukovit's *et al.*, (2001) bahwa nilai  $\Delta N < 3,6$  meningkatkan kemampuan inhibisi korosi dengan meningkatnya kemampuan donor elektron dari inhibitor ke permukaan logam.

Berdasarkan hasil perhitungan nilai parameter kimia kuantum ( $E_{HOMO}$ ,  $E_{LUMO}$ , energi gap ( $\Delta E$ ), *hardness* ( $\eta$ ), *softness* ( $\sigma$ ) dan transfer elektron ( $\Delta N$ ) menunjukkan bahwa senyawa M1 dengan penambahan substituen  $CH_3$  (M4) meningkatkan inhibisi korosi. Hal ini menunjukkan bahwa penambahan gugus pendorong elektron ( $CH_3$  dan  $NH_2$ ) pada molekul inhibitor korosi meningkatkan kemampuan inhibisi korosi dan penambahan substituen gugus penarik elektron ( $NO_2$ ) pada molekul inhibitor menurunkan kemampuan inhibisi korosi (Harvey *et al.*, 2011; Yadav *et al.*, 2015).



**Tabel 1** Nilai  $E_{\text{HOMO}}$ ,  $E_{\text{LUMO}}$ , energi gap ( $\Delta E$ ), *hardness* ( $\eta$ ), *softness* ( $\sigma$ ) dan transfer elektron ( $\Delta N$ ) dari senyawa M1, M2, M3 dan M4.

Parameter	Senyawa			
	M1	M2	M3	M4
$E_{\text{HOMO}}$ (eV)	-3,125069	-3,612128	-2,818140	-2,806439
$E_{\text{LUMO}}$ (eV)	-1,367847	-1,641307	-1,302271	-1,312338
(IP) (eV)	3,125069	3,612128	2,818140	2,806439
(EA) (eV)	1,367847	1,641307	1,302271	1,312338
Energi gap ( $\Delta E$ ) / (eV)	1,757222	1,970820	1,515869	1,494101
<i>Hardness</i> ( $\eta$ ) / (eV)	0,878611	0,985410	0,757935	0,747051
<i>Softness</i> ( $\sigma$ ) / (eV <sup>-1</sup> )	1,138160	1,014806	1,319375	1,338598
Elektronegativitas (eV)	2,246458	2,626717	2,060205	2,059389
Transfer elektron ( $\Delta N$ )	2,088257	2,154739	1,872021	1,845443

