

HUBUNGAN KUANTITATIF STRUKTUR MOLEKUL DAN ENTALPI PENGUAPAN 94 SENYAWA ORGANIK

Iqmal Tahir, Karna Wijaya, dan Nelly Nuroniah

Pusat Kimia Komputasi Indonesia Austria

Jurusan Kimia Fakultas MIPA UGM Sekip Utara, Jogjakarta 55281

Telp / fax : 0274-545188; Email : iqmal@ugm.ac.id

INTISARI

Telah dilakukan analisis regresi linier multivariat Hubungan Kuantitatif Struktur–Sifat Fisika (HKSS) dari 94 senyawa organik terhadap deskriptor fragmental. Deskriptor fragmental setiap senyawa dijabarkan dalam bentuk jenis atom dan tipe ikatan masing-masing atom. Pengkajian dilakukan masing-masing terhadap entalpi penguapan sebagai fungsi linear dari seluruh deskriptor. Pemilihan model persamaan terbaik ditentukan dari analisis regresi multilinear metode backward. Model alternatif persamaan HKSS terbaik untuk entalpi penguapan. Secara lengkap persamaan dari model 9 sebagai berikut :

$$\Delta H_{\text{vap}} (\text{kJmol}^{-1}) = 1,080 - 0,696 (C_{\text{prim alf}}) + 0,782 (C_{\text{sek alf}}) + 0,990 (C_{\text{ter alf}}) + 1,945 (C_{\text{sek sik}}) + 2,140 (C_{\text{ter sik}}) + 1,647 (C_{\text{ter arm}}) + 3,786 (C\text{-}H) + 5,516 (C\text{=}C_{\text{arm}}) + 6,700 (C_1\text{=}C_2) + 15,918 (C_1\text{}\equiv\text{C}_2) + 18,376 (C_2\text{}\equiv\text{C}_3) + 17,806 (C_4\text{}\equiv\text{C}_5) + 16,616 (C_4\text{}\equiv\text{C}_5) + 5,635 (C\text{-}O) + 38,999 (C\text{-}Br) + 21,947 (C\text{=}O) + 38,260 (O\text{-}H) + 27,574 (S\text{-}H) + 7,442 (E) + 7,497 (Z) - 0,314 (BM) + 2,127,10 (Hx\text{BM})$$

$$n = 94; \quad r = 0,998; \quad SD = 0,988; \quad F_{\text{hitung}} = 950,199; \quad F_{\text{hitung}}/F_{\text{tabel}} = 560,179$$

Kata kunci : HKSS, analisis regresi multilinear, entalpi penguapan

I. PENDAHULUAN

Entalpi penguapan (ΔH_{vap}) dari suatu senyawa adalah energi yang diperlukan pada perubahan entalpi per mol jika cairan murni pada tekanan 1 bar menguap menjadi gas dengan kedua fase berada pada kesetimbangan (Atkins, 1990). Secara matematis entalpi penguapan dinyatakan dalam :

$$\Delta H_{\text{vap}} = (H^g - H^l)_{\text{sat}} \quad (1)$$

dimana H^g adalah entalpi dalam keadaan gas dan H^l adalah entalpi dalam keadaan cair. Entalpi penguapan merupakan ukuran yang bermanfaat untuk mengetahui gaya tarikan dalam cairan. Hal ini mudah difahami bila tarikan antarmolekul ternyata kuat, tentu banyak energi yang harus dipasok untuk memisahkan molekul dalam cairan menjadi gas.

Melihat pengertian dan definisi entalpi penguapan, maka dapat dipahami bahwa banyak faktor kimia yang mempengaruhi ΔH_{vap} terutama adalah faktor-faktor yang mempengaruhi mempengaruhi tarikan antar molekul. Faktor-faktor tersebut antara lain adalah (i) keragaman unsur pembentuk senyawa organik, (ii) ukuran struktur molekul, (iii) keberadaan gugus-gugus

fungsional (iv) adanya gaya-gaya dan ikatan non kovalen seperti ikatan hidrogen (Mansson, 1997). Reihard dan Drefhal (1999) mengemukakan bahwa entalpi penguapan dapat digunakan antara lain untuk estimasi tegangan permukaan, estimasi viskositas larutan dan mendapatkan parameter kohesi.

Entalpi penguapan dari suatu senyawa umumnya harus ditentukan melalui pengukuran eksperimen untuk senyawa murni. Namun dengan perkembangan teori kimia diketahui bahwa beberapa sifat fisik dapat diprediksi dengan persamaan empirik. Salah satu metoda yang dapat digunakan adalah metoda matematis yang menghubungkan antara sifat fisik (termasuk entalpi penguapan) dan struktur molekul.

Rumus struktur diketahui dapat menetapkan gambaran sifat dan aktivitas senyawa secara tidak langsung, seperti kecepatan oksidasi senyawa, konstanta kesetimbangan, kecepatan adsorpsi pada beberapa permukaan, dan juga untuk sifat-sifat fisika antara lain titik didih, titik leleh, indeks bias, kelarutan, kerapatan dan lain-lain (Katritzky dan Lobanov, 1995). Pada prinsipnya rumus struktur molekul dari setiap senyawa kimia mengandung gambaran yang mencerminkan informasi tentang sifat kimia, sifat fisika atau aktivitas biologi dari senyawa tersebut (Kubinyi, 1993). Untuk dapat memprediksi antara gambaran sifat dan aktivitas molekul tersebut terdapat dua pendekatan teoritik yang banyak digunakan oleh para ahli kimia sekarang. Alternatif pertama berupa suatu perhitungan teoritik yang berdasarkan mekanika kuantum dan mekanika statistik (Leach, 1996). Perhitungan dengan berdasarkan persamaan Schrödinger akan dapat menghasilkan gambaran keadaan elektronik dari seluruh faktor molekul dalam berbagai keadaan. Saat ini telah banyak sumbangan kemajuan berupa aplikasi dari penggunaan metoda tersebut untuk berbagai sistem kimia baik yang sederhana maupun yang kompleks. Gambaran sifat dan aktivitas tersebut dipelajari berdasarkan data-data yang terkait pada struktur geometri teroptimasi dan struktur elektronik yang diperoleh (Needham dan Seybold, 1998). Alternatif kedua adalah suatu metode yang disebut dengan *Quantitative Structure-Activity Relationships/Quantitative Structure-Property Relationships* (QSAR/QSPR) (Kubinyi, 1993). Analisis ini didasarkan pada hubungan matematika antara aktivitas atau sifat dengan satu atau lebih parameter deskriptif (deskriptor) yang merepresentasikan struktur molekul tersebut. Dengan deskriptor-deskriptor yang didapatkan dari sifat eksperimental senyawa, maka akan dapat diperoleh persamaan QSAR/QSPR yang diturunkan untuk memprediksi aktivitas atau sifat dari senyawa yang tersedia. Apabila sebuah model dapat diajukan, maka model tersebut dapat dipakai sebagai pedoman sintesis kimia dalam pilihan alternatif struktur hipotesis.

