

**PENGUNAAN GELOMBANG ULTRASONIK PADA PROSES
OKSIDASI PARSIAL 1,4-BUTANADIOL DENGAN OKSIDATOR
PIRIDINIUM KLOROKROMAT (PCC) DAN 3,4-DIHIDRO-2H-
PIRAN (DHP) SEBAGAI SENYAWA PELINDUNG**

SKRIPSI

oleh :

DEWI KARTIKASARI

0410920017



**JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS BRAWIJAYA
MALANG
2008**

**PENGUNAAN GELOMBANG ULTRASONIK PADA PROSES
OKSIDASI PARSIAL 1,4-BUTANADIOL DENGAN OKSIDATOR
PIRIDINIUM KLOKROMAT (PCC) DAN 3,4-DIHIDRO-2H-
PIRAN (DHP) SEBAGAI SENYAWA PELINDUNG**

SKRIPSI

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

oleh :

DEWI KARTIKASARI

0410920017



**JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS BRAWIJAYA
MALANG
2008**

LEMBAR PENGESAHAN SKRIPSI

PENGUNAAN GELOMBANG ULTRASONIK PADA PROSES OKSIDASI PARSIAL 1,4-BUTANADIOL DENGAN OKSIDATOR PIRIDINIUM KLOKOKROMAT (PCC) DAN 3,4-DIHIDRO-2H-PIRAN (DHP) SEBAGAI SENYAWA PELINDUNG

oleh :
DEWI KARTIKASARI
0410920017

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

Pembimbing I,

Drs. Warsito, MS
NIP. 131 471 016

Pembimbing II,

Masruri, S.Si, M.Si
NIP. 132 300 223

**Mengetahui,
Ketua Jurusan Kimia
Fakultas MIPA Universitas Brawijaya**

M. Farid Rahman S.Si, M.Si
NIP. 132 158 728

LEMBAR PERNYATAAN

Saya yang bertanda tangan di bawah ini :

Nama : Dewi Kartikasari

NIM : 0410920017

Jurusan : Kimia

Penulisan skripsi berjudul :

**PENGUNAAN GELOMBANG ULTRASONIK PADA
PROSES OKSIDASI PARSIAL 1,4-BUTANADIOL DENGAN
OKSIDATOR PIRIDINIUM KLOKROMAT (PCC) DAN
3,4-DIHIDRO-2H-PIRAN (DHP) SEBAGAI SENYAWA
PELINDUNG**

Dengan ini menyatakan bahwa :

- 1. Isi dari skripsi 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 skripsi ini.**
- 2. Apabila dikemudian hari ternyata skripsi 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 2008
Yang menyatakan**

**Dewi Kartikasari
0410920017**

PENGUNAAN GELOMBANG ULTRASONIK PADA PROSES OKSIDASI PARSIAL 1,4-BUTANADIOL DENGAN OKSIDATOR PIRIDINIUM KLOKROMAT (PCC) DAN 3,4-DIHIDRO-2H-PIRAN (DHP) SEBAGAI SENYAWA PELINDUNG

ABSTRAK

Senyawa 4-(tetrahidro-2'-piraniloksi)-butanal merupakan salah satu reaktan dalam sintesis feromon (*E,Z,Z*)-4,6,10-heksadekatrienol. Reaktan tersebut diperoleh melalui reaksi perlindungan salah satu gugus hidroksi pada 1,4-butanadiol menggunakan 3,4-dihidro-2H-piran (DHP) dilanjutkan oksidasi menggunakan piridinium klorokromat (PCC). Gelombang ultrasonik digunakan untuk mempercepat terjadinya reaksi dan meningkatkan persentase produk. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh gelombang ultrasonik dan untuk menentukan waktu optimum pada reaksi perlindungan menggunakan DHP dan reaksi oksidasi menggunakan PCC. Pada penelitian ini digunakan variasi waktu sonikasi 30, 45, 60 dan 75 menit. Identifikasi produk dilakukan menggunakan kromatografi lapis tipis (KLT), kromatografi gas (KG), spektrometri masa (SM) dan spektroskopi inframerah (IR). Persentase produk yang diperoleh sebanding dengan konsentrasi. Pada reaksi perlindungan menggunakan DHP selama sonikasi 30, 45, 60 dan 75 menit persentase produk yang diperoleh berturut-turut 16,84 %, 45,90 %, 21,40 % dan 10,76 % sedangkan pada reaksi oksidasinya menggunakan PCC produk 4-(tetrahidro-2'-piraniloksi)-butanal yang diperoleh berturut-turut 98,07 %, 98,68 %, 95,58 % dan 91,18. Waktu optimum untuk reaksi perlindungan menggunakan DHP dan reaksi oksidasi menggunakan PCC tercapai saat sonikasi 45 menit.

THE USING OF ULTRASONIC WAVE ON PARTIAL OXIDATION OF 1,4-BUTANEDIOL BY OXIDATOR PYRIDINIUM CHLOROCHROMATE (PCC) AND 3,4- DIHYDRO-2H-PYRANE (DHP) AS PROTECTION GROUPS

ABSTRACT

4-(tetrahydro-2'-pyraniloxy)-1-butanaldehyde is one of reactant for synthesis (*E,Z,Z*)-4,6,10-hecsadecatrienyl-1-ol. This reactant itself was prepared by protection one of hydroxy group in 1,4-butanediol using 3,4-dihydro-2H-pyrane (DHP) followed by oxidation with pyridinium chlorochromate (PCC). Ultrasonic wave is applied to accelerate the reaction faster and to produce higher yield. The objective of this research is to know the influence of ultrasonic wave in time of reaction and also to determine the optimum time on protection reaction using DHP and oxidation reaction with PCC. The reaction was taken place for 30, 45, 60 and 75 minutes. Identification towards the product yielded was conducted by means of thin layer chromatography (TLC), gas-chromatography (GC), mass spectrometry (MS) and also infrared spectroscopy (IR). Percent product yielded equivalent with concentration. The result showed that percent product on protection reaction using DHP in 30, 45, 60 and 75 minutes reaction were 16.84 %, 45.90 %, 21.40 % and 10.76 %, respectively. Moreover, the oxidation product with PCC yielded 98.07 %, 98.68 %, 96.58 % and 91.18 % of 4-(tetrahydro-2'-pyraniloxy)-1-butanaldehyde. The optimum time for protection reaction using DHP and oxidation reaction with PCC was reached at 45 minutes reaction.

KATA PENGANTAR

Puji syukur penulis panjatkan kepada Allah S.W.T., karena atas pertolongan-Nya penulis dapat menyelesaikan skripsi berjudul **PENGUNAAN GELOMBANG ULTRASONIK PADA PROSES OKSIDASI PARSIAL 1,4-BUTANADIOL DENGAN OKSIDATOR PIRIDINIUM KLOKROMAT (PCC) DAN 3,4-DIHIDRO-2H-PIRAN (DHP) SEBAGAI SENYAWA PELINDUNG.**

Penulis menyadari bahwa tanpa bantuan banyak pihak, tentulah penulis tidak dapat menyelesaikan laporan pebelitian ini. Untuk itu penulis mengucapkan banyak terima kasih kepada :

1. Drs. Warsito, MS selaku dosen pembimbing I dan Masruri, S.Si, M.Si selaku dosen pembimbing II yang telah memberikan bimbingan dan masukan sehingga penulis dapat menyelesaikan penelitian ini.
2. Dr. Drh. Aulanni am, DES, Dr. Diah Mardiana, MS, Qonitah Fardiyah, S.Si., M.Si., dan Sri Wardhani S.Si, M.Si selaku dosen penguji.
3. M. Farid Rahman S.Si., M.Si selaku ketua jurusan Kimia.
4. Elvina Dhiaul Iftitah, S.Si., M.Si. selaku dosen penasehat akademik.
5. Para laboran yang telah membantu selama pengerjaan penelitian di laboratorium.
6. Kedua orang tua penulis yang telah memberikan banyak dukungan dan doa.
7. Semua teman-teman yang telah membantu.

Penulis juga menyadari bahwa skripsi ini masih jauh dari sempurna, untuk itu saran dan kritik penulis harapkan untuk kesempurnaan skripsi ini.

BAB I PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

(*E,Z,Z*)-4,6,10-heksadekatrienol (feromon A) merupakan salah satu komponen penyusun feromon seks *Conopomorpha cramerella*. Analisis retrosintesis terhadap molekul feromon A ditemukan tiga macam prekursor yang salah satunya adalah 1,4-butanadiol. Sedangkan dalam tahap reaksinya, prekursor tersebut direaksikan dalam keadaan salah satu gugus hidroksinya telah diubah menjadi gugus aldehid melalui proses oksidasi secara parsial dengan salah satu gugus hidroksi terlindungi. Menurut Daley dan Daley (2005), gugus yang telah terlindungi akan bereaksi dan berubah menjadi gugus fungsional yang lain.

Senyawa pelindung selain memiliki kriteria mudah direaksikan dengan gugus yang dilindungi dan dilepaskan kembali juga resisten terhadap reagen yang akan menyerang gugus fungsional yang tidak terlindungi. Senyawa yang dapat digunakan untuk melindungi gugus hidroksi antara lain β -methoksietoksimetil eter (MEM), metoksimetil eter (MOM), dan *p*-metoksibenzil eter (PMB). Namun senyawa yang paling umum digunakan adalah 3,4-dihidro-2H-piran (DHP). Menurut Smith (2002), suatu alkohol bereaksi dengan senyawa pelindung DHP membentuk tetrahidropiran menggunakan katalis *p*-toluen sulfonat. Senyawa pelindung DHP memiliki beberapa keunggulan yaitu stabil pada kondisi basa dan pada reaksi oksidasi selain itu DHP dapat dilepaskan dengan mudah melalui reaksi hidrolisis menggunakan asam. Oleh karena itu pemilihan DHP sebagai senyawa pelindung merupakan pilihan yang paling sesuai.

Pengubahan gugus hidroksi menjadi gugus aldehid dapat dilakukan dengan oksidasi. Namun karena gugus aldehid mudah sekali teroksidasi menjadi asam karboksilat maka pemilihan oksidator memegang peranan yang sangat penting dalam oksidasi parsial. Umumnya oksidator yang digunakan adalah piridinium klorokromat (PCC). Oksidator ini mampu mengoksidasi gugus hidroksi menjadi aldehid dan persentase produk yang dihasilkan tinggi (Fessenden dan Fessenden, 1992).

Zarbin *et al.*, (2002) telah melakukan proses perlindungan menggunakan DHP pada senyawa 1,4-butenadiol yang dilanjutkan dengan proses oksidasi menggunakan PCC. Persentase produk yang diperoleh pada proses perlindungan dengan DHP sebesar 60 %. Oksidasi senyawa hasil perlindungan dengan PCC menghasilkan produk sebesar 80 %.

Upaya untuk menyempurnakan reaksi dalam sintesis dapat dilakukan dengan beberapa cara antara lain pengadukan dengan stirer atau mekanik, refluks, dan yang paling mutakhir saat ini adalah penggunaan gelombang ultrasonik dan gelombang mikro. Penggunaan gelombang ultrasonik dalam suatu sintesis bertujuan untuk membangkitkan kavitasi dalam suatu larutan dan menghasilkan sumber energi yang besar untuk proses kimia (Yasuomi, 2005). Kebanyakan reaksi yang dipergunakan dalam sintesis organik dapat dilakukan dengan lebih efisien menggunakan ultrasonik. Keuntungan penggunaan gelombang ultrasonik ini antara lain adalah meningkatkan persentase hasil dan menurunkan persentase produk samping, mempercepat reaksi, dan memberikan jalur alternatif untuk reaksi yang melibatkan pembentukan intermediet berenergi tinggi (Singh, *et al.*, 1998). Selain itu ultrasonik juga memiliki keunggulan sederhana dan ramah lingkungan (Peng dan Song, 2002).

Penggunaan gelombang ultrasonik untuk mempercepat terjadinya reaksi telah banyak diteliti selama dua dekade terakhir Peng dan Song (2002), membandingkan penggunaan refluks dan ultrasonik pada sintesis eter. Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa sintesis dengan refluks memerlukan waktu 16 jam dan dengan ultrasonik memerlukan waktu 2 jam dengan persen hasil yang lebih tinggi. Ji *et al.* (2003), pada reaksi kondensasi aldol juga menyatakan bahwa penggunaan ultrasonik telah menghemat waktu reaksi secara signifikan dan metode yang dilakukan lebih sederhana.

Oleh karena itu dalam penelitian ini, menarik sekali untuk mencoba penggunaan gelombang ultrasonik pada reaksi perlindungan menggunakan DHP yang dilanjutkan dengan oksidasi menggunakan PCC.

1.2 Rumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang di atas dapat ditarik beberapa rumusan masalah, yaitu :

1. Seberapa banyak pengaruh gelombang ultrasonik dalam proses perlindungan gugus hidroksi 1,4-butanadiol oleh DHP ?
2. Sejauh mana pengaruh gelombang ultrasonik dalam proses oksidasi 4-(tetrahidro-2'-piraniloksi)-1-butanol oleh PCC ?
3. Berapakah waktu optimum pemberian gelombang ultrasonik pada proses perlindungan 1,4-butanadiol dengan DHP dan oksidasi 4-(tetrahidro-2'-piraniloksi)-1-butanol dengan PCC ?

1.3 Batasan Masalah

1. Ultrasonik yang digunakan dalam penelitian ini memiliki frekuensi $47 \text{ kHz} \pm 6 \%$.
2. Perbandingan mol antara 1,4-butanadiol dan DHP yang digunakan dalam penelitian ini adalah 1:1.

1.4 Tujuan Penelitian

1. Mengetahui pengaruh gelombang ultrasonik dalam proses perlindungan gugus hidroksi 1,4-butanadiol oleh DHP.
2. Mengetahui pengaruh gelombang ultrasonik dalam proses oksidasi 4-(tetrahidro-2'-piraniloksi)-1-butanol oleh PCC.
3. Menentukan waktu optimum pemberian gelombang ultrasonik pada proses perlindungan 1,4-butanadiol dengan DHP dan oksidasi 4-(tetrahidro-2'-piraniloksi)-1-butanol dengan PCC.

1.5 Manfaat Penelitian

Manfaat dari penelitian ini adalah untuk membuat pereaksi 4-(tetrahidro-2'-piraniloksi)-1-butanal yang dipergunakan dalam sintesis feromon *Conopomorpha cramerell*. Manfaat lain dari penelitian ini adalah untuk memberikan informasi tentang penggunaan DHP sebagai senyawa pelindung gugus hidroksi dan penggunaan gelombang ultrasonik dalam reaksi tersebut.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Feromon

Feromon merupakan senyawa kimia yang disekresikan oleh suatu individu untuk mempengaruhi individu yang lain dalam spesies yang sama. Feromon biasanya bersifat spesifik untuk setiap spesies sehingga dapat digunakan untuk pengendalian hama secara spesifik pula (Bailey *et al.*, 1978).

Komponen feromon seks *Conopomorpha cramerella* (Snellen) terdiri dari sepasang isomer *E,Z,Z* dan *E,E,Z* dari 4,6,10-heksadekatrienil asetat, sepasang isomer *E,Z,Z* dan *E,E,Z* dari 4,6,10-heksadekatrienol dan komponen jenuh heksadekanol. Campuran dari kelima komponen tersebut mempunyai perbandingan komposisi 40:60:4:6:10. Struktur dari masing-masing komponen disajikan pada Gambar 2.1 (Beevor *et al.*, 1986).



Gambar 2.1 Struktur feromon seks pada *C. cramerella*

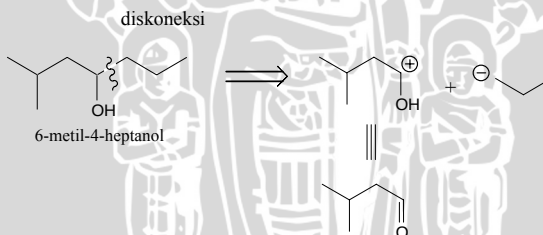
Diantara kelima macam feromon seks tersebut, feromon *E,E,Z* dan *E,Z,Z* dari 4,6,10-heksadekatrienil asetat merupakan komponen yang sangat penting karena memiliki komposisi yang paling besar. Kombinasi antara kedua komponen feromon seks tersebut dengan perbandingan 12:88 menghasilkan aktivitas paling tinggi di lapangan (Alias *et al.*, 2003).

2.2 Analisis Retrosintesis

Retrosintesis memegang peranan sangat penting dalam proses sintesis organik. Retrosintesis merupakan suatu operasi kebalikan dari sintesis. Dengan adanya retrosintesis, sintesis suatu molekul organik dapat didesain sedemikian rupa hingga diperoleh jalur yang paling sederhana dan menguntungkan (Greeves dan Craig, 2007).

Retrosintesis merupakan proses pembelahan molekul target sintesis menuju ke material awal (prekursor atau bahan dasar) yang tersedia melalui serangkaian pemutusan pemutusan ikatan (diskoneksi) dan perubahan gugus fungsi atau interkonversi gugus fungsional (IGF) (Warren, 1994). Sedangkan menurut Corey dalam Smith (2002), retrosintesis merupakan teknik pemecahan masalah untuk mengubah struktur dari molekul target sintesis menjadi bahan-bahan yang lebih sederhana melalui jalur yang berakhir pada suatu prekursor yang sesuai dan mudah didapatkan untuk keperluan sintesis.

Diskoneksi merupakan operasi balik suatu reaksi melalui suatu pembelahan yang dibayangkan dari suatu ikatan agar memutus molekul ke dalam prekursor yang mungkin (Smith, 2002). Contoh reaksi diskoneksi terhadap molekul 6-metil-4-heptanol disajikan pada Gambar 2.2 (Amstrong dan Craig, 2005).



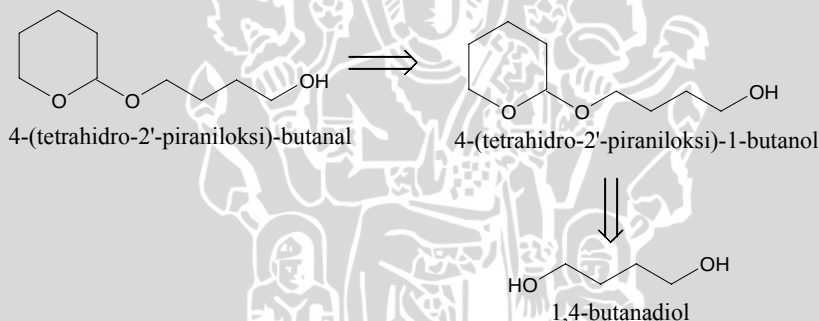
Gambar 2.2 Reaksi diskoneksi 6-metil-4-heptanol

IGF merupakan proses pengubahan suatu gugus fungsional ke dalam gugus yang lain dengan substitusi, adisi, eliminasi, oksidasi dan reduksi serta operasi balik yang digunakan dalam analisis (Warren, 1994). Salah satu contoh reaksi IGF adalah pembuatan 2-propanol dari aseton dengan adanya reagen natrium borohidrida dalam pelarut etanol yang disajikan pada Gambar 2.3 (Amstrong dan Craig, 2005).



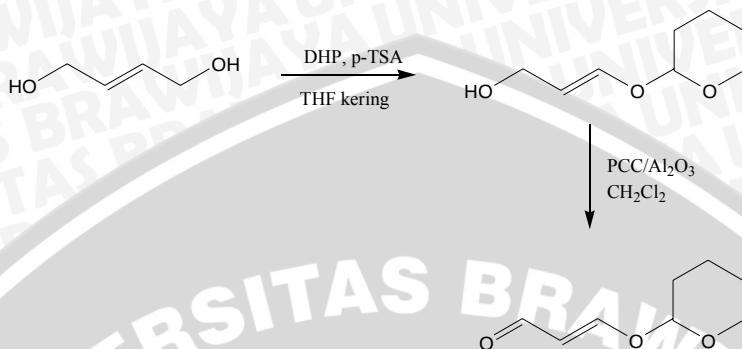
Gambar 2.3 IGF n-propanol dari aseton

Analisis retrosintesis terhadap molekul feromon (*E,Z,Z*)-4,6,10-heksadekatrienol (feromon A) ditemukan tiga macam prekursor salah satunya adalah 1,4-butanadiol. Prekursor tersebut digunakan dalam pembuatan senyawa 4-(tetrahidro-2'-piraniloksi)-butanal yang merupakan salah satu pereaksi dalam sintesis feromon A. Penyediaan pereaksi ini hanya dapat dilakukan dengan cara oksidasi parsial dengan melindungi salah satu gugus hidroksi pada 1,4-butanadiol. Retrosintesis senyawa 4-(tetrahidro-2'-piraniloksi)-butanal disajikan pada Gambar 2.4



Gambar 2.4 Retrosintesis senyawa 4-(tetrahidro-2-piraniloksi)-butanal

Zarbin *et al.* (2000) telah mensintesis feromon seks (*E*)-4-okso-2-heksenal menggunakan pereaksi yang memiliki kemiripan dengan pereaksi feromon seks (*E,Z,Z*)-4,6,10-heksadekatrienol. Sintesis pereaksi tersebut dilakukan melalui dua tahap reaksi yang ditunjukkan pada Gambar 2.5. Analog dengan cara yang dilakukan Zarbin *et al.* maka reaksi pembuatan pereaksi 4-(tetrahidro-2'-piraniloksi)-butanal juga dilakukan melalui dua tahapan reaksi.



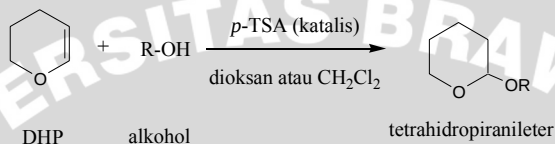
Gambar 2.5 Skema sintesis 4-(tetrahidro-2'-piraniloksi)-2-butenal

2.3 Senyawa Pelindung

Seringkali senyawa-senyawa yang digunakan sebagai bahan dasar suatu reaksi memiliki lebih dari satu sisi yang dapat bereaksi, padahal reaksi yang diinginkan hanya terjadi pada salah satu sisi saja. Untuk melindungi sisi yang seharusnya tidak bereaksi maka, digunakan senyawa pelindung pada sisi tersebut. Pada penggunaan senyawa pelindung, untuk sementara satu gugus fungsi diubah bentuknya menjadi gugus fungsi yang lain yang tidak bereaksi atau bereaksi dengan lambat. Hal ini dilakukan dengan pemilihan reagen yang bereaksi dengan gugus yang dilindungi dan tidak bereaksi atau bereaksi lambat dengan gugus yang diinginkan. Ketika gugus tersebut dilindungi, reaksi akan berlangsung pada gugus yang tidak dilindungi, lalu setelah reaksi berakhir gugus fungsi asli dari gugus yang dilindungi dimunculkan kembali. Perlindungan sebuah gugus menyebabkan reaksi hanya terjadi pada sisi yang diinginkan pada substrat (Daley dan Daley, 2005).

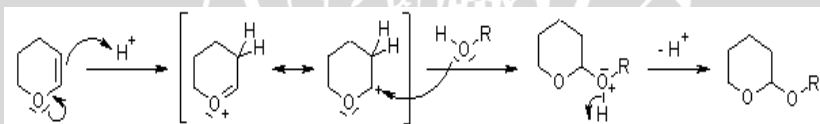
Senyawa pelindung harus mudah direaksikan dan dilepaskan kembali, resisten terhadap reagen yang akan menyerang gugus fungsional yang tidak terlindungi, dan sedapat mungkin resisten terhadap varietas yang luas dari reagen lain (Warren, 1994). Senyawa pelindung yang dapat melindungi gugus hidroksi antara lain β -methoksietoksimetil eter (MEM), metoksimetil eter (MOM) dan *p*-metoksibenzil eter (PMB) (Merrifield, *et al.*, 1977).

Diantara berbagai macam gugus fungsional, hidroksi merupakan gugus yang sangat terkenal dan perlindungannya sebagai tetrahidropiranil eter (THP) digunakan secara luas dalam sintesis organik. Turunan-turunan tetrahidropiran banyak digunakan karena lebih murah, dapat dilepaskan dengan mudah dan stabil dalam berbagai kondisi reaksi (Nagaiah, 2005) reaksi menurut Greene dan Wuts (1999), dapat disajikan pada Gambar 2.6



Gambar 2.6 Reaksi perlindungan alkohol menggunakan DHP

Suatu alkohol bereaksi dengan dihidropiran karena adanya suatu asam seperti asam *p*-toluen sulfonat untuk menghasilkan turunan THP melalui suatu oksigen yang menstabilkan kation. Perlindungan menggunakan DHP stabil pada pH 6-12 (Smith, 2002). Mekanisme reaksi perlindungan gugus hidroksi menggunakan DHP dapat dituliskan sebagai berikut (Greene dan Wuts, 1999) :



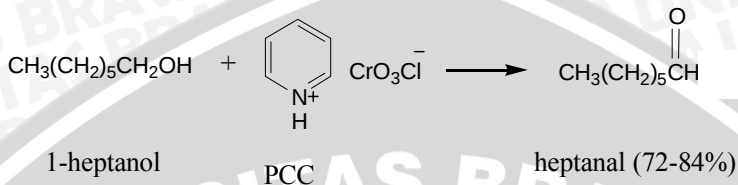
Gambar 2.7 Mekanisme reaksi perlindungan menggunakan DHP

2.4 Oksidasi Alkohol

Salah satu oksidasi yang paling penting dalam kimia organik adalah mengubah alkohol menjadi aldehid, keton, atau turunan asam karboksilat. Alkohol dioksidasi menjadi turunan karbonil dengan pereaksi pengoksidasi yang bervariasi tetapi produk yang terbentuk terutama tergantung pada struktur alkohol dan reagen (Smith, 2002).

Alkohol primer dan sekunder dioksidasi dengan lembut menggunakan piridinium klorokromat (PCC) dalam CH_2Cl_2 berturut-turut untuk membentuk aldehid dan keton. Oksidasi PCC pada alkohol primer untuk mendapatkan aldehid merupakan suatu reaksi yang sangat penting, karena aldehid sulit untuk disiapkan dan mudah

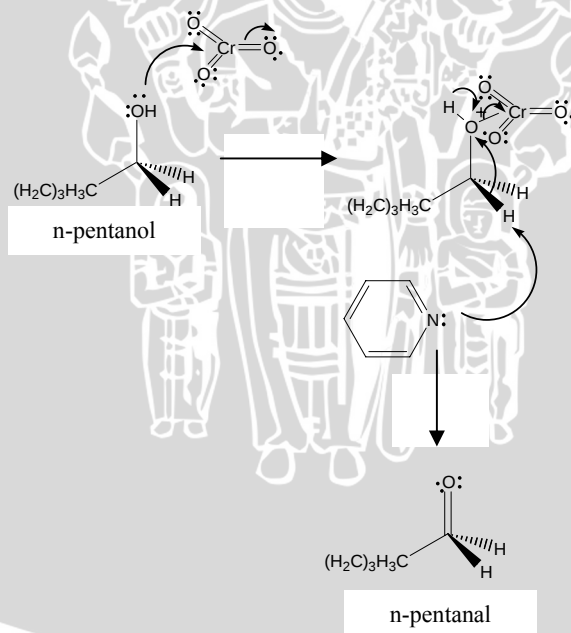
sekali mengalami oksidasi lebih lanjut menjadi asam karboksilat (Hunt, 2006). Contoh reaksi oksidasi menggunakan PCC disajikan pada Gambar 2.8 (Fessenden dan Fessenden, 1992):



Gambar 2.8 Reaksi oksidasi dengan PCC

Menurut Zarbin *et al.* (2000), oksidasi alkohol menjadi aldehid dapat dilakukan menggunakan PCC yang diadsorbsikan dalam Al_2O_3 lalu disuspensikan dengan menggunakan pelarut CH_2Cl_2 . Persentase produk yang diperoleh sebesar 80%.

Menurut Berti (2003), mekanisme reaksi oksidasi alkohol dengan oksidator PCC menjadi aldehid dapat disajikan pada Gambar 2.9



Gambar 2.9 Mekanisme reaksi oksidasi n-pentanol dengan PCC

2.5 Peranan Ultrasonik dalam Sintesis

Ultrasonik merupakan gelombang yang mempunyai frekuensi diluar kemampuan manusia untuk mendengarnya. Batas pendengaran manusia antara 16 Hz – 18 Hz sedangkan ultrasonik mempunyai frekuensi bunyi 20 kHz -100 MHz. Dalam aplikasi sonokimia biasa digunakan frekuensi antara 20 dan 40 kHz yang merupakan range frekuensi peralatan ultrasonik di laboratorium (Mason, 1997).

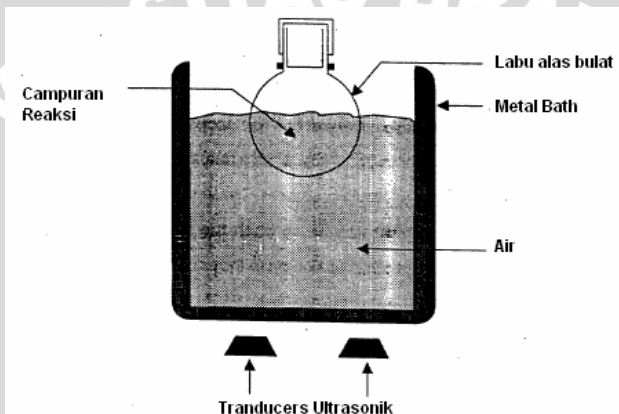
Gelombang ultrasonik telah banyak dikembangkan dalam bidang kimia. Pada umumnya sintesis senyawa organik lebih efisien dengan menggunakan gelombang ultrasonik (Singh *et al.*, 1998). Menurut Hu and Wang (2001), gelombang ultrasonik dapat digunakan untuk reaksi adisi, substitusi, hidrolisis, esterifikasi, transesterifikasi, alkilasi, kondensasi, dehidrogenasi, oksidasi dan sebagainya dengan hasil yang baik.