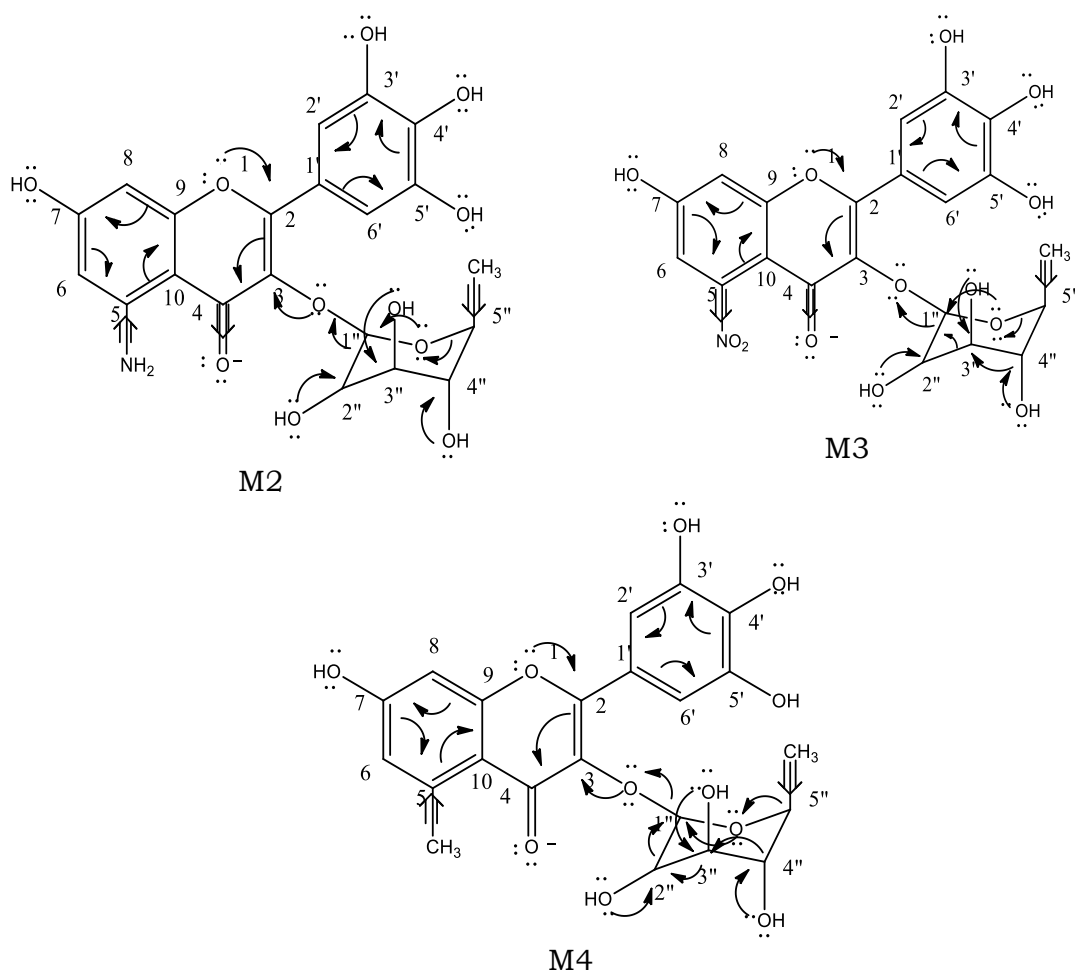
Molekul M1, M2, M3 dan M4 yang dioptimasi menggunakan metode DFT dengan basis set B3LYP/6-31G (d, p) diperoleh distribusi kerapatan elektron orbital HOMO dan LUMO seperti pada **Tabel 2**. **Tabel 2** menunjukkan bahwa distribusi kerapatan elektron orbital HOMO dari molekul M2 dan molekul M4 pada cincin glukosa (O26, C33-C34, O38, C36-C37, O39, O47). Keberadaan gugus pendorong elektron di posisi C8 pada molekul M2 dan molekul M4 menyebabkan elektron terdorong kedalam cincin glukosa dan meningkatkan kerapatan elektron cincin glukosa dari molekul M1 (Abdulazeez *et al.*, 2019). Sedangkan distribusi kerapatan elektron M3 pada cincin benzen (C1-C12, C2=C7, C4-C5, C9=C10, C8, C14, C13, C19) dan NO<sub>2</sub> (N=O). Keberadaan gugus penarik elektron di posisi C8 pada molekul M3 menyebabkan elektron tertarik kedalam cincin benzen dan gugus NO<sub>2</sub>, sehingga menurunkan kerapatan elektron lokasi pendonor elektron dari molekul M1 (Obayes *et al.*, 2014).

Pada **Tabel 2** terlihat bahwa distribusi kerapatan elektron orbital LUMO dari molekul M2 dan M4 pada cincin benzen (C1-C12, C2=C7, C4-C5, C9=C10, C8, C14, C13, C19) semakin besar, karena gugus pendorong elektron menolak elektron ke cincin benzen pada molekul M2 dan molekul M4 sehingga meningkatkan lokasi penerima elektron dari molekul M1. Distribusi kerapatan elektron orbital LUMO dari molekul M3 pada gugus NO<sub>2</sub>. Keberadaan gugus penarik elektron pada molekul M3 menyebabkan elektron tertarik ke arah gugus



$\text{NO}_2$ , sehingga menurunkan kerapatan elektron lokasi adsorpsi pada benzen dari molekul M1.