Secara umum analisis QSAR/QSPR dapat menjelaskan sifat yang dihubungkan dengan struktur molekul (Katritzky dan Lobanov, 1995). Estimasi sifat fisik senyawa seperti titik didih,

titik leleh, sifat lipofilitas, indeks bias, kelarutan dan kerapatan telah banyak dilaporkan berupa analisis dengan menggunakan deskriptor geometri, parameter sterik atau struktur elektronik dari molekul. Salah satu deskriptor yang mudah dijabarkan dari struktur molekul adalah deskriptor struktural berupa deskriptor atomik dan fragmental dari senyawa. Deskriptor ini bisa dijabarkan secara uraian analitik biasa yakni dengan melihat jenis dan jumlah atom, jenis dan jumlah ikatan, berat molekul dan lain-lain (Mishra dan Yalkowsky, 1990). Penggunaan deskriptor ini telah digunakan oleh Carlton (1998) untuk analisis QSPR titik didih dari 52 senyawa turunan senyawa kloroflouroetana. Duchowicz dan Castro (2000) juga telah menggunakan teknik yang sama untuk perhitungan nilai koefisien partisi senyawa dalam dua pelarut tak bercampur (oktanol dan air) dalam bentuk parameter log P. Beberapa teknik prediksi entalpi penguapan telah dipublikasi sebelumnya yakni penggunaan model teori grafik (Garbalena dan Herndon, 1992),

Pada penelitian ini digunakan analisis teknik kuantitatif berupa metode analisis multivariat berdasarkan regresi multilinear yang diaplikasikan pada pemodelan dan perkiraan dari 94 molekul organik. Analisis statistik QSPR dalam penelitian ini menggunakan analisis regresi multilinear. Metode ini secara eksak adalah perhitungan matematis biasa untuk *fitting* data. Teknik *fitting* data dengan jalan meminimasi harga selisih dari random error (ϵ). Analisis regresi multilinear merupakan suatu persamaan garis lurus dengan banyak parameter prediktor yang masing-masing parameter itu memiliki koefisien tertentu dengan standar deviasinya, dan persamaan garis lurus tersebut memiliki suatu konstanta yang menjadikan persamaan ini menyatakan hubungan kuantitatif masing-masing parameter yang ada, persamaan regresi multilinier adalah :

$$Y = \sum_{i=1}^n k_i \cdot x_i + C \quad (2)$$

Dimana Y adalah variabel tidak bebas, k_i adalah konstanta yang dicari dari *fitting* data, x_i adalah variabel bebas, n adalah banyaknya data dan C adalah konstanta, dalam QSPR sebagai variabel tidak bebas adalah entalpi penguapan dan variabel-variabel bebasnya adalah harga-harga deskriptor struktural.

II. METODA

Peralatan

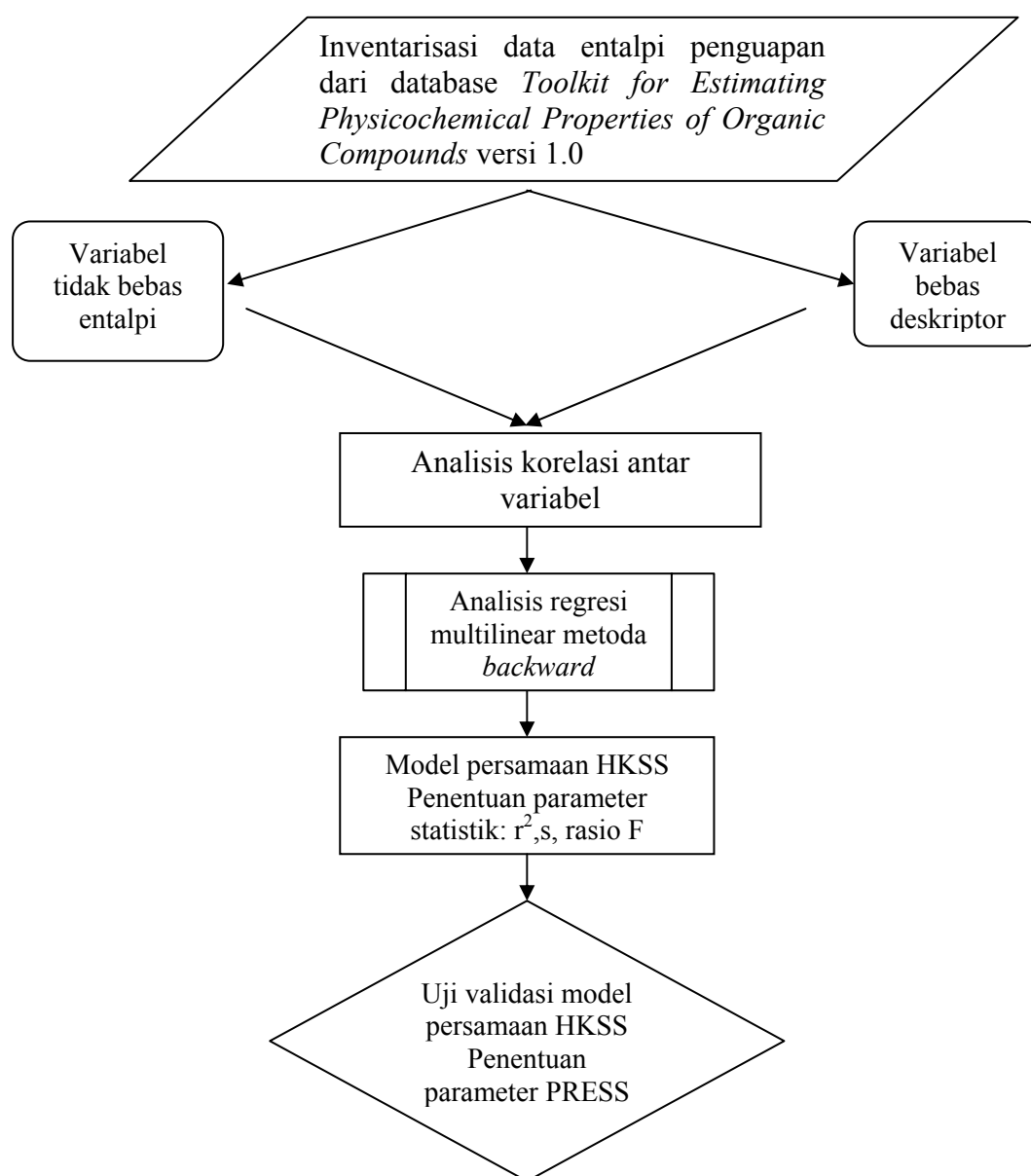
Peralatan yang digunakan meliputi perangkat lunak statistik berupa program *SPSS for Windows release 10.0*. Perangkat keras yang digunakan berupa 1 unit komputer dengan prosesor Intel Pentium 4 dengan kecepatan processor 1,8 GHz dan RAM 128 MB.