Kavitasi adalah salah satu efek akibat radiasi gelombang ultrasonik dalam cairan jika cairan tersebut dikenai radiasi gelombang ultrasonik. Efek gelombang ultrasonik ini menyebabkan tekanan cairan tersebut akan bertambah dari keadaan semula pada saat gelombang tersebut mempunyai amplitudo positif dan akan berkurang pada saat amplitudo negatif. Akibat perubahan tekanan ini, maka gelembung-gelembung gas atau uap yang biasanya ada di dalam cairan akan terkompresi pada saat tekanan cairan naik dan akan terekspansi pada saat tekanan cairan turun. Jadi selama ada gelombang ultrasonik dalam cairan, maka jari-jari gelembung-gelembung gas tersebut akan mencapai harga maksimum pada saat ekspansi dan akan mencapai harga minimum pada saat kompresi (Tresnobudi, 2003).

Gelombang ultrasonik diradiasikan dengan adanya tekanan dan ekspansi gelombang yang masuk dalam molekul melalui suatu medium tertentu. Dengan tenaga yang cukup tinggi proses ekspansi bisa melebihi gaya tarik molekul-molekul dalam larutan dan akan terbentuk kavitasi gelembung. Gelembung akan mengembang dalam beberapa siklus membawa uap atau gas dari medium pada kesetimbangan dimana terjadi kesesuaian frekuensi resonansi gelembung dengan frekuensi gelombang yang digunakan. Gelembung tidak stabil karena adanya interferensi dari gelembung lain yang terbentuk dan beresonansi di sekitarnya. Akibatnya beberapa gelembung mengalami ekspansi mendadak sehingga pecah

dengan hebat. Peristiwa kavitasi dengan pecahnya gelembung menyebabkan energi kimia dan efek mekanik (Mason, 1997).

Dalam *ultrasonic cleaning bath*, air (H_2O) digunakan untuk mentransfer gelombang ultrasonik dari generator ke bejana reaksi. Bejana reaksi (labu) direndam dalam air sampai tinggi larutan dalam labu setinggi permukaan air. Setelah sonikasi mulai, labu diatur pada titik saat kavitasi maksimum. Rangkaian alat reaksi menggunakan *ultrasonic cleaning bath* disajikan pada Gambar 2.10 (Singh, *et al.*, 1998).



Gambar 2.10 Rangkaian alat *ultrasonic cleaning bath*

Contoh penggunaan ultrasonik dalam reaksi menurut Singh, *et al.*, (1998) antara lain dalam reaksi oksidasi alkohol oleh kalium permanganat dalam heksana dan benzena. Reaksi oksidasi tersebut dipercepat secara signifikan menggunakan sonikasi dalam ultrasonik bath.



Gambar 2.8 Reaksi oksidasi alkohol menggunakan ultrasonik

2.6 Identifikasi Hasil Sintesis

2.6.1 Kromatografi lapis tipis (KLT)

Kromatografi lapis tipis merupakan salah satu metode dari metode kromatografi cair padat, dimana fasa diamnya berupa bahan penyerap yang dipisahkan oleh sebuah plat. Sedangkan fasa geraknya berupa suatu medium pengangkut yaitu pelarut yang sering disebut eluen (Shriner, 1980).

Parameter yang digunakan untuk menentukan derajat letak noda (*spot*) pada KLT adalah harga R_f (*Retardation factor*). R_f didefinisikan sebagai rasio jarak tempuh senyawa terhadap jarak tempuh pelarut (Day and Underwood, 1997).

Bila kondisi pengukuran betul-betul spesifik, nilai R_f tetap untuk senyawa, sesuai sifat-sifat fisik senyawa tersebut. Nilai R_f dapat digunakan untuk analisa kualitatif. Besarnya nilai R_f setiap substansi adalah spesifik tergantung dari sifat-sifat masing-masing terhadap fase gerak (Vogel, 1990)

2.6.2 Kromatografi gas (KG) dan kromatografi gas spektra masa (KG-SM)

Kromatografi gas adalah metode pemisahan campuran yang berdasarkan perbedaan migrasi pada fasa diam dan fasa gerak. Pemisahan pada kromatografi gas melalui partisi dengan identifikasi menggunakan waktu retensi (Gritter *et al.*, 1991). Senyawa-senyawa yang mempunyai afinitas rendah terhadap fasa diam akan keluar terlebih dahulu, sedangkan senyawa dengan afinitas besar terhadap fasa diam akan lebih lama ditahan (Sastrohamidjojo, 2002).

Metode kromatografi gas dapat digunakan untuk analisa kualitatif maupun kuantitatif suatu senyawa karena luas daerah di bawah puncak berbanding lurus dengan konsentrasi masing-masing komponen yang berbeda yang terdapat dalam campuran asal (Gritter *et al.*, 1991).

KG-SM merupakan gabungan dua instrumen yaitu kromatografi gas (KG) dan alat spektrometri massa (SM). Jika ditinjau dari KG, maka SM berfungsi sebagai detektor. Pada SM, sampel dalam bentuk gas ditembak dengan elektron berenergi tinggi. Tabrakan antara sebuah molekul organik dan salah satu elektron berenergi tinggi menyebabkan lepasnya sebuah elektron dari molekul

itu dan terbentuk suatu ion organik. Ion organik itu tidak stabil dan pecah menjadi fragmen kecil, baik berbentuk radikal bebas maupun ion-ion lain. Ion-ion molekul, fragmen ion dan ion-ion radikal dipisahkan oleh pembelokan dalam medan magnet yang dapat berubah sesuai dengan massa dan muatannya, dan komponen kimianya dan terdeteksi sebagai kromatogram, dan juga akan diperoleh spektra masing-masing komponen dalam cuplikan (Gritter *et al.*, 1991).

2.5.1 Spektrofotometri inframerah (IR)

Spektrofotometri Inframerah merupakan studi mengenai interaksi energi cahaya inframerah dengan molekul-molekul dalam suatu senyawa. Penyerapan radiasi inframerah oleh suatu senyawa organik didasarkan pada perbedaan energi vibrasi dalam molekul. (Fessenden dan Fessenden, 1992). Spektra IR merupakan spektrum yang paling berguna untuk menentukan gugus-gugus fungsional dalam suatu senyawa organik (Sastrohamidjojo, 1991).

Sistem C-O-C pada eter menunjukkan puncak asimetri yang tajam pada $1290-1030\text{ cm}^{-1}$. Posisi dari atom oksigen menentukan letak serapannya. Pada tipe $\text{RCH}_2\text{OCH}_2\text{R}$ serapan pada $1150-1085\text{ cm}^{-1}$ dengan kemungkinan dua puncak. Sedangkan pada tipe $\text{R}_2\text{CHOCHR}_2$ serapan pada $1170-1115\text{ cm}^{-1}$ dengan kemungkinan dua puncak (Brown, *et.al.*, 1988).

Serapan C=O dari aldehid tampak di sekitar 1700 cm^{-1} . Uluran CH dari gugus-gugus aldehid menunjukkan serapan pada 2750 dan 2850 cm^{-1} . Tekuk CH menunjukkan serapan pada 1370 cm^{-1} (Fessenden dan Fessenden, 1997).

Spektrum inframerah 1,4-butanadiol menunjukkan serapan karakteristik pada 2936 dan 2867 cm^{-1} . Puncak 2936 cm^{-1} merupakan getaran ulur simetris metilen. Getaran ulur simetris metilen menyebabkan munculnya puncak 2867 cm^{-1} . Puncak yang lebar pada 3300 cm^{-1} merupakan ikatan hidrogen molekuler. Puncak yang penting pada 1048 cm^{-1} menunjukkan adanya dua gugus alkohol primer (Garcia dan Carterton, 2002).

BAB III

METODE PENELITIAN

3.1 Tempat dan Waktu Penelitian

Penelitian ini dilakukan di Laboratorium Kimia Organik, Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Brawijaya selama bulan November 2007 sampai Februari 2008. Analisis Kromatografi Gas (KG) dilakukan di Laboratorium Kimia Instrumen Politeknik Negeri Malang. Analisis Kromatografi Gas-Spektrometri Massa (KG-SM) dilakukan di Laboratorium Kimia Organik Jurusan Kimia Universitas Gajah Mada Jogjakarta.

3.2 Bahan dan Alat Penelitian

3.2.1 Bahan Penelitian

Bahan-bahan yang diperlukan dalam percobaan ini memiliki derajat kemurnian pro analis (p.a) dengan merk Aldrich meliputi 1,4-butanadiol, tetrahidro furan (THF) dan asam *p*-toluen sulfonat (*p*-TSA), merk Fluka meliputi 3,4-dihidro-2H-piran (DHP), dikloro metana (CH_2Cl_2) dan dietil eter ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$), merk Biomedicals meliputi natrium hidrogenkarbonat (NaHCO_3), merk SAP meliputi magnesium sulfat heptahidrat ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) dan n-heksana (C_6H_{14}), merk ICN meliputi alumunium trioksida (Al_2O_3), merk Emerck meliputi kertas pH universal, kertas saring Whatman 125 mm no. 1 dan plat KLT silika gel 60 F₂₅₄. Selain itu bahan-bahan lain yang digunakan meliputi piridinium klorokromat (PCC), lempung aktif, *dry ice*, gas nitrogen (N_2), logam natrium (Na), kapas, aquades (H_2O), asam asetat (CH_3COOH), asam sulfat (H_2SO_4).

3.2.2 Alat Penelitian

Alat-alat yang diperlukan dalam percobaan ini meliputi labu alas bulat leher tiga 100 mL, corong pisah 100 mL, pipet tetes, pipet ukur 10 mL, gelas kimia 250 mL, gelas arloji, gelas ukur 100 mL, timbangan Ohaus, statif, vorteks, *sentrifuge*, pompa vakum, erlenmeyer 250 mL, pipa kapiler 2 μL , termometer, corong gelas, seperangkat alat distilasi, *ultrasonic cleaning bath* Branson 2210, alat KG HPS890, alat KG HPS890, alat KG-SM Shimadzu QP 2010S, alat IR Shimadzu 8400S.

3.3 Tahapan penelitian

Tahapan-tahapan dalam penelitian meliputi :

- a. Perlindungan 1,4-Butanadiol dengan senyawa pelindung DHP.
- b. Identifikasi senyawa hasil perlindungan (4-(tetrahydro-2'-piraniloksi)-1-butanol) dengan kromatografi lapis tipis (KLT), kromatografi gas-spektrometri-masa (KG-SM) dan spektroskopi inframerah (IR).
- c. Analisis komposisi senyawa hasil perlindungan dengan kromatografi gas (KG).
- d. Oksidasi senyawa hasil perlindungan (4-(tetrahydro-2'-piraniloksi)-1-butanol) dengan piridinium klorokromat (PCC).
- e. Identifikasi senyawa hasil oksidasi (4-(tetrahydro-2'-piraniloksi)-butanal) dengan spektroskopi IR dan KG.
- f. Analisis data.

3.4 Prosedur Penelitian

3.4.1 Perlindungan 1,4-Butanadiol dengan senyawa pelindung DHP

DHP dipipet 2,2 mL (0,0237 mmol) dan dilarutkan dalam 20 mL THF kering (Lampiran L.1.2), dimasukkan dalam labu alas bulat leher tiga yang telah dirangkai seperti pada gambar (Lampiran L.7.1). Katalis *p*-TSA ditimbang 0,07 mg (4×10^{-4} mmol) dan dilarutkan dalam 20 mL THF. Kemudian larutan *p*-TSA tersebut dimasukkan ke dalam labu alas bulat yang telah berisi DHP dan pelarut. Lalu temperaturnya diatur hingga mencapai -25° C menggunakan *dry ice*. Melalui corong pisah, ditambahkan 2,1 mL (0,0237 mmol) 1,4 butanadiol dalam 20 mL THF tetes demi tetes sambil disonikasi menggunakan *Ultrasonic Cleaning Bath*. Selama sonikasi berlangsung, campuran dicuplik sebanyak 2 ml (menggunakan pipet ukur) pada menit ke 30, 45, 60 dan 75. Masing-masing cuplikan dipindahkan ke dalam botol kecil dan didiamkan hingga tercapai suhu kamar. Kemudian 1 ml NaHCO_3 ditambahkan tetes demi tetes, dikocok, lalu diekstraksi dengan 2 ml dietileter menggunakan alat vorteks selama 5 menit. Fase organik yang terbentuk dipisahkan dari fase air dan dicuci dengan aquades sebanyak 3 kali pencucian dengan total volume 5 mL sampai pH 7 (untuk memonitor digunakan kertas pH universal), dikeringkan dengan 0,5 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, disaring dan diidentifikasi.

3.4.2 Identifikasi senyawa hasil perlindungan (4-(tetrahidro-2'-piraniloksi)-1-butanol)

3.4.2.1 Identifikasi dengan KLT

Disiapkan plat KLT silika gel F₂₅₄ ukuran 10 x 5 cm. Senyawa hasil perlindungan diambil menggunakan pipa kapiler 2 μ L lalu ditotolkan di atas plat pada jarak 1 cm dari tepi bawah plat KLT, dikeringanginkan, dielusi masing-masing menggunakan eluen diklorometana; n-heksana : dietileter (1:5); n-heksana : dietileter (5:1); dan diklorometana : asam asetat (20:1) sejauh 8 cm, dikeringanginkan. Setelah itu plat KLT tersebut disemprot dengan larutan H₂SO₄ 1% dan dipanaskan dalam oven pada temperatur 120° C. Diamati noda yang terbentuk dan ditentukan nilai R_f-nya. Langkah-langkah yang sama digunakan untuk melakukan KLT terhadap bahan dasar (1,4-butanadiol dan DHP).

3.4.2.2 Identifikasi dengan KG- SM

Senyawa hasil perlindungan diambil 1 μ L dan diinjeksikan ke dalam alat KG-SM dengan tipe dan kondisi operasional alat sebagai berikut:

Tipe alat	: Shimadzu QP2010S
Temperatur detektor	: 70 °C
Temperatur injektor	: 300 °C
Tipe Injeksi	: Split
Split rasio	: 73
Kolom (fasa diam)	: Rtx-5MS (difenil dimetil polisiloksan)
Detektor	: MS
Temperatur awal	: 70 °C
Kenaikan	: 10 °C/menit
Temperatur akhir	: 280 °C
Gas Pembawa	: Helium
Tekanan	: 13,7 kPa

3.4.2.3 Identifikasi dengan Spektrofotometri IR

3.4.2.3.1 Pemurnian dengan KLT preparatif

Disiapkan plat KLT silika gel F₂₅₄ ukuran 20 x 10 cm. Senyawa hasil perlindungan diambil menggunakan pipa kapiler 2 μ l lalu ditotolkan pada jarak 1 cm dari tepi bawah plat KLT di sepanjang plat. Dielusi dengan n-heksana:dietileter (5:1) sejauh 8 cm. Plat hasil elusi dikeringanginkan dan dipotong selebar 1 cm dari sisi samping plat. Hasil potongan kemudian disemprot menggunakan H₂SO₄ 1% dan dipanaskan dalam oven (sebagai pembanding). Selanjutnya masing-masing noda yang terbentuk dikerok dan dilarutkan dalam dietileter. Disentrifuge dengan kecepatan 1000 rpm selama 15 menit untuk mengendapkan silika lalu larutannya dipipet dan dimasukkan ke dalam botol kecil. Supernatan dipekatkan dengan dialiri gas N₂. Hasilnya diidentifikasi menggunakan IR.

3.4.2.3.2 Pemurnian dengan distilasi pengurangan tekanan

Seperangkat alat distilasi pengurangan tekanan dirangkai seperti pada gambar (Lampiran L.7.3). Senyawa hasil perlindungan dimasukkan ke dalam labu alas bulat 100 ml. Kran pompa vakum dibuka sedikit demi sedikit sampai tekanan 120 mmHg dan proses distilasi dimulai. Fraksi yang menetes pada temperatur 68-133° C ditampung dan digunakan untuk reaksi oksidasi menggunakan PCC.

3.4.2.3.3 Identifikasi dengan IR

Preparasi pellet KBr dilakukan dengan cara menimbang 0,5 gr serbuk kering KBr lalu dimasukkan dalam pellet. Ditekan dengan penekan hidrolik bertekanan 2 torr yang dihubungkan dengan pompa vakum. Kemudian senyawa hasil pemisahan dengan KLT preparatif diteteskan (satu tetes) di atas pellet KBr lalu dilakukan pengukuran dengan spektrofotometer IR. Menggunakan cara yang sama diidentifikasi pula bahan dasar (1,4-butanadiol dan DHP).

3.4.3 Analisis komposisi senyawa hasil perlindungan dengan KG

Senyawa hasil perlindungan diambil 1 μL dan diinjeksikan ke dalam alat KG dengan tipe dan kondisi operasional alat sebagai berikut:

Tipe alat	: HP S5890
Temperatur detektor	: 300 $^{\circ}\text{C}$
Temperatur injector	: 300 $^{\circ}\text{C}$
Kolom (fasa diam)	: Carbowax
Detektor	: FID
Temperatur awal	: 50 $^{\circ}\text{C}$
Kenaikan	: 20 $^{\circ}\text{C}/\text{menit}$
Temperatur akhir	: 280 $^{\circ}\text{C}$
Gas Pembawa	: Hidrogen

Tipe dan kondisi operasional yang sama juga digunakan untuk identifikasi bahan-bahan dasar yaitu 1,4-butanadiol dan DHP yang digunakan dalam reaksi perlindungan.

3.4.4 Oksidasi Senyawa Hasil Perlindungan (4-(tetrahydro-2'-piraniloksi)-1-butanol) dengan PCC

Sebanyak 7 g (0,0324 mol) PCC ditimbang dan dimasukkan ke dalam gelas kimia 250 mL. Kemudian PCC tersebut diadsorbsikan pada 14 g Al_2O_3 dengan cara diaduk sampai terbentuk butiran-butiran. PCC yang telah teradsorbsi pada Al_2O_3 disuspensikan dalam 42 ml CH_2Cl_2 kering (Lampiran L.1.5) kemudian disaring dan diambil filtratnya. Filtrat (oksidator) yang dihasilkan dimasukkan dalam labu alas bulat leher tiga 100 mL. Sebanyak 0,49 mL (0,003 mol) 4-(tetrahydro-2'-piraniloksi)-1-butanol dalam 2 mL CH_2Cl_2 ditambahkan tetes demi tetes (menggunakan corong pisah) ke dalam labu alas bulat lalu disonikasi. Selama sonikasi berlangsung larutan dicuplik sebanyak 2 ml pada menit ke 30, 45, 60 dan 75. Kemudian masing-masing cuplikan hasil oksidasi disaring menggunakan lempung aktif hingga dihasilkan larutan bening. Selanjutnya filtrat dikeringkan dengan 0,5 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, disaring dan diidentifikasi menggunakan KG dan IR.

3.4.5 Identifikasi senyawa hasil oksidasi (4-(tetrahidro-2'-piraniloksi)-butanal)

3.4.5.1 Identifikasi senyawa hasil oksidasi dengan KG

Senyawa hasil oksidasi diambil 0,1 μ L dan diinjeksikan ke dalam alat KG dengan tipe dan kondisi operasional alat sebagai berikut :

Tipe alat	: HPS890
Temperatur detektor	: 250 °C
Temperature injektor	: 250 °C
Kolom	: Porapak Q
Detektor	: TCD
Temperatur awal	: 100 °C
Kenaikan	: 10 °C/menit
Temperatur akhir	: 250 °C
Kecepatan alir gas	: 30 ml/menit

Tipe dan kondisi operasional yang sama juga digunakan untuk identifikasi 4-(tetrahidro-2'-piraniloksi)-1-butanol (reaktan pada proses oksidasi dengan PCC).

3.4.5.2 Identifikasi senyawa hasil oksidasi dengan IR

Preparasi pellet KBr dilakukan dengan cara menimbang 0,5 gr serbuk kering KBr lalu dimasukkan dalam pellet. Ditekan dengan penekan hidrolis bertekanan 2 torr yang dihubungkan dengan pompa vakum. Kemudian senyawa hasil oksidasi diteteskan (satu tetes) di atas pellet KBr lalu dilakukan pengukuran dengan spektrofotometer IR. Dengan cara yang sama diidentifikasi pula senyawa 4-(tetrahidro-2'-piraniloksi)-1-butanol (reaktan pada proses oksidasi dengan PCC).

3.4.6 Analisis Data

3.4.6.1 Analisis dengan KLT

Hasil analisis dari KLT kualitatif yang berupa data nilai R_f digunakan sebagai karakter awal serta sebagai dasar dalam menentukan eluen yang baik untuk pemisahan dengan KLT preparatif. Berdasarkan jumlah noda yang terbentuk dapat diketahui jumlah komponen penyusun senyawa hasil sintesis.

3.4.6.2 Analisis kromatogram KG

Hasil analisis KG secara kualitatif berguna untuk menentukan jumlah komponen senyawa hasil sintesis berdasarkan pada perbedaan waktu retensi (t_R). t_R dari senyawa hasil sintesis dicari dengan cara membandingkannya dengan t_R kromatogram standart bahan dasar atau reaktan-reaktannya. Sedangkan hasil analisis KG secara kuantitatif menunjukkan persen hasil sintesis berdasarkan persen area yang tertera pada kromatogram.

3.4.6.3 Analisis kromatogram KG-SM

Hasil analisis KG-SM yang berupa spektra masa digunakan sebagai acuan untuk membuat pola fragmentasi berdasarkan nilai m/z dan kelimpahan relatif ion, sehingga dapat digunakan untuk menentukan berat molekul dan struktur senyawa hasil sintesis.

3.4.6.4 Analisis spektrum IR

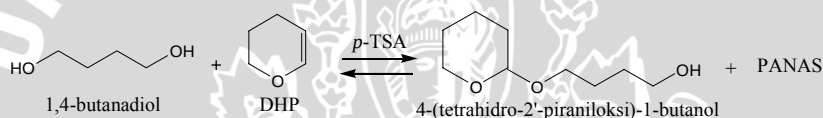
Hasil analisis dengan IR berupa spektrum IR digunakan untuk menentukan gugus fungsi yang terdapat pada senyawa hasil sintesis berdasarkan serapan spektra pada daerah bilangan gelombang tertentu. Untuk mengetahui terbentuknya produk, pita-pita serapan dari senyawa hasil sintesis dibandingkan dengan pita-pita serapan bahan dasar atau reaktan-reaktannya.

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

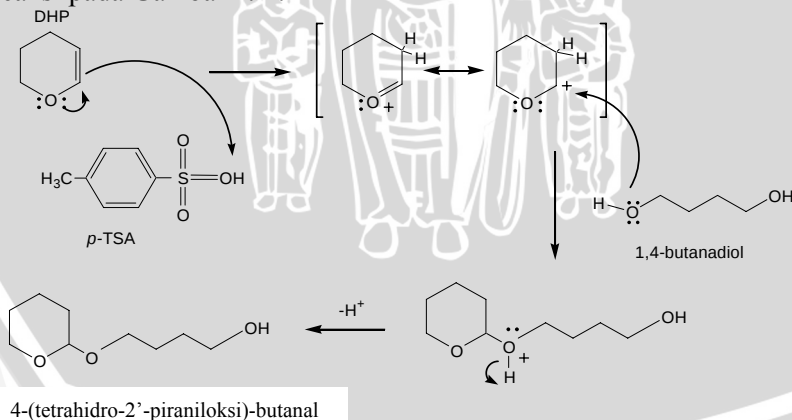
4.1 Perlindungan 1,4-Butanadiol dengan Zat Pelindung DHP

Reaksi perlindungan 1,4-butanadiol dengan DHP merupakan langkah awal dalam sintesis senyawa 4-(tetrahidro-2'-piraniloksi)-butanal. Reaksi ini dilakukan untuk melindungi salah satu gugus hidroksi pada 1,4-butanadiol agar gugus tersebut tidak dapat bereaksi dan hanya gugus hidroksi yang tidak terlindungi yang akan diubah menjadi gugus aldehid dalam proses oksidasi.

Dalam penelitian ini, reaksi perlindungan 1,4-butanadiol dengan DHP menggunakan katalis *p*-TSA yang menghasilkan H^+ . Persamaan reaksi untuk reaksi tersebut dapat dituliskan sebagai berikut :



Analog dengan penelitian yang telah dilakukan Greene dan Wuts (1990), reaksi yang terjadi dimulai dengan terjadinya protonasi pelindung DHP oleh katalis, diikuti dengan serangan gugus hidroksi pada intermediet karbonium (hasil protonasi DHP) dan dilanjutkan dengan pelepasan proton kembali (katalis) menurut mekanisme reaksi pada Gambar 4.1 :



Gambar 4.1 Mekanisme reaksi perlindungan 1,4-butanadiol

Senyawa pelindung DHP dipilih dalam penelitian ini karena senyawa tersebut bersifat stabil dalam berbagai kondisi reaksi, termasuk kondisi reaksi oksidasi. Selain itu DHP mudah dilepaskan kembali melalui hidrolisis dalam suasana asam. Sedangkan pemilihan THF sebagai pelarut dikarenakan semua reaktan (1,4-butanadiol, DHP) dan katalis *p*-TSA dapat larut dengan mudah. THF yang digunakan harus bebas air (kering) karena molekul air kemungkinan dapat menyerang intermediet karbonium yang terbentuk dan berkompetisi dengan gugus hidroksi yang dimiliki oleh 1,4-butanadiol. Mengingat reaksi perlindungan ini bersifat eksotermis maka agar produk yang dihasilkan lebih banyak, reaksi dilakukan pada temperatur -25°C . Identifikasi senyawa hasil perlindungan dilakukan menggunakan KLT, KG-SM dan IR.

4.2 Identifikasi Senyawa Hasil Perlindungan (4-(tetrahidro-2'-piraniloksi)-1-butanol)

4.2.1 Identifikasi menggunakan KLT

Identifikasi terhadap senyawa produk perlindungan dengan metode KLT menggunakan beberapa eluen diperoleh pemisahan seperti disajikan pada Tabel 4.1

Noda-noda hasil pemisahan tidak teramati baik secara visual maupun dengan penyinaran menggunakan lampu UV. Sehingga dalam penelitian ini penampakan noda diupayakan dengan penyemprotan dengan H_2SO_4 1 % diikuti pemanasan dalam oven. Noda-noda yang tampak menunjukkan bahwa telah terjadi proses oksidasi oleh H_2SO_4 yang ditandai perubahan warna noda dari tidak tampak menjadi warna coklat kehitaman.

Tabel 4.1 Hasil pemisahan KLT dari produk hasil perlindungan dan bahan dasar

Jenis Eluen	Nilai R_f		
	Sampel Hasil Perlindungan	Bahan Dasar	
		1,4-butanadiol	DHP
Diklorometana	0,18 0,54	0,33	0,18
Diklorometana:asam asetat (20:1)	0,72 0,94	0,24	0,20
n-heksana:dietileter (1:5)	0,22 0,65	0,33	0,18
n-heksana:dietileter (5:1)	0,19 0,50 0,74	Tidak terelusi	0,19

Produk hasil perlindungan tidak memiliki nilai R_f standar oleh karena itu untuk mengetahui terbentuknya produk dilakukan pendekatan terhadap nilai R_f bahan dasar (1,4-butanadiol dan DHP). Nilai R_f senyawa hasil perlindungan yang tidak sama dengan nilai R_f bahan dasar menunjukkan bahwa produk telah terbentuk.

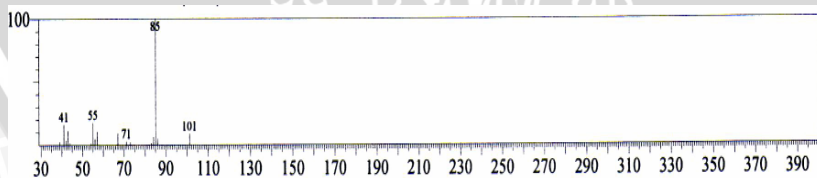
Penggunaan eluen diklorometana, diklorometana:asam asetat (20:1) dan n-heksana:dietileter (1:5) masing-masing menghasilkan dua noda. Sedangkan untuk eluen n-heksana:dietileter (5:1) dihasilkan tiga noda. Jika dibandingkan dengan nilai R_f bahan dasar, munculnya noda baru, seperti noda dengan R_f 0,54 (eluen diklorometana), R_f 0,65 (eluen n-heksana:dietileter (1:5)), R_f 0,50 dan R_f 0,75 (eluen n-heksana:dietileter (5:1)) mengindikasikan terbentuknya produk-produk hasil perlindungan.

Berdasarkan data Tabel 4.1 penggunaan eluen campuran n-heksana:dietileter (5:1) mampu menghasilkan noda-noda yang lebih banyak dengan perbedaan nilai R_f yang signifikan, maka eluen ini dapat dinyatakan lebih baik dibandingkan eluen-eluen yang lain dan digunakan pada tahap berikutnya sebagai eluen pada KLT preparatif.

Sesuai dengan komposisi eluen yang cenderung bersifat non polar (n-heksana:dietileter (5:1)), maka terbentuknya noda baru dengan nilai R_f 0,50 diduga sebagai 1,4-butanadiol yang salah satu gugus hidroksinya terlindungi. Sedangkan R_f 0,74 diduga sebagai 1,4-butanadiol yang kedua gugus hidroksinya terlindungi dan R_f 0,19 diduga sebagai sisa DHP.

