

**STUDI PERBANDINGAN PRODUK REAKSI NITRASI
FENOL MENGGUNAKAN PERHITUNGAN METODE SEMI
EMPIRIS MND0, AM1 DAN PM3.**

TUGAS AKHIR

oleh :
SLAMET AAN SABIRIN
0001100091-92



**JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS BRAWIJAYA
MALANG
2007**

**STUDI PERBANDINGAN PRODUK REAKSI NITRASI
FENOL MENGGUNAKAN PERHITUNGAN METODE SEMI
EMPIRIS MND0, AM1 DAN PM3.**

TUGAS AKHIR

Sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar
Sarjana Sains dalam bidang kimia

oleh :

SLAMET AAN SABIRIN

0001100091-92



**JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS BRAWIJAYA
MALANG
2007**

LEMBAR PENGESAHAN TUGAS AKHIR

**STUDI PERBANDINGAN PRODUK REAKSI NITRASI
FENOL MENGGUNAKAN PERHITUNGAN METODE SEMI
EMPIRIS MND0, AM1 DAN PM3**

oleh :

SLAMET AAN SABIRIN

0001100091-92

Setelah dipertahankan di depan Majelis Penguji
pada tanggal
dan dinyatakan memenuhi syarat untuk memperoleh gelar
Sarjana Sains dalam bidang kimia

Pembimbing I

Pembimbing II

Ir. Bambang Poerwadi, MS.

NIP. 131 616 318

Drs. Budi Kamulyan

NIP. 131 879 049

Mengetahui,
Ketua Jurusan Kimia
Fakultas MIPA Universitas Brawijaya

M. Farid Rahman, S.Si, M.Si

NIP. 132 158 726

LEMBAR PERNYATAAN

Saya yang bertanda tangan di bawah ini :

Nama : Slamet Aan Sabirin
NIM : 0001100091-92
Jurusan : Kimia
Penulis Tugas Akhir berjudul :
Studi perbandingan produk reaksi nitrasi fenol menggunakan perhitungan metode semi empiris MNDO, AM1 dan PM3.

Dengan ini menyatakan bahwa :

1. Isi dari Tugas Akhir yang saya buat adalah benar-benar karya sendiri dan tidak menjiplak karya orang lain, selain nama-nama yang termaktub di isi dan tertulis di daftar pustaka dalam Tugas Akhir ini.
2. Apabila dikemudian hari ternyata Tugas Akhir yang saya tulis terbukti hasil jiplakan, maka saya akan bersedia menanggung segala resiko yang akan saya terima.

Demikian pernyataan ini dibuat dengan segala kesadaran.

Malang, Mei 2007
Yang menyatakan,

(Slamet Aan Sabirin)
NIM. 0001100091-92

STUDI PERBANDINGAN PRODUK REAKSI NITRASI FENOL MENGGUNAKAN PERHITUNGAN METODE SEMI EMPIRIS MNDO, AM1 DAN PM3

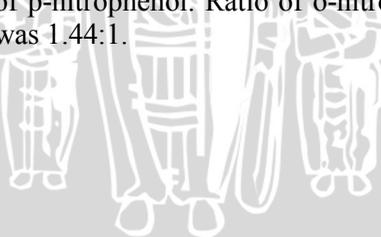
ABSTRAK

Telah dilakukan penelitian untuk menentukan metode komputasi kimia yang tepat dan dapat mensimulasikan reaksi nitration fenol secara eksperimental ke dalam perhitungan komputasi. Metode-metode komputasi kimia yang digunakan dalam penelitian ini adalah metode MNDO, AM1, dan PM3. Tahapan yang dilakukan adalah menyeleksi metode yang memberikan data yang paling mendekati data standar, dalam hal ini adalah entalpi pembentukan (ΔH_f°) senyawa o-nitrofenol dan p-nitrofenol. Hasil penelitian menunjukkan bahwa metode PM3 merupakan metode yang paling mendekati dibandingkan metode AM1 dan MNDO karena memberikan perbedaan yang paling kecil terhadap nilai ΔH_f° standar, yaitu sebesar 21,64 kkal/mol untuk senyawa o-nitrofenol dan 17,59 kkal/mol untuk senyawa p-nitrofenol, sedangkan metode AM1 dan MNDO masing-masing memberikan perbedaan berturut-turut untuk senyawa o-nitrofenol dan p-nitrofenol sebesar 32,92 kkal/mol dan 29,77 kkal/mol, serta 41,16 kkal/mol dan 38,22 kkal/mol. Berdasarkan metode komputasi PM3, reaksi nitration fenol diprediksikan menghasilkan produk o-nitrofenol yang lebih banyak, ditinjau dari nilai ΔH_f° dan E_{tot} yang lebih kecil ($\Delta H_f^\circ = 27,25$ kkal/mol, $E_{tot} = 42154,90$ kkal/mol), dibandingkan dengan p-nitrofenol ($\Delta H_f^\circ = 31,91$ kkal/mol, $E_{tot} = 42159,56$ kkal/mol). Percobaan laboratorium reaksi nitration fenol menunjukkan produk o-nitrofenol adalah 12,51 g dan p-nitrofenol 8,69 g. Rasio jumlah o-nitrofenol dan p-nitrofenol yang dihasilkan dari percobaan adalah 1,44:1.

THE STUDY ON PRODUCT RATIO OF NITRATION OF PHENOL USING COMPUTATIONAL CHEMISTRY SEMI EMPIRICAL METHODS: MNDO, AM1, AND PM3

ABSTRACT

The research was done to determine the most appropriate computational chemistry semi empirical method for simulating nitration of phenol reaction. Semi empirical methods used on this research were MNDO, AM1, and PM3. The first step was done by selecting method giving the closest data to that of standard, in this case was enthalpy of formation (ΔH_f°). The results showed that PM3 method gave the least difference, 21.64 kcal/mol for o-nitrophenol and 17.59 kcal/mol for p-nitrophenol, compared both with AM1 method, 32.93 kcal/mol for o-nitrophenol and 29.77 kcal/mol for p-nitrophenol, and MNDO method, 41.16 kcal/mol for o-nitrophenol and 38.22 kcal/mol. Semi empirical PM3 method predicted that the dominate product of nitration of phenol was o-nitrophenol, shown by the smaller value of enthalpy of formation (ΔH_f°), 27.25 kcal/mol and total energy (E_{tot}), 42154.90 kcal/mol, compared with p-nitrophenol ($\Delta H_f^\circ = 31.91$ kcal/mol, $E_{tot} = 42159.56$ kcal/mol). Laboratory test of nitration of phenol yielded 12.51 g of o-nitrophenol and 8.69 g of p-nitrophenol. Ratio of o-nitrophenol and p-nitrophenol produced was 1.44:1.



KATA PENGANTAR

Dengan mengucapkan syukur kepada Allah SWT yang telah memberikan berkat, rahmat dan karunia-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan tugas akhir yang berjudul “**Studi Perbandingan Produk Reaksi Nitrasasi Fenol Menggunakan Perhitungan Metode Semi Empiris MNDO, AM1 Dan PM3**”. Tugas akhir ini disusun sebagai salah satu syarat untuk menyelesaikan studi pada Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Brawijaya, Malang.

Penulis mengucapkan banyak terima kasih atas segala bantuan, dorongan, bimbingan dan arahan yang telah diberikan baik secara langsung maupun tidak langsung, khususnya kepada :

1. (Alm) Drs. Pariadi, Msi, Ir. Bambang Poerwadi, MS. dan Drs. Budi Kamulyan, selaku dosen pembimbing yang telah meluangkan waktu, tenaga dan pikiran untuk membimbing dan memberikan pengarahan kepada penulis.
2. M. Farid Rahman, SSi, MSi selaku Ketua Jurusan Kimia Fakultas MIPA Universitas Brawijaya Malang.
3. Dr. Ani Mulyasuryani, MS, Dr. Rurini Retnowati, Msi, Drs. Danar P., Msi, dan Drs. Sutrisno, Msi selaku dewan penguji yang telah memberikan saran dan masukan.
4. Dr. Hermin Sulistyarti, selaku dosen penasehat akademik.
5. Semua pihak yang tidak pernah menyerah memberikan semangat kepada penulis untuk menyelesaikan tugas akhir ini.

Semoga semua bantuan yang telah diberikan akan diterima sebagai amal sholeh dan mendapat balasan yang lebih baik dari Allah SWT.