Bahan

Data sifat fisik senyawa organik yang digunakan dalam penelitian ini sebanyak 94 senyawa, meliputi golongan-golongan alkana alifatis, alkana siklis, alkena, alkuna, ester, benzena, alkohol, eter, aldehid, keton, asam karboksilat, ester, dan beberapa senyawa lain.

Metoda

Data struktur geometri bisa diperoleh dari analisis struktur kimia dari setiap senyawa, sedangkan data-data entalpi penguapan senyawa pada penelitian ini dikompilasi dari database *Toolkit for Estimating Physicochemical Properties of Organic Compounds* versi 10.



Gambar 1 Algoritma detail analisis regresi multilinear

Kajian HKSS dengan analisis regresi multilinear berupa data entalpi penguapan sebagai fungsi linear dari rata-rata deskriptor fragmental. Teknik yang dilakukan adalah metoda backward, Hasil analisis ditunjukkan dengan model persamaan linear (sesuai persamaan 2) dan sekumpulan parameter statistik berupa nilai-nilai koefisien korelasi r , standar deviasi s , nilai F dan PRESS.

Persamaan linear tersebut merupakan persamaan HKSS yang menghubungkan entalpi penguapan lawan deskriptor fragmental terpilih dengan nilai-nilai parameter empirik tertentu dan dicantumkan pula ukuran standar deviasi dari tiap nilai parameter. Diagram kerja riset HKSS entalpi penguapan disajikan pada gambar 1. Uraian deskriptor struktural disajikan pada tabel 1.

Tabel 1. Lambang dan arti deskriptor struktural yang digunakan pada estimasi kerapatan