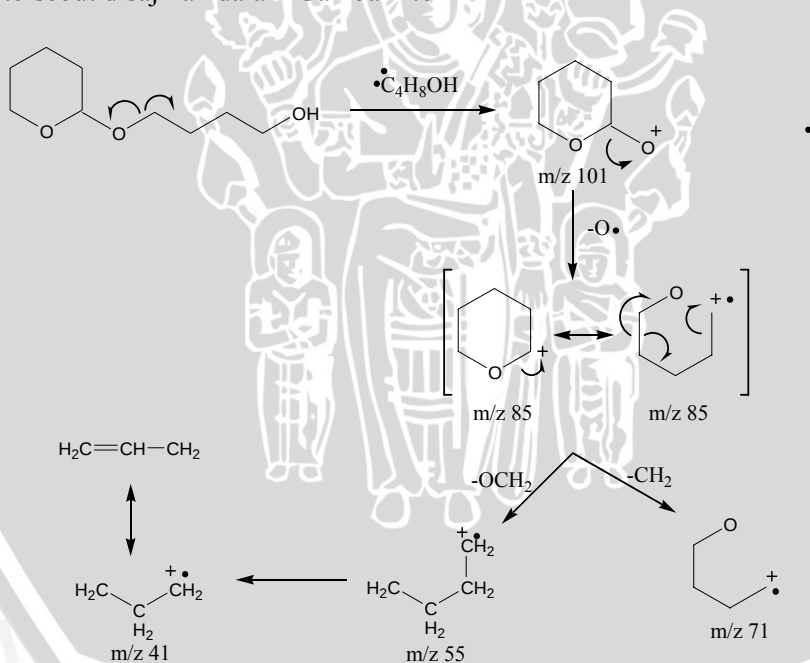
4.2.2 Identifikasi menggunakan KG-SM

Berdasarkan *Total Ionic Chromatogram* (TIC) hasil analisis dengan KG-SM (Lampiran L.3.1), spektra masa hasil scanning dari puncak dominan dengan t_R 21,445 menit (70,56%) disajikan dalam Gambar 4.5



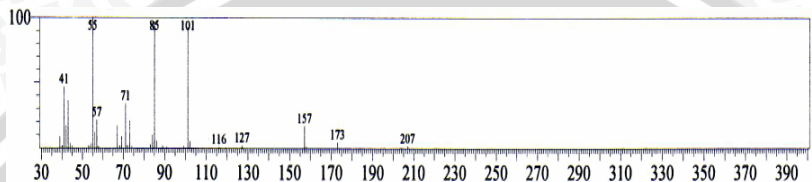
Gambar 4.2 Spektra masa 4-(tetrahidro-2-piraniloksi)-1-butanol

Spektra masa tersebut memiliki puncak m/z 41, 55, 71, 85 dan 101. Puncak ion molekul m/z 173 tidak muncul. Hal ini menggambarkan alkohol primer berada dalam keadaan tidak stabil dalam ruang ionisasi pada alat KG-SM. Menurut Silverstein *et al.*, (2005), analisis senyawa-senyawa alkohol primer dalam KG-SM selalu tidak ditemukan adanya ion molekuler. Puncak dengan harga m/z 101 muncul karena ion molekul kehilangan radikal $-C_4H_8OH$. Puncak dengan harga m/z 85 muncul karena ion fragmen m/z 101 kehilangan satu atom O radikal. Puncak tersebut merupakan puncak dasar karena memiliki bentuk paling stabil (mengalami resonansi). Selanjutnya puncak ion fragmen m/z 85 tersebut akan mengalami dua jalur fragmentasi. Fragmentasi pertama adalah pelepasan $-CH_2$ membentuk puncak dengan harga m/z 71. Fragmentasi kedua adalah pelepasan $-OCH_2$ membentuk puncak dengan harga m/e 55. Pelepasan $-CH_2$ dari ion fragmen m/z 55 menghasilkan puncak dengan harga m/z 41. Pola fragmentasi dari masing-masing puncak tersebut disajikan dalam Gambar 4.6



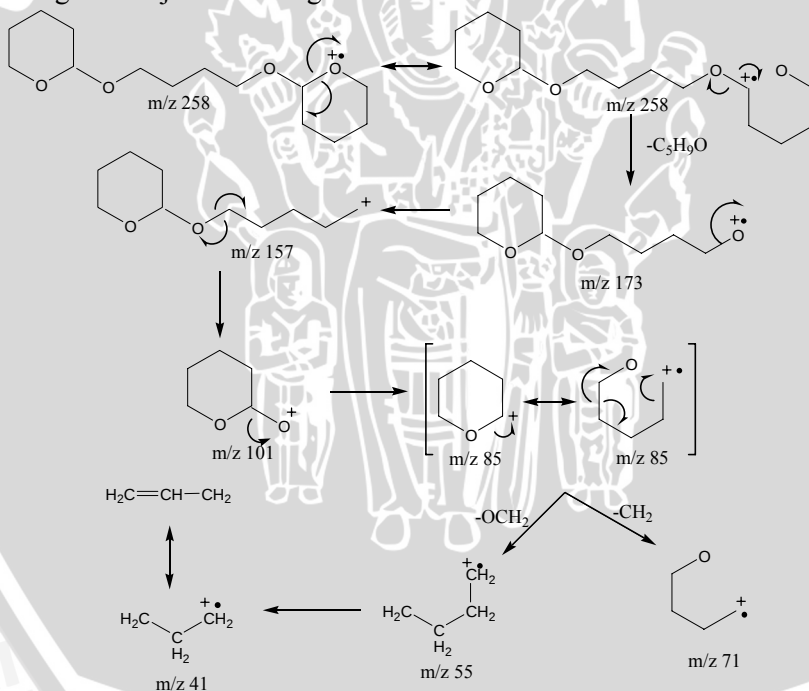
Gambar 4.3 Fragmentasi senyawa dengan t_R 21,445 menit

Sedangkan spektra masa hasil scanning dari puncak yang diduga sebagai 1,4-butanadiol yang kedua gugus hidroksinya terlindungi dengan nilai t_R 21,920 menit (0,81%) disajikan dalam Gambar 4.4



Gambar 4.4 Spektra masa 1,4-butanadiol yang kedua gugus hidroksinya terlindungi

Berdasarkan spektra masa di atas, jalur fragmentasi yang mungkin disajikan dalam gambar 4.5



Gambar 4.5 Fragmentasi senyawa dengan t_R 21,920 menit

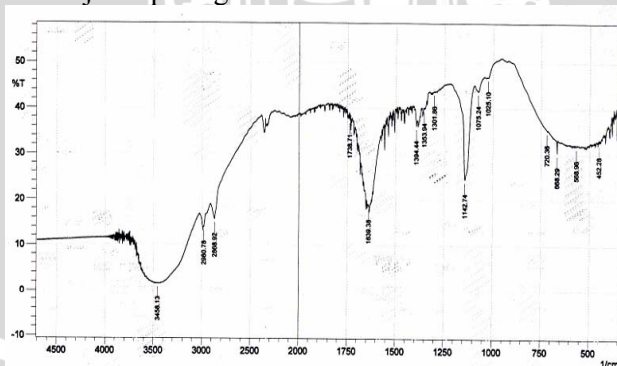
Berdasarkan Gambar 4.5, fragmentasi diawali dengan pembukaan cincin dan pelepasan $-C_5H_9O$ oleh ion molekul menghasilkan puncak dengan harga m/z 173. Puncak dengan m/z 157 muncul karena ion fragmen m/z 173 melepaskan satu atom O radikal. Puncak dengan m/z 101 muncul karena terjadinya pemutusan $-C_4H_8$ oleh ion fragmen m/z 157. Puncak dengan harga m/z 85 muncul karena ion fragmen m/z 101 kehilangan satu atom O radikal. Selanjutnya puncak ion fragmen m/z 85 tersebut akan mengalami dua jalur fragmentasi. Fragmentasi pertama adalah pelepasan $-CH_2$ membentuk puncak dengan harga m/z 71. Fragmentasi kedua adalah pelepasan $-OCH_2$ membentuk puncak dengan harga m/z 55. Pelepasan $-CH_2$ dari ion fragmen m/z 55 menghasilkan puncak dengan harga m/z 41.

Berdasarkan uraian tersebut, maka puncak dengan t_R 21,445 menit terbukti sebagai senyawa 4-(tetrahydro-2'-piraniloksi)-1-butanol sedangkan puncak dengan t_R 21,920 menit sebagai 1,4-butanadiol yang kedua gugus hidroksinya terlindungi.

4.2.3 Identifikasi menggunakan IR

Senyawa hasil perlindungan (4-(tetrahydro-2'-piraniloksi)-1-butanol) dalam spektrum IR-nya ditandai dengan munculnya pita serapan C-O-C. Pita serapan tersebut menunjukkan adanya ikatan antara 1,4-butanadiol dengan DHP.

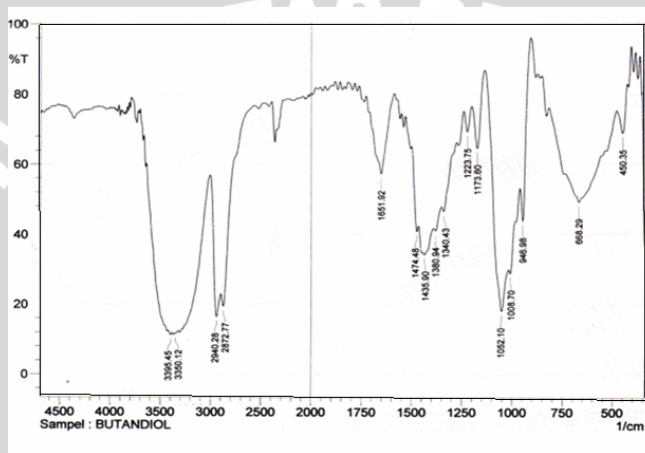
Spektrum IR senyawa 4-(tetrahydro-2'-piraniloksi)-1-butanol dari hasil KLT preparatif dengan nilai R_f 0,50 dan spektrum IR 1,4-butanadiol disajikan pada gambar 4.6 dan Gambar 4.7



Gambar 4.6 Spektrum IR untuk senyawa 4-(tetrahydro-2'-piraniloksi)-1-butanol

Tabel 4.2 Interpretasi spektrum IR dari senyawa 4-(tetrahidro-2'-piraniloksi)-1-butanol

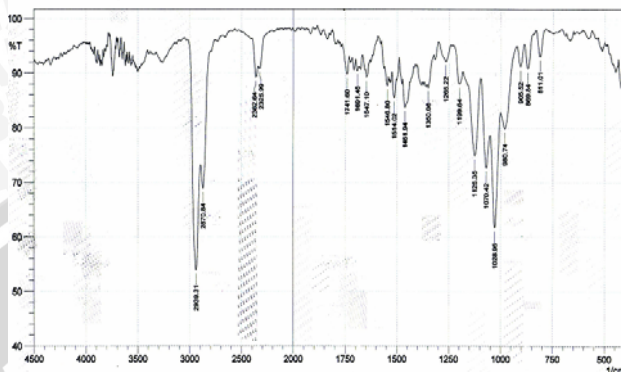
Frekuensi (cm ⁻¹)	Tipe Gugus Fungsi
3458,18	-OH
2980,75-2888,92	-C-H (-CH ₂)
1394,33-1301,56	-CH ₂ bending
1142,74	-C-O (eter)



Gambar 4.7 Spektrum IR 1,4-butanadiol

Jika spektrum Gambar 4.6 dibandingkan dengan spektrum bahan dasar yaitu 1,4-butanadiol (Gambar 4.7) dan DHP (Lampiran L.4.2), terbukti bahwa senyawa 4-(tetrahidro-2'-piraniloksi)-1-butanol telah terbentuk. Hal ini ditandai dengan turunnya pita serapan khas hasil uluran O-H pada 3458,18 cm⁻¹ serta munculnya pita serapan kuat dari uluran C-O-C pada 1142,74 cm⁻¹. Selain itu muncul pula serapan tajam pada 2980,75-2888,92 cm⁻¹ yang merupakan serapan C-H stretching yang berasal dari alkil -CH₂- dan serapan pada 1394,33-1301,56 sebagai serapan -CH₂ bending.

Spektrum IR senyawa 1,4-butanadiol yang kedua gugus hidroksinya terlindungi dari hasil KLT preparatif dengan nilai R_f 0,74 disajikan pada Gambar 4.8



Gambar 4.8 Spektrum 1,R 1,4-butanadiol yang kedua gugus hidroksinya terlindungi

Tabel 4.3 Interpretasi spektrum IR dari 1,4-butanadiol yang kedua gugus hidroksinya terlindungi

Frekuensi (cm ⁻¹)	Tipe Gugus Fungsi
2938,31-2870,84	-C-H (-CH ₂)
1028,95	-C-O-C

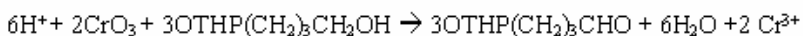
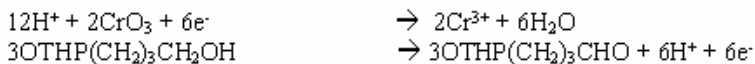
Spektrum Gambar 4.7 menunjukkan bahwa kedua gugus hidroksi pada 1,4-butanadiol telah terlindungi. Hal ini ditandai dengan hilangnya serapan -OH di daerah 3300-3000 cm⁻¹. Serapan yang muncul adalah serapan C-O-C pada 1028,95 cm⁻¹ yang menunjukkan terbentuknya ikatan antara gugus hidroksi pada 1,4-butanadiol dengan DHP dan serapan yang lain muncul di daerah 2938,31-2870,84 cm⁻¹.

4.3 Oksidasi 4-(tetrahidro-2-piraniloksi)-butanol (Senyawa Hasil Perlindungan) Menggunakan Oksidator PCC

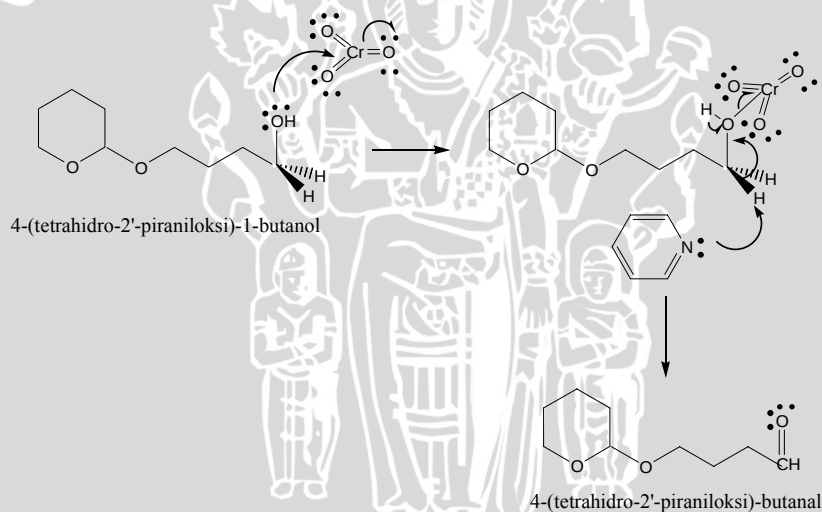
Dalam penelitian ini oksidasi senyawa 4-(tetrahidro-2'-piraniloksi)-1-butanol dilakukan menggunakan oksidator PCC. Pemilihan PCC sebagai oksidator karena pada umumnya oksidator ini tidak akan mengoksidasi gugus hidroksi pada alkohol primer menjadi asam karboksilat dan dapat memberikan persentase hasil yang tinggi. Oksidator PCC yang digunakan untuk mengoksidasi senyawa 4-(tetrahidro-2'-piraniloksi)-1-butanol, pada awal reaksi dibuat bentuk suspensinya yang dilakukan dengan cara

mengadsorbsikan pada Al_2O_3 lalu dilarutkan dalam CH_2Cl_2 . Pelarut CH_2Cl_2 yang digunakan harus kering karena adanya air dapat menyebabkan oksidasi lebih lanjut menjadi asam karboksilat. Secara visual selama berlangsungnya reaksi oksidasi ditandai terjadinya perubahan warna larutan dari oranye menjadi hitam.

Reaksi oksidasi reduksi antara oksidator PCC dan 4-(tetrahydro-2'-piraniloksi)-1-butanol dapat dituliskan sebagai berikut:



Berdasarkan mekanisme reaksi oksidasi alkohol dengan PCC menurut Berti, (2003), maka mekanisme reaksi oksidasi butanadiol terlindungi dapat ditunjukkan pada gambar 4.9

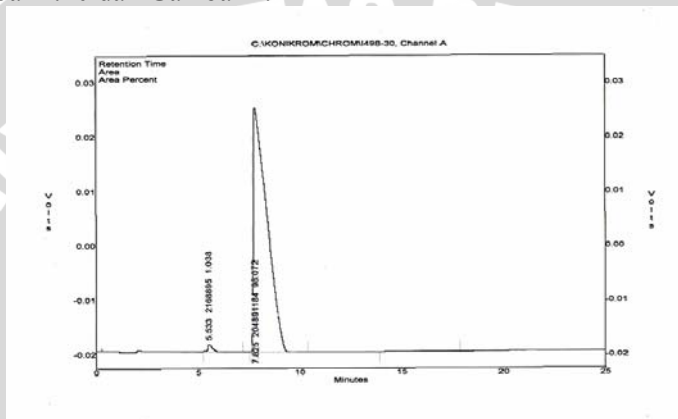


Gambar 4.9 Mekanisme reaksi oksidasi dengan PCC

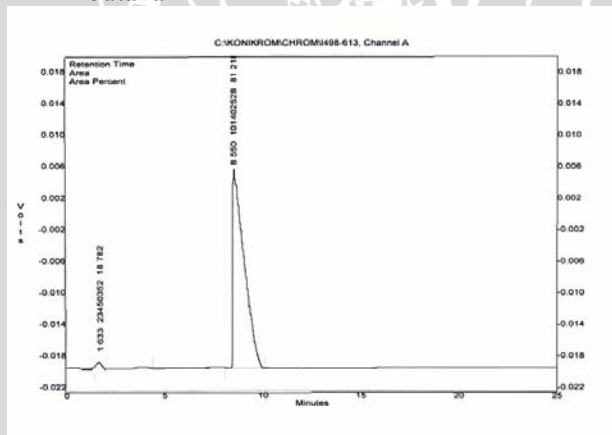
4.4 Identifikasi Senyawa Hasil Oksidasi 4-(tetrahydro-2'-piraniloksi)-butanal

4.4.1 Identifikasi menggunakan KG

Kromatogram-kromatogram gas senyawa 4-(tetrahydro-2'-piraniloksi)-butanal (hasil oksidasi) dan senyawa hasil perlindungan (4-(tetrahydro-2'-piraniloksi)-1-butanol) disajikan berturut-turut pada Gambar 4.10 dan Gambar 4.11



Gambar 4.10 Kromatogram senyawa 4-(tetrahydro-2'-piraniloksi)-butanal



Gambar 4.11 Kromatogram 4-(tetrahydro-2'-piraniloksi)-1-butanol

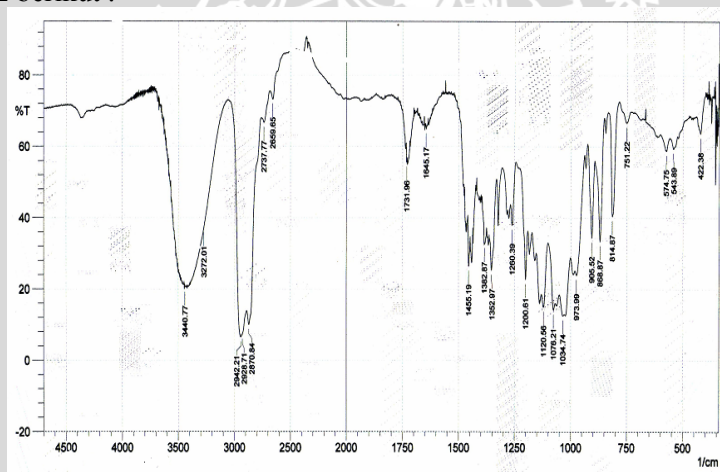
Identifikasi terbentuknya produk baru dilakukan berdasarkan perbedaan waktu retensi (t_R). Produk hasil oksidasi tidak memiliki kromatogram standar oleh karena itu untuk mengetahui bahwa produk telah terbentuk dilakukan pendekatan terhadap kromatogram senyawa hasil perlindungan.

Dengan membandingkan t_R puncak-puncak pada kromatogram senyawa hasil oksidasi (Gambar 4.10) terhadap puncak hasil perlindungan (Gambar 4.11) yang memiliki t_R 8,550 maka muncul puncak baru dengan t_R 7,825 yang merupakan senyawa 4-(tetrahidro-2'-piraniloksi)-butanal.

4.4.2 Identifikasi menggunakan IR

Senyawa 4-(tetrahidro-2'-piraniloksi)-butanal yang telah terbentuk akan ditandai dengan munculnya pita serapan C=O. Pita serapan tersebut menunjukkan adanya gugus karbonil hasil oksidasi yang telah terbentuk.

Spektrum IR senyawa hasil oksidasi disajikan pada Gambar 4.12 berikut :



Gambar 4.11 Spektrum IR Hasil Oksidasi

Tabel 4.4 Interpretasi spektrum IR dari senyawa 4-(tetrahidro-2'-piraniloksi)-butanal

Frekuensi (cm ⁻¹)	Tipe gugus fungsi
3440,77	-OH
2942,21-2870,84	-C-H (-CH ₂)
2737,77-2659,65	-C-H (aldehid)
1731,96	-C=O (aldehid)
1445,19-1352,97	-OH
751,22	-CH ₂

Sesuai spektrum Gambar 4.12, terbentuknya senyawa 4-(tetrahidro-2'-piraniloksi)-1-butanal hasil oksidasi ditandai dengan munculnya pita serapan uluran C=O aldehid pada 1731,96 cm⁻¹. Selain itu ditandai juga munculnya serapan dua puncak pada 2659,65 cm⁻¹ dan 2737,77 cm⁻¹ yang menunjukkan serapan khas aldehid. Puncak lain yang muncul adalah 3440,77 cm⁻¹ yang menunjukkan adanya -OH ulur dan puncak pada daerah 1445,19-1352,97 cm⁻¹ yang menunjukkan adanya -OH tekuk. Hal ini menunjukkan terjadinya oksidasi lebih lanjut menjadi asam karboksilat. Serapan puncak pada daerah 2870,84-2942,21 cm⁻¹ menunjukkan adanya ikatan C-H ulur dari alkil CH₂ dan CH₂ tekuk pada daerah 751,22 cm⁻¹.

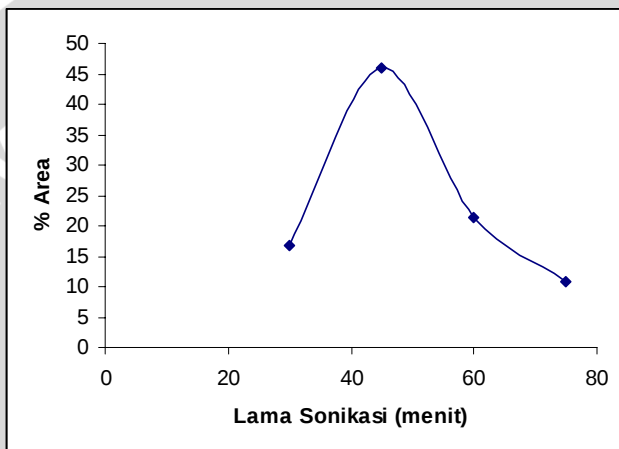
4.5 Pengaruh Lama Sonikasi pada Proses Reaksi Perlindungan dan Reaksi Oksidasi

Pada penelitian ini sonikasi diaplikasikan baik dalam reaksi perlindungan maupun reaksi oksidasi. Lama sonikasi berpengaruh terhadap persentase hasil sintesis yang diperoleh. Menurut Efendi (2008), dalam penggunaan gelombang ultrasonik salah satu variabel yang menentukan kesempurnaan reaksi adalah lama sonikasi. Waktu sonikasi berpengaruh dalam memberikan sejumlah energi untuk menuju keadaan transisi pada serangkaian mekanisme reaksi yang terjadi. Energi ini berupa energi kimia yang dapat mempercepat pemutusan ikatan dan energi mekanik untuk mempercepat pembentukan ikatan yang baru.

Pengaruh lama sonikasi terhadap produk hasil perlindungan maupun hasil reaksi oksidasi dapat dibandingkan berdasarkan luas puncak pada kromatogram. Oleh karena itu, penelitian ini

menggunakan variasi waktu 30, 45, 60, dan 75 menit untuk menentukan waktu optimum pemberian gelombang ultrasonik.

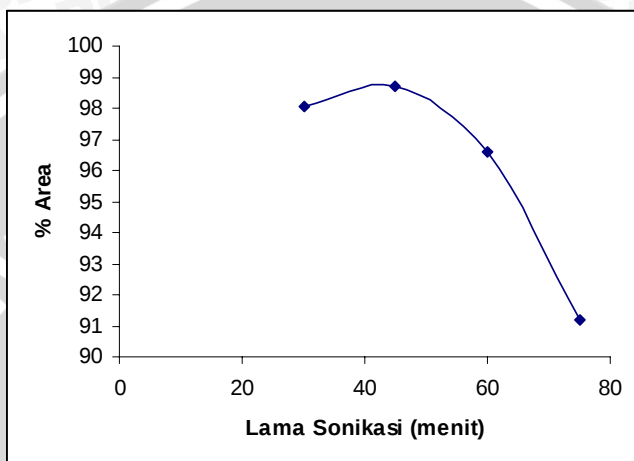
Analisis komposisi senyawa hasil perlindungan dilakukan menggunakan KG (Lampiran 2). Persentase produk yang diperoleh dari reaksi perlindungan 1,4-butanadiol menggunakan DHP pada berbagai variasi waktu di atas disajikan pada Gambar 4.13



Gambar 4.13 Grafik hubungan antara persen area dengan lama sonikasi pada reaksi perlindungan

Berdasarkan grafik Gambar 4.13, tampak bahwa persen produk pada lama sonikasi 30 menit ke 45 menit mengalami kenaikan dari 16,84 % menjadi 45,90 %. Hal ini menggambarkan bahwa pemberian waktu sonikasi yang lebih lama memungkinkan jumlah partikel-partikel yang bertumbukan juga semakin banyak sehingga akhirnya produk yang diperoleh semakin banyak pula. Namun dengan lama sonikasi 60 dan 75 menit ternyata produk yang diperoleh justru mengalami penurunan yaitu berturut-turut sebesar 21,40 % dan 10,76 %. Hal ini disebabkan setelah produk hasil perlindungan terbentuk maksimal, penambahan energi dari gelombang ultrasonik justru menyebabkan terbentuknya produk baru yaitu 1,4-butanadiol yang kedua gugus hidroksinya terlindungi. Waktu optimum pemberian gelombang ultrasonik pada reaksi perlindungan 1,4-butanadiol dengan DHP adalah 45 menit karena produk yang dihasilkan paling banyak.

Sedangkan persentase produk yang diperoleh dari reaksi oksidasi 4-(tetrahydro-2'-piraniloksi)-1-butanol dengan PCC disajikan pada Gambar 4.14



Gambar 4.13 Grafik hubungan antara persen area dengan lama sonikasi pada reaksi oksidasi dengan PCC

Berdasarkan grafik Gambar 4.14, tampak bahwa persen produk mengalami kenaikan pada menit ke 30 menuju menit ke 45 dan selanjutnya terjadi penurunan. Kenaikan produk dari 98,07 % menjadi 98,68 % disebabkan jumlah partikel yang bertumbukan semakin bertambah karena lama sonikasi yang lebih lama. Sedangkan penurunan produk setelah sonikasi 45 menit, yaitu 96,58 % pada sonikasi 60 menit dan 91,18 % pada sonikasi 75 menit disebabkan terbentuknya produk baru asam karboksilat. Waktu optimum untuk reaksi oksidasi adalah 45 menit.

Gelombang ultrasonik dapat mempercepat terjadinya reaksi karena adanya peristiwa kavitasi. Kavitasi merupakan suatu peristiwa yang timbul karena terbentuknya gelembung dalam larutan. Gelembung tersebut akan mengalami ekspansi dan kompresi secara terus menerus hingga akhirnya gelembung tersebut pecah (Peng and Gonghua, 2002). Pecahnya gelembung tersebut akan menghasilkan energi tinggi dan mendorong spesies-spesies yang ada dalam larutan menjadi lebih reaktif. Sehingga reaksi dapat berlangsung lebih cepat.

Penggunaan gelombang ultrasonik dalam mempercepat suatu reaksi telah banyak digunakan dalam dua dekade terakhir. Metode ini banyak digunakan karena memiliki banyak keuntungan antara lain sederhana, cepat, ramah lingkungan serta dapat menghasilkan produk dengan persentase hasil yang tinggi.

UNIVERSITAS BRAWIJAYA



BAB V

KESIMPULAN

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa :

1. Penggunaan gelombang ultrasonik berpengaruh terhadap persentase produk perlindungan 1,4-butanadiol oleh DHP. Persentase produk hasil perlindungan untuk lama sonikasi 30, 45, 60 dan 75 menit berturut-turut 16,84 %, 45,90 %, 21,40 % dan 10,76 %.
2. Penggunaan gelombang ultrasonik berpengaruh terhadap persentase hasil oksidasi 4-(tetrahydro-2'-piraniloksi)-1-butanol oleh PCC. Persentase produk hasil oksidasi untuk lama sonikasi 30, 45, 60 dan 75 menit berturut-turut 98,07 %, 98,68 %, 96,58 % dan 91,18 %.
3. Reaksi perlindungan 1,4-butanadiol dengan DHP dan oksidasi 4-(tetrahydro-2'-piraniloksi)-1-butanol dengan PCC menggunakan gelombang ultrasonik memiliki waktu optimum 45 menit.

5.2 Saran

Pada saat melakukan reaksi perlindungan 1,4-butanadiol dengan DHP maupun reaksi oksidasi 4-(tetrahydro-2'-piraniloksi)-butanol dengan PCC menggunakan sonifikasi, pemberian waktu sonifikasi sebaiknya dilakukan pada rentang waktu yang tidak terlalu lama agar diperoleh hasil yang optimum.