Malang, Juli 2007

Penulis

DAFTAR ISI

	Halaman
HALAMAN JUDUL	i
HALAMAN PENGESAHAN	ii
HALAMAN PERNYATAAN	iii
ABSTRAK	iv
ABSTRACT	v
KATA PENGANTAR	vi
DAFTAR ISI	vii
DAFTAR GAMBAR	ix
DAFTAR TABEL	x
DAFTAR LAMPIRAN	xi
BAB I PENDAHULUAN	
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah	2
1.3 Batasan Masalah	3
1.4 Tujuan Penelitian	3
1.5 Manfaat Penelitian	3
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	
2.1 Reaksi Kimia Organik	
2.1.1 Regioselektivitas	4
2.1.2 Substitusi Elektrofilik Aromatis	4
2.1.3 Nitrasasi Fenol	5
2.2 Komputasi Kimia	
2.2.1 Entalpi Pembentukan Menurut Mekanika Kuantum	6
2.2.2 Pendekatan Born-Oppenheimer	6
2.2.3 Optimasi Geometri	7
2.2.4 Metode Kimia Komputasi Semi Empiris NDDO (MNDO, AM1, dan PM3)	7
BAB III METODE PENELITIAN	
3.1 Tempat dan Waktu Penelitian	10
3.2 Bahan dan Alat Penelitian	
3.2.1 Bahan Penelitian	10
3.2.2 Alat Penelitian	10
3.3 Prosedur Kerja	
3.3.1 Perhitungan Menggunakan Komputasi	
3.3.1.1 Perhitungan dengan Software HyperChem	10

3.3.1.2 Diagram Alir Perhitungan dengan software HyperChem	12
3.3.2 Percobaan Laboratorium	
3.3.2.1 Nitration Fenol.....	13
3.3.2.2 Pemisahan o-nitrofenol dan p-nitrofenol.....	13
3.3.2.3 Identifikasi dengan Spektrofotometer NMR.....	14
3.3.3 Analisa Data.....	14
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN	
4.1 Hasil Perhitungan Komputasi	15
4.1.1 Perhitungan Single Point	15
4.1.2 Hasil Perhitungan ΔH_f° Senyawa o-nitrofenol dan p-nitrofenol.....	15
4.1.3 Prediksi Isomer Posisi Senyawa Nitrofenol.....	16
4.2 Percobaan Laboratorium.....	17
4.2.1 Sintesis Nitrofenol	17
4.2.2 Pemisahan o-nitrofenol dan p-nitrofenol	18
4.2.3 Identifikasi Senyawa o-nitrofenol dan p- nitrofenol.....	18
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN	
5.1 Kesimpulan.....	22
5.2 Saran	22
DAFTAR PUSTAKA	23
LAMPIRAN	25

DAFTAR GAMBAR

	Halaman
Gambar 4.1 Spektrum H-NMR senyawa o-nitrofenol hasil percobaan	19
Gambar 4.2 Spektrum H-NMR senyawa p-nitrofenol hasil percobaan	19

UNIVERSITAS BRAWIJAYA



DAFTAR TABEL

Halaman

Tabel 4.1 ΔH_f° senyawa nitrofenol standar (Sabbah and Gouali, 1994) dan hasil perhitungan.....	16
Tabel 4.2 Selisih ΔH_f° perhitungan dengan ΔH_f° standar.....	16
Tabel 4.3 Data E_{tot} dan ΔH_f° Metode PM3.....	17
Tabel 4.4 Perbandingan data H-NMR hasil percobaan dengan percobaan sebelumnya (Esakkidurai, et al, 2003).....	21



DAFTAR LAMPIRAN

	Halaman
Lampiran 1 Preparasi Larutan	25
Lampiran 2 Diagram Kerja Penelitian.....	26
Lampiran 3 Hasil Optimasi Geometri	30
Lampiran 4 Hasil Perhitungan <i>Single Point</i>	31

UNIVERSITAS BRAWIJAYA



BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Suatu reaksi organik mempunyai dasar-dasar tertentu, salah satu dari dasar tersebut adalah tercapainya selektivitas. Selektivitas dapat didefinisikan sebagai perbedaan yang teramati dalam suatu reaksi yang melibatkan serangan kompetitif pada dua atau lebih substrat, atau pada substrat yang sama, tetapi pada dua atau lebih posisi, gugus, atau sisi. Reaksi yang melibatkan serangan pada sisi yang berbeda pada substrat yang sama menghasilkan lebih dari satu produk yang merupakan isomer struktur. Tipe selektivitas tersebut dikenal dengan regioselektivitas (Ward, 1999). Regioselektivitas dipengaruhi oleh gugus yang sudah terikat pada senyawa. Gugus tersebut akan menentukan posisi mana pada senyawa yang akan tersubstitusi (Fessenden and Fessenden, 1986).

Salah satu reaksi yang mematuhi regioselektivitas adalah substitusi elektrofilik pada senyawa aromatis. Gugus elektrofilik yang akan mensubstitusi dapat terikat pada beberapa posisi pada senyawa aromatis tergantung dari jenis gugus elektrofilik tersebut dan gugus yang mungkin sudah terikat pada senyawa aromatis. Salah satu contoh dari substitusi elektrofilik aromatis adalah nitrasi fenol, yaitu memasukkan gugus nitrat ke dalam senyawa fenol. Gugus NO_2^+ akan men-deaktivasi senyawa aromatis sehingga akan mencegah terbentuknya dinitrasi atau polinitrasi, sedangkan gugus OH yang sudah terikat pada senyawa aromatis merupakan gugus pengarah orto dan para. Proses nitrasi fenol akan menghasilkan o-nitrofenol dan p-nitrofenol dengan perbandingan tertentu (Norman and Coxon, 1993).

Komputasi kimia merupakan bidang kimia teoritis yang memiliki fokus utama dalam menyelesaikan masalah kimia secara perhitungan matematis. Molekul tersusun atas atom yang merupakan kumpulan inti (netral dan positif), dan elektron negatif, dengan interaksi coulomb antara partikel bermuatan tersebut. Suatu molekul berbeda dari yang lain karena perbedaan posisi geometri inti dan jumlah elektron. Komputasi kimia mampu memberi prediksi geometri molekul stabil, penentuan struktur keadaan transisi, pengambilan data yang sulit diakses melalui penelitian (misalnya pada keadaan

temperatur 0 °K), dan memberikan efisiensi dengan meminimalkan waktu penelitian.

Perhitungan dalam komputasi kimia terbagi atas pendekatan metode *Force Field* dan mekanika kuantum. Pendekatan metode *Force Field* menggunakan hukum fisika klasik untuk menentukan sifat makro molekul. Pendekatan mekanika kuantum terbagi atas metode semi empiris dan *ab initio*. Metode semi empiris menyederhanakan perhitungan dengan pendekatan, dan mengabaikan beberapa suku dalam operator Hamilton. Metode *ab initio* menggunakan persamaan Hartree-Fock secara utuh tanpa pengabaian dan pendekatan eksperimen (Sarifudin, 2001).

Salah satu pendekatan dalam metode semi empiris adalah NDDO (*Neglect Diatomic Differential Orbital*) yang mengabaikan perkalian differensial orbital elektron-elektron yang terletak pada koordinat yang sama pada atom yang berbeda. Metode-metode yang menggunakan pendekatan NDDO antara lain MNDO (*Modified Neglect Differential Orbital*), AM1 (*Austin Model 1*) dan PM3 (*Parametric Method Number 3*). Metode lain seperti CNDO (*Complete Neglect Differential Orbital*) dan INDO (*Intermediate Neglect Differential Orbital*) memiliki waktu komputasi yang lebih cepat, tetapi mengabaikan differensial orbital yang lebih banyak daripada NDDO, sehingga akurasinya dalam perhitungan kurang.

Metode-metode komputasi kimia yang berbeda akan memberikan variasi hasil prediksi senyawa produk reaksi nitration fenol. Oleh karena itu perlu dilakukan sebuah penelitian yang membandingkan hasil prediksi metode-metode komputasi kimia dalam mensimulasikan reaksi nitration fenol sehingga dapat diketahui metode komputasi kimia yang tepat dalam mensimulasikan reaksi nitration fenol.

1.2 Rumusan Masalah

Berdasarkan uraian pendahuluan, masalah yang dapat diajukan adalah bagaimana perbandingan metode semi empiris MNDO, AM1 dan PM3 dalam hal ketepatan prediksi regioselektivitas pada substitusi elektrofilik senyawa fenol apabila dibandingkan dengan hasil percobaan.

1.3 Batasan Masalah

Batasan masalah pada penelitian ini terletak pada substitusi elektrofilik aromatis yang dipilih, yaitu nitrasi fenol dan metode-metode komputasi kimia yang digunakan yaitu metode semi empiris MNDO, AM1 dan PM3.

1.4 Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan untuk :

1. Mengetahui hasil prediksi penentuan isomer posisi produk nitrasi pada fenol yang diperoleh dengan menggunakan metode semi empiris MNDO, AM1 dan PM3.
2. Mengetahui metode perhitungan mana yang menghasilkan prediksi regioselektivitas nitrasi pada fenol yang paling dekat dengan hasil percobaan.

1.5 Manfaat Penelitian

Berdasar hasil percobaan dapat diketahui metode perhitungan komputasi kimia yang baik digunakan untuk memprediksikan regioselektivitas senyawa aromatis sehingga memberikan efisiensi waktu dan biaya dengan meminimalkan percobaan yang harus dilakukan.

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

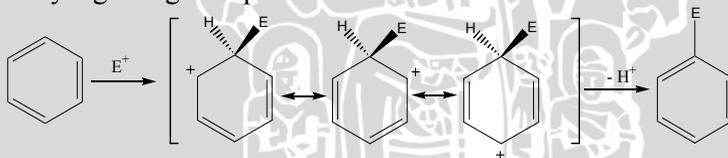
2.1 Reaksi Kimia Organik

2.1.1 Regioselektivitas

Reaksi yang memenuhi regioselektivitas adalah apabila sebuah ikatan atau pemutusan ikatan yang terdapat pada suatu reaksi lebih memungkinkan terjadi pada salah satu arah tertentu dibandingkan dengan arah-arrah lainnya yang memungkinkan. Reaksi mengalami regioselektivitas sempurna (100 %) apabila semua produk yang terjadi merupakan hasil dari serangan pada satu sisi saja, dan regioselektivitas sebagian apabila produk yang terjadi akibat serangan dari satu sisi lebih mendominasi produk hasil serangan dari sisi yang lain (Anonymous², 1997).

2.1.2 Substitusi Elektrofilik Aromatis

Substitusi elektrofilik benzena terjadi dalam dua tahap: substituen terikat pada satu atom karbon benzena, menghasilkan karbokation dimana muatan positif yang terbentuk akan terdelokalisasi pada tiga atom karbon lainnya dan sebuah proton akan terlepas dari atom karbon yang mengikat spesi elektrofilik.



