



Sintesis Turunan Azomethin Sebagai Zat Aktif Inhibitor Korosi pada Logam Menggunakan Bahan Dasar Piperonal dan 2-Aminopiridin

Intan Endah Rachmawati ^a, Ngadiwiyanana ^{a*}, Ismiyanto ^a

^a Organic Chemistry Laboratory, Chemistry Department, Faculty of Sciences and Mathematics, Diponegoro University, Jalan Prof. Soedarto, Tembalang, Semarang 50275

* Corresponding author: ngadiwiyanana@live.undip.ac.id

Article Info	Abstract
<p>Keywords: azomethin, corrosion inhibition, weight loss, corrosion rate</p>	<p>Derivative compound synthesis from azomethin had been done through condensation reaction of piperonal and 2-aminopyridine by varying toluene, benzene, etanol solution for 3 hours. The result was characterized melting point and identified with UV-Vis spectroscopy, FTIR, and LC-MS. Corrosion inhibition activity test was done on iron by using weight loss method. Identification of UV-Vis spectra was observed a peak at 233 nm and FTIR proved azomethin group (C=N) wavenumber on 1604.77 cm⁻¹, LC-MS showed molecule weight 226.26 gram/mol identical N-(benzo[d][1,3]dioxol-5-ylmethylene)pyridin-2-amine. Corrosion rate of 1% concentrated from derivative compound from azomethin was 1.2 mg cm⁻² day⁻¹ with 4 hour submerging time.</p>
<p>Kata kunci: azomethin, inhibitor korosi, weight loss, laju korosi</p>	<p>Abstrak</p> <p>Sintesis senyawa turunan <i>azomethin</i> dilakukan melalui reaksi kondensasi antara piperonal dan 2-aminopiridin dengan variasi pelarut toluen, benzen, etanol selama 3 jam. Karakterisasi produk sintesis melalui uji titik leleh dan diidentifikasi menggunakan spektroskopi UV-Vis, FTIR dan LC-MS. Dilakukan pengujian antikorosi pada logam besi untuk mengetahui aktivitas inhibitor korosi menggunakan metode <i>weight loss</i>. Identifikasi menggunakan spektroskopi UV-Vis muncul pada serapan 233 nm dan pada FTIR pada bilangan gelombang 1604,77 cm⁻¹ yang merupakan gugus C=N, serta menggunakan LC-MS diketahui bahwa senyawa mempunyai berat molekul 226,26 gram/mol identik senyawa N-(benzo[d][1,3]dioxol-5-ylmethylene)pyridin-2-amine. Laju korosi senyawa turunan <i>azomethin</i> pada konsentrasi 1% sebesar 1,2 mg cm⁻² hari⁻¹ dengan perendaman selama 4 jam.</p>

1. Pendahuluan

Salah satu kelemahan logam apabila dibiarkan di udara akan terjadi korosi akibat interaksi dengan oksigen. Selain itu, korosi suatu logam dipengaruhi oleh tingkat pencemaran udara, suhu, kelembaban, dan keberadaan zat-zat kimia yang bersifat korosif [1]. Korosi merupakan suatu reaksi redoks antara suatu logam dengan berbagai zat di lingkungannya yang mengakibatkan penurunan mutu logam tersebut. Korosi dapat dicegah dengan mengubah besi menjadi baja tahan karat (*stainless steel*), pelapisan (*coating*), proteksi katodik, dan dapat pula dicegah menggunakan senyawa inhibitor korosi [2].

Senyawa inhibitor korosi merupakan suatu zat yang apabila ditambahkan dalam lingkungan yang korosif dapat menurunkan laju korosi. Senyawa inhibitor korosi pada logam jenisnya ada dua, yaitu anorganik dan organik [3]. Fosfat, kromat, dikromat, silikat, borat, tungstat, molibdat dan arsenat adalah beberapa senyawa anorganik yang digunakan sebagai senyawa inhibitor korosi pada logam. Senyawa inhibitor korosi organik adalah senyawa heterosiklik yang mengandung atom nitrogen, sulfur atau oksigen yang mempunyai pasangan elektron bebas [4]. Senyawa inhibitor korosi yang paling efektif adanya senyawa inhibitor organik [5]. Hal ini disebabkan karena senyawa organik yang mengandung

atom N, S, O memiliki pasangan elektron bebas pada sistem rantai aromatik yang dapat berikatan dengan muatan positif logam sehingga terjadi adsorpsi antara permukaan logam dengan inhibitor [6]. Salah satu senyawa inhibitor organik adalah senyawa *azomethin*.