No.	Deskriptor	Arti deskriptor	No.	Deskriptor	Arti deskriptor
1	$n(\mathbf{H})$	Jumlah atom H	28	$n(\mathbf{C}_6\equiv\mathbf{C}_7)$	Jumlah ikatan rangkap tiga $\text{C}_6\equiv\text{C}_7$
2	$n(\mathbf{C}_{\text{prim}})$	Jumlah atom C primer	29	$n(\mathbf{C}-\mathbf{O})$	Jumlah ikatan C–O
3	$n(\mathbf{C}_{\text{sek alif}})$	Jumlah atom C sekunder alifatik	30	$n(\mathbf{C}-\mathbf{N})$	Jumlah ikatan C–N
4	$n(\mathbf{C}_{\text{ter alif}})$	Jumlah atom C tersier alifatik	31	$n(\mathbf{C}-\mathbf{S})$	Jumlah ikatan C–S
5	$n(\mathbf{C}_{\text{kwar}})$	Jumlah atom C kuartar	32	$n(\mathbf{C}-\mathbf{F})$	Jumlah ikatan C–F
6	$n(\mathbf{C}_{\text{sek sik}})$	Jumlah atom C sekunder siklik	33	$n(\mathbf{C}-\mathbf{Cl})$	Jumlah ikatan C–Cl
7	$n(\mathbf{C}_{\text{ter sik}})$	Jumlah atom C tersier siklik	34	$n(\mathbf{C}-\mathbf{Br})$	Jumlah ikatan C–Br
8	$n(\mathbf{C}_{\text{sek arm}})$	Jumlah atom C sekunder aromatik	35	$n(\mathbf{C}-\mathbf{I})$	Jumlah ikatan C–I
9	$n(\mathbf{C}_{\text{ter arm}})$	Jumlah atom C tersier aromatik	36	$n(\mathbf{C}=\mathbf{O})$	Jumlah ikatan C=O
10	$n(\mathbf{O})$	Jumlah atom O	37	$n(\mathbf{O}-\mathbf{H})$	Jumlah ikatan O–H
11	$n(\mathbf{N})$	Jumlah atom N	38	$n(\mathbf{N}-\mathbf{H})$	Jumlah ikatan N–H
12	$n(\mathbf{F})$	Jumlah atom F	39	$n(\mathbf{S}-\mathbf{H})$	Jumlah ikatan S–H
13	$n(\mathbf{Cl})$	Jumlah atom Cl	40	$n(\mathbf{E})$	Jumlah senyawa berstruktur E
14	$n(\mathbf{C}-\mathbf{H})$	Jumlah ikatan C–H	41	$n(\mathbf{Z})$	Jumlah senyawa berstruktur Z
15	$n(\mathbf{C}-\mathbf{C}_{\text{alif}})$	Jumlah ikatan C–C alifatik	42	$n(\textit{ortho})$	Jumlah gugus yang terikat pada struktur <i>ortho</i>
16	$n(\mathbf{C}-\mathbf{C}_{\text{sik}})$	Jumlah ikatan C–C siklik	43	$n(\textit{meta})$	Jumlah gugus yang terikat pada struktur <i>meta</i>
17	$n(\mathbf{C}=\mathbf{C}_{\text{arm}})$	Jumlah ikatan rangkap dua C=C pada cincin aromatik	44	$n(\textit{para})$	Jumlah gugus yang terikat pada struktur <i>para</i>
18	$n(\mathbf{C}_1=\mathbf{C}_2)$	Jumlah ikatan rangkap dua $\text{C}_1=\text{C}_2$	45	\mathbf{BM}	berat molekul
19	$n(\mathbf{C}_2=\mathbf{C}_3)$	Jumlah ikatan rangkap dua $\text{C}_2=\text{C}_3$	46	$n(\mathbf{H})^2$	Jumlah atom H kuadrat
20	$n(\mathbf{C}_3=\mathbf{C}_4)$	Jumlah ikatan rangkap dua $\text{C}_3=\text{C}_4$	47	$(\mathbf{BM})^2$	Berat molekul kuadrat
21	$n(\mathbf{C}_4=\mathbf{C}_5)$	Jumlah ikatan rangkap dua $\text{C}_4=\text{C}_5$	48	$n(\mathbf{C}_{\text{prim}})^2$	Jumlah atom C sekunder kuadrat
22	$n(\mathbf{C}_5=\mathbf{C}_6)$	Jumlah ikatan rangkap dua $\text{C}_5=\text{C}_6$	49	$n(\mathbf{C}_{\text{sek}})^2$	Jumlah atom C primer kuadrat
23	$n(\mathbf{C}_1\equiv\mathbf{C}_2)$	Jumlah ikatan rangkap tiga $\text{C}_1\equiv\text{C}_2$	50	$n(\mathbf{C}-\mathbf{C}_{\text{alif}})^2$	Jumlah ikatan C–C alifatik kuadrat
24	$n(\mathbf{C}_2\equiv\mathbf{C}_3)$	Jumlah ikatan rangkap tiga $\text{C}_2\equiv\text{C}_3$	51	$n(\mathbf{C}-\mathbf{H})^2$	Jumlah ikatan C–H kuadrat
25	$n(\mathbf{C}_3\equiv\mathbf{C}_4)$	Jumlah ikatan rangkap tiga $\text{C}_3\equiv\text{C}_4$	52	$n(\mathbf{H} \times \mathbf{BM})$	Jumlah atom H kali berat molekul
26	$n(\mathbf{C}_4\equiv\mathbf{C}_5)$	Jumlah ikatan rangkap tiga $\text{C}_4\equiv\text{C}_5$	53	$n(\mathbf{C}_{\text{prim}} \times \mathbf{BM})$	Jumlah atom C primer kali berat molekul
27	$n(\mathbf{C}_5\equiv\mathbf{C}_6)$	Jumlah ikatan rangkap tiga $\text{C}_5\equiv\text{C}_6$			

III. HASIL PENELITIAN

Rekapitulasi Deskriptor Fragmental

Penelitian ini menggunakan total 94 senyawa organik yang bervariasi terdiri dari senyawa-senyawa hidrokarbon dan senyawa organik lain yang mengandung. Data sifat fisik berupa entalpi penguapan ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) eksperimen dari senyawa-senyawa tersebut diperoleh dari database *Toolkit for Estimating Physicochemical Properties of Organic Compounds* versi 1.0 dengan memasukan kode *SMILES*. Deskriptor fragmental diperoleh dari analisis terhadap struktur senyawa dalam bentuk dua dimensi, berupa perhitungan jumlah deskriptor-deskriptornya

Analisis korelasi dapat dikaji dari seluruh deskriptor fragmental sebagai variabel bebas dan entalpi penguapan 94 senyawa organik sebagai variabel tidak bebas.

Analisis regresi multilinear entalpi penguapan

Analisis regresi multilinear antara deskriptor fragmental dengan entalpi penguapan 94 senyawa organik memberikan hasil ringkasan parameter statistik pada tabel 2 menyajikan 9 model persamaan.

Tabel 2. Parameter statistik entalpi penguapan hasil regresi multilinear

Model	n	m	r	r^2	SD	F_{hitung}	F_{tabel}	$F_{\text{hit}}/F_{\text{tab}}$
1	94	31	0,998	0,997	1,0076	671,227	1,643	408,533
2	94	30	0,998	0,997	0,9996	705,535	1,647	428,275
3	94	29	0,998	0,997	0,9925	741,341	1,652	448,669
4	94	28	0,998	0,997	0,9867	777,837	1,657	469,189
5	94	27	0,998	0,997	0,9819	815,592	1,664	490,141
6	94	26	0,998	0,997	0,9780	854,985	1,671	511,706
7	94	25	0,998	0,997	0,9777	891,174	1,678	530,947
8	94	24	0,998	0,997	0,9802	925,106	1,687	548,407
9	94	23	0,998	0,997	0,9888	950,199	1,696	560,180

Harga r pada tabel 2 adalah 0,998 memiliki tingkat linearitas yang cukup baik. Dilihat dari nilai r^2 -nya maka pada model 1 sampai model 9 adalah sama yaitu 0,997, r^2 hanya merupakan ukuran linearitas dari model persamaan yang terkait.