Spesi elektrofilik sebagai gugus yang mensubstitusi dapat berupa spesi bermuatan, seperti ion nitronium, NO₂⁺, atau spesi netral yang dapat menggunakan pasangan elektron yang disediakan oleh senyawa aromatis (Norman and Coxon, 1993).

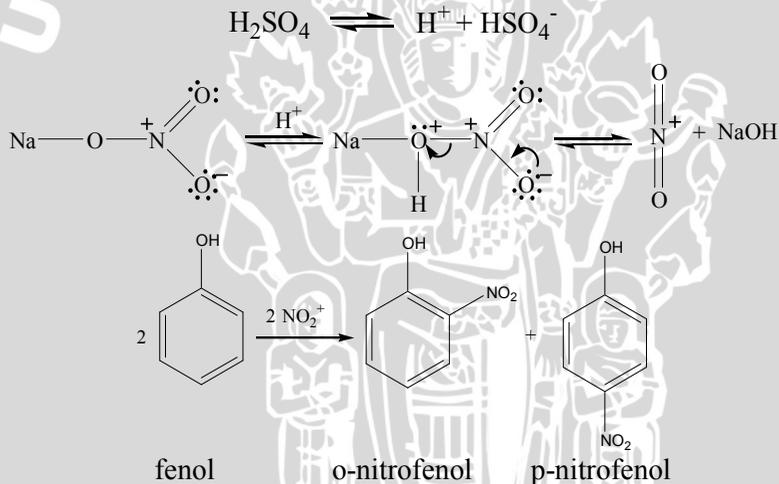
Reaksi substitusi elektrofilik aromatis memiliki beberapa ciri (Norman and Coxon, 1993):

1. Intermediet karbokation yang terbentuk sangat tidak stabil dan sulit diisolasi.
2. Reaksinya *irreversible* dan produk yang terbentuk terkontrol secara kinetik.
3. Substitusi bergantung pada katalis elektrofilik.
4. Gugus elektrofilik dapat terikat pada posisi yang sudah tersubstitusi.

2.1.3 Nitirasi Fenol

Nitrasi fenol adalah memasukkan gugus nitronium, NO_2^+ , ke dalam senyawa fenol. Diantara substitusi elektrofilik yang lain, nitrasi senyawa aromatis merupakan reaksi yang paling banyak dipelajari karena perannya yang signifikan dalam bidang industri. Senyawa nitroaromatis digunakan secara luas sebagai bahan dasar berbagai material-material yang bermanfaat seperti dalam bidang farmasi, dan fotografi (Esakkidurai, *et al*, 2003).

Nitrofenol adalah senyawa intermediet yang penting dalam produksi untuk industri farmasi dan obat-obatan. Hidrogenasi dari o-nitrofenol menghasilkan o-aminofenol yang digunakan sebagai bahan pengembang dalam bidang fotografi (Dagade, 2002). Skema reaksi yang terjadi pada nitrasi fenol adalah (Norman and Coxon, 1993):



Beberapa percobaan tentang nitrasi fenol antara lain pernah dilakukan Dagade (2002) dengan prosedur menuangkan asam nitrat encer (30 %) ke dalam larutan fenol. Hasil yang diperoleh adalah o-nitrofenol dengan p-nitrofenol dengan perbandingan 1,14:1. Esakkidurai, *et al*, (2003) juga pernah meneliti nitrasi fenol menggunakan berbagai macam zeolit sebagai katalis. Metode yang digunakan adalah menuangkan asam nitrat pekat ke dalam larutan fenol yang telah diberi katalis. Perbandingan o-nitrofenol dengan p-nitrofenol yang didapatkan bervariasi untuk setiap jenis katalis yang

digunakan, dengan jumlah o-nitrofenol yang diperoleh selalu lebih besar.

2.2 Komputasi Kimia

2.2.1 Entalpi Pembentukan Menurut Mekanika Kuantum

Entalpi pembentukan (ΔH_f) suatu molekul diperoleh dari pengurangan energi internalnya dengan energi internal atom pembangun sistemnya yang terisolasi. Secara matematis dinyatakan (Jensen, 1999):

$$\Delta H_f(\text{molekul}) = E(\text{molekul}) - \sum_{\text{atom}} E(\text{atom}) + \sum_{\text{atom}} \Delta H_f(\text{atom}) \quad (2.1)$$

Postulat pertama mekanika kuantum menyatakan bahwa keadaan sistem digambarkan dengan fungsi gelombang (Ψ) dari koordinat dan waktu. Fungsi keadaan ini mengandung semua informasi tentang sistem yang dapat ditentukan sifat fisiknya (Levine, 1991).

Perhitungan energi dan fungsi gelombang dalam mekanika kuantum didasarkan pada penyelesaian persamaan Schrödinger yang dalam bentuk operator singkat dinyatakan (Anonymous¹, 1996):

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.2)$$

\hat{H} = operator Hamilton

Ψ = fungsi gelombang

E = energi

Operator Hamilton untuk suatu molekul terdiri dari kumpulan operator sebagai berikut (Anonymous¹, 1996):

$$\hat{H} = (\text{energi kinetik})_{\text{inti}} + (\text{energi kinetik})_{\text{elektron}} + (\text{energi tolakan})_{\text{inti-inti}} + (\text{energi tolakan})_{\text{elektron-elektron}} + (\text{energi tarikan})_{\text{inti-elektron}} \quad (2.3)$$

2.2.2 Pendekatan Born-Oppenheimer

Pendekatan Born-Oppenheimer mengambil pendekatan bahwa inti memiliki massa yang jauh lebih besar daripada elektron. Selama jangka waktu yang sangat pendek, dimana pergerakan inti dapat diabaikan, elektron bergerak sangat cepat. Pendekatan ini menyatakan distribusi elektron hanya bergantung pada posisi inti dan tidak bergantung pada kecepatannya. Dengan demikian energi kinetik inti dapat dihilangkan dari operator Hamilton, dan karena energi tolakan inti-inti adalah konstan untuk konfigurasi atom

tertentu, maka operator Hamilton akan mengalami penyempitan sehingga menjadi (Anonymous¹, 1996):

$$\hat{H} = (\text{energi kinetik})_{\text{elektron}} + (\text{energi tolakan})_{\text{elektron-elektron}} + (\text{energi tarikan})_{\text{inti-elektron}} \quad (2.4)$$

Pendekatan Born-Oppenheimer biasanya sangat baik. Untuk molekul hidrogen kesalahan terjadi pada tingkat 10^{-4} dan menjadi lebih baik untuk sistem molekul dengan inti yang lebih berat (Jensen, 1999).

2.2.3 Optimasi Geometri

Optimasi geometri merupakan kebutuhan dalam komputasi kimia untuk menyesuaikan geometri model molekul dengan geometri molekul di alam. Molekul di alam menghabiskan sebagian besar waktunya dalam bentuk yang paling stabil, yaitu pada energi minimumnya. Optimasi geometri secara umum menentukan menentukan titik stasioner (titik dimana derivatif pertama bernilai nol) dari *Potential Energy Surface* (PES). Metode *steepest decent* (SD) menggunakan sederetan fungsi untuk mengevaluasi gradien negatif dari $\delta V/\delta q$, dengan V adalah PES dan q adalah posisi. Jalur optimasi geometri metode *steepest decent* (SD) beresilasi pada jalur minimum, dan ketika mendekati minimum laju konvergen menjadi lebih lambat, sehingga metode *steepest decent* (SD) sebenarnya tidak pernah mencapai minimum (Jensen, 1999).

Masalah utama dari metode *steepest decent* (SD) adalah mengabaikan gradien dari langkah sebelumnya. Metode *conjugate gradient* (CG) *Polak-Ribiere* mencoba memperbaiki masalah tersebut dengan memperhatikan gradien dari langkah sebelumnya sehingga merupakan gabungan dari gradien negatif saat ini dengan arah dari langkah sebelumnya. Metode ini memiliki konvergensi yang lebih baik daripada metode *steepest decent* (Jensen, 1999).

2.2.4 Metode Kimia Komputasi Semi Empiris NDDO (MNDO, AM1 dan PM3)

Asumsi sentral dalam metode semi empiris NDDO (*Neglect Diatomic Differential Orbital*) adalah ZDO (*Zero Differential Orbital*) yang mengabaikan hasil kali fungsi basis dari koordinat elektron yang sama pada atom yang berbeda. Pendekatan ini mengakibatkan perhitungan integral yang tersisa dapat dibentuk menjadi parameter yang nilainya diinput pada data percobaan (Jensen, 1999).

Repulsi inti-inti merupakan tolakan antara muatan inti yang direduksi oleh jumlah elektron inti. Metode MNDO (*Modified Neglected Differential Orbital*) menggunakan pendekatan polarisasi spin orbital s sama dengan p, dengan repulsi inti-inti dimodelkan pada persamaan 2.5 (Jensen, 1999):

$$V_{nn}^{MNDO}(A, B) = Z'_A Z'_B \langle s_A s_B | s_A s_B \rangle (1 + e^{-\alpha_A R_{AAB}} + e^{-\alpha_B R_{AB}}) \quad (2.5)$$

dimana : A dan B = atom yang berbeda

$s_A s_B$ = integral antara dua inti atom

Z' = nomor atom

Metode AM1 (*Austin Model 1*) menggunakan fungsi Gauss untuk memodifikasi repulsi inti-inti, dan memiliki bentuk umum (Jensen, 1999):

$$V_{nn}(A, B) = V_{nn}^{MNDO}(A, B) + \frac{Z'_A Z'_B}{R_{AB}} X \left(\sum_k \alpha_{kA} e^{-b_{kA} (R_{AB} - c_{kA})^2} + \sum_k \alpha_{kB} e^{-b_{kB} (R_{AB} - c_{kB})^2} \right) \quad (2.6)$$

dimana nilai k berada antara 2 sampai 4 yang berbeda untuk tiap atom. Metode PM3 (*Parametric Method Number 3*) menggunakan fungsi yang sama dengan AM1 untuk repulsi inti, tetapi mengikutsertakan fungsi Gauss pada model integral dan dapat bervariasi secara bebas (Jensen, 1999). Perbedaan metode PM3 dibandingkan dengan metode AM1 hanya terletak pada nilai parameter-parameter yang digunakan. Parameter yang digunakan pada metode PM3 diperoleh dari membandingkan data eksperimental yang lebih banyak dan lebih bervariasi dengan sifat molekul hasil perhitungan (Anonymous¹, 1996).