DAFTAR PUSTAKA

- Alias, A., W. Sadao, and E.B. Tay, 2004, Efficacy of Mating Disruption Using Synthetic Sex Pheromone for The Management of Cocoa Pod Borer, *Conopomorpha cramerella* (Snellen) (Lepidoptera : Gracillariidae), *Malaysian Cocoa J.*, Volume 1, pp. 46-52.
- Amstrong, A. and Craig D., 2005, Synthetic-Strategy Lecture 2, *J. Organic Synthesis-Part 3:Synthetic Strategy*, pp. 1-4.
- Bailey, R.A., Clark, H.M., J.P., Krause, S., and Strong, R.L., 1978, Chemistry of The Environment, Academic Press Inc., New York, pp. 229-269.
- Beever, P.S., Cork, A., Hall, D.R., Nesbitt, B.F., Day, R.K., and Mumford, J.D., 1986, Components of Female Sex Pheromone of Cocoa Pod Borer Moth, *Conopomorpha cramerella*, Springer Netherlands, *J. Chem. Ecol.* Volume 12, pp. 1-23, <http://www.pherobase.com/database/species/speciesConopomorpha-cramerella.php>, akses tanggal : 28 September 2007.
- Berti, 2003, Alcohol Oxidation, Mc Master College, USA, *J.Org.Chem*, 43:225.
- Brown, D.W., A.J. Floyd, M. Sainsbury, 1988, Organic Spectroscopy, John Wiley & Sons, New York.
- Daley, S.J., and Daley, R.F., 2005, Organic Chemistry : Organic Synthesis, <http://ochem4free.com>, akses tanggal : 28 September 2007.
- Day, R.A., dan A.L. Underwood., 1996, Analisis Kimia Kuantitatif, Edisi Kelima, Penerjemah: A.H.Pudjatmaka, Erlangga, Jakarta.
- Efendi, M.R., 2008, Sintesis Heksadekanil-1ol Melalui Reaksi Esterifikasi dan Reduksi dengan Bahan Dasar Asam Heksadekanoat Menggunakan Gelombang Ultrasonik, Skripsi, FMIPA Universitas Brawijaya, Malang.

Fessenden, R.J. dan J.S. Fessenden, 1992, Kimia Organik, Edisi Ketiga, Penerjemah : Aloysius Hadyana Pudjaatmaka, Penerbit Erlangga, Jakarta.

Garcia, A.D., and A.J. Caterton, 2002, 1,4-butanadiol (BD)-Forensic Profile, USA DEA, 41:10.

Greene, T.W. and P.G.M. Wuts, 2007, Greene's Protective Groups in Organic Synthesis, 4th ed., John Wiley & Sons, Inc, http://media.wiley.com/product_data/excerpt/40/04716975/0471697540.pdf, akses tanggal : 20 September 2007.

Greeves, N. and D. Craig, 2007, Retrosynthesis and Reactivity, www.scientificupdate.co.uk, akses tanggal : 1 Desember 2007

Gritter, R.J., James M. B., dan Arthur E.S., 1991, Pengantar Kromatografi, Edisi Kedua, Penerjemah Kosasih Padmawinata, Penerbit ITB, Bandung.

Hu, W., and J. Wang, 2001, Combinatorial Catalysis with Physical, Chemical, and Biological Methodologies, *J. National Sciences Foundation of China*, Vol. 3 No. 9, pp. 44.

Hunt, I., 2006, Oxidation of Alcohols, Department of Chemistry, University of Calgary, <http://www.organic-chemistry.org/namedreactions/alcohol-oxidation.shtml>, akses tanggal : 30 Agustus 2007.

Ji, S.H., Z.L. Shen, and S.Y. Wang, 2003, Aldol Condensation Acetal Ferrocene Under Ultrasound, *Chinese Chemical Letters*, Vol. 14 No. 7, <http://www.imm.ac.id/journal/ccl.html>, akses tanggal : 12 Februari 2008

Merrifield, R. B., G. Barany, W. L. Cosand, M. Engelhard and S. Mojsos, 1977, Protection Group, http://en.wikipedia.org/wiki/Protecting_group, tanggal akses: 18 September 2007.

Masson, T.J., 1990, Chemistry with Ultrasound, Elsevier Applied Science, New York.

Masson, T.J., 1990, Ultrasound in Synthetic Organic Chemistry, *J. Chemical Society Reviews*, Volume 26, <http://eee.rsc.org/delivery/articlelinking/displayArticleForFree.cfm?doi=Cs9972600443&journalcode=CS>, akses tanggal : 30 Agustus 2007.

Nagaiah, K., B. V. S. Reddy, D. Sreenu, and A. V. Narsaih, 2005, Niobium (V) Chloride : An Active Lewis Acid Catalyst for Tetrahydropyranylation of Alcohol and Phenols, *ARKIVOC*, <http://www.arkat.usa.org/?View=MANUSCRIPT&MSID=1193>, akses tanggal : 30 Agustus 2007.

Peng, Y., and G. Song, 2002, Combined Microwave and Ultrasound Assisted Williamson Ether Synthesis in The Absence of Phase-Transfer Catalyst, *The Royal Society of Chemistry*, Volume 4, pp. 349-351.

Sastrohamidjojo, H., 1985, Kromatografi, Edisi 1, Liberty, Yogyakarta.

Shriner, R.L., 1980, The Systematic Identification Organic Compound, Third Ed., John Wiley and Sons Inc., New York USA, pp.33.

Silverstein, R.M., G.C. Bassler and T.C. Morrill, 2005, Spectrometric Identification of Organic Compounds, 5th Ed., John Wiley and Sons Inc., Singapore

Singh, V., K. P. Kaur, A. Khurana, and G.L. Kad., 1998, Ultrasound : A Boon in Synthesis of Organic Compounds, *J. Department of Chemistry*, Panjab University Chandigarh.

Smith, M.B., 2002, Organic Synthesis, 2nd ed., Mc Graw Hill Company, New York.

Tresnobudi, A., 2003, Aplikasi Ultrasonik, Penerbit ITB, Bandung.

Vogel, A.L., 1990, Textbook of Practical Organic Chemistry, 5th ed., Longman Group Ltd., England.

Warren, S., 1994, Sintesis Organik Pendekatan Diskoneksi, Penerjemah: Prof. Dr. Moch. Samhoedi Reksohadiprodjo, Apt., Gadjah Mada University Press, Jogjakarta, hal. 93.

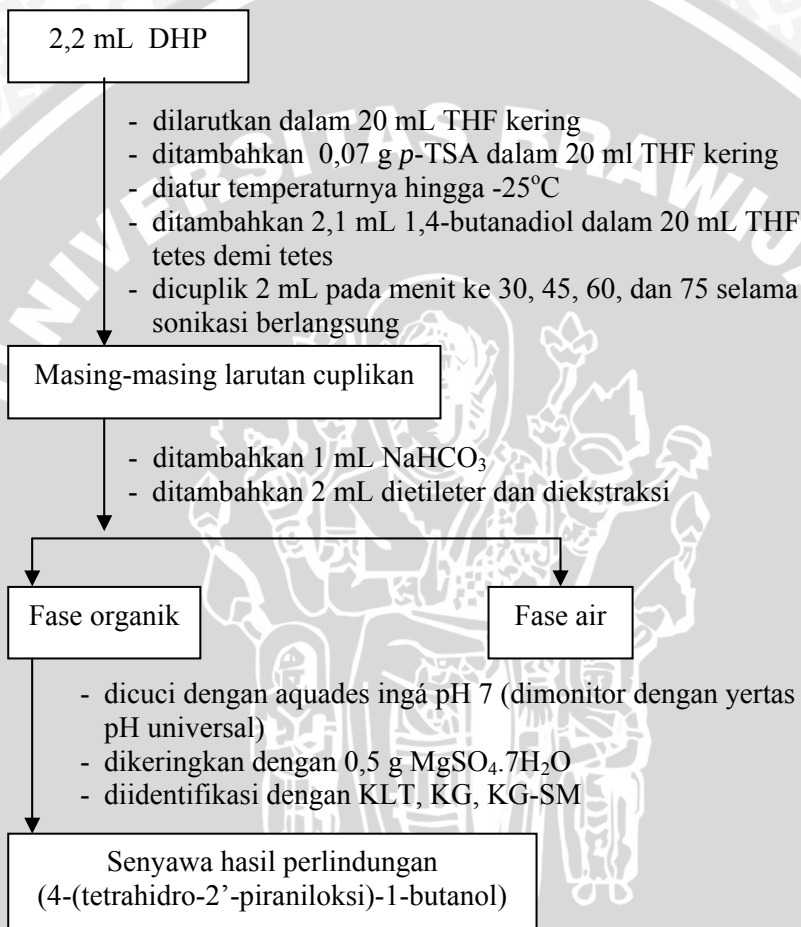
Yasuomi, T., 2005, Ultrasound in Organic Synthesis, (abstract), *J-EAST* Vol. 18; No. 4; Page. 17-22, http://sciencelinks.jp/j-east/article/200511_/000020051105A0414702.php, science, akses tanggal : 29 September 2007.

Zarbin, P.H.G., Borges, M., Santos, A.A.D., oliveira, A.R.M., Simonelli, F., and Marques, F., 2000, Alarm Pheromone System of Stink Bug *Piezodorus guildinii* (Heteroptera: pentatomidae), Brazil, *Journal of the Brazilian Chem.Soc*, Volume 11 no. 4.

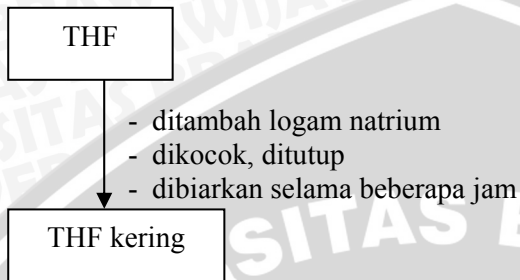


Lampiran 1 Diagram Alir Penelitian

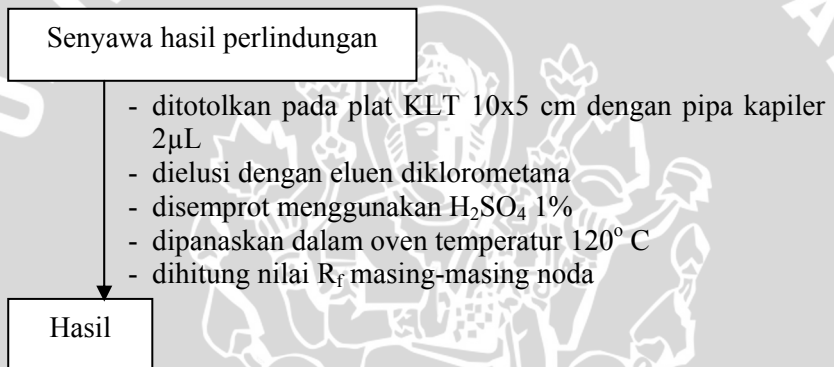
L.1.1 Perlindungan 1,4-Butanadiol dengan Senyawa Pelindung DHP



L.1.2 Preparasi THF kering

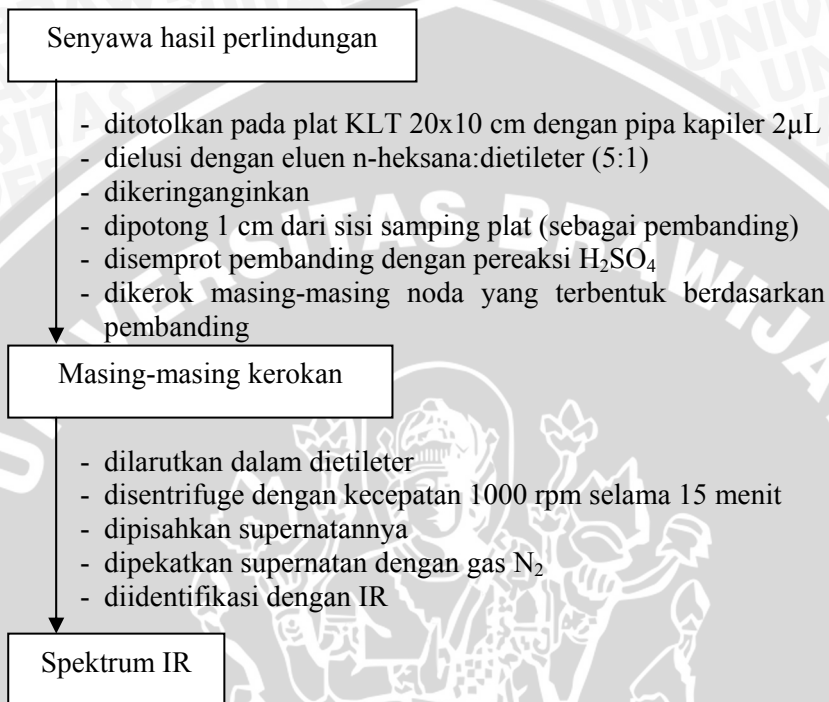


L.1.3 Identifikasi Hasil Perlindungan dengan KLT

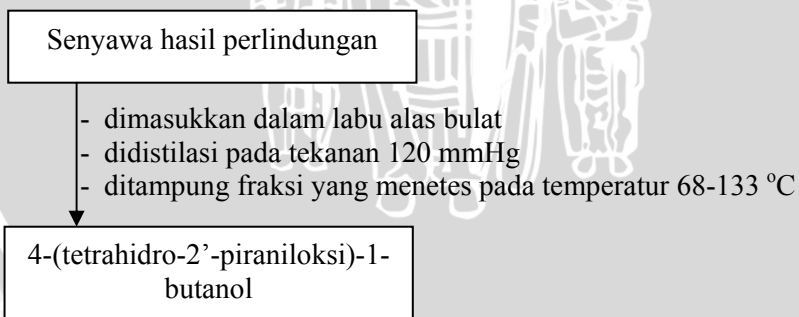


Catatan : prosedur yang sama digunakan juga untuk eluen diklorometana: asam asetat (20:1); n-heksana:dietileter (5:1); n-heksana:dietileter (1:5)

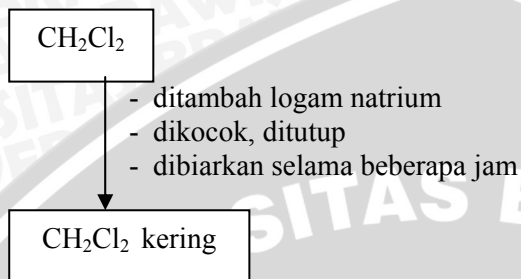
L.1.4 Pemurnian dengan KLT Preparatif



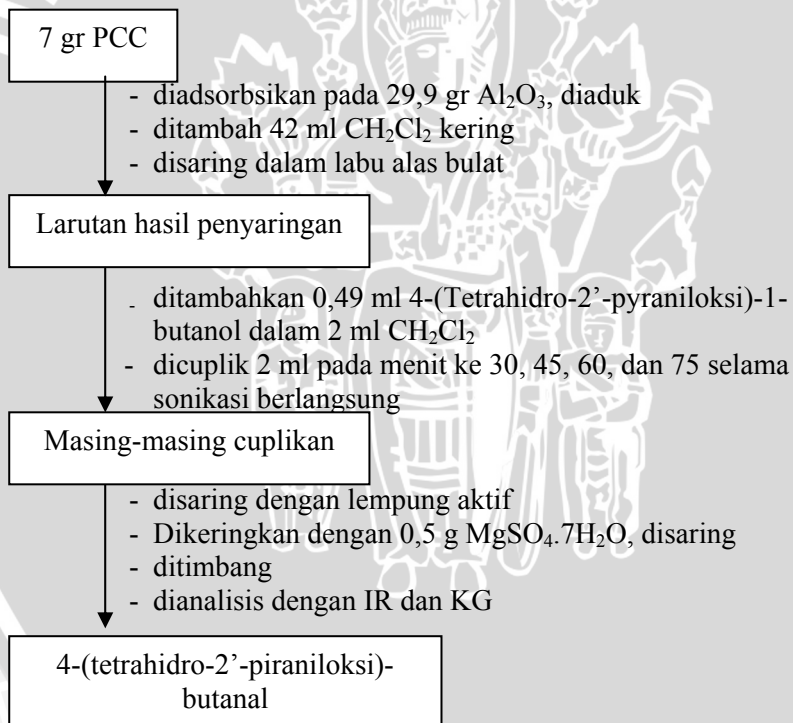
L.1.5 Pemurnian dengan Distilasi Pengurangan Tekanan



L.1.5 Preparasi CH_2Cl_2 kering



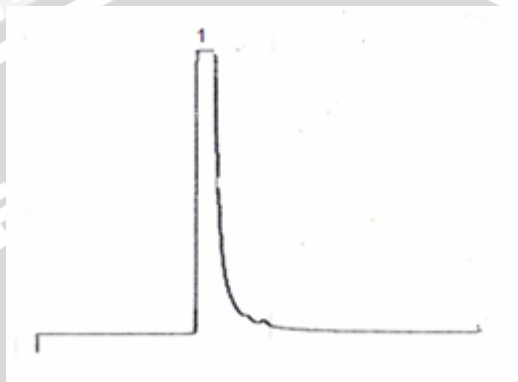
L.1.6 Oksidasi 4-(Tetrahidro-2'-piraniloksi)-1-butanol dengan Piridinium Klorokromat (PCC)



Lampiran 2 Kromatogram-Kromatogram Gas

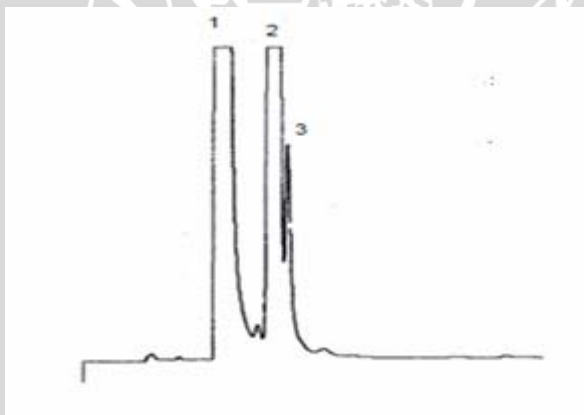
L.2.1 Perlindungan 1,4-butanadiol dengan DHP

L.2.1.1 Kromatogram 1,4-butanadiol



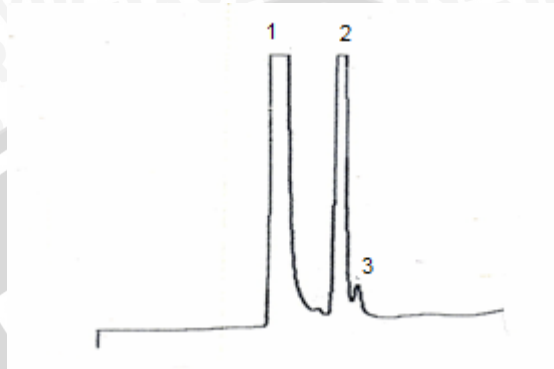
No	RT	Area	Area%
1	2,465	819208	100

L.2.1.2 Kromatogram DHP



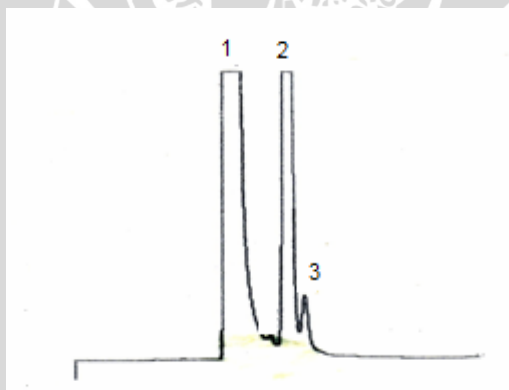
No	RT	Area	Area%
1	2,379	245523	23,96859
2	3,405	742706	72,50489
3	3,579	36124	3,526519
		1024353	100

L.2.1.3 Kromatogram hasil perlindungan (sonikasi 30 menit)



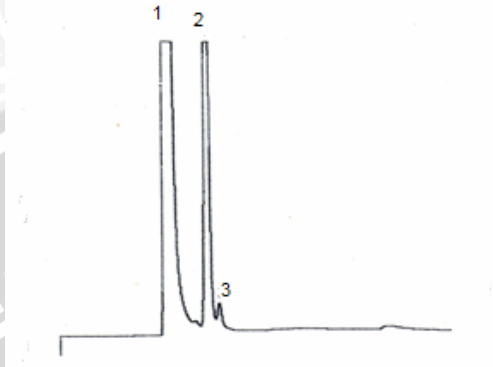
No	RT	Area	Area%
1	2,431	788677	82,41087
2	3,294	161221	16,84639
3	3,544	7108	0,742733
		957006	100

L.2.1.4 Kromatogram hasil perlindungan (sonikasi 45 menit)



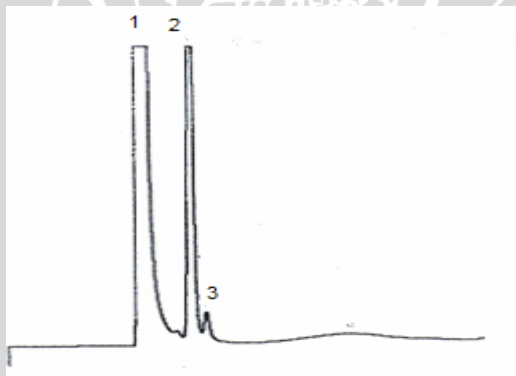
No	RT	Area	Area%
1	2,467	321475	52,25715
2	3,306	282421	45,90875
3	3,567	11283	1,8341
		615179	100

L.2.1.5 Kromatogram hasil perlindungan (sonikasi 60 menit)



No	RT	Area	Area%
1	2,430	687322	78,01382
2	3,277	188624	21,40958
3	3,547	5080	0,5766
		881026	100

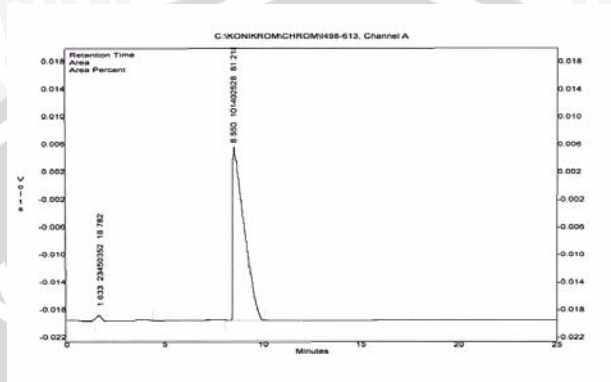
L.2.1.6 Kromatogram hasil perlindungan (sonikasi 75 menit)



No	RT	Area	Area%
1	2,476	727232	88,60082
2	3,205	88332	10,76175
3	3,568	5232	0,63743
		820796	100

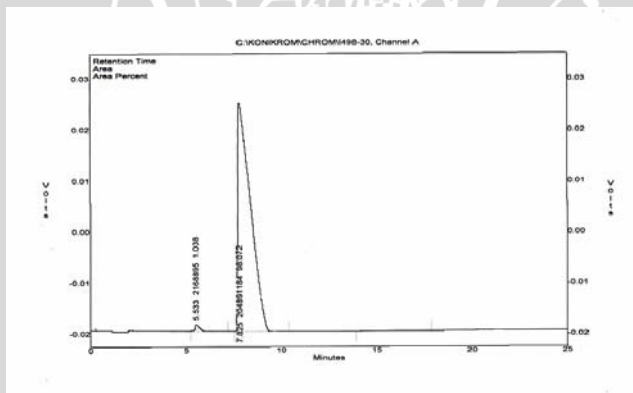
L.2.2 Oksidasi Hasil Perlindungan dengan PCC

L.2.2.1 Kromatogram hasil perlindungan



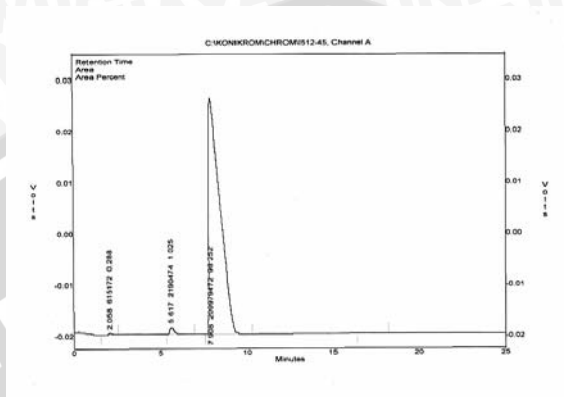
No	RT	Area	Area%
1	1,633	23450352	18,78239
2	8,55	101402528	81,21761
		124852880	100

L.2.2.2 Kromatogram hasil oksidasi (sonikasi 30 menit)



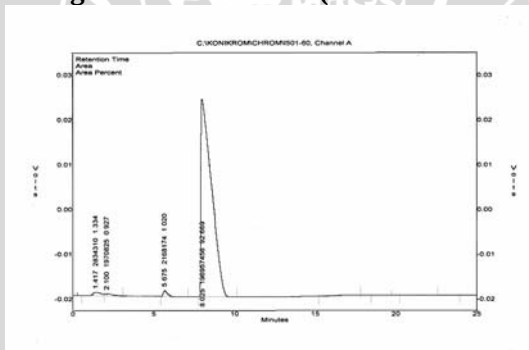
No	RT	Area	Area%
1	5,533	2168895	1,047471
2	7,825	204891184	98,95253
		207060079	100

L.2.2.3 Kromatogram hasil oksidasi (sonikasi 45 menit)



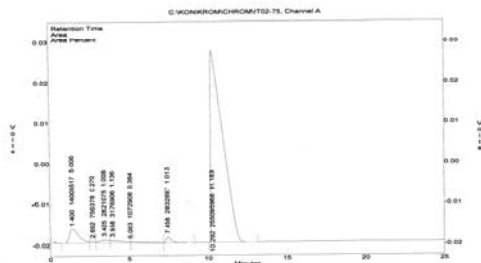
No	RT	Area	Area%
1	2,058	615172	0,289105
2	5,617	2190474	1,02943
3	7,908	209979472	98,68147
		212785118	100

L.2.2.4 Kromatogram hasil oksidasi (sonikasi 60 menit)



No	RT	Area	Area%
1	1,417	2834310	1,389839
2	2,100	1970825	0,966419
3	5,675	2168174	1,063191
4	8,025	196957456	96,58055
		203930765	100

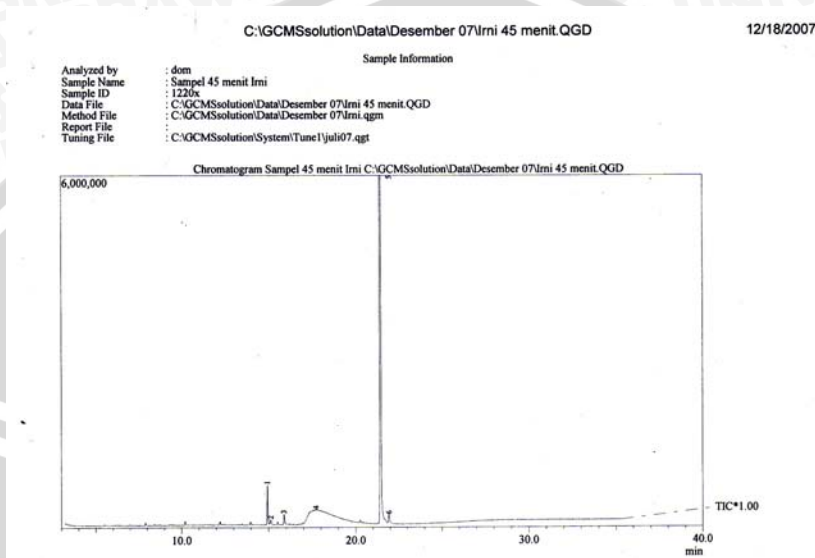
L.2.2.5 Kromatogram hasil oksidasi (sonikasi 75 menit)



No	RT	Area	Area%
1	1,400	14005517	5,006232
2	2,692	756378	0,270365
3	3,425	2821075	1,008385
4	3,958	3176906	1,135576
5	5,083	1072908	0,383508
6	7,458	2832897	1,012611
7	10,292	255095968	91,18332
		279761649	100

Lampiran 3 Kromatogram KG-SM dan Spektra Masa

L.3.1 Kromatogram TIC Hasil Perlindungan

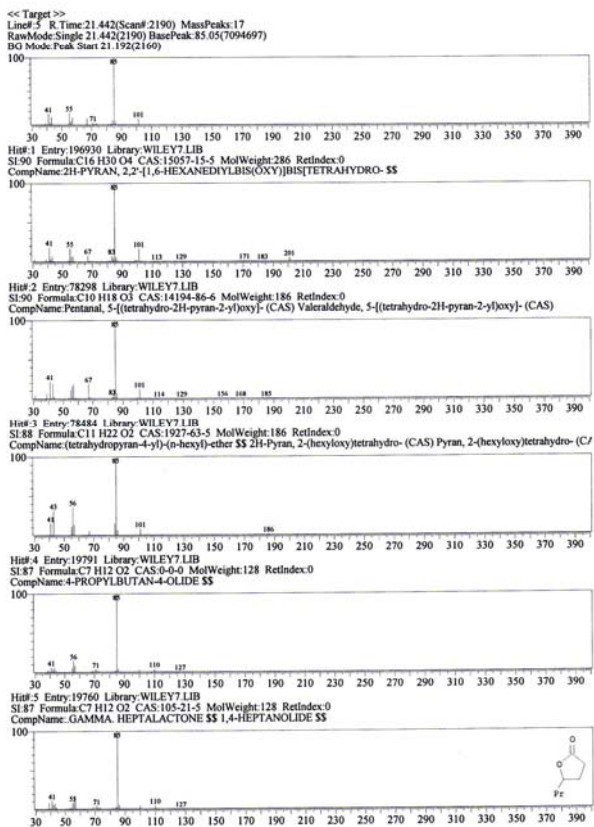


Peak No.	R. Time	Area	Area%
1	14,939	2101578	2,48
2	15,117	340349	0,40
3	15,885	651077	0,77
4	17,725	21118130	29,97
5	21,445	59672831	70,56
6	21,920	687113	0,81
Total		84571078	100