Parameter F seperti pada tabel 2 menampilkan nilai F tabel yang terkait dan rasio $F_{\text{hitung}}/F_{\text{tabel}}$. Dilihat dari nilai F pada tabel 2 ke sembilan model relatif memenuhi syarat signifikan pada tingkat kepercayaan 95% ditunjukkan dengan rasio $F_{\text{hitung}}/F_{\text{tabel}}$ jauh lebih besar 1. Dari segi statistik model hubungan tersebut sangat signifikan untuk menyatakan keterkaitan kuantitatif dari entalpi penguapan dengan deskriptor fragmental. Harga F bervariasi antara 408,532 sampai 560,179 yang berarti untuk semua model pada penelitian ini cukup peka untuk menarik

kesimpulan pemilihan model persamaan. Parameter F dari model 9 memiliki rasio F_{hitung}/F_{tabel} paling tinggi relatif terhadap 8 model yang lain, oleh karena itu model 9 tersebut merupakan model terbaik.

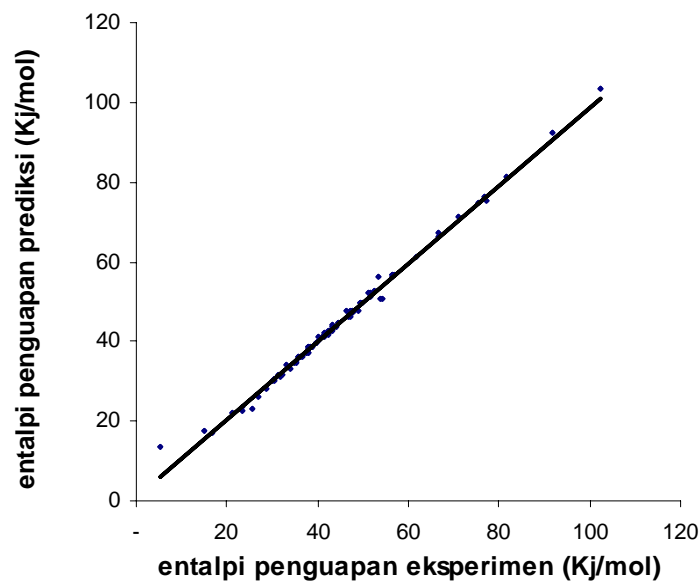
3. Hasil analisis regresi multilinear HKSS

Persamaan estimasi indeks bias yang umum dengan menghasilkan suatu korelasi dalam bentuk persamaan HKSS. Bentuk persamaan regresi multilinear diberikan berupa intersep dan koefisien.

Secara lengkap persamaan dari model 9 sebagai berikut :

$$\Delta H_{vap} = 1,080 - 0,696 (C_{prim\ alt}) + 0,782 (C_{sek\ alt}), X_2 + 0,990 (C_{ter\ alt}) + 1,945 (C_{sek\ sik}) + 2,140 (C_{ter\ sik}) + 1,647 (C_{ter\ arm}) + 3,786 (C-H) + 5,516 (C=C_{arm}) + 6,700 (C_1=C_2) + 15,918 (C_1=C_2) + 18,376 (C_2=C_3) + 17,806 (C_4=C_5) + 16,616 (C_4=C_5) + 5,635 (C-O) + 38,999 (C-Br) + 21,947 (C=O) + 38.260 (O-H) + 27.574 (S-H) + 7.442 (E) + 7.497 (Z) - 0.314 (BM) + 2.127.10 (HxBM) \quad (3)$$

$$n = 94; \quad r = 0,998; \quad SD = 0,988; \quad F_{hitung} = 950,199; \quad F_{hitung}/F_{tabel} = 560,179$$



Gambar 2. Grafik hubungan entalpi penguapan eksperimen dengan

Dari gambar 2 terlihat suatu hubungan $\Delta H_{vap}^{prediksi}$ dengan $\Delta H_{vap}^{eksperimen}$ hasil alternatif yang ideal dimana $y = x$ ($\Delta H_{vap}^{prediksi} = \Delta H_{vap}^{eksperimen}$) yakni dilihat dari garis lurus. Untuk data yang diperoleh sebenarnya mengikuti persamaan berikut:

$$\Delta H_{vap}^{prediksi} = 0,8367 + 0,9817\Delta H_{vap}^{eksperimen} \quad (4)$$

Pemodelan hasil analisis regresi multilinear memberikan estimasi untuk mengetahui entalpi penguapan ΔH_{vap} Suatu senyawa yang belum diketahui entalpi penguapannya, terutama jika senyawa yang akan dicobakan masuk pada daerah intrapolasi dari persamaan (4).

Persamaan HKSS untuk model 9 merupakan persamaan hubungan kuantitatif antara struktur kimia dengan entalpi penguapan. Dari persamaan tersebut dikaji deskriptor-deskriptor yang berpengaruh terhadap entalpi penguapan yaitu:

a. Atom karbon

Deskriptor $n(C_{\text{prim-alf}})$ sebesar -0,696 berpengaruh terhadap berkurangnya estimasi ΔH_{vap} , nilai negatif pada koefisien deskriptor $n(C_{\text{prim-alf}})$ estimasi ΔH_{vap} makin rendah. Harga positif pada deskriptor $n(C_{\text{sek-alf}})$ sebesar 0,782 berarti makin panjang rantai C pada seri homolog alkana alifatis otomatis jumlah atom dalam molekul bertambah sehingga gaya van der Waals besar/tarikan antarmolekul bertambah, energi yang diperlukan untuk penguapan makin besar, begitupun pada deskriptor $n(C_{\text{ter-alf}})$, sebesar 0,990 yang menunjukkan percabangan pada senyawa alkana alifatis berpengaruh terhadap kenaikan estimasi ΔH_{vap} , karena pengaruh tarikan antar molekul kuat.