Senyawa *azomethin* merupakan hasil reaksi kondensasi antara aldehid dan amina. Aldehid aromatik dan amina primer akan menghasilkan senyawa *azomethin* yang stabil karena akan menghasilkan produk dengan cincin aromatik dan ikatan rangkap yang terkonjugasi [7]). Hania [8] telah melakukan penelitian dan berhasil mensintesis senyawa *azomethin* menggunakan bahan dasar 2-aminopiridin dan benzaldehid, reaksi ini melalui perefluksan selama dua jam dengan pelarut toluen dan dihasilkan produk dengan rendemen 75,6 % dan titik leleh 92-95 °C. Senyawa *azomethin* merupakan senyawa dengan gugus fungsi -C=N- yang mempunyai potensi sebagai inhibitor korosi [9]. Dilihat dari potensinya sebagai senyawa inhibitor korosi, maka penelitian tentang senyawa turunan *azomethin* perlu dikembangkan. Sehingga dapat mempunyai aktivitas yang lebih stabil

Dalam penelitian ini dilakukan sintesis senyawa turunan *azomethin* dari piperonal dan 2-aminopiridin yang mempunyai aktivitas sebagai zat aktif inhibitor korosi pada logam. Dalam sintesis senyawa turunan *azomethin* ini dilakukan variasi pelarut, yaitu toluen, benzen dan etanol. Sintesis senyawa turunan *azomethin* perlu ditentukan pelarut yang tepat untuk menghasilkan produk sintesis yang optimal, sehingga diperoleh rendemen yang optimal.

2. Metodologi Penelitian

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah 2-Aminopiridin 99 % (Aldrich), piperonal p.a, etanol p.a, toluen p.a, benzen p.a, asam asetat p.a, HCl 2 N, logam besi ukuran panjang 3 cm, lebar 1 cm dan tebal 0,52 mm, aseton. Alat yang digunakan dalam penelitian adalah seperangkat alat refluks yang dilengkapi peralatan gelas, seperangkat alat destilasi fraksinasi penurunan tekanan dilengkapi peralatan gelas, seperangkat alat titik leleh Barnstead International 2555 KERPER BLVD, spektrometer UV-Vis (SHIMADZU), FT-IR (SHIMADZU), LC-MS Hitachi L 6200.

3. Prosedur Penelitian

Sintesis senyawa turunan *azomethin*

Piperonal sebanyak 2,957 g (0,0197 mol) dilarutkan dalam 20 mL toluen. Pelarutan dilakukan dalam labu leher tiga volume 150 mL yang dilengkapi dengan pendingin, pengaduk magnetik dan termometer. Setelah piperonal larut, ditambahkan 1,853 g (0,0197 mol) 2-aminopiridin kemudian direfluks selama 3 jam pada suhu refluks sampai larutan homogen. Campuran kemudian disaring dan kristal yang terbentuk dikeringkan. Hal yang sama dilakukan dalam pelarut benzen. Pada pelarut etanol dilakukan pemurnian campuran hasil refluks dengan destilasi fraksinasi penurunan tekanan. Kristal yang diperoleh ditimbang dan diukur titik lelehnya.

Kemudian dianalisis menggunakan spektrometer UV-Vis, FTIR dan LC-MS.

Uji Aktivitas Inhibitor Korosi pada Logam Besi

Pengujian inhibitor korosi senyawa turunan *azomethin* dilakukan berdasarkan metode *weight loss* pada logam besi dalam larutan HCl 2 N. Variabel yang diukur dalam metode ini adalah waktu pencelupan logam besi. Dalam metode ini digunakan logam besi yang belum berkarat. Logam tersebut dibersihkan dengan *emery paper* dan dicuci dengan aseton, kemudian logam dikeringkan dalam temperatur ruang. Kemudian logam besi ditimbang untuk mengetahui berat awal.