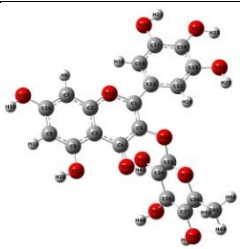
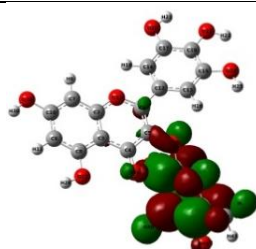
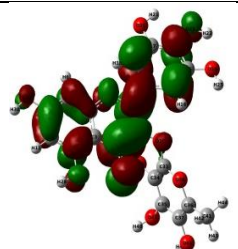
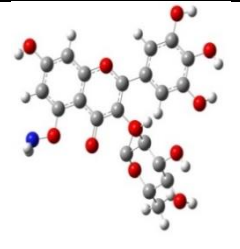
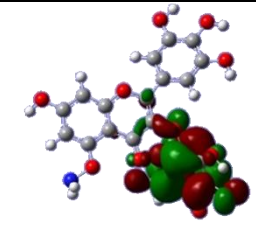
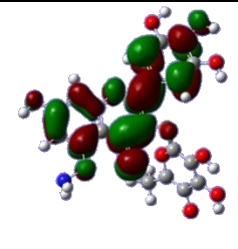
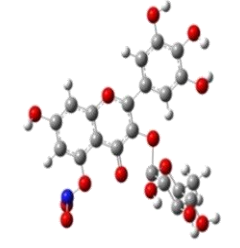
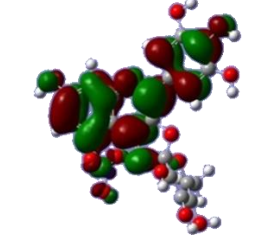
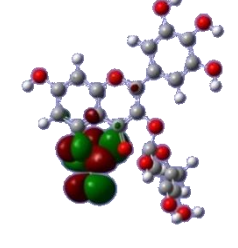
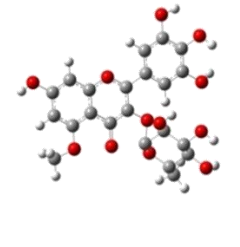
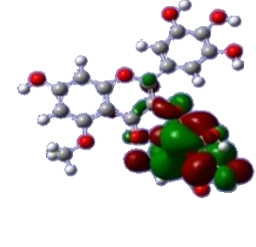
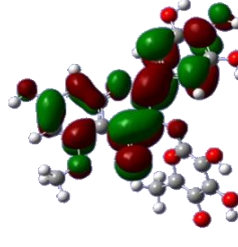
Mekanisme reaksi dapat mendukung hasil distribusi kerapatan elektron dari senyawa M2 (senyawa M1 dengan penambahan substituen  $\text{NH}_2$ ), M3 (senyawa M1 dengan penambahan substituen  $\text{NO}_2$ ), dan M4 (senyawa M1 dengan penambahan substituen  $\text{CH}_3$ ) seperti pada **Gambar 2**.



**Gambar 2.** Mekanisme reaksi senyawa M2, M3 dan M4

Pada **Gambar 2** untuk senyawa M2 dan M4 menunjukkan bahwa gugus  $\text{NH}_2$  dan  $\text{CH}_3$  pada posisi C5 mendorong elektron ke arah cincin benzen. Gugus  $\text{CH}_3$  pada cincin glukosa mendorong elektron ke dalam cincin glukosa sehingga ke cincin glukosa kelebihan elektron dan meningkatkan kerapatan elektron pada daerah cincin glukosa. Sedangkan untuk senyawa M3 menunjukkan bahwa gugus  $\text{NO}_2$  pada posisi C5 menarik elektron keluar cincin benzen dan gugus  $\text{CH}_3$  pada cincin glukosa mendorong elektron ke dalam cincin glukosa, sehingga elektron pada cincin benzen tertarik ke arah gugus  $\text{NO}_2$ .

**Tabel 2** Distribusi kerapatan elektron orbital HOMO dan LUMO dari molekul M1, M2, M3, dan M4. (Atom abu-abu= C; merah= O; putih= H)

Senyawa	Optimasi struktur molekul	HOMO	LUMO
M1			
M2			
M3			
M4			

## KESIMPULAN

Hasil optimasi molekul senyawa mirisitrin (M1) dengan penambahan substituen  $\text{NH}_2$  (M2),  $\text{NO}_2$  (M3) dan  $\text{CH}_3$  (M4) diperoleh nilai  $E_{\text{HOMO}}$ ,  $E_{\text{LUMO}}$ , dan momen dipol. Nilai  $E_{\text{HOMO}}$ ,  $E_{\text{LUMO}}$  yang diperoleh digunakan untuk perhitungan parameter kimia kuantum seperti energi gap ( $\Delta E$ ), potensial ionisasi ( $I$ ), afinitas elektron ( $A$ ), elektronegativitas ( $\chi$ ), *hardness* ( $\eta$ ), *softness* ( $\sigma$ ), elektrofilisitas ( $\omega$ ) dan elektron transfer ( $\Delta N$ ). Hasil perhitungan parameter kimia kuantum menunjukkan senyawa M4 sebagai inhibitor tertinggi.