L.3.2 Spektra Masa dari t_R 21,445

C:\GCMSsolution\Data\Desember 07\lrni 45 menit.QGD

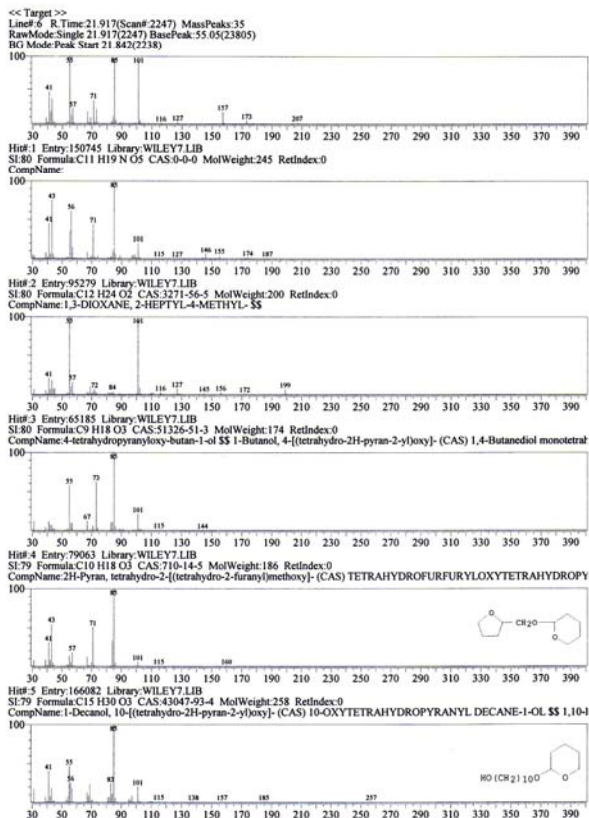
12/18/2007



L.3.3 Spektra Masa dari t_R 21,920

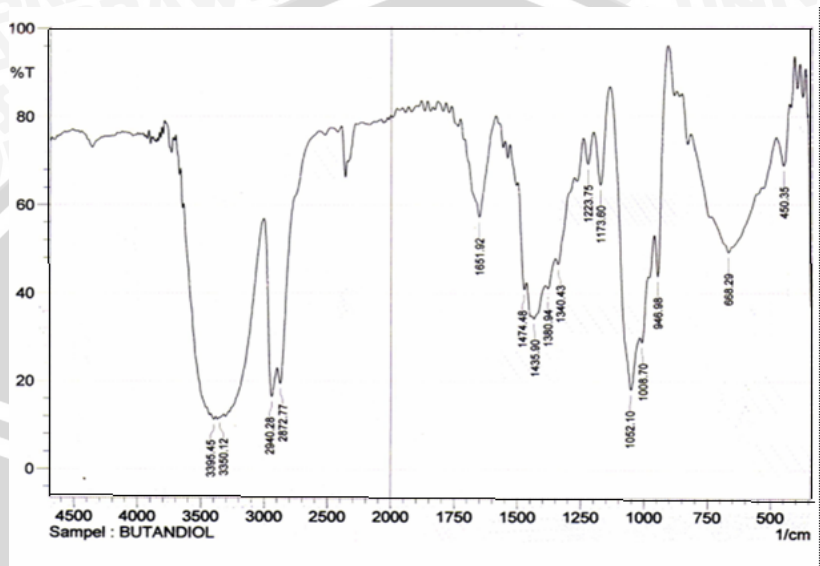
C:\GCMSsolution\Data\Desember 07\lrni 45 menit.QGD

12/18/2007

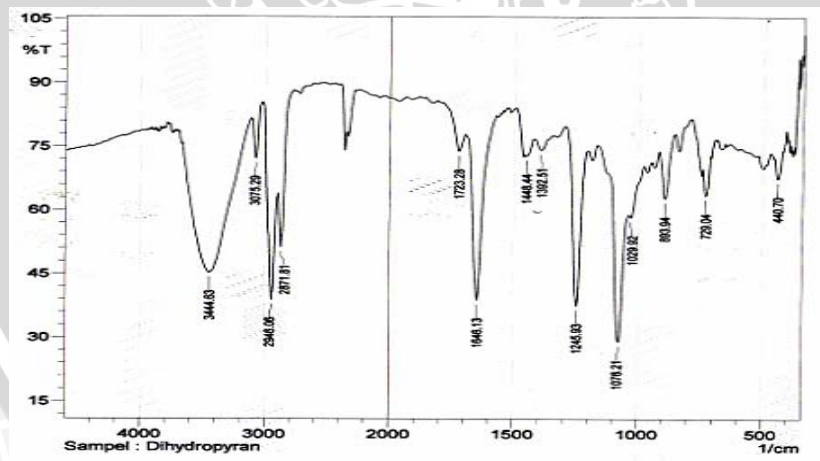


Lampiran 4 Spektrum-Spektrum IR

L.4.1 Spektrum IR 1,4-butanadiol

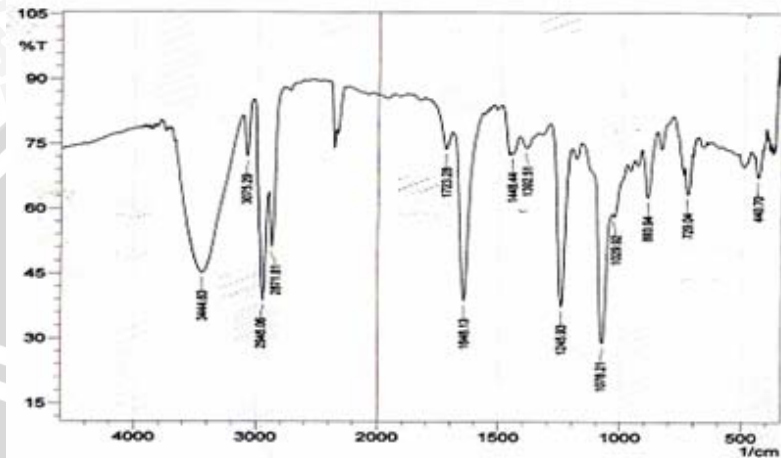


L.4.2 Spektrum IR DHP

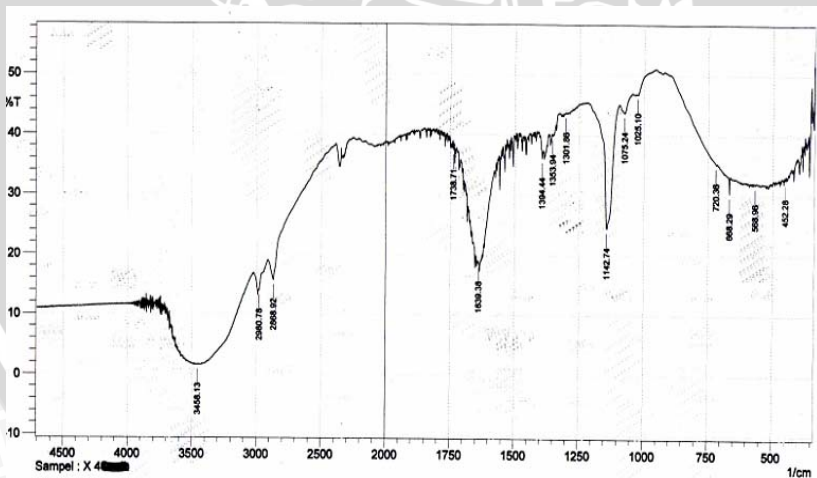


L.4.3 Spektrum IR Produk Hasil Perlindungan

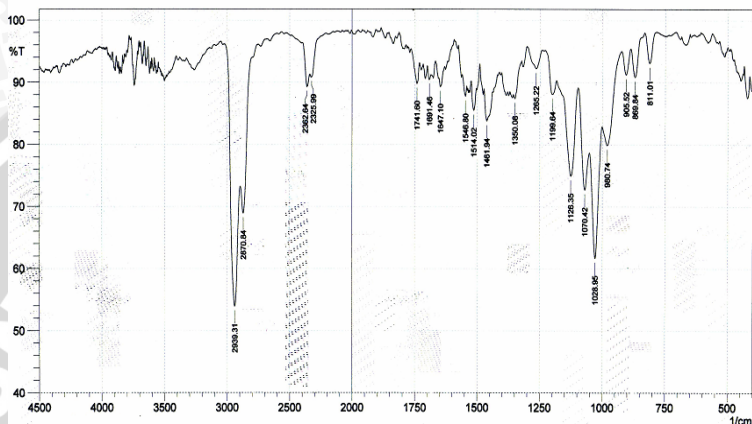
L.4.3.1 Spektrum IR Komponen 1 (Hasil KLT preparatif dengan nilai R_f 0,19 merupakan senyawa DHP)



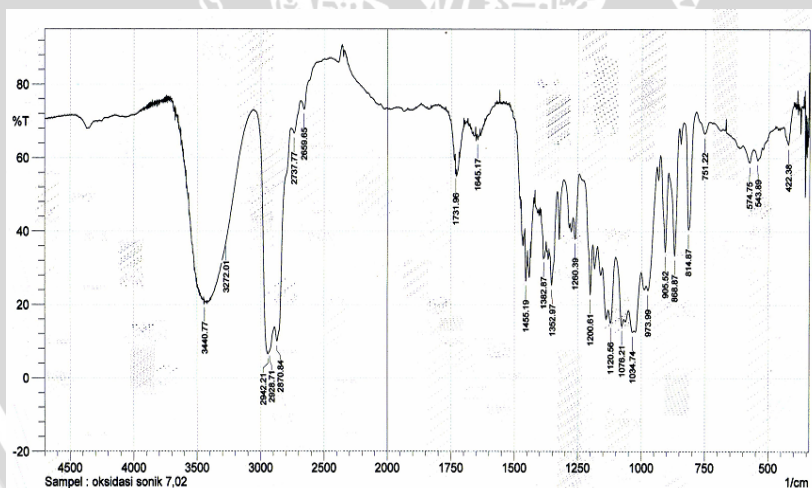
L.4.3.2 Spektrum IR Komponen 2 (Hasil KLT preparatif dengan R_f 0,50 merupakan senyawa 4-(tetrahydro-2'-piraniloksi)-1-butanol)



L.4.3.3 Spektrum IR Komponen 3 (Hasil KLT preparatif dengan R_f 0,74 merupakan 1,4-butanadiol yang kedua gugus hidroksinya terlindungi)



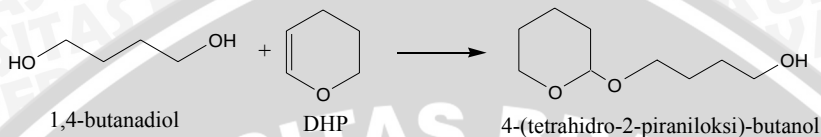
L.4.4 Spektrum IR Hasil Oksidasi (4-(tetrahidro-2'-piraniloksi)-butanal)



Lampiran 5 Perhitungan

L.5.1 Perlindungan 1,4-butanadiol dengan DHP

Persamaan Reaksi



Perhitungan :

Mol 1,4-butanadiol = 0,0237 mmol

Mol DHP = 0,0237 mmol

Mol 4-(tetrahidro-2'-piraniloksi)-1-butanol = 0,0237 mmol

Berat Teoritis 4-(tetrahidro-2'-piraniloksi)-1-butanol =

Berat = Mol x BM

= 0,0237 mmol x 174 g/mol

= 4,1238 mg

Berat percobaan = berat percobaan x % area KG

= 4,0926 mg x 10,76 %

= 0,4404 mg

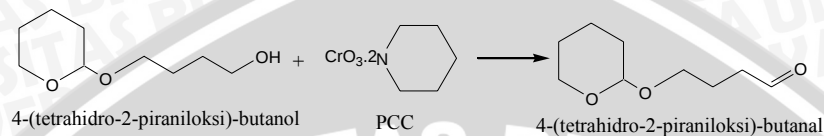
% Hasil = Berat Percobaan/Berat Teoritis x 100%

= 0,4404 mg/4,1238 mg x 100%

= 10,68 %

L.5.2 Oksidasi 4-(tetrahidro-2'-piraniloksi)-1-butanol dengan PCC

Persamaan Reaksi



Perhitungan :

Mol 4-(tetrahidro-2'-piraniloksi)-1-butanol = 0,003 mol

Berat Teoritis 4-(tetrahidro-2'-piraniloksi)-1-butanol =

Berat = Mol x BM

= 0,003 mol x 172 g/mol

= 0,5160 g

Berat percobaan = berat percobaan x % area KG

= 0,3838 g x 91,18 %

= 0,3500 g

% Hasil = Berat Percobaan/Berat Teoritis x 100%

= 0,3500 g / 0,5160 g x 100%

= 67,83 %

Lampiran 6 Hasil Pemisahan dengan KLT



1



2



3



4

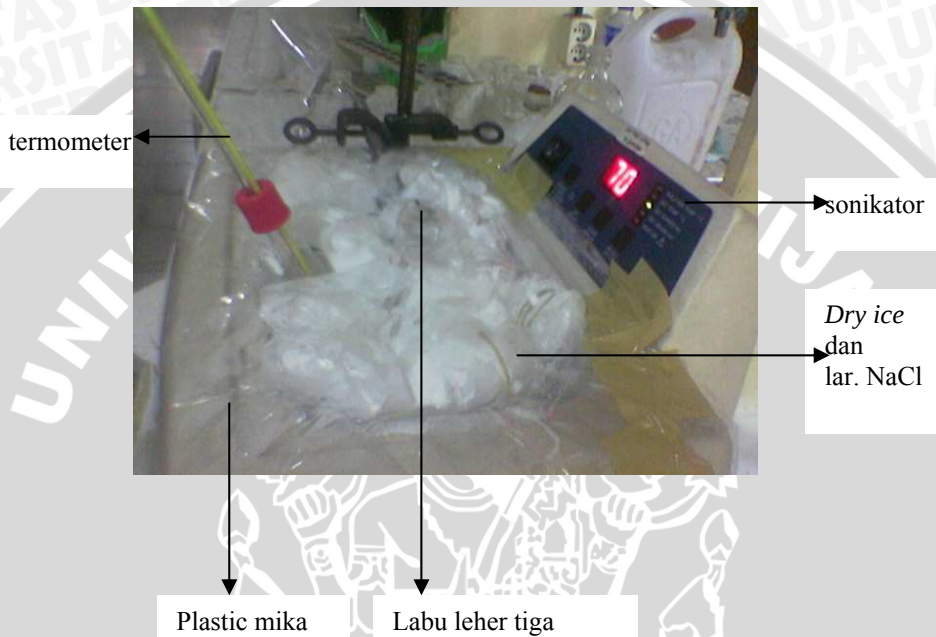
Keterangan :

1. Diklorometana
2. Diklorometana : asam asetat (20:1)
3. n-heksana : dietileter (1:5)
4. n-heksana : dietileter (5:1)

Urutan Noda dari Kiri Ke Kanan : 1,4-Butanadiol, DHP, Sampel

Lampiran 7 Gambar Rangkaian Alat Penelitian

L.7.1 Gambar Rangkaian Reaksi Perlindungan



L.7.2 Gambar Rangkaian Alat Reaksi Oksidasi



L.7.3 Gambar Rangkaian Alat Destilasi Vakum



termometer

Labu alas
bulat

kondensor

adapter

Pompa
vakum

*Heating
mantle*

Labu
penampung

**PENGUNAAN GELOMBANG ULTRASONIK PADA PROSES
OKSIDASI PARSIAL 1,4-BUTANADIOL DENGAN OKSIDATOR
PIRIDINIUM KLOKROMAT (PCC) DAN 3,4-DIHIDRO-2H-
PIRAN (DHP) SEBAGAI SENYAWA PELINDUNG**

SKRIPSI

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

oleh :
DEWI KARTIKASARI
0410920017



JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS BRAWIJAYA
MALANG
2008

LEMBAR PENGESAHAN SKRIPSI

PENGUNAAN GELOMBANG ULTRASONIK PADA PROSES OKSIDASI PARSIAL 1,4-BUTANADIOL DENGAN OKSIDATOR PIRIDINIUM KLOROKROMAT (PCC) DAN 3,4-DIHIIDRO-2H-PIRAN (DHP) SEBAGAI SENYAWA PELINDUNG

oleh :
DEWI KARTIKASARI
0410920017

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

Pembimbing I,

Drs. Warsito, MS
NIP. 131 471 016

Pembimbing II,

Masruri, S.Si, M.Si
NIP. 132 300 223

Mengetahui,
Ketua Jurusan Kimia
Fakultas MIPA Universitas Brawijaya

M. Farid Rahman S.Si, M.Si
NIP. 132 158 728

LEMBAR PERNYATAAN

Saya yang bertanda tangan di bawah ini :

Nama : Dewi Kartikasari

NIM : 0410920017

Jurusan : Kimia

Penulisan skripsi berjudul :

**PENGUNAAN GELOMBANG ULTRASONIK PADA
PROSES OKSIDASI PARIAL 1,4-BUTANADIOL DENGAN
OKSIDATOR PIRIDINIUM KLOKOKROMAT (PCC) DAN
3,4-DIHIDRO-2H-PIRAN (DHP) SEBAGAI SENYAWA
PELINDUNG**

Dengan ini menyatakan bahwa :

- 1. Isi dari skripsi 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 skripsi ini.**
- 2. Apabila dikemudian hari ternyata skripsi 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 2008
Yang menyatakan**

**Dewi Kartikasari
0410920017**

**PENGUNAAN GELOMBANG ULTRASONIK PADA
PROSES OKSIDASI PARSIAL 1,4-BUTANADIOL DENGAN
OKSIDATOR PIRIDINIUM KLOKROMAT (PCC) DAN
3,4-DIHIDRO-2H-PIRAN (DHP) SEBAGAI SENYAWA
PELINDUNG**

ABSTRAK

Senyawa 4-(tetrahidro-2'-piraniloksi)-butanal merupakan salah satu reaktan dalam sintesis feromon (*E,Z,Z*)-4,6,10-heksadekatrienol. Reaktan tersebut diperoleh melalui reaksi perlindungan salah satu gugus hidroksi pada 1,4-butanadiol menggunakan 3,4-dihidro-2H-piran (DHP) dilanjutkan oksidasi menggunakan piridinium klorokromat (PCC). Gelombang ultrasonik digunakan untuk mempercepat terjadinya reaksi dan meningkatkan persentase produk. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh gelombang ultrasonik dan untuk menentukan waktu optimum pada reaksi perlindungan menggunakan DHP dan reaksi oksidasi menggunakan PCC. Pada penelitian ini digunakan variasi waktu sonikasi 30, 45, 60 dan 75 menit. Identifikasi produk dilakukan menggunakan kromatografi lapis tipis (KLT), kromatografi gas (KG), spektrometri masa (SM) dan spektroskopi inframerah (IR). Persentase produk yang diperoleh sebanding dengan konsentrasi. Pada reaksi perlindungan menggunakan DHP selama sonikasi 30, 45, 60 dan 75 menit persentase produk yang diperoleh berturut-turut 16,84 %, 45,90 %, 21,40 % dan 10,76 % sedangkan pada reaksi oksidasinya menggunakan PCC produk 4-(tetrahidro-2'-piraniloksi)-butanal yang diperoleh berturut-turut 98,07 %, 98,68 %, 95,58 % dan 91,18. Waktu optimum untuk reaksi perlindungan menggunakan DHP dan reaksi oksidasi menggunakan PCC tercapai saat sonikasi 45 menit.

THE USING OF ULTRASONIC WAVE ON PARTIAL OXIDATION OF 1,4-BUTANEDIOL BY OXIDATOR PYRIDINIUM CHLOROCHROMATE (PCC) AND 3,4- DIHYDRO-2H-PYRANE (DHP) AS PROTECTION GROUPS

ABSTRACT

4-(tetrahydro-2'-pyraniloxy)-1-butanaldehyde is one of reactant for synthesis (*E,Z,Z*)-4,6,10-hecsadecatrienyl-1-ol. This reactant itself was prepared by protection one of hydroxy group in 1,4-butanediol using 3,4-dihydro-2H-pyrane (DHP) followed by oxidation with pyridinium chlorochromate (PCC). Ultrasonic wave is applied to accelerate the reaction faster and to produce higher yield. The objective of this research is to know the influence of ultrasonic wave in time of reaction and also to determine the optimum time on protection reaction using DHP and oxidation reaction with PCC. The reaction was taken place for 30, 45, 60 and 75 minutes. Identification towards the product yielded was conducted by means of thin layer chromatography (TLC), gas-chromatography (GC), mass spectrometry (MS) and also infrared spectroscopy (IR). Percent product yielded equivalent with concentration. The result showed that percent product on protection reaction using DHP in 30, 45, 60 and 75 minutes reaction were 16.84 %, 45.90 %, 21.40 % and 10.76 %, respectively. Moreover, the oxidation product with PCC yielded 98.07 %, 98.68 %, 96.58 % and 91.18 % of 4-(tetrahydro-2'-pyraniloxy)-1-butanaldehyde. The optimum time for protection reaction using DHP and oxidation reaction with PCC was reached at 45 minutes reaction.

KATA PENGANTAR

Puji syukur penulis panjatkan kepada Allah S.W.T., karena atas pertolongan-Nya penulis dapat menyelesaikan skripsi berjudul **PENGUNAAN GELOMBANG ULTRASONIK PADA PROSES OKSIDASI PARSIAL 1,4-BUTANADIOL DENGAN OKSIDATOR PIRIDINIUM KLOKROMAT (PCC) DAN 3,4-DIHIDRO-2H-PIRAN (DHP) SEBAGAI SENYAWA PELINDUNG.**

Penulis menyadari bahwa tanpa bantuan banyak pihak, tentulah penulis tidak dapat menyelesaikan laporan pebelitian ini. Untuk itu penulis mengucapkan banyak terima kasih kepada :

1. Drs. Warsito, MS selaku dosen pembimbing I dan Masruri, S.Si, M.Si selaku dosen pembimbing II yang telah memberikan bimbingan dan masukan sehingga penulis dapat menyelesaikan penelitian ini.
2. Dr. Drh. Aulanni am, DES, Dr. Diah Mardiana, MS, Qonitah Fardiyah, S.Si., M.Si., dan Sri Wardhani S.Si, M.Si selaku dosen penguji.
3. M. Farid Rahman S.Si., M.Si selaku ketua jurusan Kimia.
4. Elvina Dhiaul Iftitah, S.Si., M.Si. selaku dosen penasehat akademik.
5. Para laboran yang telah membantu selama pengerjaan penelitian di laboratorium.
6. Kedua orang tua penulis yang telah memberikan banyak dukungan dan doa.
7. Semua teman-teman yang telah membantu.

Penulis juga menyadari bahwa skripsi ini masih jauh dari sempurna, untuk itu saran dan kritik penulis harapkan untuk kesempurnaan skripsi ini.

DAFTAR ISI

	Halaman
HALAMAN JUDUL	i
HALAMAN PENGESAHAN	ii
HALAMAN PERNYATAAN	iii
ABSTRAK	iv
ABSTRACT	v
KATA PENGANTAR	vi
DAFTAR ISI	vii
DAFTAR GAMBAR	x
DAFTAR TABEL	xi
DAFTAR LAMPIRAN	xii
 BAB I PENDAHULUAN	
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah	3
1.3 Batasan Masalah	3
1.4 Tujuan Penelitian	3
1.5 Manfaat Penelitian	3
 BAB II TINJAUAN PUSTAKA	
2.1 Feromon	4
2.2 Analisis Retrosintesis	5
2.3 Senyawa Pelindung	7
2.4 Oksidasi Alkohol	8
2.5 Peranan Ultrasonik dalam Sintesis	10
2.6 Identifikasi Hasil Sintesis	12
2.6.1 Kromatografi lapis tipis (KLT)	12
2.6.2 Kromatografi gas (KG) dan kromatografi gas-spektrometri-masa (KG-SM)	12
2.6.3 Spektrofotometri inframerah (IR)	13
 BAB III METODOLOGI PENELITIAN	
3.1 Tempat dan Waktu Penelitian	14
3.2 Bahan dan Alat Penelitian	14
3.2.1 Bahan penelitian	14
3.2.2 Alat penelitian	14
3.3 Tahapan Penelitian	15

3.4 Prosedur Penelitian

3.4.1	Perlindungan 1,4-butanadiol dengan DHP	15
3.4.2	Identifikasi senyawa hasil perlindungan (4-(tetrahidro-2'-piraniloksi)-1-butanol)	16
3.4.2.1	Identifikasi dengan KLT	16
3.4.2.2	Identifikasi dengan KG-SM.....	16
3.4.2.3	Identifikasi dengan spektrofotometri IR	17
3.4.2.3.1	Pemurnian dengan KLT preparatif	17
3.4.2.3.2	Pemurnian dengan distilasi pengurangan tekanan	17
3.4.2.3.3	identifikasi dengan IR	17
3.4.3	Analisis komposisi senyawa hasil perlindungan	18
3.4.4	Oksidasi senyawa hasil perlindungan dengan PCC ..	18
3.4.5	Identifikasi senyawa hasil oksidasi (4-(tetrahidro-2'-piraniloksi)-butanal)	19
3.4.5.1	Identifikasi dengan KG	19
3.4.5.2	Identifikasi dengan IR	19
3.4.6	Analisis data	19
3.4.6.1	Analisis dengan KLT	19
3.4.6.2	Analisis kromatogram KG	20
3.4.6.3	Analisis kromatogram KG-SM.....	20
3.4.6.4	Analisis spektrum IR.....	20

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1	Perlindungan 1,4-butanadiol dengan Senyawa Pelindung DHP	21
4.2	Identifikasi Senyawa Hasil Perlindungan	22
4.2.1	Identifikasi menggunakan KLT	22
4.2.2	Identifikasi menggunakan KG-SM	23
4.2.3	Identifikasi menggunakan IR	26
4.3	Oksidasi Senyawa Hasil Perlindungan dengan PCC	28
4.4	Identifikasi Senyawa Hasil Oksidasi	30
4.4.1	Identifikasi menggunakan KG	30
4.4.2	Identifikasi menggunakan IR	31
4.5	Pengaruh Lama Sonikasi pada Proses Reaksi Perlindungan dan Reaksi Oksidasi	32

BAB V KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan	36
5.2 Saran	36

DAFTAR PUSTAKA	37
-----------------------------	----

LAMPIRAN	41
-----------------------	----

UNIVERSITAS BRAWIJAYA



DAFTAR GAMBAR

	Halaman
Gambar 2.1 Struktur feromon seks pada <i>C. Cramerella</i>	4
Gambar 2.2 Reaksi diskoneksi 6-metil-4-heptanol	5
Gambar 2.3 IGF n-propanol dari aseton	5
Gambar 2.4 Retrosintesis senyawa 4-(tetrahidro-2'-piraniloksi)- -butanal	6
Gambar 2.5 Skema sintesis 4-(tetrahidro-2'-piraniloksi)-2- butanal	7
Gambar 2.6 Reaksi perlindungan alkohol dengan DHP	8
Gambar 2.7 Mekanisme reaksi perlindungan dengan DHP	8
Gambar 2.8 Reaksi oksidasi dengan PCC	9
Gambar 2.9 Mekanisme reaksi oksidasi n-pentanol dengan PCC	9
Gambar 2.10 Rangkaian alat <i>ultrasonic cleaning bath</i>	11
Gambar 2.11 Reaksi oksidasi alkohol menggunakan ultrasonik.	11
Gambar 4.1 Mekanisme reaksi perlindungan 1,4-butanadiol....	21
Gambar 4.2 Spektra masa 4-(tetrahidro-2'-piraniloksi)-1- butanol	23
Gambar 4.3 Fragmentasi senyawa dengan t_R 21,445	24
Gambar 4.4 Spektra masa 1,4-butanadiol yang kedua gugus hidroksinya terlindungi	25
Gambar 4.5 Fragmentasi senyawa dengan t_R 21,920.....	25
Gambar 4.6 Spektrum IR senyawa 4-(tetrahidro-2'-piraniloksi) -1-butanol	26
Gambar 4.7 Spektrum IR 1,4-butanadiol	27
Gambar 4.8 Spektrum IR 1,4-butanadiol yang kedua gugus hidroksinya terlindungi	28
Gambar 4.9 Mekanisme reaksi oksidasi dengan PCC	29
Gambar 4.10 Kromatogram senyawa 4-(tetrahidro-2'-piraniloksi) -butanal	30
Gambar 4.11 Kromatogram senyawa hasil perlindungan.....	30
Gambar 4.12 Spektrum IR 4-(tetrahidro-2'-piraniloksi)-butanal	31
Gambar 4.13 Grafik hubungan antara persen area dengan lama sonikasi pada reaksi perlindungan	33
Gambar 4.14 Grafik hubungan antara persen area dengan lama sonikasi pada reaksi oksidasi dengan PCC	34

DAFTAR TABEL

	Halaman
Tadel 4.1 Hasil pemisahan KLT dari produk hasil Perlindungan dan bahan dasar	22
Tabel 4.2 Interpretasi spektrum IR dari senyawa 4-(tetrahydro-2'-piraniloksi)-1-butanol	27
Tabel 4.3 Interpretasi spektrum IR dari 1,4-butanadiol yahg kedua gugus hidroksinya terlindungi	28
Tabel 4.4 Interpretasi spektrum IR dari senyawa 4-(tetrahydro-2'-piraniloksi)-butanal	32



DAFTAR LAMPIRAN

	Halaman
Lampiran 1 Diagram Alir Penelitian	41
L.1.1 Perlindungan 1,4-butanadiol dengan Senyawa Pelindung DHP	41
L.1.2 Preparasi THF kering	42
L.1.3 Identifikasi Hasil Perlindungan dengan KLT	42
L.1.4 Pemurnian dengan KLT Preparatif	43
L.1.5 Pemurnian dengan distilasi pengurangan tekanan	43
L.1.6 Preprasi CH_2Cl_2 kering	44
L.1.7 Oksidasi 4-(tetrahydro-2'-piraniloksi)-1-butanol	44
Lampiran 2 Kromatogram-Kromatogram Gas	45
L.2.1 Perlindungan 1,4-butanadiol dengan DHP	45
L.2.1.1 Kromatogram 1,4-butanadiol	45
L.2.1.2 Kromatogram DHP	45
L.2.1.3 Kromatogram hasil perlindungan (sonikasi 30 menit)...	46
L.2.1.4 Kromatogram hasil perlindungan (sonikasi 45 menit)...	46
L.2.1.5 Kromatogram hasil perlindungan (sonikasi 60 menit)...	47
L.2.1.6 Kromatogram hasil perlindungan (sonikasi 75 menit)...	47
L.2.2 Kromatogram hasil oksidasi dengan PCC	48
L.2.2.1 Kromatogram hasil perlindungan	48
L.2.2.2 Kromatogram hasil oksidasi (sonikasi 30 menit)	48
L.2.2.3 Kromatogram hasil oksidasi (sonikasi 45 menit)	49
L.2.2.4 Kromatogram hasil oksidasi (sonikasi 60 menit)	49
L.2.2.5 Kromatogram hasil oksidasi (sonikasi 75 menit)	50
Lampiran 3 Kromatogram KG-SM dan Spektra Masa	51
L.3.1 Kromatogram TIC hasil perlindungan	51
L.3.2 Spektra masa dari t_R 21,445	52
L.3.3 Spektra masa dari t_R 21,920	53
Lampiran 4 Spektrum-Spektrum IR	54
L.4.1 Spektrum IR 1,4-butanadiol	54
L.4.2 Spektrum IR DHP	54
L.4.3 Spektrum IR Produk Hasil Perlindungan	55
L.4.3.1 Spektrum IR komponen 1.....	55
L.4.3.2 Spektrum IR komponen 2	55
L.4.3.3 Spektrum IR komponen 3	56
L.4.4 Spektrum IR Hasil Oksidasi	56

Lampiran 5 Perhitungan	57
L.5.1 Perlindungan 1,4-butanadiol dengan DHP	57
L.5.2 oksidasi 4-(tetrahydro-2'-piraniloksi)-1-butanol dengan PCC	58
Lampiran 6 Hasil Pemisahan dengan KLT	59
Lampiran 7 Gambar Rangkaian Alat Penelitian	60
L.7.1 Gambar Rangkaian Alat Reaksi Perlindungan	60
L.7.2 Gambar Rangkaian Alat Reaksi Oksidasi	60
L.7.3 Gambar Rangkaian Alat Distilasi Pengurangan Tekanan	61



BAB I PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

(*E,Z,Z*)-4,6,10-heksadekatrienol (feromon A) merupakan salah satu komponen penyusun feromon seks *Conopomorpha cramerella*. Analisis retrosintesis terhadap molekul feromon A ditemukan tiga macam prekursor yang salah satunya adalah 1,4-butanadiol. Sedangkan dalam tahap reaksinya, prekursor tersebut direaksikan dalam keadaan salah satu gugus hidroksinya telah diubah menjadi gugus aldehid melalui proses oksidasi secara parsial dengan salah satu gugus hidroksi terlindungi. Menurut Daley dan Daley (2005), gugus yang telah terlindungi akan bereaksi dan berubah menjadi gugus fungsional yang lain.