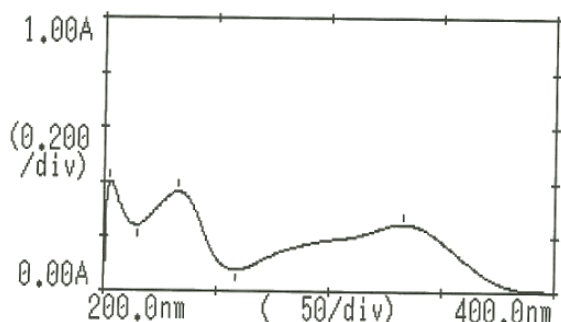
Logam besi yang dilapisi dengan larutan inhibitor berupa senyawa turunan *azomethin* selama dua hari dan logam besi tanpa dilapisi inhibitor kemudian dilakukan pencelupan pada larutan HCl 2 N dalam botol fial yang berbeda pada temperatur ruang. Lama pencelupan dalam larutan HCl 2N dilakukan dengan variasi lama waktu pencelupan yaitu selama 4 jam; 6 jam; 1 hari; dan 4 hari. Kemudian logam dikeringkan dan dihitung efisiensi inhibitor dan laju korosi terhadap logam besi.

4. Hasil dan Pembahasan

Sintesis Senyawa turunan *azomethin*

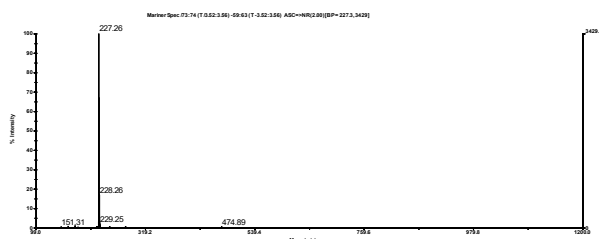
Sintesis ini dilakukan dengan variasi pelarut yaitu toluene, benzen dan etanol. Hal ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh perbedaan kelarutan terhadap rendemen produk yang diperoleh. Setelah bereaksi, campuran yang diperoleh disaring akan diperoleh filtrat dan kristal. Hasil kristal yang diperoleh dikeringkan pada suhu kamar, kemudian ditimbang dan ditentukan titik lelehnya. Pada sintesis menggunakan pelarut etanol, setelah bereaksi campuran yang diperoleh tidak langsung disaring karena belum menunjukkan adanya produknya berupa kristal. Untuk mendapatkan kristal harus dilakukan pemurnian dengan destilasi fraksinasi penurunan tekanan. Hal ini dilakukan karena hasil refluks dengan pelarut etanol masih tetap berupa cairan. Etanol merupakan pelarut yang cenderung bersifat asam, H⁺ pada etanol akan menyerang elektron bebas pada 2-aminopiridin dan terbentuk garam amonium. Perlu dilakukan vakum untuk memisahkan etanol dan produk. Digunakan variasi pelarut toluen, benzen dan etanol untuk mengetahui pengaruh keasaman pelarut terhadap reaksi yang terjadi. Dilihat dari sifat keasaman atau kemampuan melepas proton dari ketiga pelarut tersebut etanol bersifat paling asam. Etanol merupakan pelarut protik yang berperan sebagai donor proton dan akan mempercepat pelepasan H₂O dalam reaksi eliminasi sehingga reaksi berjalan cepat dan diperoleh rendemen yang banyak. Sifat keasamaan dari ketiga pelarut adalah etanol>toluen>benzen. Dari tabel IV.1 dapat dilihat bahwa hasil sintesis dengan pelarut benzen mempunyai rendemen yang paling tinggi, yaitu sebesar 70,59 %, pelarut etanol mempunyai rendemen paling rendah, sebesar 29,70 %, ini disebabkan bahan dasar 2-aminopiridin bersifat higroskopis sehingga akan mengadakan ikatan hidrogen dengan proton dari etanol hal ini menunjukkan reaksi yang berjalan tidak sempurna.

Hasil produk sintesis senyawa turunan *azomethin* terlebih dahulu dianalisis awal menggunakan spektroskopi UV-Vis. Hasil analisis UV-Vis dapat dilihat pada gambar 1.