Perbedaan ketiga metode ini dalam memodelkan repulsi inti akan mengakibatkan perbedaan dalam perhitungan energi sistem, sehingga ketiganya akan memberikan hasil perhitungan ΔH_f yang berbeda. Fungsi Gauss yang ditambahkan pada persamaan metode AM1 bertujuan untuk mengurangi nilai energi tolakan inti-inti yang tidak berikatan, sehingga AM1 lebih stabil dalam memodelkan molekul besar. Metode PM3 menggunakan parameter yang diperoleh dari percobaan yang lebih luas, dibandingkan parameter dalam metode AM1, sehingga akurasinya lebih baik dibandingkan metode AM1 (Jensen, 1999).

Beberapa metode semi empiris selain NDDO, antara lain adalah CNDO (*Complete Neglect Differential Orbital*), yang merupakan metode ZDO paling sederhana karena mengabaikan semua hasil kali

differensial orbital, dan metode INDO (*Intermediate Neglect Differential Orbital*) yang memiliki asumsi pengabaian sama dengan CNDO, tapi berbeda dalam mengabaikan integral satu inti (Anonymous¹, 1996).

UNIVERSITAS BRAWIJAYA



BAB III METODE PENELITIAN

3.1 Tempat dan Waktu Penelitian

Penelitian dilakukan di laboratorium Kimia Organik Jurusan Kimia FMIPA Universitas Brawijaya pada bulan Maret sampai dengan bulan Juni 2005, sedangkan identifikasi senyawa dilakukan di Laboratorium Dasar Bersama Universitas Airlangga Surabaya.

3.2 Bahan dan Alat Penelitian

3.2.1 Bahan Penelitian

Semua bahan kimia yang digunakan mempunyai derajat kemurnian pro analis, kecuali bila disebutkan lain. Bahan-bahan tersebut meliputi: H_2SO_4 , NaNO_3 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, HCl , CDCl_3 , aseton D_6 , akuades (non p.a.), karbon aktif dan kertas saring

3.2.2 Alat Penelitian

Alat-alat yang digunakan pada penelitian ini berupa alat-alat gelas, corong pisah, alat distilasi uap, pompa vakum, penyaring Buchner, magnetic stirrer, software HyperChem[®] Pro Ver 6.0.1 dan seperangkat PC (Personal Computer) dengan prosesor AMD Duron[®] 1100 MHz.

3.3 Prosedur Kerja

3.3.1 Perhitungan Menggunakan Komputasi

3.3.1.1 Perhitungan dengan Software HyperChem

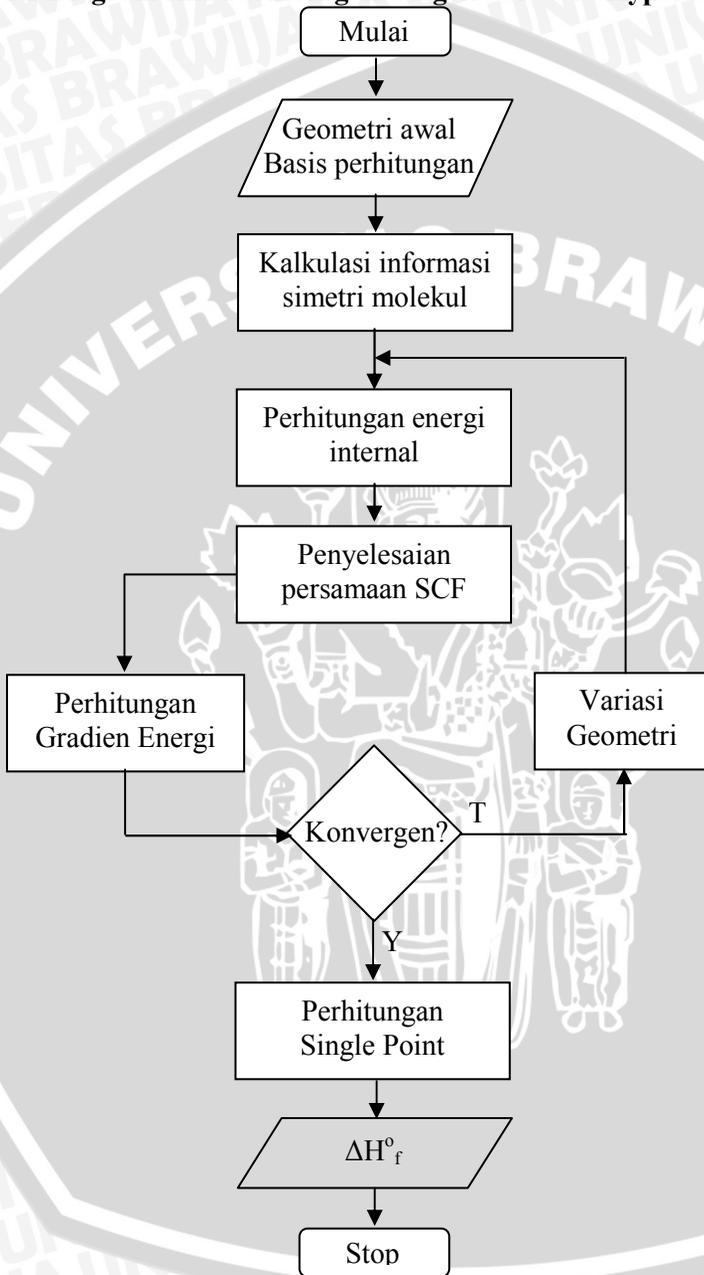
Perhitungan komputasi dilakukan dengan menggunakan software HyperChem. Tahapan pertama dalam penelitian adalah penggambaran kerangka awal senyawa o-nitrofenol. Kedua kerangka tersebut digambar dengan menggunakan menu utama **Build, Default Element**, pada saat ini pilihan **Allow Ions** diaktifkan. Setelah kerangka awal dibangun, selanjutnya dipilih menu **Build, Add Hydrogens & Model Build** untuk membentuk struktur molekul o-nitrofenol. Terhadap molekul selanjutnya dilakukan optimasi geometri dengan menggunakan menu **Compute, Geometry Optimization**. Optimasi geometri yang digunakan adalah algoritma *conjugate gradient* metode *Polak-Ribierre* untuk menentukan energi potensial minimum sehingga diperoleh struktur molekul yang stabil

(energi rendah). Langkah yang sama juga dilakukan untuk menentukan struktur molekul p-nitrofenol yang stabil dan memiliki energi paling rendah.

Struktur molekul o-nitrofenol dan p-nitrofenol hasil optimasi geometri dihitung energi total dan entalpi pembentukannya dengan menggunakan metode mekanika kuantum semi empirik MNDO, AM1, dan PM3. Energi total dan entalpi pembentukan didapatkan dari perhitungan *single point* yang ada pada menu **Compute**, **Single Point**. Data hasil perhitungan dapat dibaca pada *log file*.



3.3.1.2 Diagram Alir Perhitungan dengan Software HyperChem



3.3.2 Percobaan Laboratorium

3.3.2.1 Nitrasi Fenol

Sebanyak 33,97 mL (0,64 mol) asam sulfat pekat dituang ke dalam erlenmeyer yang berisi 100 mL akuades, kemudian sebanyak 37,5 g (0,44 mol) natrium nitrat dilarutkan ke dalam asam encer tersebut. Proses tersebut akan menghasilkan larutan yang mengandung NO_2^+ . Erlenmeyer selanjutnya didinginkan dalam penangas es.

Fenol sebanyak 23,5 g (0,25 mol) dilarutkan dengan 5 mL akuades, selanjutnya dimasukkan ke dalam corong pisah dan larutan fenol tersebut ditambahkan tetes demi tetes dari corong pisah ke dalam larutan yang mengandung NO_2^+ sambil diaduk kuat. Pada proses ini temperatur diupayakan tidak melebihi 20 °C yang dilakukan dengan cara mendinginkan erlenmeyer menggunakan air mengalir.

Setelah semua fenol ditambahkan, pengadukan dilanjutkan selama 2 jam menggunakan pengaduk magnet. Setelah dilakukan pengadukan selama dua jam, di dalam erlenmeyer akan terbentuk dua fase, yaitu endapan yang terletak di bagian bawah dan filtrat di bagian atas. Selanjutnya filtrat dibuang dan endapan yang ada dituangi akuades sebanyak 125 mL, diaduk dan dibiarkan hingga endapan terbentuk kembali. Langkah ini diulang tiga kali.