Senyawa pelindung selain memiliki kriteria mudah direaksikan dengan gugus yang dilindungi dan dilepaskan kembali juga resisten terhadap reagen yang akan menyerang gugus fungsional yang tidak terlindungi. Senyawa yang dapat digunakan untuk melindungi gugus hidroksi antara lain β -methoksietoksimetil eter (MEM), metoksimetil eter (MOM), dan *p*-metoksibenzil eter (PMB). Namun senyawa yang paling umum digunakan adalah 3,4-dihidro-2H-piran (DHP). Menurut Smith (2002), suatu alkohol bereaksi dengan senyawa pelindung DHP membentuk tetrahidropiran menggunakan katalis *p*-toluen sulfonat. Senyawa pelindung DHP memiliki beberapa keunggulan yaitu stabil pada kondisi basa dan pada reaksi oksidasi selain itu DHP dapat dilepaskan dengan mudah melalui reaksi hidrolisis menggunakan asam. Oleh karena itu pemilihan DHP sebagai senyawa pelindung merupakan pilihan yang paling sesuai.

Pengubahan gugus hidroksi menjadi gugus aldehid dapat dilakukan dengan oksidasi. Namun karena gugus aldehid mudah sekali teroksidasi menjadi asam karboksilat maka pemilihan oksidator memegang peranan yang sangat penting dalam oksidasi parsial. Umumnya oksidator yang digunakan adalah piridinium klorokromat (PCC). Oksidator ini mampu mengoksidasi gugus hidroksi menjadi aldehid dan persentase produk yang dihasilkan tinggi (Fessenden dan Fessenden, 1992).

Zarbin *et al.*, (2002) telah melakukan proses perlindungan menggunakan DHP pada senyawa 1,4-butenadiol yang dilanjutkan dengan proses oksidasi menggunakan PCC. Persentase produk yang diperoleh pada proses perlindungan dengan DHP sebesar 60 %. Oksidasi senyawa hasil perlindungan dengan PCC menghasilkan produk sebesar 80 %.

Upaya untuk menyempurnakan reaksi dalam sintesis dapat dilakukan dengan beberapa cara antara lain pengadukan dengan stirer atau mekanik, refluks, dan yang paling mutakhir saat ini adalah penggunaan gelombang ultrasonik dan gelombang mikro. Penggunaan gelombang ultrasonik dalam suatu sintesis bertujuan untuk membangkitkan kavitasi dalam suatu larutan dan menghasilkan sumber energi yang besar untuk proses kimia (Yasuomi, 2005). Kebanyakan reaksi yang dipergunakan dalam sintesis organik dapat dilakukan dengan lebih efisien menggunakan ultrasonik. Keuntungan penggunaan gelombang ultrasonik ini antara lain adalah meningkatkan persentase hasil dan menurunkan persentase produk samping, mempercepat reaksi, dan memberikan jalur alternatif untuk reaksi yang melibatkan pembentukan intermediet berenergi tinggi (Singh, *et al.*, 1998). Selain itu ultrasonik juga memiliki keunggulan sederhana dan ramah lingkungan (Peng dan Song, 2002).

Penggunaan gelombang ultrasonik untuk mempercepat terjadinya reaksi telah banyak diteliti selama dua dekade terakhir Peng dan Song (2002), membandingkan penggunaan refluks dan ultrasonik pada sintesis eter. Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa sintesis dengan refluks memerlukan waktu 16 jam dan dengan ultrasonik memerlukan waktu 2 jam dengan persen hasil yang lebih tinggi. Ji *et al.* (2003), pada reaksi kondensasi aldol juga menyatakan bahwa penggunaan ultrasonik telah menghemat waktu reaksi secara signifikan dan metode yang dilakukan lebih sederhana.

Oleh karena itu dalam penelitian ini, menarik sekali untuk mencoba penggunaan gelombang ultrasonik pada reaksi perlindungan menggunakan DHP yang dilanjutkan dengan oksidasi menggunakan PCC.

1.2 Rumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang di atas dapat ditarik beberapa rumusan masalah, yaitu :

1. Seberapa banyak pengaruh gelombang ultrasonik dalam proses perlindungan gugus hidroksi 1,4-butanadiol oleh DHP ?
2. Sejauh mana pengaruh gelombang ultrasonik dalam proses oksidasi 4-(tetrahidro-2'-piraniloksi)-1-butanol oleh PCC ?
3. Berapakah waktu optimum pemberian gelombang ultrasonik pada proses perlindungan 1,4-butanadiol dengan DHP dan oksidasi 4-(tetrahidro-2'-piraniloksi)-1-butanol dengan PCC ?

1.3 Batasan Masalah

1. Ultrasonik yang digunakan dalam penelitian ini memiliki frekuensi $47 \text{ kHz} \pm 6 \%$.
2. Perbandingan mol antara 1,4-butanadiol dan DHP yang digunakan dalam penelitian ini adalah 1:1.

1.4 Tujuan Penelitian

1. Mengetahui pengaruh gelombang ultrasonik dalam proses perlindungan gugus hidroksi 1,4-butanadiol oleh DHP.
2. Mengetahui pengaruh gelombang ultrasonik dalam proses oksidasi 4-(tetrahidro-2'-piraniloksi)-1-butanol oleh PCC.
3. Menentukan waktu optimum pemberian gelombang ultrasonik pada proses perlindungan 1,4-butanadiol dengan DHP dan oksidasi 4-(tetrahidro-2'-piraniloksi)-1-butanol dengan PCC.

1.5 Manfaat Penelitian

Manfaat dari penelitian ini adalah untuk membuat pereaksi 4-(tetrahidro-2'-piraniloksi)-1-butanal yang dipergunakan dalam sintesis feromon *Conopomorpha cramerell*. Manfaat lain dari penelitian ini adalah untuk memberikan informasi tentang penggunaan DHP sebagai senyawa pelindung gugus hidroksi dan penggunaan gelombang ultrasonik dalam reaksi tersebut.

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Feromon

Feromon merupakan senyawa kimia yang disekresikan oleh suatu individu untuk mempengaruhi individu yang lain dalam spesies yang sama. Feromon biasanya bersifat spesifik untuk setiap spesies sehingga dapat digunakan untuk pengendalian hama secara spesifik pula (Bailey *et al.*, 1978).

Komponen feromon seks *Conopomorpha cramerella* (Snellen) terdiri dari sepasang isomer *E,Z,Z* dan *E,E,Z* dari 4,6,10-heksadekatrienil asetat, sepasang isomer *E,Z,Z* dan *E,Z,Z* dari 4,6,10-heksadekatrienol dan komponen jenuh heksadekanol. Campuran dari kelima komponen tersebut mempunyai perbandingan komposisi 40:60:4:6:10. Struktur dari masing-masing komponen disajikan pada Gambar 2.1 (Beevor *et al.*, 1986).



Gambar 2.1 Struktur feromon seks pada *C. cramerella*

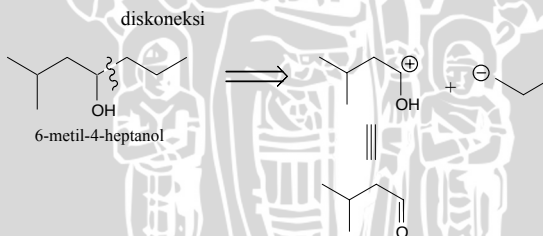
Diantara kelima macam feromon seks tersebut, feromon *E,E,Z* dan *E,Z,Z* dari 4,6,10-heksadekatrienil asetat merupakan komponen yang sangat penting karena memiliki komposisi yang paling besar. Kombinasi antara kedua komponen feromon seks tersebut dengan perbandingan 12:88 menghasilkan aktivitas paling tinggi di lapangan (Alias *et al.*, 2003).

2.2 Analisis Retrosintesis

Retrosintesis memegang peranan sangat penting dalam proses sintesis organik. Retrosintesis merupakan suatu operasi kebalikan dari sintesis. Dengan adanya retrosintesis, sintesis suatu molekul organik dapat didesain sedemikian rupa hingga diperoleh jalur yang paling sederhana dan menguntungkan (Greeves dan Craig, 2007).

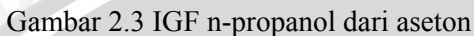
Retrosintesis merupakan proses pembelahan molekul target sintesis menuju ke material awal (prekursor atau bahan dasar) yang tersedia melalui serangkaian pemutusan pemutusan ikatan (diskoneksi) dan perubahan gugus fungsi atau interkonversi gugus fungsional (IGF) (Warren, 1994). Sedangkan menurut Corey dalam Smith (2002), retrosintesis merupakan teknik pemecahan masalah untuk mengubah struktur dari molekul target sintesis menjadi bahan-bahan yang lebih sederhana melalui jalur yang berakhir pada suatu prekursor yang sesuai dan mudah didapatkan untuk keperluan sintesis.

Diskoneksi merupakan operasi balik suatu reaksi melalui suatu pembelahan yang dibayangkan dari suatu ikatan agar memutus molekul ke dalam prekursor yang mungkin (Smith, 2002). Contoh reaksi diskoneksi terhadap molekul 6-metil-4-heptanol disajikan pada Gambar 2.2 (Amstrong dan Craig, 2005).



Gambar 2.2 Reaksi diskoneksi 6-metil-4-heptanol

IGF merupakan proses pengubahan suatu gugus fungsional ke dalam gugus yang lain dengan substitusi, adisi, eliminasi, oksidasi dan reduksi serta operasi balik yang digunakan dalam analisis (Warren, 1994). Salah satu contoh reaksi IGF adalah pembuatan 2-propanol dari aseton dengan adanya reagen natrium borohidrida dalam pelarut etanol yang disajikan pada Gambar 2.3 (Amstrong dan Craig, 2005).

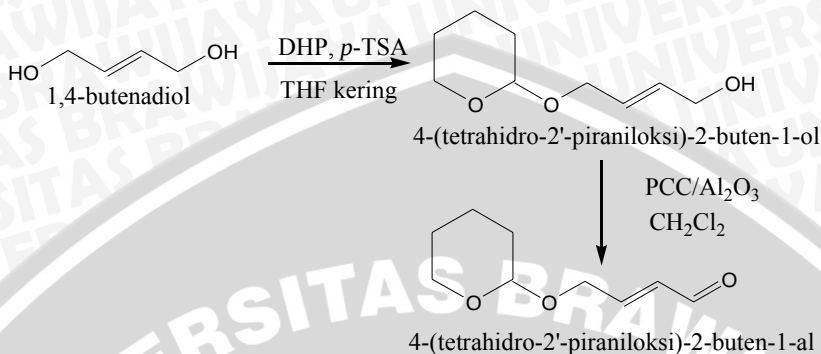


O=CCCCC1OCCCC1 $\xRightarrow{\text{H}_2, \text{Ni}}$ OCCCC1OCCCC1 $\xRightarrow{\text{H}_2\text{O}, \text{H}^+}$ OCCCCO

4-(tetrahydro-2'-piraniloksi)-butanal $\xRightarrow{\text{H}_2, \text{Ni}}$ 4-(tetrahydro-2'-piraniloksi)-1-butanol $\xRightarrow{\text{H}_2\text{O}, \text{H}^+}$ 1,4-butanadiol

Gambar 2.4 Retrosintesis senyawa 4-(tetrahidro-2-piraniloksi)-butanal

6



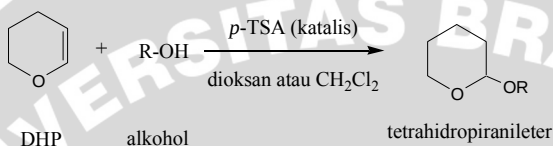
Gambar 2.5 Skema sintesis 4-(tetrahydro-2'-piraniloksi)-2-butenal

2.3 Senyawa Pelindung

Seringkali senyawa-senyawa yang digunakan sebagai bahan dasar suatu reaksi memiliki lebih dari satu sisi yang dapat bereaksi, padahal reaksi yang diinginkan hanya terjadi pada salah satu sisi saja. Untuk melindungi sisi yang seharusnya tidak bereaksi maka, digunakan senyawa pelindung pada sisi tersebut. Pada penggunaan senyawa pelindung, untuk sementara satu gugus fungsi diubah bentuknya menjadi gugus fungsi yang lain yang tidak bereaksi atau bereaksi dengan lambat. Hal ini dilakukan dengan pemilihan reagen yang bereaksi dengan gugus yang dilindungi dan tidak bereaksi atau bereaksi lambat dengan gugus yang diinginkan. Ketika gugus tersebut dilindungi, reaksi akan berlangsung pada gugus yang tidak dilindungi, lalu setelah reaksi berakhir gugus fungsi asli dari gugus yang dilindungi dimunculkan kembali. Perlindungan sebuah gugus menyebabkan reaksi hanya terjadi pada sisi yang diinginkan pada substrat (Daley dan Daley, 2005).

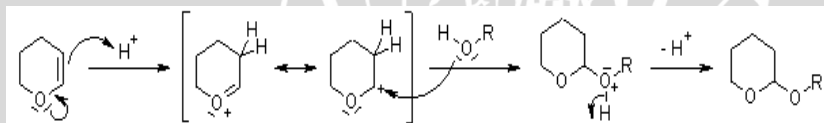
Senyawa pelindung harus mudah direaksikan dan dilepaskan kembali, resisten terhadap reagen yang akan menyerang gugus fungsional yang tidak terlindungi, dan sedapat mungkin resisten terhadap varietas yang luas dari reagen lain (Warren, 1994). Senyawa pelindung yang dapat melindungi gugus hidroksi antara lain β -methoksietoksimetil eter (MEM), metoksimetil eter (MOM) dan *p*-metoksibenzil eter (PMB) (Merrifield, *et al.*, 1977).

Diantara berbagai macam gugus fungsional, hidroksi merupakan gugus yang sangat terkenal dan perlindungannya sebagai tetrahidropiranil eter (THP) digunakan secara luas dalam sintesis organik. Turunan-turunan tetrahidropiran banyak digunakan karena lebih murah, dapat dilepaskan dengan mudah dan stabil dalam berbagai kondisi reaksi (Nagaiah, 2005) reaksi menurut Greene dan Wuts (1999), dapat disajikan pada Gambar 2.6



Gambar 2.6 Reaksi perlindungan alkohol menggunakan DHP

Suatu alkohol bereaksi dengan dihidropiran karena adanya suatu asam seperti asam *p*-toluen sulfonat untuk menghasilkan turunan THP melalui suatu oksigen yang menstabilkan kation. Perlindungan menggunakan DHP stabil pada pH 6-12 (Smith, 2002). Mekanisme reaksi perlindungan gugus hidroksi menggunakan DHP dapat dituliskan sebagai berikut (Greene dan Wuts, 1999) :



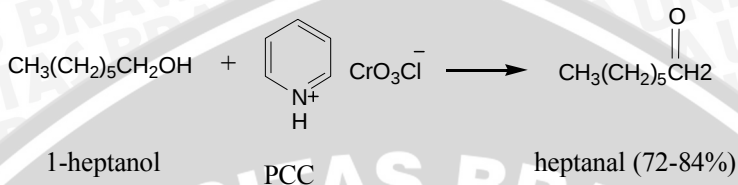
Gambar 2.7 Mekanisme reaksi perlindungan menggunakan DHP

2.4 Oksidasi Alkohol

Salah satu oksidasi yang paling penting dalam kimia organik adalah mengubah alkohol menjadi aldehid, keton, atau turunan asam karboksilat. Alkohol dioksidasi menjadi turunan karbonil dengan pereaksi pengoksidasi yang bervariasi tetapi produk yang terbentuk terutama tergantung pada struktur alkohol dan reagen (Smith, 2002).

Alkohol primer dan sekunder dioksidasi dengan lembut menggunakan piridinium klorokromat (PCC) dalam CH_2Cl_2 berturut-turut untuk membentuk aldehid dan keton. Oksidasi PCC pada alkohol primer untuk mendapatkan aldehid merupakan suatu reaksi yang sangat penting, karena aldehid sulit untuk disiapkan dan mudah

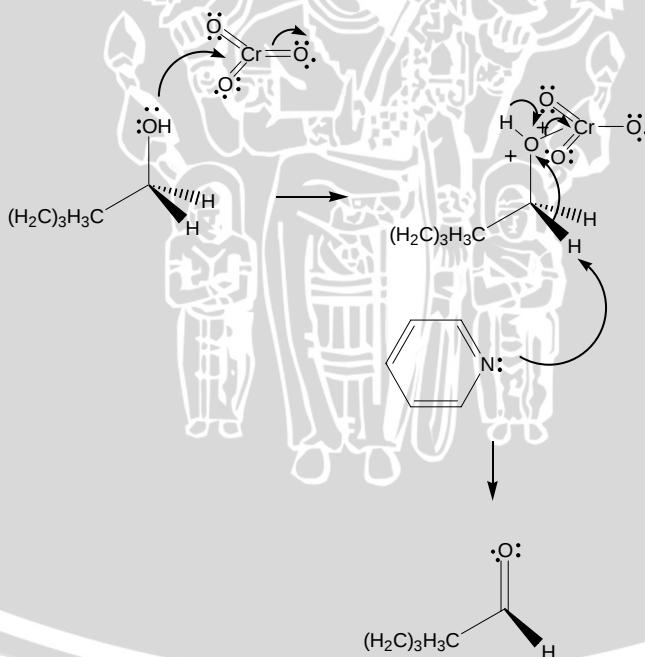
sekali mengalami oksidasi lebih lanjut menjadi asam karboksilat (Hunt, 2006). Contoh reaksi oksidasi menggunakan PCC disajikan pada Gambar 2.8 (Fessenden dan Fessenden, 1992):



Gambar 2.8 Reaksi oksidasi dengan PCC

Menurut Zarbin *et al.* (2000), oksidasi alkohol menjadi aldehid dapat dilakukan menggunakan PCC yang diadsorbsikan dalam Al_2O_3 lalu disuspensikan dengan menggunakan pelarut CH_2Cl_2 . Persentase produk yang diperoleh sebesar 80%.

Menurut Berti (2003), mekanisme reaksi oksidasi alkohol dengan oksidator PCC menjadi aldehid dapat disajikan pada Gambar 2.9



Gambar 2.9 Mekanisme reaksi oksidasi n-pentanol dengan PCC

2.5 Peranan Ultrasonik dalam Sintesis

Ultrasonik merupakan gelombang yang mempunyai frekuensi diluar kemampuan manusia untuk mendengarnya. Batas pendengaran manusia antara 16 Hz – 18 Hz sedangkan ultrasonik mempunyai frekuensi bunyi 20 kHz -100 MHz. Dalam aplikasi sonokimia biasa digunakan frekuensi antara 20 dan 40 kHz yang merupakan range frekuensi peralatan ultrasonik di laboratorium (Mason, 1997).

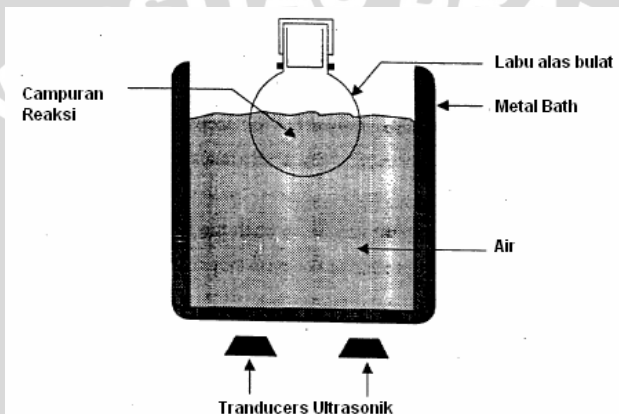
Gelombang ultrasonik telah banyak dikembangkan dalam bidang kimia. Pada umumnya sintesis senyawa organik lebih efisien dengan menggunakan gelombang ultrasonik (Singh *et al.*, 1998). Menurut Hu and Wang (2001), gelombang ultrasonik dapat digunakan untuk reaksi adisi, substitusi, hidrolisis, esterifikasi, transesterifikasi, alkilasi, kondensasi, dehidrogenasi, oksidasi dan sebagainya dengan hasil yang baik.

Kavitasi adalah salah satu efek akibat radiasi gelombang ultrasonik dalam cairan jika cairan tersebut dikenai radiasi gelombang ultrasonik. Efek gelombang ultrasonik ini menyebabkan tekanan cairan tersebut akan bertambah dari keadaan semula pada saat gelombang tersebut mempunyai amplitudo positif dan akan berkurang pada saat amplitudo negatif. Akibat perubahan tekanan ini, maka gelembung-gelembung gas atau uap yang biasanya ada di dalam cairan akan terkompresi pada saat tekanan cairan naik dan akan terekspansi pada saat tekanan cairan turun. Jadi selama ada gelombang ultrasonik dalam cairan, maka jari-jari gelembung-gelembung gas tersebut akan mencapai harga maksimum pada saat ekspansi dan akan mencapai harga minimum pada saat kompresi (Tresnobudi, 2003).

Gelombang ultrasonik diradiasikan dengan adanya tekanan dan ekspansi gelombang yang masuk dalam molekul melalui suatu medium tertentu. Dengan tenaga yang cukup tinggi proses ekspansi bisa melebihi gaya tarik molekul-molekul dalam larutan dan akan terbentuk kavitasi gelembung. Gelembung akan mengembang dalam beberapa siklus membawa uap atau gas dari medium pada kesetimbangan dimana terjadi kesesuaian frekuensi resonansi gelembung dengan frekuensi gelombang yang digunakan. Gelembung tidak stabil karena adanya interferensi dari gelembung lain yang terbentuk dan beresonansi di sekitarnya. Akibatnya beberapa gelembung mengalami ekspansi mendadak sehingga pecah

dengan hebat. Peristiwa kavitasi dengan pecahnya gelembung menyebabkan energi kimia dan efek mekanik (Mason, 1997).

Dalam *ultrasonic cleaning bath*, air (H_2O) digunakan untuk mentransfer gelombang ultrasonik dari generator ke bejana reaksi. Bejana reaksi (labu) direndam dalam air sampai tinggi larutan dalam labu setinggi permukaan air. Setelah sonikasi mulai, labu diatur pada titik saat kavitasi maksimum. Rangkaian alat reaksi menggunakan *ultrasonic cleaning bath* disajikan pada Gambar 2.10 (Singh, *et al.*, 1998).



Gambar 2.10 Rangkaian alat *ultrasonic cleaning bath*

Contoh penggunaan ultrasonik dalam reaksi menurut Singh, *et al.*, (1998) antara lain dalam reaksi oksidasi alkohol oleh kalium permanganat dalam heksana dan benzena. Reaksi oksidasi tersebut dipercepat secara signifikan menggunakan sonikasi dalam ultrasonik bath.



Gambar 2.8 Reaksi oksidasi alkohol menggunakan ultrasonik

2.6 Identifikasi Hasil Sintesis

2.6.1 Kromatografi lapis tipis (KLT)

Kromatografi lapis tipis merupakan salah satu metode dari metode kromatografi cair padat, dimana fasa diamnya berupa bahan penyerap yang dipisahkan oleh sebuah plat. Sedangkan fasa geraknya berupa suatu medium pengangkut yaitu pelarut yang sering disebut eluen (Shriner, 1980).

Parameter yang digunakan untuk menentukan derajat letak noda (*spot*) pada KLT adalah harga R_f (*Retardation factor*). R_f didefinisikan sebagai rasio jarak tempuh senyawa terhadap jarak tempuh pelarut (Day and Underwood, 1997).

Bila kondisi pengukuran betul-betul spesifik, nilai R_f tetap untuk senyawa, sesuai sifat-sifat fisik senyawa tersebut. Nilai R_f dapat digunakan untuk analisa kualitatif. Besarnya nilai R_f setiap substansi adalah spesifik tergantung dari sifat-sifat masing-masing terhadap fase gerak (Vogel, 1990).

2.6.2 Kromatografi gas (KG) dan kromatografi gas spektra masa (KG-SM)

Kromatografi gas adalah metode pemisahan campuran yang berdasarkan perbedaan migrasi pada fasa diam dan fasa gerak. Pemisahan pada kromatografi gas melalui partisi dengan identifikasi menggunakan waktu retensi (Gritter *et al.*, 1991). Senyawa-senyawa yang mempunyai afinitas rendah terhadap fasa diam akan keluar terlebih dahulu, sedangkan senyawa dengan afinitas besar terhadap fasa diam akan lebih lama ditahan (Sastrohamidjojo, 2002).

Metode kromatografi gas dapat digunakan untuk analisa kualitatif maupun kuantitatif suatu senyawa karena luas daerah di bawah puncak berbanding lurus dengan konsentrasi masing-masing komponen yang berbeda yang terdapat dalam campuran asal (Gritter *et al.*, 1991).

KG-SM merupakan gabungan dua instrumen yaitu kromatografi gas (KG) dan alat spektrometri massa (SM). Jika ditinjau dari KG, maka SM berfungsi sebagai detektor. Pada SM, sampel dalam bentuk gas ditembak dengan elektron berenergi tinggi. Tabrakan antara sebuah molekul organik dan salah satu elektron berenergi tinggi menyebabkan lepasnya sebuah elektron dari molekul

itu dan terbentuk suatu ion organik. Ion organik itu tidak stabil dan pecah menjadi fragmen kecil, baik berbentuk radikal bebas maupun ion-ion lain. Ion-ion molekul, fragmen ion dan ion-ion radikal dipisahkan oleh pembelokan dalam medan magnet yang dapat berubah sesuai dengan massa dan muatannya, dan komponen kimianya dan terdeteksi sebagai kromatogram, dan juga akan diperoleh spektra masing-masing komponen dalam cuplikan (Gritter *et al.*, 1991).

2.5.1 Spektrofotometri inframerah (IR)

Spektrofotometri Inframerah merupakan studi mengenai interaksi energi cahaya inframerah dengan molekul-molekul dalam suatu senyawa. Penyerapan radiasi inframerah oleh suatu senyawa organik didasarkan pada perbedaan energi vibrasi dalam molekul. (Fessenden dan Fessenden, 1992). Spektra IR merupakan spektrum yang paling berguna untuk menentukan gugus-gugus fungsional dalam suatu senyawa organik (Sastrohamidjojo, 1991).

Sistem C-O-C pada eter menunjukkan puncak asimetri yang tajam pada $1290-1030\text{ cm}^{-1}$. Posisi dari atom oksigen menentukan letak serapannya. Pada tipe $\text{RCH}_2\text{OCH}_2\text{R}$ serapan pada $1150-1085\text{ cm}^{-1}$ dengan kemungkinan dua puncak. Sedangkan pada tipe $\text{R}_2\text{CHOCHR}_2$ serapan pada $1170-1115\text{ cm}^{-1}$ dengan kemungkinan dua puncak (Brown, *et.al.*, 1988).

Serapan C=O dari aldehid tampak di sekitar 1700 cm^{-1} . Uluran CH dari gugus-gugus aldehid menunjukkan serapan pada 2750 dan 2850 cm^{-1} . Tekuk CH menunjukkan serapan pada 1370 cm^{-1} (Fessenden dan Fessenden, 1997).

Spektrum inframerah 1,4-butanadiol menunjukkan serapan karakteristik pada 2936 dan 2867 cm^{-1} . Puncak 2936 cm^{-1} merupakan getaran ulur simetris metilen. Getaran ulur simetris metilen menyebabkan munculnya puncak 2867 cm^{-1} . Puncak yang lebar pada 3300 cm^{-1} merupakan ikatan hidrogen molekuler. Puncak yang penting pada 1048 cm^{-1} menunjukkan adanya dua gugus alkohol primer (Garcia dan Carterton, 2002).

BAB III METODE PENELITIAN

3.1 Tempat dan Waktu Penelitian

Penelitian ini dilakukan di Laboratorium Kimia Organik, Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Brawijaya selama bulan November 2007 sampai Februari 2008. Analisis Kromatografi Gas (KG) dilakukan di Laboratorium Kimia Instrumen Politeknik Negeri Malang. Analisis Kromatografi Gas-Spektrometri Massa (KG-SM) dilakukan di Laboratorium Kimia Organik Jurusan Kimia Universitas Gajah Mada Jogjakarta.