Kenaikan estimasi ΔH_{vap} pada senyawa alkana siklik dan alkilnya dipengaruhi oleh deskriptor $n(C_{\text{sek-sikl}})$ dan $n(C_{\text{ter-sikl}})$ sebesar 1,945 dan 2,140 penambahan atom C sekunder akan memperpanjang rantai C dan memperbesar sudut ikat cincin siklik sehingga mengurangi efek tarikan dalam satu deret homolog, dengan makin besarnya sudut (atom C sekunder bertambah) efek tarikan berkurang sehingga interaksi antar atom semakin kuat, energi yang dibutuhkan untuk penguapan semakin banyak, sedangkan deskriptor $n(C_{\text{ter-sikl}})$ menunjukkan adanya cabang pada alkil alkana siklis memerlukan energi perubahan fasa cair menjadi uap lebih besar lagi, tarikan antar molekul makin besar, alasan yang sama terjadi pada alkil benzen yaitu dengan adanya deskriptor $n(C_{\text{ter-arm}})$ sebesar 1,647.

b. Ikatan C-H

Koefisien deskriptor $n(\text{C-H})$ 3,786 berpengaruh signifikan terhadap kenaikan estimasi ΔH_{vap} ditunjukkan oleh deret homolog senyawa alkana, kenaikan ΔH_{vap} sejalan dengan kenaikan banyaknya atom dalam molekul, untuk molekul yang tersusun dari atom yang sejenis atau berukuran sama, semakin rumit molekul, semakin kuat efek gaya van der Waals, molekul senyawa alkana dengan molekul hidrokarbon yang nonpolar menunjukkan energi penguapan lebih besar dibandingkan molekul yang polar, alasan ini menunjukkan pengaruh tarikan antar molekul.

c. Ikatan rangkap

Kepolaran dipengaruhi oleh atom yang membentuk ikatan π memberi sumbangan positif ditunjukkan dengan harga koefisien deskriptor $n(\text{C}=\text{C}_{\text{arr}})$, $n(\text{C}_1=\text{C}_2)$, $n(\text{C}_1\equiv\text{C}_2)$, $n(\text{C}_2\equiv\text{C}_3)$, $n(\text{C}_3\equiv\text{C}_4)$,

$n(C_4\equiv C_5)$ berturut-turut sebesar 5,516, 6,700, 15,918, 18,376, 17,806, 17,806 dan 16,616 energi yang diperlukan dalam penguapan untuk senyawa yang memiliki ikatan rangkap (senyawa tidak jenuh) memiliki kecenderungan harga ΔH_{vap} lebih besar dibanding senyawa yang tidak memiliki ikatan rangkap (senyawa jenuh) dalam seri homolog dimana jumlah atom C sama. Senyawa alkena dan alkuna sedikit lebih polar dibanding alkana karena elektron π yang agak terbuka dapat ditarik oleh molekul H dalam air yang bermuatan parsial positif sehingga kebolehdian berubahnya dari fase cair ke uap makin sukar. Dengan demikian proses penguapan akan lebih besar atau ΔH_{vap} akan naik. Harga koefisien pada ikatan rangkap dua lebih kecil dibanding harga koefisien ikatan rangkap tiga. Hal ini dipengaruhi oleh jumlah ikatan π pada ikatan rangkap tiga disusun atas dua ikatan π , sedangkan ikatan rangkap dua hanya memiliki ikatan satu ikatan π . Dengan demikian energi yang diperlukan untuk perubahan fasa oleh senyawa yang memiliki ikatan rangkap tiga lebih besar dibanding senyawa yang memiliki ikatan rangkap dua. Hal ini menjadi alasan kenaikan estimasi ΔH_{vap} berbeda.

d. heteroatom

Deskriptor $n(C-Br)$ memiliki koefisien sebesar 38,999 menunjukkan pengaruh yang positif (menaikkan) terhadap estimasi ΔH_{vap} , munculnya atom Br pada gugus benzena yang bersifat nonpolar, karena ukuran atom Br dalam molekul ini cukup besar, sehingga keadaannya mudah terikat dan gaya van der Waals semakin kuat pada senyawa nonpolar maka energi penguapan meningkat.

Deskriptor $n(O-H)$ dan $n(S-H)$ pada menunjukkan harga koefisien yang cukup besar yaitu 38,260 dan 27,574, nilai positif berarti menaikkan ΔH_{vap} , dikarenakan adanya pengaruh adanya ikatan hidrogen. Untuk menguapkan senyawa yang berikatan hidrogen harus diberikan energi tambahan untuk memecahkan semua ikatan hidrogen antar molekul.

e. Posisi geometris

Posisi E dan Z pada senyawa sebagai isomer geometris alkena mempengaruhi estimasi kenaikan ΔH_{vap} , ditunjukkan dengan harga koefisien deskriptor $n(E)$ dan $n(Z)$ sebesar 7,442 dan 7,497.

f. Berat molekul

Nilai koefisien berat molekul kurang signifikan dibandingkan dengan koefisien lain, namun keberadaan deskriptor berat molekul sebesar -0,314 dapat mempengaruhi penurunan estimasi ΔH_{vap} , juga pada deskriptor $n(HxBM)$ dengan harga $2,127 \cdot 10^{-3}$ yang relatif sedikit berpengaruh terhadap meningkatnya estimasi ΔH_{vap} .

Analisis validasi

Dari hasil analisis regresi multilinear, pemilihan model 9 sebagai model terbaik dari beberapa parameter statistik juga memberikan parameter PRESS paling baik. Parameter ini digunakan untuk melihat hubungan antara % entalpi penguapan eksperimen dengan %entalpi penguapan, dihitung menggunakan persamaan:

$$\text{PRESS} = \sum_{i=1}^n (Y_{pred} - Y_{obs})^2 \quad (4)$$

Semakin kecil nilai PRESS, maka semakin baik hubungan yang terjadi. Di antara 9 model persamaan, model 9 memiliki harga PRESS yang paling minimal yaitu 0,0467. Hal ini menunjukkan bahwa nilai indeks bias prediksi mempunyai selisih yang kecil dengan nilai indeks bias eksperimen. Persentase kesalahan prediksi dari model tersebut terhadap nilai rata-rata entalpi penguapan eksperimen masih cukup kecil yaitu $(0,988/43,520) \times 100 \% = 2,272\%$.