3.3.2.2 Pemisahan o-nitrofenol dan p-nitrofenol

Campuran yang didapatkan dari prosedur nitrasi fenol (3.3.2.1) kemudian didistilasi uap. Proses ini dilakukan sampai tidak ada lagi o-nitrofenol yang terbawa uap menuju wadah distilat, yang dapat dilihat dari tetesan distilat tidak lagi berwarna kekuningan. Apabila terdapat kecenderungan o-nitrofenol akan mengendap pada dinding dalam kondensor, kondensor dapat dimatikan sementara. Distilat yang didapatkan kemudian didinginkan dengan air dingin, disaring dengan penyaring Buchner dan dikeringkan di udara terbuka.

Residu dari proses distilasi uap dibiarkan selama dua jam supaya dingin, kemudian didinginkan dalam penangas es selama 15 – 30 menit. p-nitrofenol kasar yang didapatkan kemudian disaring dan hasilnya dididihkan dalam HCl 2 % yang ditambah 5 g karbon aktif selama 10 menit. Larutan kemudian disaring dengan penyaring Buchner yang sebelumnya sudah dipanaskan, setelah itu filtrat

dibiarkan selama semalam sampai terbentuk kristal. Kristal yang terbentuk disaring dan dikeringkan (Vogel, 1987).

3.3.2.3 Identifikasi dengan Spektrofotometer H-NMR

Senyawa hasil sintesis yaitu o-nitrofenol dan p-nitrofenol diidentifikasi dengan menggunakan spektrofotometer H-NMR 90 MHz yang terdapat di Laboratorium Dasar Bersama Universitas Airlangga Surabaya.

Pelarut yang digunakan yaitu CDCl_3 untuk senyawa o-nitrofenol dan aseton d_6 untuk senyawa p-nitrofenol.

3.3.3. Analisa Data

Data yang didapatkan dari perhitungan menggunakan komputasi kimia dengan software Hyperchem adalah ΔH_f° teoritis dan total energi untuk setiap senyawa yang dihasilkan dalam nitration fenol. Data ΔH_f° perhitungan yang diperoleh kemudian dibandingkan dengan data ΔH_f° standar untuk mengetahui metode komputasi yang paling akurat.

Data total energi yang diperoleh dalam perhitungan komputasi kimia digunakan untuk memprediksi senyawa yang akan lebih banyak dihasilkan pada proses nitration fenol. Hasil prediksi ini kemudian dibandingkan dengan hasil dari uji laboratorium nitration fenol. Spektrum H-NMR digunakan untuk mengkarakterisasi senyawa produk dari reaksi nitration fenol.



BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Hasil Perhitungan Komputasi

Perhitungan ΔH_f° dengan pendekatan mekanika kuantum dilakukan dengan menggunakan persamaan 2.1. Energi molekul atau atom diperoleh dengan menyelesaikan persamaan Schrödinger *time independent*.

4.1.1 Perhitungan Single Point

Perhitungan *single point* adalah perhitungan energi dan fungsi gelombang satu atom atau keseluruhan molekul. Perhitungan ΔH_f° dengan *single point* dilakukan setelah geometri senyawa dengan *global minimum* PES diperoleh. Tidak seperti metode *ab initio*, yang menghitung energi pada temperatur 0 °K, metode semi empiris dengan masukan parameter-parameter percobaannya yang diukur pada temperatur ruang, juga menghasilkan perhitungan energi yang sesuai dengan temperatur ruang (25 °C).

4.1.2 Hasil Perhitungan ΔH_f° Senyawa o-nitrofenol dan p-nitrofenol

Perhitungan *single point* dalam software HyperChem menghasilkan data energi dan gradien dari energi itu. Sebagai tambahan dari data tersebut, perhitungan *single point* HyperChem dapat menggunakan metode mekanika kuantum untuk menghitung beberapa sifat senyawa lain seperti momen dipol, total densitas elektron, potensial elektrostatik, dan entalpi pembentukan (ΔH_f°).

Hasil perhitungan ΔH_f° untuk senyawa o-nitrofenol dan p-nitrofenol dengan metode komputasi MNDO, AM1, dan PM3, serta ΔH_f° standar (Sabbah and Gouali, 1994) ditunjukkan dalam Tabel 4.1. Perbandingan selisih ΔH_f° hasil perhitungan dengan ΔH_f° standar ditunjukkan dalam Tabel 4.2.

Penelitian Hakim (2003) menunjukkan bahwa perhitungan ΔH_f° menggunakan metode komputasi untuk senyawa-senyawa alkana rantai normal mendapatkan hasil bahwa metode MNDO merupakan metode yang lebih akurat dibandingkan dengan AM1 dan PM3.

Tabel 4.1. ΔH_f° senyawa nitrofenol standar (Sabbah and Gouali, 1994) dan hasil perhitungan

Metode	ΔH_f° (kkal/mol)	
	o-nitrofenol	p-nitrofenol
Standar	- 48,90	- 49,50
MNDO	-7,74	-11,28
AM1	-15,97	-19,73
PM3	-27,26	-31,91

Tabel 4.2. Selisih ΔH_f° perhitungan dengan ΔH_f° standar

Metode	ΔH_f° hitung - ΔH_f° standar (kkal/mol)	
	o-nitrofenol	p-nitrofenol
MNDO	41,16	38,22
AM1	32,93	29,77
PM3	21,64	17,59

Berdasar tabel 4.2 pada penelitian ini dapat diketahui bahwa metode PM3 memberikan selisih yang relatif lebih kecil apabila dibandingkan dengan metode MNDO atau AM1 dalam menghitung ΔH_f° senyawa nitrofenol. Hal tersebut menunjukkan bahwa metode PM3 merupakan metode yang lebih tepat dalam memprediksi ΔH_f° senyawa nitrofenol. Hal ini disebabkan permodelan persamaan repulsi inti oleh metode MNDO (persamaan 2.5) membuat model senyawa yang relatif besar menjadi tidak stabil (energi tinggi). Fungsi Gauss yang ditambahkan untuk permodelan persamaan repulsi inti pada metode PM3 memberikan prediksi yang lebih baik dalam memodelkan energi repulsi inti.

4.1.3 Prediksi Isomer Posisi Senyawa Nitrofenol

Metode PM3 yang menghasilkan selisih ΔH_f° hasil perhitungan dengan komputasi dengan ΔH_f° standar paling kecil dibandingkan dengan metode MNDO dan AM1 menunjukkan bahwa metode PM3 lebih dapat mensimulasikan reaksi-reaksi kimia eksperimental ke dalam perhitungan komputasi.

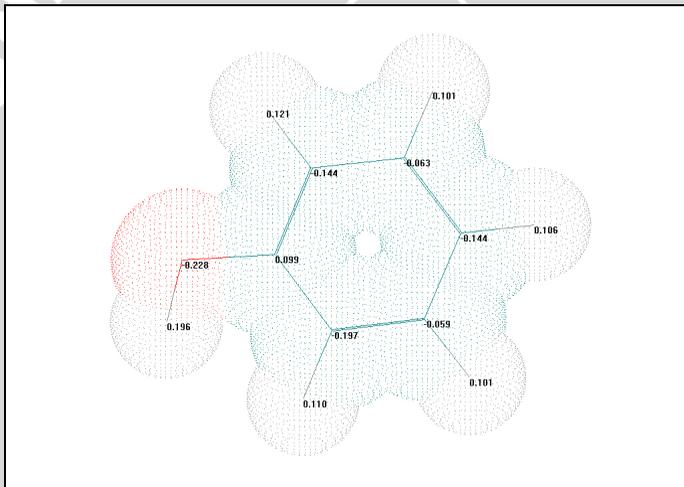
Perhitungan komputasi menggunakan metode PM3 menghasilkan data perhitungan *single point* yang ditunjukkan pada Tabel 4.3:

Tabel 4.3 Data E_{tot} dan ΔH_f° Metode PM3

	o-nitrofenol	p-nitrofenol
Energi total (kkal/mol)	-42154,90	-42159,56
ΔH_f° (kkal/mol)	-27,25	-31,91

Hasil perhitungan komputasi metode PM3 menunjukkan reaksi pembentukan senyawa o-nitrofenol dan p-nitrofenol bersifat eksotermis karena $\Delta H_f^\circ < 0$ (bernilai negatif).

Perhitungan komputasi kimia dapat menunjukkan nilai-nilai muatan pada setiap atom yang terdapat pada senyawa yang diukur. Hasil perhitungan komputasi kimia metode PM3 menghasilkan nilai-nilai muatan setiap atom pada senyawa fenol sebagai berikut:



Berdasarkan data tersebut diperoleh kecenderungan senyawa yang akan terbentuk adalah o-nitrofenol. Hal tersebut dapat diprediksi dari nilai muatan atom-atom karbon dari senyawa fenol yang mungkin berikatan dengan gugus NO_2 . Salah satu atom karbon yang berposisi orto terhadap gugus OH bermuatan $-0,197$; bernilai lebih negatif daripada atom karbon yang berposisi para, $-0,144$. Dari data tersebut dapat diprediksi bahwa gugus NO_2 akan cenderung menyerang senyawa fenol pada posisi orto, dikarenakan gugus NO_2 yang bermuatan positif akan mencari atom karbon yang bermuatan lebih negatif. Akan tetapi, kecilnya perbedaan antara energi dari o-nitrofenol dan p-nitrofenol menunjukkan bahwa senyawa o-

nitrofenol yang akan terbentuk tidak akan dominan terhadap p-nitrofenol melainkan akan menghasilkan senyawa o-nitrofenol dan p-nitrofenol dengan perbandingan yang hampir sama.

Kemungkinan terbentuknya dinitrofenol atau trinitrofenol pada reaksi nitrasi fenol relatif sangat kecil karena gugus NO_2 merupakan gugus deaktivasi. Adanya gugus ini menyebabkan cincin aromatis lebih tertutup terhadap substitusi, sehingga senyawa fenol yang sudah mengalami substitusi gugus NO_2 tidak akan mengalami substitusi gugus NO_2 berikutnya dan mencegah terjadinya dinitrasi atau polinitrasi.