3.2 Bahan dan Alat Penelitian

3.2.1 Bahan Penelitian

Bahan-bahan yang diperlukan dalam percobaan ini memiliki derajat kemurnian pro analis (p.a) dengan merk Aldrich meliputi 1,4-butanadiol, tetrahydro furan (THF) dan asam *p*-toluen sulfonat (*p*-TSA), merk Fluka meliputi 3,4-dihidro-2H-piran (DHP), dikloro metana (CH_2Cl_2) dan dietil eter ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$), merk Biomedicals meliputi natrium hidrogenkarbonat (NaHCO_3), merk SAP meliputi magnesium sulfat heptahidrat ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) dan n-heksana (C_6H_{14}), merk ICN meliputi alumunium trioksida (Al_2O_3), merk Emerck meliputi kertas pH universal, kertas saring Whatman 125 mm no. 1 dan plat KLT silika gel 60 F₂₅₄. Selain itu bahan-bahan lain yang digunakan meliputi piridinium klorokromat (PCC), lempung aktif, *dry ice*, gas nitrogen (N_2), logam natrium (Na), kapas, aquades (H_2O), asam asetat (CH_3COOH), asam sulfat (H_2SO_4).

3.2.2 Alat Penelitian

Alat-alat yang diperlukan dalam percobaan ini meliputi labu alas bulat leher tiga 100 mL, corong pisah 100 mL, pipet tetes, pipet ukur 10 mL, gelas kimia 250 mL, gelas arloji, gelas ukur 100 mL, timbangan Ohaus, statif, vorteks, *sentrifuge*, pompa vakum, erlenmeyer 250 mL, pipa kapiler 2 μL , termometer, corong gelas, seperangkat alat distilasi, *ultrasonic cleaning bath* Branson 2210, alat KG HPS890, alat KG HPS890, alat KG-SM Shimadzu QP 2010S, alat IR Shimadzu 8400S.

3.3 Tahapan penelitian

Tahapan-tahapan dalam penelitian meliputi :

- a. Perlindungan 1,4-Butanadiol dengan senyawa pelindung DHP.
- b. Identifikasi senyawa hasil perlindungan (4-(tetrahydro-2'-piraniloksi)-1-butanol) dengan kromatografi lapis tipis (KLT), kromatografi gas-spektrometri-masa (KG-SM) dan spektroskopi inframerah (IR).
- c. Analisis komposisi senyawa hasil perlindungan dengan kromatografi gas (KG).
- d. Oksidasi senyawa hasil perlindungan (4-(tetrahydro-2'-piraniloksi)-1-butanol) dengan piridinium klorokromat (PCC).
- e. Identifikasi senyawa hasil oksidasi (4-(tetrahydro-2'-piraniloksi)-butanal) dengan spektroskopi IR dan KG.
- f. Analisis data.

3.4 Prosedur Penelitian

3.4.1 Perlindungan 1,4-Butanadiol dengan senyawa pelindung DHP

DHP dipipet 2,2 mL (0,0237 mmol) dan dilarutkan dalam 20 mL THF kering (Lampiran L.1.2), dimasukkan dalam labu alas bulat leher tiga yang telah dirangkai seperti pada gambar (Lampiran L.7.1). Katalis *p*-TSA ditimbang 0,07 mg (4×10^{-4} mmol) dan dilarutkan dalam 20 mL THF. Kemudian larutan *p*-TSA tersebut dimasukkan ke dalam labu alas bulat yang telah berisi DHP dan pelarut. Lalu temperaturnya diatur hingga mencapai -25° C menggunakan *dry ice*. Melalui corong pisah, ditambahkan 2,1 mL (0,0237 mmol) 1,4 butanadiol dalam 20 mL THF tetes demi tetes sambil disonikasi menggunakan *Ultrasonic Cleaning Bath*. Selama sonikasi berlangsung, campuran dicuplik sebanyak 2 ml (menggunakan pipet ukur) pada menit ke 30, 45, 60 dan 75. Masing-masing cuplikan dipindahkan ke dalam botol kecil dan didiamkan hingga tercapai suhu kamar. Kemudian 1 ml NaHCO_3 ditambahkan tetes demi tetes, dikocok, lalu diekstraksi dengan 2 ml dietileter menggunakan alat vorteks selama 5 menit. Fase organik yang terbentuk dipisahkan dari fase air dan dicuci dengan aquades sebanyak 3 kali pencucian dengan total volume 5 mL sampai pH 7 (untuk memonitor digunakan kertas pH universal), dikeringkan dengan 0,5 g MgSO_4 anhidrat, disaring dan diidentifikasi.

3.4.2 Identifikasi senyawa hasil perlindungan (4-(tetrahidro-2'-piraniloksi)-1-butanol)

3.4.2.1 Identifikasi dengan KLT

Disiapkan plat KLT silika gel F₂₅₄ ukuran 10 x 5 cm. Senyawa hasil perlindungan diambil menggunakan pipa kapiler 2 µL lalu ditotolkan di atas plat pada jarak 1 cm dari tepi bawah plat KLT, dikeringanginkan, dielusi masing-masing menggunakan eluen diklorometana; n-heksana : dietileter (1:5); n-heksana : dietileter (5:1); dan diklorometana : asam asetat (20:1) sejauh 8 cm, dikeringanginkan. Setelah itu plat KLT tersebut disemprot dengan larutan H₂SO₄ 1% dan dipanaskan dalam oven pada temperatur 120° C. Diamati noda yang terbentuk dan ditentukan nilai R_f-nya. Langkah-langkah yang sama digunakan untuk melakukan KLT terhadap bahan dasar (1,4-butanadiol dan DHP).

3.4.2.2 Identifikasi dengan KG- SM

Senyawa hasil perlindungan diambil 1 µL dan diinjeksikan ke dalam alat KG-SM dengan tipe dan kondisi operasional alat sebagai berikut:

Tipe alat	: Shimadzu QP2010S
Temperatur detektor	: 70 °C
Temperatur injektor	: 300 °C
Tipe Injeksi	: Split
Split rasio	: 73
Kolom (fasa diam)	: Rtx-5MS (difenil dimetil polisiloksan)
Detektor	: MS
Temperatur awal	: 70 °C
Kenaikan	: 10 °C/menit
Temperatur akhir	: 280 °C
Gas Pembawa	: Helium
Tekanan	: 13,7 kPa

3.4.2.3 Identifikasi dengan Spektrofotometri IR

3.4.2.3.1 Pemurnian dengan KLT preparatif

Disiapkan plat KLT silika gel F₂₅₄ ukuran 20 x 10 cm. Senyawa hasil perlindungan diambil menggunakan pipa kapiler 2 µl lalu ditotolkan pada jarak 1 cm dari tepi bawah plat KLT di sepanjang plat. Dielusi dengan n-heksana:dietileter (5:1) sejauh 8 cm. Plat hasil elusi dikeringanginkan dan dipotong selebar 1 cm dari sisi samping plat. Hasil potongan kemudian disemprot menggunakan H₂SO₄ 1% dan dipanaskan dalam oven (sebagai pembanding). Selanjutnya masing-masing noda yang terbentuk dikerok dan dilarutkan dalam dietileter. Disentrifuge dengan kecepatan 1000 rpm selama 15 menit untuk mengendapkan silika lalu larutannya dipipet dan dimasukkan ke dalam botol kecil. Supernatan dipekatkan dengan dialiri gas N₂. Hasilnya diidentifikasi menggunakan IR.

3.4.2.3.2 Pemurnian dengan distilasi pengurangan tekanan

Seperangkat alat distilasi pengurangan tekanan dirangkai seperti pada gambar (Lampiran L.7.3). Senyawa hasil perlindungan dimasukkan ke dalam labu alas bulat 100 ml. Kran pompa vakum dibuka sedikit demi sedikit sampai tekanan 120 mmHg dan proses distilasi dimulai. Fraksi yang menetes pada temperatur 68-133° C ditampung dan digunakan untuk reaksi oksidasi menggunakan PCC.

3.4.2.3.3 Identifikasi dengan IR

Preparasi pellet KBr dilakukan dengan cara menimbang 0,5 gr serbuk kering KBr lalu dimasukkan dalam pellet. Ditekan dengan penekan hidrolik bertekanan 2 torr yang dihubungkan dengan pompa vakum. Kemudian senyawa hasil pemisahan dengan KLT preparatif ditetaskan (satu tetes) di atas pellet KBr lalu dilakukan pengukuran dengan spektrofotometer IR. Menggunakan cara yang sama diidentifikasi pula bahan dasar (1,4-butanadiol dan DHP).

3.4.3 Analisis komposisi senyawa hasil perlindungan dengan KG

Senyawa hasil perlindungan diambil 1 μL dan diinjeksikan ke dalam alat KG dengan tipe dan kondisi operasional alat sebagai berikut:

Tipe alat	: HP S5890
Temperatur detektor	: 300 °C
Temperatur injector	: 300 °C
Kolom (fasa diam)	: Carbowax
Detektor	: FID
Temperatur awal	: 50 °C
Kenaikan	: 20 °C/menit
Temperatur akhir	: 280 °C
Gas Pembawa	: Hidrogen

Tipe dan kondisi operasional yang sama juga digunakan untuk identifikasi bahan-bahan dasar yaitu 1,4-butanadiol dan DHP yang digunakan dalam reaksi perlindungan.

3.4.4 Oksidasi Senyawa Hasil Perlindungan (4-(tetrahydro-2'-piraniloksi)-1-butanol) dengan PCC

Sebanyak 7 g (0,0324 mol) PCC ditimbang dan dimasukkan ke dalam gelas kimia 250 mL. Kemudian PCC tersebut diadsorbsikan pada 14 g Al_2O_3 dengan cara diaduk sampai terbentuk butiran-butiran. PCC yang telah teradsorbsi pada Al_2O_3 disuspensikan dalam 42 mL CH_2Cl_2 kering (Lampiran L.1.5) kemudian disaring dan diambil filtratnya. Filtrat (oksidator) yang dihasilkan dimasukkan dalam labu alas bulat leher tiga 100 mL. Sebanyak 0,49 mL (0,003 mol) 4-(tetrahydro-2'-piraniloksi)-1-butanol dalam 2 mL CH_2Cl_2 ditambahkan tetes demi tetes (menggunakan corong pisah) ke dalam labu alas bulat lalu disonikasi. Selama sonikasi berlangsung larutan dicuplik sebanyak 2 mL pada menit ke 30, 45, 60 dan 75. Kemudian masing-masing cuplikan hasil oksidasi disaring menggunakan lempung aktif hingga dihasilkan larutan bening. Selanjutnya filtrat dikeringkan dengan 0,5 g MgSO_4 anhidrat, disaring dan diidentifikasi menggunakan KG dan IR.

3.4.5 Identifikasi senyawa hasil oksidasi (4-(tetrahidro-2'-piraniloksi)-butanal)

3.4.5.1 Identifikasi senyawa hasil oksidasi dengan KG

Senyawa hasil oksidasi diambil 0,1 μ L dan diinjeksikan ke dalam alat KG dengan tipe dan kondisi operasional alat sebagai berikut :

Tipe alat	: HPS890
Temperatur detektor	: 250 °C
Temperature injektor	: 250 °C
Kolom	: Porapak Q
Detektor	: TCD
Temperatur awal	: 100 °C
Kenaikan	: 10 °C/menit
Temperatur akhir	: 250 °C
Kecepatan alir gas	: 30 ml/menit

Tipe dan kondisi operasional yang sama juga digunakan untuk identifikasi 4-(tetrahidro-2'-piraniloksi)-1-butanol (reaktan pada proses oksidasi dengan PCC).

3.4.5.2 Identifikasi senyawa hasil oksidasi dengan IR

Preparasi pellet KBr dilakukan dengan cara menimbang 0,5 gr serbuk kering KBr lalu dimasukkan dalam pellet. Ditekan dengan penekan hidrolis bertekanan 2 torr yang dihubungkan dengan pompa vakum. Kemudian senyawa hasil oksidasi diteteskan (satu tetes) di atas pellet KBr lalu dilakukan pengukuran dengan spektrofotometer IR. Dengan cara yang sama diidentifikasi pula senyawa 4-(tetrahidro-2'-piraniloksi)-1-butanol (reaktan pada proses oksidasi dengan PCC).

3.4.6 Analisis Data

3.4.6.1 Analisis dengan KLT

Hasil analisis dari KLT kualitatif yang berupa data nilai R_f digunakan sebagai karakter awal serta sebagai dasar dalam menentukan eluen yang baik untuk pemisahan dengan KLT preparatif. Berdasarkan jumlah noda yang terbentuk dapat diketahui jumlah komponen penyusun senyawa hasil sintesis.

3.4.6.2 Analisis kromatogram KG

Hasil analisis KG secara kualitatif berguna untuk menentukan jumlah komponen senyawa hasil sintesis berdasarkan pada perbedaan waktu retensi (t_R). t_R dari senyawa hasil sintesis dicari dengan cara membandingkannya dengan t_R kromatogram standart bahan dasar atau reaktan-reaktannya. Sedangkan hasil analisis KG secara kuantitatif menunjukkan persen hasil sintesis berdasarkan persen area yang tertera pada kromatogram.

3.4.6.3 Analisis kromatogram KG-SM

Hasil analisis KG-SM yang berupa spektra masa digunakan sebagai acuan untuk membuat pola fragmentasi berdasarkan nilai m/z dan kelimpahan relatif ion, sehingga dapat digunakan untuk menentukan berat molekul dan struktur senyawa hasil sintesis.

3.4.6.4 Analisis spektrum IR

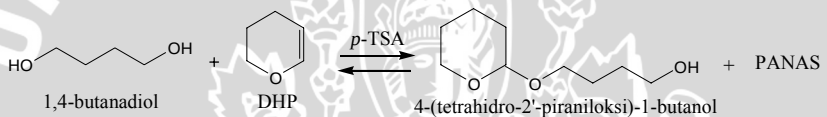
Hasil analisis dengan IR berupa spektrum IR digunakan untuk menentukan gugus fungsi yang terdapat pada senyawa hasil sintesis berdasarkan serapan spektra pada daerah bilangan gelombang tertentu. Untuk mengetahui terbentuknya produk, pita-pita serapan dari senyawa hasil sintesis dibandingkan dengan pita-pita serapan bahan dasar atau reaktan-reaktannya.

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

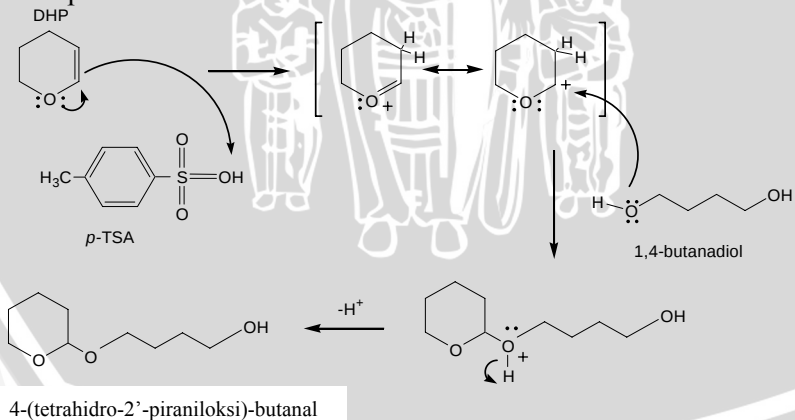
4.1 Perlindungan 1,4-Butanadiol dengan Zat Pelindung DHP

Reaksi perlindungan 1,4-butanadiol dengan DHP merupakan langkah awal dalam sintesis senyawa 4-(tetrahidro-2'-piraniloksi)-butanal. Reaksi ini dilakukan untuk melindungi salah satu gugus hidroksi pada 1,4-butanadiol agar gugus tersebut tidak dapat bereaksi dan hanya gugus hidroksi yang tidak terlindungi yang akan diubah menjadi gugus aldehid dalam proses oksidasi.

Dalam penelitian ini, reaksi perlindungan 1,4-butanadiol dengan DHP menggunakan katalis *p*-TSA yang menghasilkan H^+ . Persamaan reaksi untuk reaksi tersebut dapat dituliskan sebagai berikut :



Analog dengan penelitian yang telah dilakukan Greene dan Wuts (1990), reaksi yang terjadi dimulai dengan terjadinya protonasi pelindung DHP oleh katalis, diikuti dengan serangan gugus hidroksi pada intermediet karbonium (hasil protonasi DHP) dan dilanjutkan dengan pelepasan proton kembali (katalis) menurut mekanisme reaksi pada Gambar 4.1 :



Gambar 4.1 Mekanisme reaksi perlindungan 1,4-butanadiol

Senyawa pelindung DHP dipilih dalam penelitian ini karena senyawa tersebut bersifat stabil dalam berbagai kondisi reaksi, termasuk kondisi reaksi oksidasi. Selain itu DHP mudah dilepaskan kembali melalui hidrolisis dalam suasana asam. Sedangkan pemilihan THF sebagai pelarut dikarenakan semua reaktan (1,4-butanadiol, DHP) dan katalis *p*-TSA dapat larut dengan mudah. THF yang digunakan harus bebas air (kering) karena molekul air kemungkinan dapat menyerang intermediet karbonium yang terbentuk dan berkompetisi dengan gugus hidroksi yang dimiliki oleh 1,4-butanadiol. Mengingat reaksi perlindungan ini bersifat eksotermis maka agar produk yang dihasilkan lebih banyak, reaksi dilakukan pada temperatur -25°C . Identifikasi senyawa hasil perlindungan dilakukan menggunakan KLT, KG-SM dan IR.

4.2 Identifikasi Senyawa Hasil Perlindungan (4-(tetrahidro-2'-piraniloksi)-1-butanol)

4.2.1 Identifikasi menggunakan KLT

Identifikasi terhadap senyawa produk perlindungan dengan metode KLT menggunakan beberapa eluen diperoleh pemisahan seperti disajikan pada Tabel 4.1

Noda-noda hasil pemisahan tidak teramati baik secara visual maupun dengan penyinaran menggunakan lampu UV. Sehingga dalam penelitian ini penampakan noda diupayakan dengan penyemprotan dengan H_2SO_4 1 % diikuti pemanasan dalam oven. Noda-noda yang tampak menunjukkan bahwa telah terjadi proses oksidasi oleh H_2SO_4 yang ditandai perubahan warna noda dari tidak tampak menjadi warna coklat kehitaman.

Tabel 4.1 Hasil pemisahan KLT dari produk hasil perlindungan dan bahan dasar

Jenis Eluen	Nilai R_f		
	Sampel Hasil Perlindungan	Bahan Dasar	
		1,4-butanadiol	DHP
Diklorometana	0,18 0,54	0,33	0,18
Diklorometana:asam asetat (20:1)	0,72 0,94	0,24	0,20
n-heksana:dietileter (1:5)	0,22 0,65	0,33	0,18
n-heksana:dietileter (5:1)	0,19 0,50 0,74	Tidak terelusi	0,19

Produk hasil perlindungan tidak memiliki nilai R_f standar oleh karena itu untuk mengetahui terbentuknya produk dilakukan pendekatan terhadap nilai R_f bahan dasar (1,4-butanadiol dan DHP). Nilai R_f senyawa hasil perlindungan yang tidak sama dengan nilai R_f bahan dasar menunjukkan bahwa produk telah terbentuk.

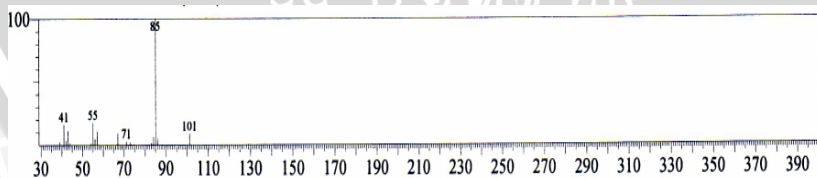
Penggunaan eluen diklorometana, diklorometana:asam asetat (20:1) dan n-heksana:dietileter (1:5) masing-masing menghasilkan dua noda. Sedangkan untuk eluen n-heksana:dietileter (5:1) dihasilkan tiga noda. Jika dibandingkan dengan nilai R_f bahan dasar, munculnya noda baru, seperti noda dengan R_f 0,54 (eluen diklorometana), R_f 0,65 (eluen n-heksana:dietileter (1:5)), R_f 0,50 dan R_f 0,75 (eluen n-heksana:dietileter (5:1)) mengindikasikan terbentuknya produk-produk hasil perlindungan.

Berdasarkan data Tabel 4.1 penggunaan eluen campuran n-heksana:dietileter (5:1) mampu menghasilkan noda-noda yang lebih banyak dengan perbedaan nilai R_f yang signifikan, maka eluen ini dapat dinyatakan lebih baik dibandingkan eluen-eluen yang lain dan digunakan pada tahap berikutnya sebagai eluen pada KLT preparatif.

Sesuai dengan komposisi eluen yang cenderung bersifat non polar (n-heksana:dietileter (5:1)), maka terbentuknya noda baru dengan nilai R_f 0,50 diduga sebagai 1,4-butanadiol yang salah satu gugus hidroksinya terlindungi. Sedangkan R_f 0,74 diduga sebagai 1,4-butanadiol yang kedua gugus hidroksinya terlindungi dan R_f 0,19 diduga sebagai sisa DHP.

4.2.2 Identifikasi menggunakan KG-SM

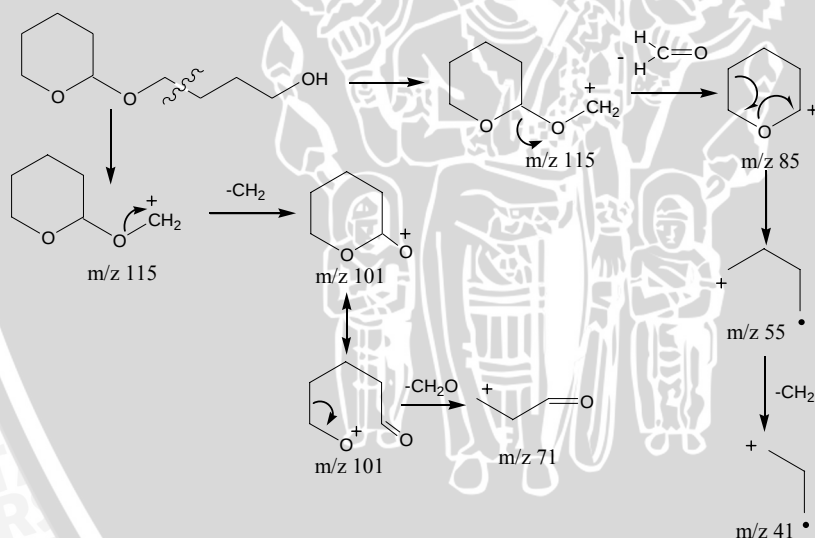
Berdasarkan *Total Ionic Chromatogram* (TIC) hasil analisis dengan KG-SM (Lampiran L.3.1), spektra masa hasil scanning dari puncak dominan dengan t_R 21,445 menit (70,56%) disajikan dalam Gambar 4.5



Gambar 4.2 Spektra masa 4-(tetrahidro-2-piraniloksi)-1-butanol

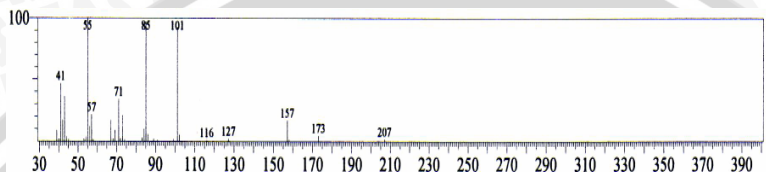
Gambar 4.2 menunjukkan puncak ion molekul tidak tampak pada spektra tersebut karena senyawa 4-(tetrahidro-2'-piraniloksi)-1-butanol merupakan senyawa alkohol primer yang dalam ruang KG-SM dalam keadaan tidak stabil. Menurut Silverstein, *et al.* (2004) senyawa alkohol primer yang dianalisis dengan KG-SM tidak ditemukan muncul ion molekul.

Adanya puncak m/z 101 berasal dari 4-(tetrahidro-2'-piraniloksi)-1-butanol mengalami pemutusan α pada gugus eter kemudian kehilangan $-\text{CH}_2$. Selanjutnya puncak m/z 101 ini mengalami resonansi membukanya rantai siklis 6 dan terjadi kehilangan $-\text{OCH}_2$ menghasilkan ion fragmen 71. Puncak m/z 85 berasal dari 4-(tetrahidro-2'-piraniloksi)-1-butanol mengalami pemutusan α pada gugus eter kemudian kehilangan $-\text{CH}_2\text{O}$. Ion fragmen m/z 85 kehilangan $-\text{OCH}_2$ menghasilkan ion fragmen m/z 55. Kemudian ion fragmen m/z 55 ini kehilangan $-\text{CH}_2$ menghasilkan ion fragmen m/z 41. Adapun pola fragmentasi yang terjadi dapat disajikan pada Gambar 4.3 berikut :



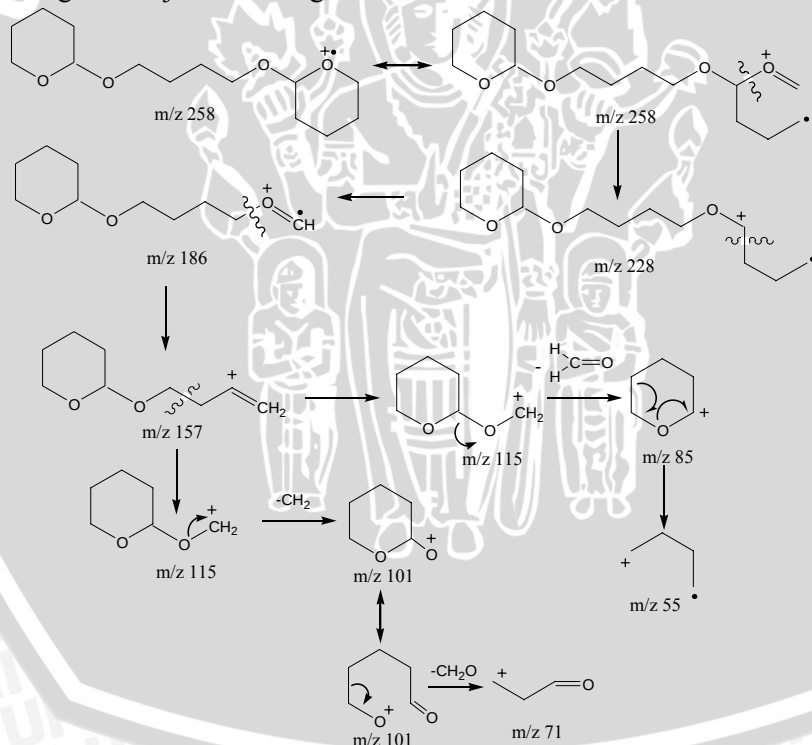
Gambar 4.3 Fragmentasi senyawa dengan t_R 21,445 menit

Sedangkan spektra masa hasil scanning dari puncak yang diduga sebagai 1,4-butanadiol yang kedua gugus hidroksinya terlindungi dengan nilai t_R 21,920 menit (0,81%) disajikan dalam Gambar 4.4



Gambar 4.4 Spektra masa 1,4-butanadiol yang kedua gugus hidroksinya terlindungi

Berdasarkan spektra masa di atas, jalur fragmentasi yang mungkin disajikan dalam gambar 4.5



Gambar 4.5 Fragmentasi senyawa dengan t_R 21,920 menit

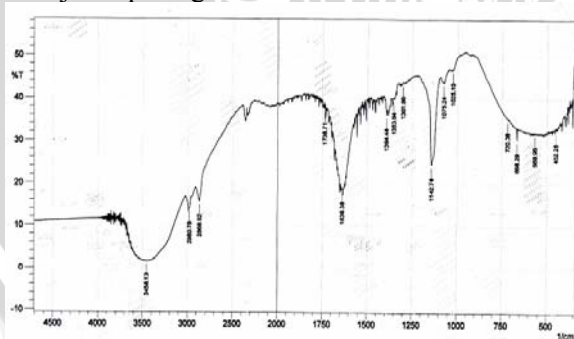
Berdasarkan fragmentasi Gambar 4.5 munculnya puncak m/z 157 berasal dari 1,4-butanadiol yang terlindungi kedua gugus hidroksi terjadi pembukaan rantai siklis 6 pada salah satu gugus hidroksi yang telah terlindungi dan mengalami pemutusan α pada gugus eter. Ion fragmen m/z 157 ini kemudian mengalami pemutusan β pada ikatan rangkap karbon sehingga menghasilkan puncak 115. Puncak m/z 85 berasal dari 4-(tetrahidro-2'-piraniloksi)-1-butanol mengalami pemutusan α pada gugus eter kemudian kehilangan $-\text{CH}_2\text{O}$. Ion fragmen m/z 85 kehilangan $-\text{OCH}_2$ menghasilkan ion fragmen m/z 55. Adanya puncak m/z 101 berasal dari 4-(tetrahidro-2'-piraniloksi)-1-butanol mengalami pemutusan α pada gugus eter kemudian kehilangan $-\text{CH}_2$. Selanjutnya puncak m/z 101 ini mengalami resonansi membukanya rantai siklis 6 dan terjadi kehilangan $-\text{OCH}_2$ menghasilkan ion fragmen 71.

Berdasarkan uraian tersebut, maka puncak dengan t_R 21,445 menit terbukti sebagai senyawa 4-(tetrahidro-2'-piraniloksi)-1-butanol sedangkan puncak dengan t_R 21,920 menit sebagai 1,4-butanadiol yang kedua gugus hidroksinya terlindungi.

4.2.3 Identifikasi menggunakan IR

Senyawa hasil perlindungan (4-(tetrahidro-2'-piraniloksi)-1-butanol) dalam spektrum IR-nya ditandai dengan munculnya pita serapan C-O-C. Pita serapan tersebut menunjukkan adanya ikatan antara 1,4-butanadiol dengan DHP.