KESIMPULAN

Model alternatif persamaan HKSS terbaik untuk entalpi penguapan (kJ.mol^{-1}) menunjukkan bahwa entalpi penguapan (kJ.mol^{-1}) berhubungan secara linear dengan: $n(\text{C}_{\text{prim alf}})$, $n(\text{C}_{\text{sek alf}})$, $n(\text{C}_{\text{ter alf}})$, $n(\text{C}_{\text{sek sik}})$, $n(\text{C}_{\text{ter sik}})$, $n(\text{C}_{\text{ter arm}})$, $n(\text{C-H})$, $n(\text{C=C}_{\text{arm}})$, $n(\text{C}_1=\text{C}_2)$, $n(\text{C}_1\equiv\text{C}_2)$, $n(\text{C}_2\equiv\text{C}_3)$, $n(\text{C}_4\equiv\text{C}_5)$, $n(\text{C}_4\equiv\text{C}_5)$, $n(\text{C-O})$, $n(\text{C-Br})$, $n(\text{C=O})$, $n(\text{O-H})$, $n(\text{S-H})$, $n(\text{E})$, $n(\text{Z})$, (BM), $n(\text{HxBM})$.

DAFTAR PUSTAKA

- Atkins, P.W., 1990, *Physical Chemistry*, 4rd ed., Oxford University Press, Oxford, 48 – 49.
- Carlton, T. S., 1998, Correlation of Boiling Point with Molecular Structure for Chlorofluoroethanes, *J.Chem.Inf.Comput.Sci.*, 38, 158 - 164.
- Duchowicz, P., and Castro, E.A., 2000, A Rather Simple Method to Calculate log P Values in QSAR/QSPR Studies, *Acta Chim.Slov.*, 47, 281 – 292.
- Garbalena, M., dan Herndon, W.C., 1992, Optimum Graph Theoretical Models for Enthalpi Properties of Alkanes, *J.Chem.Inf.Comput.Sci.*, 32, 37 – 42.
- Katritzky, A.R., and Lobanov, V.S., 1995, QSPR: The Correlation and Quantitative Prediction of Chemical and Physical Property from Structure, *Chem.Soc.Rev.*, 28, 279 – 287.
- Kubinyi, H., 1993, *QSAR: Hansch Analysis and Related Approached*, VCH, Weinheim.
- Leach, A.R., 1996, *Molecular Modelling : Principles and Application*, Adison-Wesley, Longman
- Mansson, M., 1997, Enthalpies of Vaporization 1-Substituted n – Alkanes, *J.Chem. Thermodyn.*, 9, 91 -97.

Mishra, D.S., dan Yalkowsky, S.H., 1990, Estimation of Entropy Vaporization : Effect of Chain Length., *Chemosphere.*, 21, 111 – 117.

Needham, D.E., dan Seybold., 1998, Molecular Modelling of the Physical Properties of the Alkanes., *J.Am. Chem.Soc.*, 110, 4186 – 4194.

Reinhard M, dan Drefahl A., 1999, *Handbook for Estimating Physicochemical Properties of Organic Compounds*, John Wiley & Sons, Inc. New York

Lampiran. Selisih ΔH_{vap} eksperimen ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) - ΔH_{vap} prediksi ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

No	Rumus Molekul	N a m a	ΔH_{vap} eksperimen ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	ΔH_{vap} prediksi ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	selisih
1	C ₂ H ₆	Etana	5.162	13.35	8.18
2	C ₃ H ₈	Propana	14.79	17.66	2.87
3	C ₄ H ₁₀	Butana	21.02	22.10	1.08
4	C ₅ H ₁₂	Pentana	26.43	26.65	0.22
5	C ₆ H ₁₄	Heksana	31.56	31.33	0.23
6	C ₇ H ₁₆	Heptana	36.57	36.12	0.45
7	C ₈ H ₁₈	Oktana	41.49	41.03	0.46
8	C ₉ H ₂₀	Nonana	46.55	46.06	0.49
9	C ₁₀ H ₂₂	n-Dekana	51.42	51.22	0.20
10	C ₁₁ H ₂₄	Undekana	56.58	56.49	0.09
11	C ₁₃ H ₂₈	Tridekana	66.68	67.39	0.71
12	C ₆ H ₁₄	2-metil pentana	29.89	30.06	0.17
13	C ₆ H ₁₄	3-metil pentana	30.28	30.06	0.22
14	C ₇ H ₁₆	2-metil heksana	34.87	34.85	0.02
15	C ₇ H ₁₆	3-etil pentana	35.22	34.85	0.37
16	C ₈ H ₁₈	2-metil heptana	39.67	39.76	0.09
17	C ₈ H ₁₈	3-metil heptana	39.83	39.76	0.07
18	C ₈ H ₁₈	4-metil heptana	39.67	39.76	0.09
19	C ₈ H ₁₈	2,2-dimetil heksana	37.28	37.30	0.02
20	C ₈ H ₁₈	2,3-dimetil heksana	38.78	38.49	0.29
21	C ₈ H ₁₈	2,4-dimetil heksana	37.76	38.49	0.73
22	C ₈ H ₁₈	2,5-dimetil heksana	37.85	38.49	0.64
23	C ₈ H ₁₈	3,3-dimetil heksana	37.53	37.30	0.23
24	C ₈ H ₁₈	3,4-dimetil heksana	38.97	38.49	0.48
25	C ₈ H ₁₈	2-metil-3-etil pentana	38.52	38.49	0.03
26	C ₈ H ₁₈	3-metil-3-etil pentana	37.99	37.30	0.69
27	C ₈ H ₁₈	2,3,4-trimetil pentana	37.75	37.22	0.53
28	C ₉ H ₂₀	2,2,5-trimetil heksana	40.16	41.06	0.90
29	C ₉ H ₂₀	2,3,5-trimetil heksana	41.41	42.25	0.84
30	C ₉ H ₂₀	2,2,4,4-tetrametil pentana	38.49	38.59	0.10
31	C ₁₀ H ₂₂	2-Metil nonana	49.63	49.95	0.32
32	C ₁₀ H ₂₂	3-Metil nonana	49.71	49.95	0.24
33	C ₁₀ H ₂₂	5-Metil nonana	49.34	49.95	0.61
34	C ₁₀ H ₂₂	2,4-dimetil-3-etil heksana	47.13	47.41	0.28
35	C ₁₁ H ₂₄	2 Metil dekana	54.28	50.73	3.55
36	C ₁₁ H ₂₄	4 Metil dekana	53.76	50.73	3.03
37	C ₃ H ₆	Siklo propana	16.93	16.95	0.02
38	C ₄ H ₈	Siklo butana	23.51	22.48	1.03
39	C ₅ H ₁₀	Siklo pentana	28.52	28.14	0.38
40	C ₆ H ₁₂	Siklo heksana	33.01	33.90	0.89
41	C ₈ H ₁₆	Propil siklopentana	41.08	41.03	0.05
42	C ₆ H ₁₂	1-Hexena	30.61	30.67	0.06
43	C ₆ H ₁₂	(E) 2-Hexena	31.6	31.41	0.19
44	C ₆ H ₁₂	(Z) 2-Hexena	32.19	31.47	0.72
45	C ₆ H ₁₂	(E) 3-Hexena	31.55	31.41	0.14
46	C ₆ H ₁₂	(Z) 3-Hexena	31.23	31.47	0.24
47	C ₇ H ₁₄	1-Heptena	35.49	35.39	0.10
48	C ₇ H ₁₄	(E) 2-Heptena	36.28	36.14	0.14
49	C ₇ H ₁₄	(E) 3-Heptena	35.84	36.14	0.30
50	C ₇ H ₁₄	(Z) 2-Heptena	36.26	36.19	0.07
51	C ₇ H ₁₄	(Z) 3-Heptena	35.81	36.19	0.38
52	C ₈ H ₁₆	1-Oktana	40.34	40.24	0.10
53	C ₈ H ₁₆	1-Oktana	42.3	41.98	0.32
54	C ₄ H ₆	1-Butuna	23.35	23.59	0.24
55	C ₈ H ₁₄	2-Oktana	44.49	44.44	0.05
56	C ₈ H ₁₄	3-Oktana	43.92	43.87	0.05