4.2 Percobaan Laboratorium

4.2.1 Sintesis Nitrofenol

Nitrasi fenol menggunakan campuran asam sulfat dan natrium nitrat menghasilkan o-nitrofenol dan p-nitrofenol. Penelitian ini menggunakan prosedur sintesis nitrofenol yang diambil dari Vogel (1987). Nitrasi fenol dilakukan dengan menuangkan larutan NaNO_3 dengan pelarut asam sulfat encer ke dalam larutan fenol. Campuran asam sulfat dengan NaNO_3 menghasilkan ion nitronium, NO_2^+ , yang merupakan spesi elektrofilik aktif. Ion nitronium yang terbentuk akan mensubstitusi atom hidrogen yang terikat oleh salah satu atom karbon senyawa fenol. Ion nitronium termasuk gugus nitro yang memiliki sifat mendeaktivasi senyawa aromatis terhadap elektrofil sehingga akan mencegah terjadinya dinitrasi atau polinitrasi. Tahap dalam reaksi substitusi elektrofilik aromatik dimana muatan positif karbokation yang terbentuk hanya terdelokalisasi pada atom-atom karbon tertentu yang berada pada posisi orto dan para, akan menghasilkan produk o-nitrofenol dan p-nitrofenol.

4.2.2 Pemisahan o-nitrofenol dan p-nitrofenol

Campuran yang didapatkan dalam proses sintesis nitrofenol mengandung o-nitrofenol dan p-nitrofenol. Untuk memisahkan kedua jenis produk nitrasi fenol tersebut dilakukan dengan melakukan distilasi uap, karena kedua senyawa tersebut memiliki titik didih yang berbeda. Pemisahan ini dilakukan karena perbedaan sifat yang dipunyai oleh o-nitrofenol dan p-nitrofenol. o-nitrofenol memiliki titik didih pada temperatur $216\text{ }^\circ\text{C}$ (Vogel, 1987), sedangkan p-nitrofenol memiliki titik didih pada $279\text{ }^\circ\text{C}$ (Sax and Lewis, 1987).

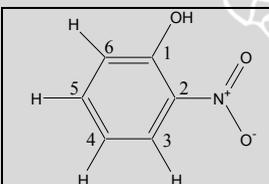
Distilat yang didapatkan dari proses distilasi uap setelah diperlakukan lebih lanjut akan didapatkan o-nitrofenol. o-nitrofenol yang didapatkan sejumlah 12,51 g. Sedangkan residu dari proses distilasi uap dilakukan proses lebih lanjut dan menghasilkan p-nitrofenol sejumlah 8,69 g. Rasio jumlah senyawa o-nitrofenol dan p-nitrofenol yang diperoleh pada percobaan ini adalah 1,44:1. Hasil tersebut hampir sama dengan percobaan nitrasi fenol yang dilakukan Dagade (2002), yaitu 1,14:1.

4.2.3 Karakterisasi Senyawa o-nitrofenol dan p-nitrofenol

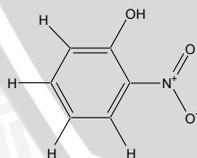
Karakterisasi senyawa hasil nitrasi fenol dilakukan dengan membandingkan puncak-puncak yang muncul pada spektrum H-NMR senyawa hasil percobaan dengan data-data yang ada atau hasil spektrum penelitian terdahulu.

Hasil analisis dari senyawa o-nitrofenol hasil percobaan ditunjukkan oleh Gambar 4.1 dan hasil analisis senyawa p-nitrofenol ditunjukkan oleh Gambar 4.2.

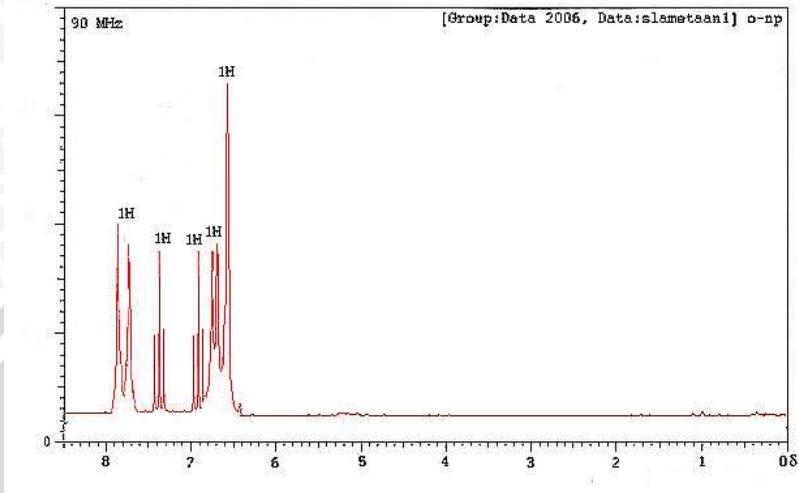
Spektrum H-NMR pada Gambar 4.1 memperlihatkan adanya 5 puncak yang menunjukkan bahwa pada senyawa terdapat 5 jenis lingkungan proton yang berbeda. Berdasarkan nilai δ dari masing-masing puncak pada spektrum tersebut, dapat diinterpretasikan:

	δ	Jenis proton	Multiplisitas
1	6,55	H pada -OH	<i>singlet</i>
2	6,7	H terikat pada C ₆	<i>duplet</i>
3	6,9	H terikat pada C ₄	<i>triplet</i>
4	7,4	H terikat pada C ₅	<i>triplet</i>
5	7,75	H terikat pada C ₃	<i>duplet</i>

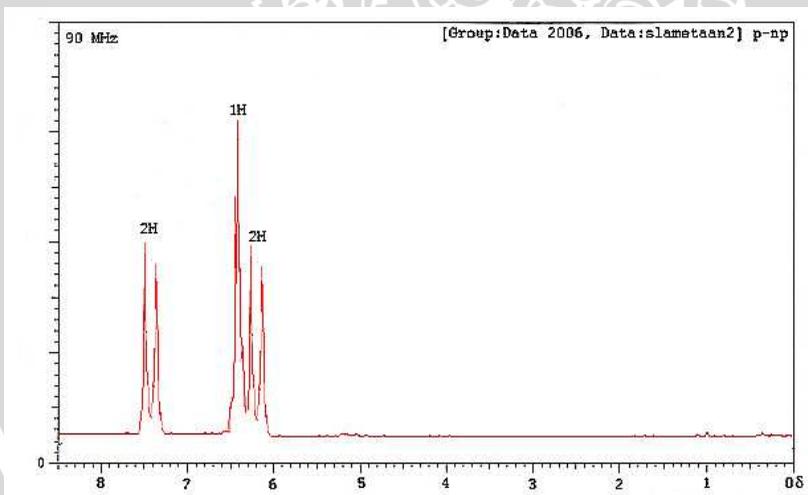
Dalam spektrum tersebut juga terlihat bahwa masing-masing 5 jenis lingkungan proton tersebut hanya terdiri dari 1 proton saja. Hal tersebut sesuai dengan struktur senyawa o-nitrofenol sebagai berikut:



Senyawa o-nitrofenol memiliki 5 jenis lingkungan proton yang berbeda

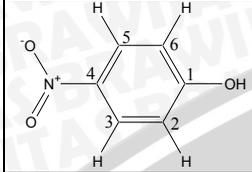


Gambar 4.1 Spektrum H-NMR senyawa o-nitrofenol hasil percobaan

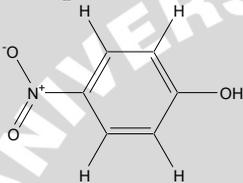


Gambar 4.2 Spektrum H-NMR senyawa p-nitrofenol hasil percobaan

Spektrum H-NMR pada Gambar 4.2 memperlihatkan adanya 3 puncak yang menunjukkan pada senyawa terdapat 3 jenis lingkungan proton yang berbeda. Berdasarkan nilai δ dari masing-masing puncak pada spektrum tersebut, dapat diinterpretasikan:

	δ	Jenis proton	multiplisitas
	6,25	H terikat pada C ₂ dan C ₆	<i>duplet</i>
	6,4	H pada -OH	<i>singlet</i>
	7,45	H terikat pada C ₃ dan C ₅	<i>duplet</i>

Dua jenis lingkungan masing-masing terdiri dari 2 proton dan satu jenis lingkungan terdiri dari 1 proton. Hal ini sesuai dengan struktur senyawa p-nitrofenol sebagai berikut:



Senyawa p-nitrofenol memiliki 3 jenis lingkungan proton yang berbeda

Penelitian Esakkidurai, et al, (2003) tentang nitrasi fenol juga mengidentifikasi produk yang dihasilkan dengan analisa H-NMR dan data yang didapatkan sebagai berikut:

o-nitrofenol : 7,8 δ (*d*, 1H); 7,4 δ (*t*, 1H); 6,9 δ (*t*, 1H); 6,7 δ (*d*, 1H); 6,6 δ (*s*, 1H)

p-nitrofenol : 7,4 δ (*d*, 2H); 6,4 δ (*s*, 1H); 6,2 δ (*d*, 2H)

Perbandingan data spektrum H-NMR yang hampir sama antara spektrum hasil percobaan dengan puncak yang terdapat pada data percobaan sebelumnya pada tabel 4.4 menunjukkan bahwa senyawa hasil percobaan adalah o-nitrofenol dan p-nitrofenol.