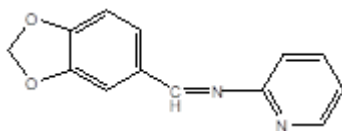
Gambar 1. Analisis UV-Vis Hasil sintesis dengan pelarut benzen

Dari gambar 1 dapat dilihat adanya puncak serapan 233 nm menunjukkan adanya gugus C=N (*azomethin*) [10]. Identifikasi menggunakan LC-MS ditunjukkan oleh kromatogram dan spectrogram senyawa turunan *azomethin* dapat dilihat pada gambar 2.



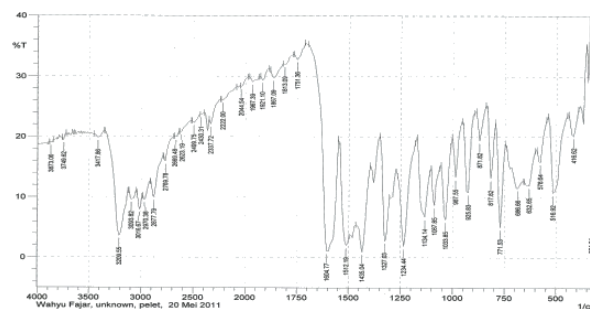
Gambar 2. Spektogram senyawa senyawa turunan *azomethin*

Dari gambar 2 memperlihatkan memperlihatkan berat molekul pada m/z 227,26 [M+H]⁺. Hal ini menunjukkan bahwa berat molekul senyawa hasil sintesis adalah 227,26-1=226,26 yang mengidikasikan berat molekul m/z 226,26 [M⁺] yang identik dengan struktur *N*-(benzo[d][1,3]dioxol-5-ylmethylene)pyridin-2-amin ($C_{13}H_{10}N_2O_2$).



Gambar 3 Struktur *N*-(benzo[d][1,3]dioxol-5-ylmethylene)pyridin-2-amine

Karakterisasi menggunakan FTIR dapat diihat ada gambar 4.



Gambar 4. Spektra FTIR *N*-(benzo[d][1,3]dioxol-5-ylmethylene)pyridin-2-amine

Panjang gelombang penting dari spektra FTIR *N*-(benzo[d][1,3]dioxol-5-ylmethylene)pyridin-2-amine dapat dilihat pada tabel 1.

Tabel 1. Bilangan gelombang spektra FTIR *N*-(benzo[d][1,3]dioxol-5-ylmethylene)pyridin-2-amine

Jenis vibrasi	Panjang gelombang
<i>azomethin</i> (C=N)	1604,77 cm ⁻¹
Vibrasi (C _{sp2} -H)	3093,82 cm ⁻¹
C=C aromatik	1512,19 cm ⁻¹
Substitusi benzen posisi orto	771,53 cm ⁻¹
Substitusi benzen posisi para	817,82 cm ⁻¹ , 871,82 cm ⁻¹
Vibrasi C-O	1234,44 cm ⁻¹
Vibrasi C _{sp3} -H dari gugus metilen	2970,38 cm ⁻¹ diperkuat 1435,04 cm ⁻¹

Uji Aktivitas Inhibitor Korosi pada Logam Besi

Pengaruh penambahan inhibitor hasil sintesis (*N*-(benzo[d][1,3]dioxol-5-ylmethylene)pyridin-2-amine) terhadap laju korosi logam besi dapat ditentukan melalui metode pengurangan berat (*weight loss*), yaitu dengan menghitung selisih berat besi sebelum dan sesudah direndam dalam larutan tanpa dan dengan penambahan inhibitor produk sintesis (Dwi dan Harmami, 2009). Senyawa *N*-(benzo[d][1,3]dioxol-5-ylmethylene)pyridin-2-amine disiapkan dalam beberapa konsentrasi, yaitu 0,06 %, 0,12 %, 0,25 %, 0,05 % dan 1,00 % dengan perendaman dalam larutan inhibitor selama 4 jam, 6 jam, 1 hari dan 4 hari. Nilai laju korosi dapat dilihat pada tabel 2.