No	Rumus Molekul	N a m a	ΔH_{vap} eksperimen (kJ.mol ⁻¹)	ΔH_{vap} prediksi (kJ.mol ⁻¹)	selisih
57	C ₃ H ₈ O	4-Oktuna	42.73	42.68	0.05
58	C ₄ H ₁₀ O	1-Propanol	47.45	47.38	0.07
59	C ₅ H ₁₂ O	1-Butanol	52.35	52.47	0.12
60	C ₆ H ₁₄ O	1-Pentanol	57.02	56.51	0.51
61	C ₇ H ₁₆ O	1-Heksanol	61.61	61.25	0.36
62	C ₈ H ₁₈ O	1-Heptanol	66.81	66.12	0.69
63	C ₉ H ₂₀ O	1-Oktanol	70.98	71.10	0.12
64	C ₁₀ H ₂₂ O	1-Nonanol	76.86	76.20	0.66
65	C ₁₂ H ₂₆ O	1-Dekanol	81.5	81.42	0.08
66	C ₁₄ H ₃₀ O	1-Dodekanol	91.96	92.21	0.25
67	C ₄ H ₁₀ O	1-Tetradekanol	102.2	103.49	1.29
68	C ₂ H ₄ O	Dietil eter	27.1	26.31	0.79
69	C ₇ H ₁₄ O	Etanal	25.47	23.32	2.15
70	C ₉ H ₁₈ O	2-Heptanon	47.24	46.09	1.15
71	C ₉ H ₁₈ O	2-Nonanon	56.44	56.04	0.40
72	C ₆ H ₁₂ O ₂	5-Nonanon	53.3	56.04	2.74
73	C ₆ H ₁₂ O ₂	Butil asetat	43.86	43.44	0.42
74	C ₆ H ₁₂ O ₂	Metil pentanoat	43.1	44.13	1.03
75	C ₇ H ₁₄ O ₂	Propil propanoat	43.45	43.44	0.01
76	C ₈ H ₁₆ O ₂	Etil pentanoat	47.01	47.51	0.50
77	C ₈ H ₁₆ O ₂	Metil heptanoat	51.62	52.41	0.79
78	C ₉ H ₁₈ O ₂	Etil heksanoat	51.72	51.71	0.01
79	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	Metil oktanoat	56.41	56.73	0.32
80	C ₆ H ₆	Metil dodekanoat	77.17	75.19	1.98
81	C ₇ H ₈	Benzena	33.83	33.36	0.47
82	C ₈ H ₁₀	Toluena	38.01	38.05	0.04
83	C ₈ H ₁₀	Etil benzena	42.24	41.92	0.32
84	C ₈ H ₁₀	o-Xilena	43.43	42.87	0.56
85	C ₈ H ₁₀	m-Xilena	42.65	42.87	0.22
86	C ₉ H ₁₂	p-Xilena	42.4	42.87	0.47
87	C ₉ H ₁₂	n-Propil benzena	46.22	47.47	1.25
88	C ₉ H ₁₂	1,2,3-trimetil benzena	49.05	47.81	1.24
89	C ₉ H ₁₂	1,2,4-trimetil benzena	47.93	47.81	0.12
90	C ₁₀ H ₁₄	1,3,5-trimetil benzena	47.5	47.81	0.31
91	C ₆ H ₅ Br	n-Butil benzena	51.36	52.33	0.97
92	C ₆ H ₆ S	Bromo benzena	44.54	44.47	0.07
93	C ₁₄ H ₁₀	Benzenatiol	47.56	47.51	0.05
94	C ₁₄ H ₁₀	Antrasena	75.5	75.02	0.48
		max	102.2	103.49	
		min	5.162	13.35	