Tabel 4.4 Perbandingan data H-NMR hasil percobaan dengan percobaan sebelumnya (Esakkidurai, et al, 2003)

Senyawa	Hasil percobaan			Esadikkurai, et al, 2003		
	δ	<i>multiplisitas</i>	Jumlah H	δ	<i>multiplisitas</i>	Jumlah H
o-nitrofenol	6,55	<i>Singlet</i>	1 H	6,6	<i>Singlet</i>	1 H
	6,7	<i>Duplet</i>	1 H	6,7	<i>Duplet</i>	1 H
	6,9	<i>Triplet</i>	1 H	6,9	<i>Triplet</i>	1 H
	7,4	<i>Triplet</i>	1 H	7,4	<i>Triplet</i>	1 H
	7,75	<i>Duplet</i>	1 H	7,8	<i>Duplet</i>	1 H
p-nitrofenol	6,25	<i>Duplet</i>	2 H	6,2	<i>Duplet</i>	2 H
	6,4	<i>Singlet</i>	1 H	6,5	<i>Singlet</i>	1 H
	7,45	<i>Duplet</i>	2 H	7,4	<i>Duplet</i>	2 H

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian dapat disimpulkan sebagai berikut:

1. Metode perhitungan komputasi yang paling sesuai dengan data standar ΔH_f° senyawa nitrofenol adalah metode PM3 dengan selisih 21,64 kkal/mol untuk o-nitrofenol dan 17,59 kkal/mol untuk p-nitrofenol, dibandingkan dengan metode MNDO dan AM1.
2. Perhitungan *single point* metode PM3 memberikan prediksi bahwa produk yang akan lebih banyak terbentuk pada reaksi nitrasi fenol adalah o-nitrofenol ditinjau dari nilai ΔH_f° dan total energinya yang lebih kecil ($\Delta H_f^\circ = 27,25$ kkal/mol, $E_{tot} = 42154,90$ kkal/mol) dibandingkan dengan p-nitrofenol ($\Delta H_f^\circ = 31,91$ kkal/mol, $E_{tot} = 42159,56$ kkal/mol).
3. Percobaan laboratorium menunjukkan bahwa perhitungan komputasi metode PM3 dapat memprediksi produk yang lebih banyak terbentuk pada reaksi nitrasi fenol, yaitu o-nitrofenol. Berdasarkan hasil percobaan laboratorium nitrasi fenol didapatkan produk o-nitrofenol sejumlah 12,51 g dan p-nitrofenol sejumlah 8,69 g. Rasio jumlah o-nitrofenol dibandingkan p-nitrofenol adalah 1,44:1.

5.2 Saran

Penelitian ini hanya menentukan metode yang dapat memprediksi produk mana yang akan lebih banyak terbentuk pada suatu reaksi kimia. Perlu dilakukan penelitian untuk mencari metode yang dapat memprediksi rasio jumlah produk yang akan terbentuk dalam suatu reaksi kimia.

DAFTAR PUSTAKA

- Anonymous¹, 1996, **HyperChem[®] Computational Chemistry**, Hypercube Publication, Canada.
- Anonymous², 1997, **IUPAC Compendium of Chemical Terminology**, 2nd edition, IUPAC publication.
- Buemi, G., 2002, **Ab Initio DFT Study of the Rotation Barriers and Competitive Hydrogen Bond Energies (in Gas Phase and Water Solution) of 2-nitroresorcinol, 4,6-dinitroresorcinol and 2-nitrophenol in Their Neutral and Deprotonated Conformations**, Elsevier Chemical Physics 282 (2002) 181-195.
- Dagade, S. P., 2002, **Nitration of Aromatic Compounds Over Solid Acid Catalysts**, Thesis, Chemistry, University of Pune.
- Esakkidurai, T., M. Kumarraja, and K. Pitchumani, 2003, **Regioselective Nitration of Aromatic Substrate in Zeolite Cages**, Proc. Indian. Acad. Sci (Chem. Sci.), Vol 115, No. 2, April 2003, pp 113-121.
- Fessenden, R. J. and J. S. Fessenden, 1986, **Organic Chemistry I**, Wadsworth Inc., California.
- Geerlings, P. and F. De Proft, 2002, **Chemical Reactivity as Described by Quantum Chemical Methods**, Int J. of Mol. Sci., 3.
- Hakim, L., 2003, **Studi Perbandingan Penentuan Entalpi Pembentukan Senyawa Alifatis Menggunakan Perhitungan Mekanika Kuantum Metode Semi Empiris: MNDO, AM1, dan PM3**, Skripsi, Jurusan Kimia Fakultas MIPA Universitas Brawijaya, Malang.
- Jensen, F., 1999, **Introduction to Computational Chemistry**, John Wiley & Sons Ltd., West Sussex.
- Levine, I. N., 1991, **Quantum Chemistry**, Prentice-Hall Inc., New Jersey.
- Norman, R. O. C. and J. M. Coxon, 1993, **Principles of Organic Reactions**, third ed., Blackie Academic & Professional, Glasgow.

Proborini, W. D., 2002, **Menentukan Tautomer Paling Stabil dengan Menghitung Energi Total dan Entalpi Pembentukan ΔH_f** , Skripsi, Jurusan Kimia Fakultas MIPA Universitas Brawijaya, Malang.

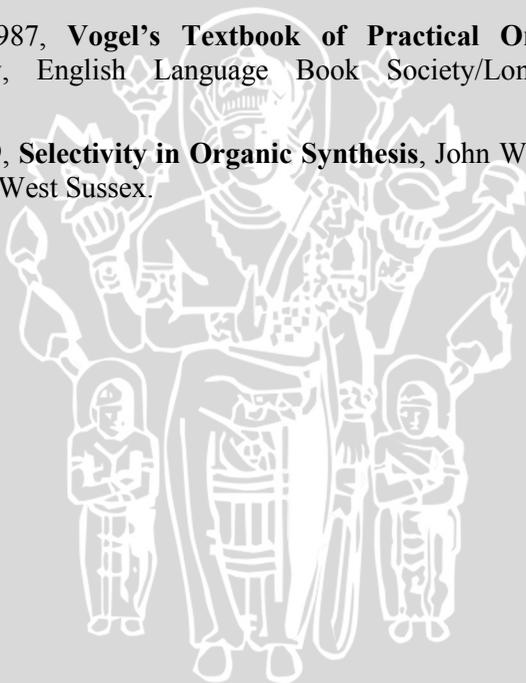
Sabbah and Gouali, <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C88755&Units=CAL&Mask=2>, tanggal akses : 10 Oktober 2006.

Sabbah and Gouali, <Http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C100027&Units=CAL&Mask=2>, tanggal akses : 10 Oktober 2006.

Sax, N. I. and R. J. Lewis, 1987, **Hawley's Condensed Chemical Dictionary**, eleventh ed., Von Nostrand Reinhold Co., New York.

Vogel, A. I., 1987, **Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry**, English Language Book Society/Longman, Essex.

Ward, R. S., 1999, **Selectivity in Organic Synthesis**, John Wiley & Sons Ltd., West Sussex.



Lampiran 1 Preparasi Larutan

1. Perhitungan Preparasi Larutan HCl 2 %

$$\begin{aligned} \% (b/b)_1 \cdot V_1 &= \% (b/b)_2 \cdot V_2 \\ 37\% \cdot V_1 &= 2\% \cdot 500 \text{ mL} \\ V_1 &= \frac{2\% \times 500 \text{ mL}}{37\%} \\ &= 27,03 \text{ mL} \end{aligned}$$

2. Preparasi Larutan HCl 2 %

Dipipet 50 mL akuades ke dalam labu ukur 500 mL dan ditambahkan 27,03 mL larutan HCl 37% (b/b) kemudian ditambahkan dengan akuabides hingga tanda batas.

3. Perhitungan Preparasi Larutan H₂SO₄

$$\rho \text{ H}_2\text{SO}_4 = 1,84 \text{ kg/L} = 1,84 \text{ g/L}$$

$$\text{massa H}_2\text{SO}_4 = 62,5 \text{ g}$$

$$\begin{aligned} \text{volume H}_2\text{SO}_4 &= \frac{1 \text{ mL}}{1,84 \text{ g}} \times 62,5 \text{ g} \\ &= 33,97 \text{ mL} \end{aligned}$$

Lampiran 2 Diagram Kerja Penelitian

1. Perhitungan dengan Software HyperChem[®]

1.1 Penggambaran Struktur Molekul

- Program HyperChem[®] dijalankan dengan meng-klik shortcut HyperChem[®]

- Struktur awal 2D digambar dengan menggunakan *drawing tool*, dengan atom dipilih dari menu **Build, Default Element**
- Atom hidrogen ditambahkan dengan memilih menu **Build, Add Hydrogens**

- Gambar struktur molekul disimpan dengan memilih menu **File, Save As**, kemudian diberi nama pada *field File name* dan diklik **Save**

1.2 Optimasi Geometri

- Gambar struktur molekul yang tersimpan dibuka dengan menu **File, Open**, kemudian dipilih file yang akan dibuka dan diklik **Open**

- Dipilih menu **Setup, Semi Empirical** dan metode **MNDO, AM1** atau **PM3** klik **OK**
- Optimasi geometri dijalankan dengan memilih menu **Compute, Geometry Optimization**

- Molekul yang teroptimasi disimpan dengan memilih menu **File, Save As**, kemudian diberi nama pada *field File name* dan diklik **Save**

1.3 Perhitungan *Single Point*

- Gambar struktur molekul teroptimasi yang tersimpan dibuka dengan menu **File, Open**, kemudian dipilih file yang akan dibuka dan diklik **Open**