Tabel 2. Laju korosi logam besi pada variasi konsentrasi inhibitor *N*-(benzo[d][1,3]dioxol-5-ylmethylene)pyridin-2-amine

konsentrasi (%)	Laju Korosi (mg cm ⁻² hari ⁻¹)			
	4 jam	6 jam	1 hari	4 hari
0,00	1,40	4,13	4,23	5,81
0,06	2,20	2,53	4,33	4,98
0,12	2,00	2,80	3,73	2,21
0,25	2,20	1,38	4,60	5,15
0,50	3,20	2,66	4,63	5,61
1,00	1,20	2,40	3,43	4,90

Konsentrasi efektif senyawa turunan *azomethin* sebagai inhibitor korosi ditunjukkan pada konsentrasi 1 % dengan laju korosi yang mampu menghambat sampai $1,2 \text{ mg cm}^{-2} \text{ hari}^{-1}$ pada perendaman selama 4 jam dan efisiensi inhibitor sebesar 14,28 %. Berdasarkan Tabel 2 dapat dilihat setelah penambahan larutan inhibitor produk sintesis terjadi kenaikan dan penurunan laju korosi pada logam besi. Hal ini menunjukkan bahwa kemampuan inhibisi larutan inhibitor produk sintesis kurang maksimal, karena proses adsorpsi yang kurang merata pada permukaan logam. Menurut Faya [1], berdasarkan proses adsorpsi pada permukaan logam, semakin besar konsentrasi larutan inhibitor maka laju korosi akan semakin kecil [4].

5. Kesimpulan

Senyawa turunan *azomethin*, *N*-(benzo[d][1,3]dioxol-5-ylmethylene)pyridin-2-amine dari piperonal dan 2-aminopiridin. Pengaruh pelarut benzen pada suhu $84 \text{ }^{\circ}\text{C}$ menghasilkan produk optimal yaitu 70,59 % dan titik leleh $92,5\text{-}95,1 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Senyawa *N*-(benzo[d][1,3]dioxol-5-ylmethylene)pyridin-2-amine mempunyai aktivitas sebagai inhibitor korosi dengan laju korosi optimum sebesar $1,2 \text{ mg cm}^{-2} \text{ hari}^{-1}$ dengan waktu perendaman 4 jam dan efisiensi inhibitor sebesar 14,28 % pada konsentrasi 1 %.

6. Daftar Pustaka

- [1] Lidya Faya Pengaruh inhibitor natrium hidrogen fosfat terhadap laju korosi baja dalam air laut, Jurusan Kimia, Universitas Diponegoro, Semarang
- [2] Kenneth R. Trethewey, John Chamberlain, Korosi : Untuk Mahasiswa Sains dan Rekayasa, A.T.K. Widodo, Gramedia, Jakarta, 1991.
- [3] Mars Guy Fontana, Corrosion engineering, Tata McGraw-Hill Education, 2005.
- [4] Nnabuk O Eddy, Stanislav R Stoyanov, Eno E Ebenso, Fluoroquinolones as corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium; experimental and theoretical studies, *International Journal of Electrochemical Science*, 5, (2010) 1127-1150
- [5] Rosita Dwi, M Harmami, Studi Inhibisi Korosi Baja Austenitik 304 dalam Media NaCl 3% dengan Menggunakan Inhibitor Asam-Asam Lemak Hasil Hidrolisis Minyak Biji Kapuk, Jurusan Kimia, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya
- [6] P. Matheswaran, A. K. Ramasamy, A Study of Mild Steel Corrosion Using Adhatoda Vasica (AV) Extract as Inhibitor in Different Acid Medium, *E-Journal of Chemistry*, 7, 4, (2010) 1284-1289 [10.1155/2010/546360](http://dx.doi.org/10.1155/2010/546360)
- [7] Ralph J. Fessenden, Joan S. Fessenden, Kimia Organik A.H. Pudjaatmaka, Erlangga, Jakarta, 1994.
- [8] Majed M. Hania, Synthesis of Some Imines and Investigation of their Biological Activity, *E-Journal of Chemistry*, 6, 3, (2009) 629-632 <http://dx.doi.org/10.1155/2009/104058>
- [9] Mrunalini M. Deshpande, Subhash B. Junne, Devdatta V. Saraf, Prafullakumar A. Kulkarni, Synthesis and spectral analysis of some new lanthanide complexes derived from 2,4 and 2,5-dihydroxy acetophenones and screened their antimicrobial activity, *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 2, 3, (2010) 453-458
- [10] Robert M. Silverstein, Francis X. Webster, David J. Kiemle, David L. Bryce, Spectrometric Identification of Organic Compounds, 5 ed., John Wiley and Sons Inc., New York, 1991.