Penambahan substituen  $\text{CH}_3$  pada senyawa M1 meningkatkan kinerja inhibisi korosi dengan nilai  $E_{\text{HOMO}}$  yang besar, energi gap ( $\Delta E$ ) yang kecil, potensial

ionisasi (IP) yang kecil, *softness* ( $\sigma$ ) yang besar, *hardness* ( $\eta$ ) yang kecil dan transfer elektron ( $\Delta N$ ) < 3,6 dibandingkan dengan penambahan substituen NH<sub>2</sub> (M2) dan NO<sub>2</sub> (M3).

## DAFTAR PUSTAKA

- Abdulazeez, I., Khaled, M and Al-Saadi, A. 2019. Impact of electron-withdrawing and electron-donating substituents on the corrosion inhibitive properties of benzimidazole derivatives A. *Journal of Molecular Structure*. 1196: 348-355.
- Arumugam, B., Palanisamy, U. D., Chua, K. H and Kuppusamy, U. R. 2016. Potential antihyperglycaemic effect of myricetin derivatives from *Syzygium malaccense*. *Journal of Functional Foods*. 22: 325–336.
- Awad, M. K., Mahgoub, F. M and El-iskandarani, M. M. 2000. Theoretical studies of the effect of structural parameters on the inhibition efficiencies of mercapto-1,2,4-triazoline derivatives. *Journal of Molecular Structure (Theochem)*. 531: 105-117.
- Bacskay, G. B., Martoprawiro, M and Mackie, J. C. 1998. An ab initio quantum chemical study of the electronic structure and stability of the pyrrolyl radical: Comparison with the isoelectronic cyclopentadienyl radical. *Chemical Physics Letters*. 290: 391–398.
- Baerends, E. J and Gritsenko, O. V. 1997. A quantum chemical view of density functional theory. *The Journal of Physical Chemistry A*. 101: 5383-5403.
- Ebenso, E. E., Ekpe, U. J., Ita, B. I., Offiong, O. E and Ibok, U. J. 1999. Effect of molecular structure on the efficiency of amides and thiosemicarbazones used for corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid. *Materials Chemistry and Physics*. 60: 79–90.
- Ebenso, E. E., Isabirye, D. A and Eddy, N. O. 2010. Adsorption and quantum chemical studies on the inhibition potentials of some thiosemicarbazides for the corrosion of mild steel in acidic medium. *International Journal of Molecular Sciences*. 11: 2473–2498.
- Emriadi, Yulistia, V and Aziz, H. 2018. Corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution by *Gnetum gnemon*. L peel extract as green inhibitor. *Der Pharma Chemica*. 10: 79–85.
- Emriadi, Santoni, A., and Stiadi, Y. 2016. Adsorptive and thermodynamic properties of methanol extract of *Toona sinensis* leaves for the corrosion of mild steel in HCl medium. *Der Pharma Chemica*. 8: 266–273.
- Gece, G. 2008. The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies. *Corrosion Science*. 50: 2981–2992.
- Gusti, D. R., Emriadi, Alif, A and Efdi, M. 2016. Surface characteristics on mild steel using aqueous extract of cassava (*Manihot esculenta*) leaves as a corrosion inhibitor. *Der Pharma Chemica*. 8:113–118.
- Hadisaputra, S., Hamdiani, S., Kurniawan, M. A and Nuryono. 2017. Influence of macrocyclic ring size on the corrosion inhibition efficiency of dibenzo crown ether: A density functional study. *Indonesian Journal of Chemistry*. 17: 431–438.
- Harvey, T. G., Hardin, S. G., Hughes, A. E., Muster, T. H., White, P. A., Markley,