- Dipilih menu **Setup, Semi-empirical**, dan dipilih metode **MNDO, AM1**, atau **PM3** dengan *options*: spin pairing UHF, convergence limit 0,01, dan iteration limit 50
- Dipilih menu **File, Start Log**, diberi nama pada *field File name* dan diklik **OK**
- Dipilih menu **Compute, Single Point**, ditunggu sampai perhitungan selesai
- Dipilih menu **File, Stop Log**

2. Nitirasi Fenol

0,64 mol asam sulfat

- ditambahkan ke dalam 100 mL akuades pada labu leher tiga

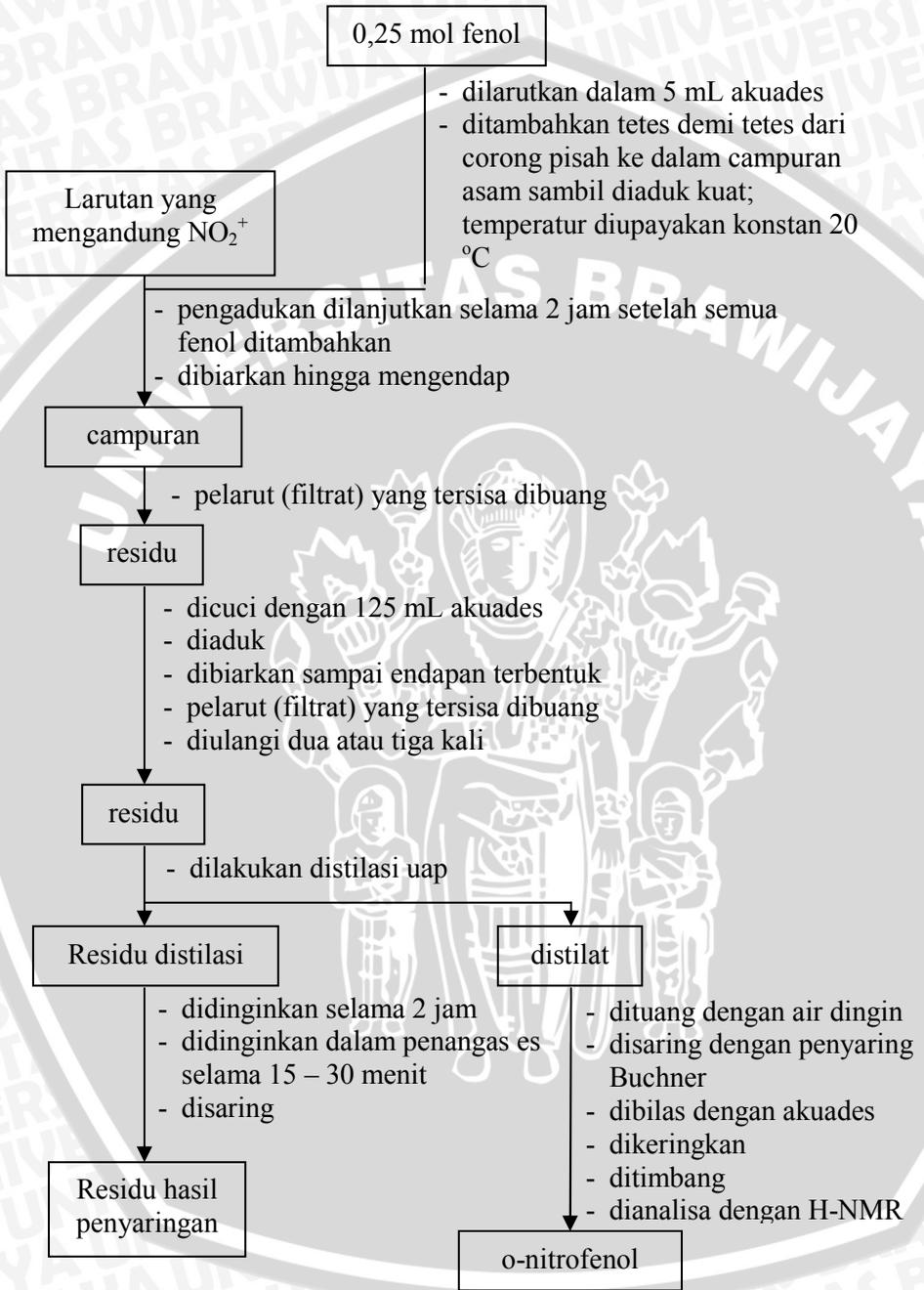
asam sulfat encer

0,44 mol natrium nitrat

- dilarutkan dalam asam sulfat encer

- didinginkan dalam air es

Larutan yang mengandung NO_2^+



Residu hasil penyaringan

- dididihkan dengan 500 mL HCl 2 % dengan ditambah 5 g karbon aktif selama 10 menit
- disaring dengan Buchner yang telah dipanaskan
- filtrat dibiarkan mengkristal selama semalam
- dianalisa dengan H-NMR

Kristal berbentuk jarum hampir bening

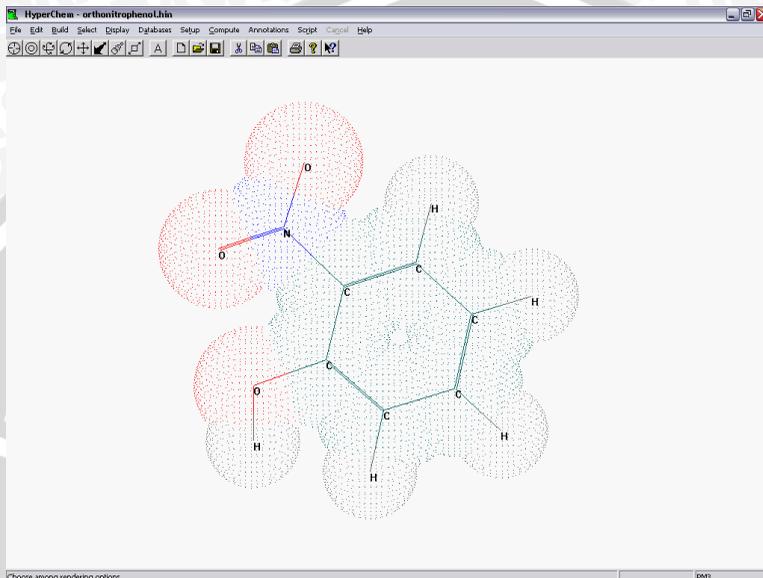
- disaring
- dikeringkan dan ditimbang

p-nitrofenol

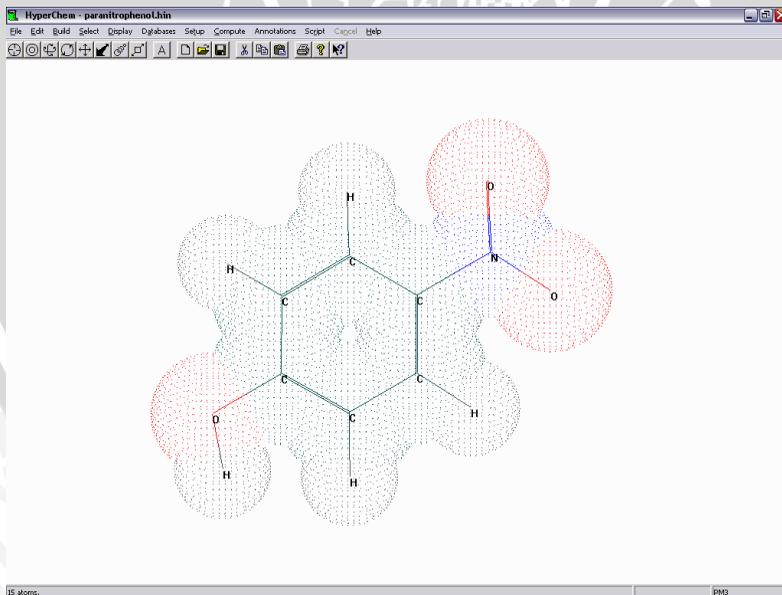


Lampiran 3 Hasil Optimasi Geometri

1. Molekul Stabil o-nitrofenol



2. Molekul Stabil p-nitrofenol



Lampiran 4 Hasil Perhitungan *Single Point*

1. Senyawa *o*-nitrofenol

Parameter	MNDO	AM1	PM3
Total Energy (kcal/mol)	-46293,83	-46160,81	-42154,90
Total Energy (a.u)	-73,77	-73,56	-67,18
Binding Energy (kcal/mol)	-1585,26	-1593,49	-1604,78
Isolated Atomic Energy (kcal/mol)	-44708,57	-44567,32	-40550,11
Electronic Energy (kcal/mol)	-191863,55	-192697,42	-186497,97
Core-Core Interaction (kcal/mol)	145569,72	146536,61	144343,07
Heat of Formation (kcal/mol)	-7,74	-15,97	-27,26
Gradient (kcal/mol/ang)	0,0824	0,0952	0,0783

2. Senyawa *p*-nitrofenol

Parameter	MNDO	AM1	PM3
Total Energy (kcal/mol)	-46297,37	-46164,58	-42159,56
Total Energy (a.u)	-73,78	-73,57	-67,18
Binding Energy (kcal/mol)	-1588,80	-1597,26	-1609,44
Isolated Atomic Energy (kcal/mol)	-44708,57	-44567,32	-40550,12
Electronic Energy (kcal/mol)	-187697,17	-188323,98	-182409,54
Core-Core Interaction (kcal/mol)	141399,80	142159,40	40249,98
Heat of Formation (kcal/mol)	-11,28	-19,73	-31,91
Gradient (kcal/mol/ang)	0,0799	0,0995	0,0876