- T. A., Corrigan, P. A., Mardel, J., Garcia, S. J., Mol, J. M. C and Glenn, A. M. 2011. The effect of inhibitor structure on the corrosion of AA2024 and AA7075. *Corrosion Science*. 53: 2184–2190.
- Ikpi, M. E and Abeng, F. E. 2018. Theoretical study on the corrosion inhibitor potential of moxifloxacin for API 5L X-52 steel in acidic environment. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 173: 1-7.
- Kazem, M. 2016. PM3 and DFT Quantum Mechanical Calculations of Two New N-Benzyl-5-BromoIsatin Derivatives as Corrosion Inhibitors 5: 16–27.
- Koopmans, V. T. 1934. Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den Einzelnen Elektronen Eines Atoms. *Physica*. 1: 104–113.
- Lukovits, I., Kalman, E and Zucchi, F. 2001. Corrosion inhibitors -correlation between electronic structure and efficiency. *Corrosion Science Section*. 57: 3–8.
- Madkour, L. H. 2015. Inhibitive properties, thermodynamic, kinetics and quantum chemical calculations of polydentate Schiff base compounds as corrosion inhibitors for iron in acidic and alkaline media. *International Journal of Industrial Chemistry*. 6: 165–184.
- Nathiya, R. S and Raj, V. 2017. Evaluation of *Dryopteris cochleata* leaf extracts as green inhibitor for corrosion of aluminium in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. *Egyptian Journal of Petroleum*. 26: 313–323.
- Obayes, H. R., Alwan, G. H., Hameed, A., Alobaidy, M. J., Al-amiry, A. A and Kadhum, A. A. H. 2014. Quantum chemical assessment of benzimidazole derivatives as corrosion inhibitors 8:2–9.
- Obi-Egbedi, N. O., Obot, I. B., El-Khaiary, M. I., Umoren, S. A., and Ebenso, E. E. 2011. Computational simulation and statistical analysis on the relationship between corrosion inhibition efficiency and molecular structure of some phenanthroline derivatives on mild steel surface. *International Journal of Electrochemical Science*. 6: 5649–5675.
- Parr, R. G., and Bartolotti, L. J. 1982. On the geometric mean principle for electronegativity equalization. *Journal of the American Chemical Society*. 104: 3801–3803.
- Quy, H. D., Duong, T., and Nam, P. C. 2019. Effect of the Structure and Temperature on Corrosion Inhibition of Thiourea Derivatives in 1.0 M HCl Solution. *ACS Omega*. 30:1-12.
- Rajendran, M., Keerthika, K., Kowsalya, M and Devapiriam, D. 2016. Theoretical studies on corrosion inhibition efficiency of pyridine carbonyl derivatives using DFT method. *Der Pharma Chemica*. 8: 71–79.
- Saha, S. K., Hens, A., Roychowdhury, A., Lohar, A. K., Murmu, N. C and Banerjee, P. 2014. Molecular dynamics and density functional theory study on corrosion inhibitory action of three substituted pyrazine derivatives on steel surface. *Canadian Chemical Transactions*. 2: 489–503.
- Shihab, M. S and Al-Doori, H. H. 2014. Experimental and theoretical study of [N-substituted] p-aminoazobenzene derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in sulfuric acid solution. *Journal of Molecular Structure*. 1076: 658–663
- Udowo, V. M. 2018. Computational Studies of the Corrosion Inhibition Potentials of Quercetin and Coumarin 2: 168–171.

- Verma, C., Olasunkanmi, L. O., Ebenso, E. E and Quraishi, M. A. 2018. Substituents effect on corrosion inhibition performance of organic compounds in aggressive ionic solutions: A review. *Journal of Molecular Liquids*. 251: 100–118.
- Xia, S., Qiu, M., Yu, L., Liu, F and Zhao, H. 2008. Molecular dynamics and density functional theory study on relationship between structure of imidazoline derivatives and inhibition performance. *Corrosion Science*. 50: 2021–2029.
- Yadav, M., Behera, D., Kumar, S and Sinha, R. R. 2014. Experimental and quantum chemical studies on corrosion inhibition performance of some schiff bases for mild steel in 4M HCL. *Indian Journal of Chemical Technology*. 21: 262–271.
- Yadav, M., Sinha, R. R., Kumar, S and Sarkar, T. K. 2015. Corrosion inhibition effect of spiropyrimidinethiones on mild steel in 15% HCl solution: Insight from electrochemical and quantum studies. *RSC Advances*. 5: 70832–70848.
- Yao, N., Diki, S., Coulibaly, N. H., Simon, J., Thodhekes, N. G and Trokourey, A. 2019. Thermodynamic and DFT studies on the behavior of cefadroxil drug as effective corrosion inhibitor of copper in one molar nitric acid medium. *Journal of Materials and Environmental Sciences*. 10: 926–938.
- Yetri, Y., Gunawarman, Emriadi and Novesar, J. 2017. Theobroma cacao extract peels (TCPE) green inhibitor to recovery the mechanical properties of mild steel after corrosion. *ARNP Journal of Engineering and Applied Sciences*. 12: 5325–5332.
- Zarrok, H., Assouag, M., Zarrouk, A., Oudda, H., Hallaoui, A., Touzani, R., Allali, M., Hammouti, B., El Hezzat, M and Bouachrine, M. 2015. Quantum chemical study on the corrosion inhibition of some bipyrazoles. *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*. 6: 1853–1860.