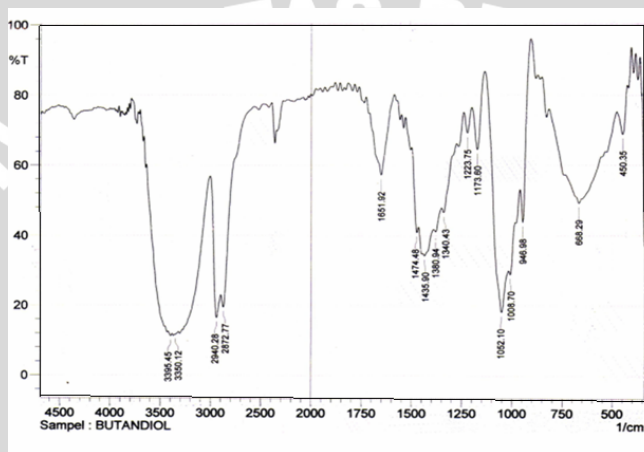
Spektrum IR senyawa 4-(tetrahidro-2'-piraniloksi)-1-butanol dari hasil KLT preparatif dengan nilai R_f 0,50 dan spektrum IR 1,4-butanadiol disajikan pada gambar 4.6 dan Gambar 4.7



Gambar 4.6 Spektrum IR untuk senyawa 4-(tetrahidro-2'-piraniloksi)-1-butanol

Tabel 4.2 Interpretasi spektrum IR dari senyawa 4-(tetrahidro-2'-piraniloksi)-1-butanol

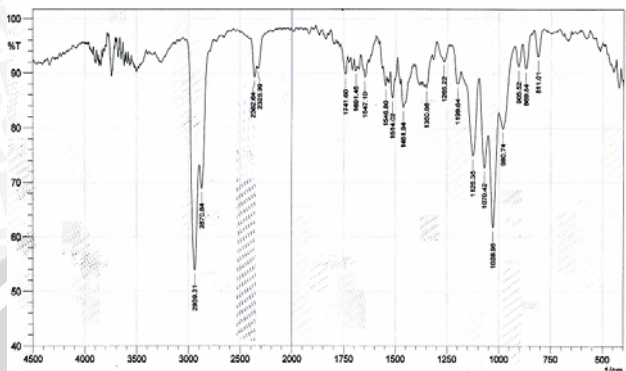
Frekuensi (cm ⁻¹)	Tipe Gugus Fungsi
3458,18	-OH
2980,75-2888,92	-C-H (-CH ₂)
1394,33-1301,56	-CH ₂ bending
1142,74	-C-O (eter)



Gambar 4.7 Spektrum IR 1,4-butanadiol

Jika spektrum Gambar 4.6 dibandingkan dengan spektrum bahan dasar yaitu 1,4-butanadiol (Gambar 4.7) dan DHP (Lampiran L.4.2), terbukti bahwa senyawa 4-(tetrahidro-2'-piraniloksi)-1-butanol telah terbentuk. Hal ini ditandai dengan turunnya pita serapan khas hasil uluran O-H pada 3458,18 cm⁻¹ serta munculnya pita serapan kuat dari uluran C-O-C pada 1142,74 cm⁻¹. Selain itu muncul pula serapan tajam pada 2980,75-2888,92 cm⁻¹ yang merupakan serapan C-H stretching yang berasal dari alkil -CH₂- dan serapan pada 1394,33-1301,56 sebagai serapan -CH₂ bending.

Spektrum IR senyawa 1,4-butanadiol yang kedua gugus hidroksinya terlindungi dari hasil KLT preparatif dengan nilai R_f 0,74 disajikan pada Gambar 4.8



Gambar 4.8 Spektrum IR 1,4-butanadiol yang kedua gugus hidroksinya terlindungi

Tabel 4.3 Interpretasi spektrum IR dari 1,4-butanadiol yang kedua gugus hidroksinya terlindungi

Frekuensi (cm^{-1})	Tipe Gugus Fungsi
2938,31-2870,84	-C-H (-CH ₂)
1028,95	-C-O-C

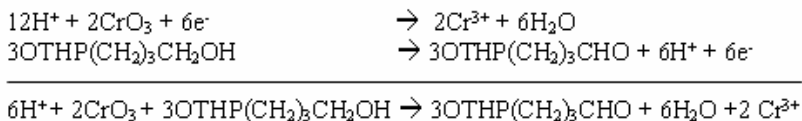
Spektrum Gambar 4.7 menunjukkan bahwa kedua gugus hidroksi pada 1,4-butanadiol telah terlindungi. Hal ini ditandai dengan hilangnya serapan -OH di daerah $3300\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$. Serapan yang muncul adalah serapan C-O-C pada $1028,95\text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan terbentuknya ikatan antara gugus hidroksi pada 1,4-butanadiol dengan DHP dan serapan yang lain muncul di daerah $2938,31\text{--}2870,84\text{ cm}^{-1}$.

4.3 Oksidasi 4-(tetrahidro-2-piranioksi)-butanol (Senyawa Hasil Perlindungan) Menggunakan Oksidator PCC

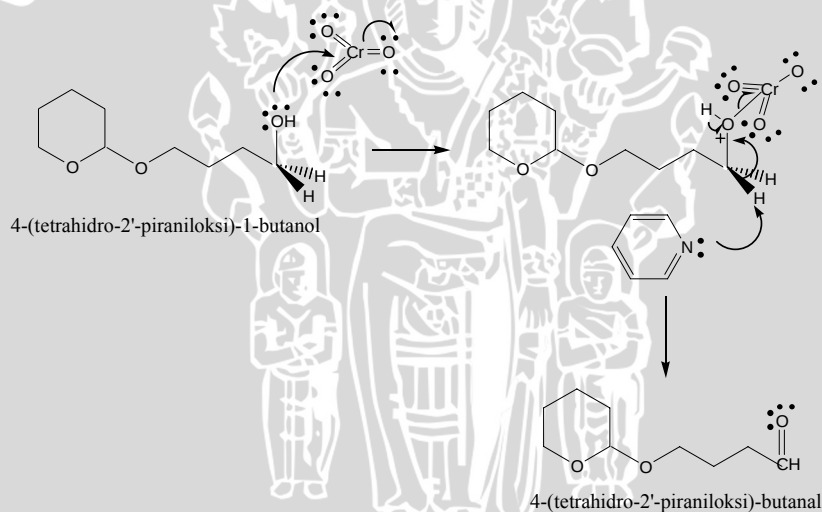
Dalam penelitian ini oksidasi senyawa 4-(tetrahidro-2'-piranioksi)-1-butanol dilakukan menggunakan oksidator PCC. Pemilihan PCC sebagai oksidator karena pada umumnya oksidator ini tidak akan mengoksidasi gugus hidroksi pada alkohol primer menjadi asam karboksilat dan dapat memberikan persentase hasil yang tinggi. Oksidator PCC yang digunakan untuk mengoksidasi senyawa 4-(tetrahidro-2'-piranioksi)-1-butanol, pada awal reaksi dibuat bentuk suspensinya yang dilakukan dengan cara

mengadsorbsikan pada Al_2O_3 lalu dilarutkan dalam CH_2Cl_2 . Pelarut CH_2Cl_2 yang digunakan harus kering karena adanya air dapat menyebabkan oksidasi lebih lanjut menjadi asam karboksilat. Secara visual selama berlangsungnya reaksi oksidasi ditandai terjadinya perubahan warna larutan dari oranye menjadi hitam.

Reaksi oksidasi reduksi antara oksidator PCC dan 4-(tetrahydro-2'-piraniloksi)-1-butanol dapat dituliskan sebagai berikut:



Berdasarkan mekanisme reaksi oksidasi alkohol dengan PCC menurut Berti, (2003), maka mekanisme reaksi oksidasi butanadiol terlindungi dapat ditunjukkan pada gambar 4.9

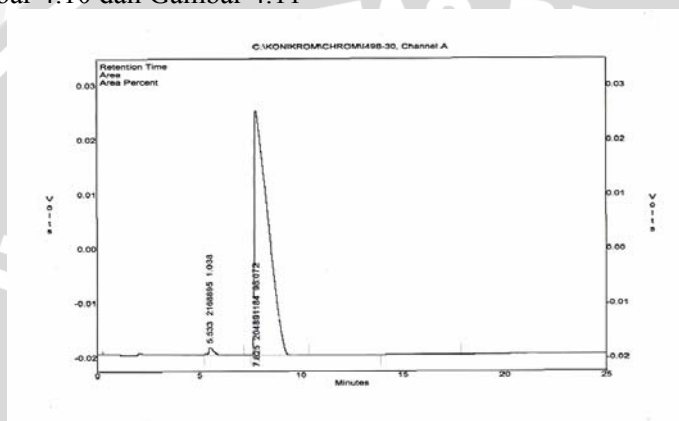


Gambar 4.9 Mekanisme reaksi oksidasi dengan PCC

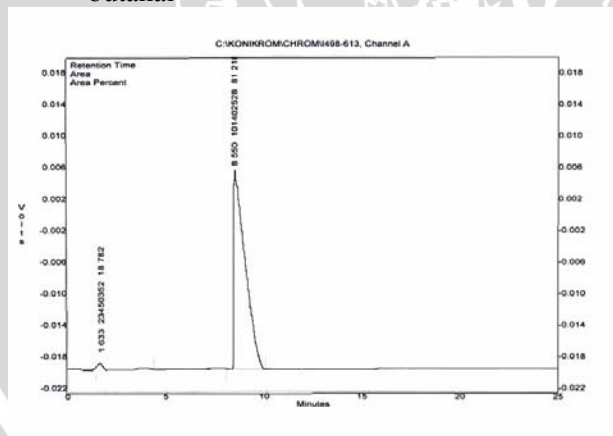
4.4 Identifikasi Senyawa Hasil Oksidasi (4-(tetrahydro-2'-piraniloksi)-butanal

4.4.1 Identifikasi menggunakan KG

Kromatogram-kromatogram gas senyawa 4-(tetrahydro-2'-piraniloksi)-butanal (hasil oksidasi) dan senyawa hasil perlindungan (4-(tetrahydro-2'-piraniloksi)-1-butanol) disajikan berturut-turut pada Gambar 4.10 dan Gambar 4.11



Gambar 4.10 Kromatogram senyawa 4-(tetrahydro-2'-piraniloksi)-butanal



Gambar 4.11 Kromatogram 4-(tetrahydro-2'-piraniloksi)-1-butanol

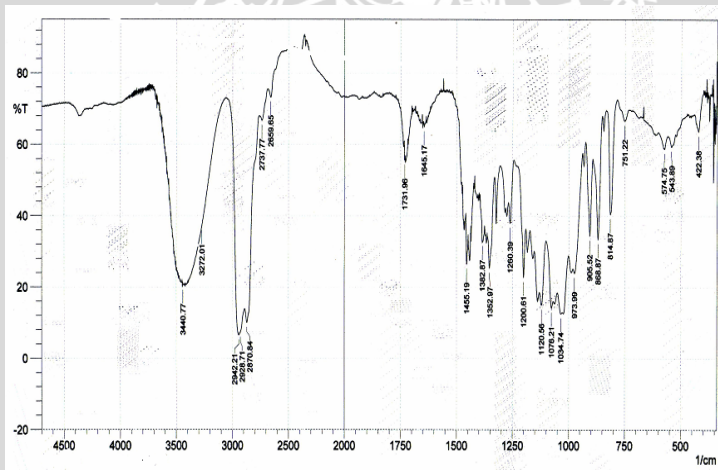
Identifikasi terbentuknya produk baru dilakukan berdasarkan perbedaan waktu retensi (t_R). Produk hasil oksidasi tidak memiliki kromatogram standar oleh karena itu untuk mengetahui bahwa produk telah terbentuk dilakukan pendekatan terhadap kromatogram senyawa hasil perlindungan.

Dengan membandingkan t_R puncak-puncak pada kromatogram senyawa hasil oksidasi (Gambar 4.10) terhadap puncak hasil perlindungan (Gambar 4.11) yang memiliki t_R 8,550 maka muncul puncak baru dengan t_R 7,825 yang merupakan senyawa 4-(tetrahidro-2'-piraniloksi)-butanal.

4.4.2 Identifikasi menggunakan IR

Senyawa 4-(tetrahidro-2'-piraniloksi)-butanal yang telah terbentuk akan ditandai dengan munculnya pita serapan C=O. Pita serapan tersebut menunjukkan adanya gugus karbonil hasil oksidasi yang telah terbentuk.

Spektrum IR senyawa hasil oksidasi disajikan pada Gambar 4.12 berikut :



Gambar 4.11 Spektrum IR Hasil Oksidasi

Tabel 4.4 Interpretasi spektrum IR dari senyawa 4-(tetrahidro-2'-piraniloksi)-butanal

Frekuensi (cm ⁻¹)	Tipe gugus fungsi
3440,77	-OH
2942,21-2870,84	-C-H (-CH ₂)
2737,77-2659,65	-C-H (aldehid)
1731,96	-C=O (aldehid)
1445,19-1352,97	-OH
751,22	-CH ₂

Sesuai spektrum Gambar 4.12, terbentuknya senyawa 4-(tetrahidro-2-piraniloksi)-1-butanal hasil oksidasi ditandai dengan munculnya pita serapan uluran C=O aldehid pada 1731,96 cm⁻¹. Selain itu ditandai juga munculnya serapan dua puncak pada 2659,65 cm⁻¹ dan 2737,77 cm⁻¹ yang menunjukkan serapan khas aldehid. Puncak lain yang muncul adalah 3440,77 cm⁻¹ yang menunjukkan adanya -OH ulur dan puncak pada daerah 1445,19-1352,97 cm⁻¹ yang menunjukkan adanya -OH tekuk. Hal ini menunjukkan terjadinya oksidasi lebih lanjut menjadi asam karboksilat. Serapan puncak pada daerah 2870,84-2942,21 cm⁻¹ menunjukkan adanya ikatan C-H ulur dari alkil CH₂ dan CH₂ tekuk pada daerah 751,22 cm⁻¹.

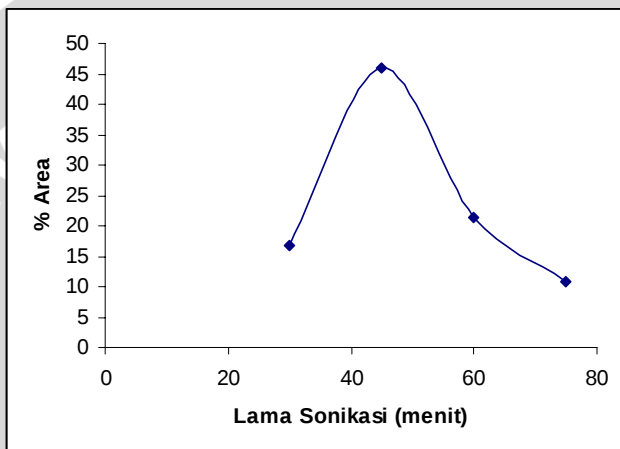
4.5 Pengaruh Lama Sonikasi pada Proses Reaksi Perlindungan dan Reaksi Oksidasi

Pada penelitian ini sonikasi diaplikasikan baik dalam reaksi perlindungan maupun reaksi oksidasi. Lama sonikasi berpengaruh terhadap persentase hasil sintesis yang diperoleh. Menurut Efendi (2008), dalam penggunaan gelombang ultrasonik salah satu variabel yang menentukan kesempurnaan reaksi adalah lama sonikasi. Waktu sonikasi berpengaruh dalam memberikan sejumlah energi untuk menuju keadaan transisi pada serangkaian mekanisme reaksi yang terjadi. Energi ini berupa energi kimia yang dapat mempercepat pemutusan ikatan dan energi mekanik untuk mempercepat pembentukan ikatan yang baru.

Pengaruh lama sonikasi terhadap produk hasil perlindungan maupun hasil reaksi oksidasi dapat dibandingkan berdasarkan luas puncak pada kromatogram. Oleh karena itu, penelitian ini

menggunakan variasi waktu 30, 45, 60, dan 75 menit untuk menentukan waktu optimum pemberian gelombang ultrasonik.

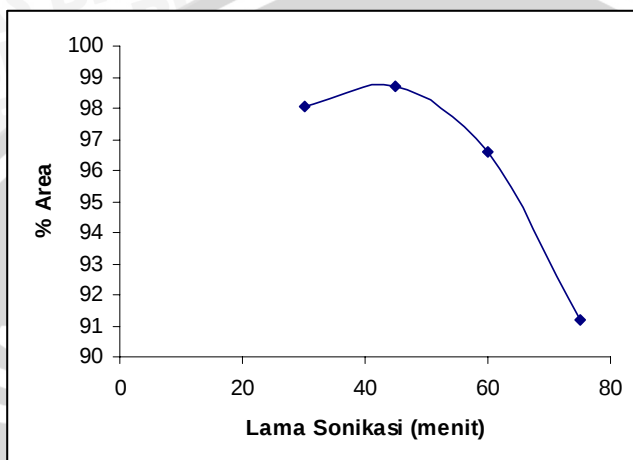
Analisis komposisi senyawa hasil perlindungan dilakukan menggunakan KG (Lampiran 2). Persentase produk yang diperoleh dari reaksi perlindungan 1,4-butanadiol menggunakan DHP pada berbagai variasi waktu di atas disajikan pada Gambar 4.13



Gambar 4.13 Grafik hubungan antara persen area dengan lama sonikasi pada reaksi perlindungan

Berdasarkan grafik Gambar 4.13, tampak bahwa persen produk pada lama sonikasi 30 menit ke 45 menit mengalami kenaikan dari 16,84 % menjadi 45,90 %. Hal ini menggambarkan bahwa pemberian waktu sonikasi yang lebih lama memungkinkan jumlah partikel-partikel yang bertumbukan juga semakin banyak sehingga akhirnya produk yang diperoleh semakin banyak pula. Namun dengan lama sonikasi 60 dan 75 menit ternyata produk yang diperoleh justru mengalami penurunan yaitu berturut-turut sebesar 21,40 % dan 10,76 %. Hal ini disebabkan setelah produk hasil perlindungan terbentuk maksimal, penambahan energi dari gelombang ultrasonik justru menyebabkan terbentuknya produk baru yaitu 1,4-butanadiol yang kedua gugus hidroksinya terlindungi. Waktu optimum pemberian gelombang ultrasonik pada reaksi perlindungan 1,4-butanadiol dengan DHP adalah 45 menit karena produk yang dihasilkan paling banyak.

Sedangkan persentase produk yang diperoleh dari reaksi oksidasi 4-(tetrahidro-2'-piraniloksi)-1-butanol dengan PCC disajikan pada Gambar 4.14



Gambar 4.13 Grafik hubungan antara persen area dengan lama sonikasi pada reaksi oksidasi dengan PCC

Berdasarkan grafik Gambar 4.14, tampak bahwa persen produk mengalami kenaikan pada menit ke 30 menuju menit ke 45 dan selanjutnya terjadi penurunan. Kenaikan produk dari 98,07 % menjadi 98,68 % disebabkan jumlah partikel yang bertumbukan semakin bertambah karena lama sonikasi yang lebih lama. Sedangkan penurunan produk setelah sonikasi 45 menit, yaitu 96,58 % pada sonikasi 60 menit dan 91,18 % pada sonikasi 75 menit disebabkan terbentuknya produk baru asam karboksilat. Waktu optimum untuk reaksi oksidasi adalah 45 menit.

Gelombang ultrasonik dapat mempercepat terjadinya reaksi karena adanya peristiwa kavitasi. Kavitasi merupakan suatu peristiwa yang timbul karena terbentuknya gelembung dalam larutan. Gelembung tersebut akan mengalami ekspansi dan kompresi secara terus menerus hingga akhirnya gelembung tersebut pecah (Peng and Gonghua, 2002). Pecahnya gelembung tersebut akan menghasilkan energi tinggi dan mendorong spesies-spesies yang ada dalam larutan menjadi lebih reaktif. Sehingga reaksi dapat berlangsung lebih cepat.

Penggunaan gelombang ultrasonik dalam mempercepat suatu reaksi telah banyak digunakan dalam dua dekade terakhir. Metode ini banyak digunakan karena memiliki banyak keuntungan antara lain sederhana, cepat, ramah lingkungan serta dapat menghasilkan produk dengan persentase hasil yang tinggi.

UNIVERSITAS BRAWIJAYA



BAB V

KESIMPULAN

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa :

1. Penggunaan gelombang ultrasonik berpengaruh terhadap persentase produk perlindungan 1,4-butanadiol oleh DHP. Persentase produk hasil perlindungan untuk lama sonikasi 30, 45, 60 dan 75 menit berturut-turut 16,84 %, 45,90 %, 21,40 % dan 10,76 %.
2. Penggunaan gelombang ultrasonik berpengaruh terhadap persentase hasil oksidasi 4-(tetrahidro-2'-piraniloksi)-1-butanol oleh PCC. Persentase produk hasil oksidasi untuk lama sonikasi 30, 45, 60 dan 75 menit berturut-turut 98,07 %, 98,68 %, 96,58 % dan 91,18 %.
3. Reaksi perlindungan 1,4-butanadiol dengan DHP dan oksidasi 4-(tetrahidro-2'-piraniloksi)-1-butanol dengan PCC menggunakan gelombang ultrasonik memiliki waktu optimum 45 menit.

5.2 Saran

Pada saat melakukan reaksi perlindungan 1,4-butanadiol dengan DHP maupun reaksi oksidasi 4-(tetrahidro-2-piraniloksi)-butanol dengan PCC menggunakan sonifikasi, pemberian waktu sonifikasi sebaiknya dilakukan pada rentang waktu yang tidak terlalu lama agar diperoleh hasil yang optimum.

DAFTAR PUSTAKA

- Alias, A., W. Sadao, and E.B. Tay, 2004, Efficacy of Mating Disruption Using Synthetic Sex Pheromone for The Management of Cocoa Pod Borer, *Conopomorpha cramerella* (Snellen) (Lepidoptera : Gracillariidae), *Malaysian Cocoa J.*, Volume 1, pp. 46-52.
- Amstrong, A. and Craig D., 2005, Synthetic-Strategy Lecture 2, *J. Organic Synthesis-Part 3:Synthetic Strategy*, pp. 1-4.
- Bailey, R.A., Clark, H.M., J.P., Krause, S., and Strong, R.L., 1978, Chemistry of The Environment, Academic Press Inc., New York, pp. 229-269.
- Beevor, P.S., Cork, A., Hall, D.R., Nesbitt, B.F., Day, R.K., and Mumford, J.D., 1986, Components of Female Sex Pheromone of Cocoa Pod Borer Moth, *Conopomorpha cramerella*, Springer Netherlands, *J. Chem. Ecol.* Volume 12, pp. 1-23, <http://www.pherobase.com/database/species/speciesConopomorpha-cramerella.php>, akses tanggal : 28 September 2007.
- Berti, 2003, Alcohol Oxidation, Mc Master College, USA, *J.Org.Chem*, 43:225.
- Brown, D.W., A.J. Floyd, M. Sainsbury, 1988, Organic Spectroscopy, John Wiley & Sons, New York.
- Daley, S.J., and Daley, R.F., 2005, Organic Chemistry : Organic Synthesis, <http://ochem4free.com>, akses tanggal : 28 September 2007.
- Day, R.A., dan A.L. Underwood., 1996, Analisis Kimia Kuantitatif, Edisi Kelima, Penerjemah: A.H.Pudjatmaka, Erlangga, Jakarta.
- Efendi, M.R., 2008, Sintesis Heksadekanil-1ol Melalui Reaksi Esterifikasi dan Reduksi dengan Bahan Dasar Asam Heksadekanoat Menggunakan Gelombang Ultrasonik, Skripsi, FMIPA Universitas Brawijaya, Malang.

Fessenden, R.J. dan J.S. Fessenden, 1992, Kimia Organik, Edisi Ketiga, Penerjemah : Aloysius Hadyana Pudjaatmaka, Penerbit Erlangga, Jakarta.

Garcia, A.D., and A.J. Caterton, 2002, 1,4-butanadiol (BD)-Forensic Profile, USA DEA, 41:10.

Greene, T.W. and P.G.M. Wuts, 2007, Greene's Protective Groups in Organic Synthesis, 4th ed., John Wiley & Sons, Inc, http://media.wiley.com/product_data/excerpt/40/04716975/0471697540.pdf, akses tanggal : 20 September 2007.

Greeves, N. and D. Craig, 2007, Retrosynthesis and Reactivity, www.scientificupdate.co.uk, akses tanggal : 1 Desember 2007

Gritter, R.J., James M. B., dan Arthur E.S., 1991, Pengantar Kromatografi, Edisi Kedua, Penerjemah Kosasih Padmawinata, Penerbit ITB, Bandung.

Hu, W., and J. Wang, 2001, Combinatorial Catalysis with Physical, Chemical, and Biological Methodologies, *J. National Sciences Foundation of China*, Vol. 3 No. 9, pp. 44.

Hunt, I., 2006, Oxidation of Alcohols, Department of Chemistry, University of Calgary, <http://www.organic-chemistry.org/namedreactions/alcohol-oxidation.shtml>, akses tanggal : 30 Agustus 2007.

Ji, S.H., Z.L. Shen, and S.Y. Wang, 2003, Aldol Condensation Acetal Ferrocene Under Ultrasound, *Chinese Chemical Letters*, Vol. 14 No. 7, <http://www.imm.ac.id/journal/ccl.html>, akses tanggal : 12 Februari 2008

Merrifield, R. B., G. Barany, W. L. Cosand, M. Engelhard and S. Mojsov, 1977, Protection Group, http://en.wikipedia.org/wiki/Protecting_group, tanggal akses: 18 September 2007.

Masson, T.J., 1990, Chemistry with Ultrasound, Elsevier Applied Science, New York.

Masson, T.J., 1990, Ultrasound in Synthetic Organic Chemistry, *J. Chemical Society Reviews*, Volume 26, <http://eee.rsc.org/delivery/articlelinking/displayArticleForFree.cfm?doi=Cs9972600443&journalcode=CS>, akses tanggal : 30 Agustus 2007.

Nagaiah, K., B. V. S. Reddy, D. Sreenu, and A. V. Narsaih, 2005, Niobium (V) Chloride : An Active Lewis Acid Catalyst for Tetrahydropyranylation of Alcohol and Phenols, *ARKIVOC*, <http://www.arkat.usa.org/?View=MANUSCRIPT&MSID=1193>, akses tanggal : 30 Agustus 2007.

Peng, Y., and G. Song, 2002, Combined Microwave and Ultrasound Assisted Williamson Ether Synthesis in The Absence of Phase-Transfer Catalyst, *The Royal Society of Chemistry*, Volume 4, pp. 349-351.

Sastrohamidjojo, H., 1985, Kromatografi, Edisi 1, Liberty, Yogyakarta.

Shriner, R.L., 1980, The Systematic Identification Organic Compound, Third Ed., John Wiley and Sons Inc., New York USA, pp.33.

Silverstein, R.M., G.C. Bassler and T.C. Morrill, 2005, Spectrometric Identification of Organic Compounds, 5th Ed., John Wiley and Sons Inc., Singapore

Singh, V., K. P. Kaur, A. Khurana, and G.L. Kad., 1998, Ultrasound : A Boon in Synthesis of Organic Compounds, *J. Department of Chemistry*, Panjab University Chandigarh.

Smith, M.B., 2002, Organic Synthesis, 2nd ed., Mc Graw Hill Company, New York.

Tresnobudi, A., 2003, Aplikasi Ultrasonik, Penerbit ITB, Bandung.

Vogel, A.L., 1990, Textbook of Practical Organic Chemistry, 5th ed., Longman Group Ltd., England.

Warren, S., 1994, Sintesis Organik Pendekatan Diskoneksi, Penerjemah: Prof. Dr. Moch. Samhoedi Reksohadiprodjo, Apt., Gadjah Mada University Press, Jogjakarta, hal. 93.

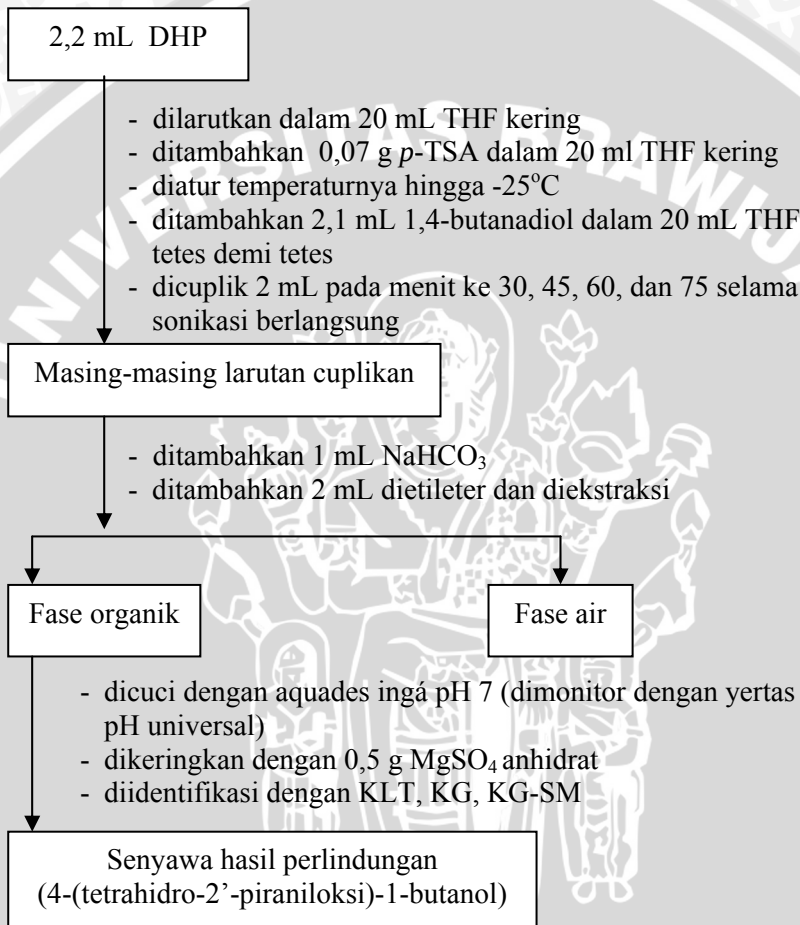
Yasuomi, T., 2005, Ultrasound in Organic Synthesis, (abstract), *J-EAST* Vol. 18; No. 4; Page. 17-22, http://sciencelinks.jp/j-east/article/200511_/000020051105A0414702.php. science, akses tanggal : 29 September 2007.

Zarbin, P.H.G., Borges, M., Santos, A.A.D., oliveira, A.R.M., Simonelli, F., and Marques, F., 2000, Alarm Pheromone System of Stink Bug *Piezodorus guildinii* (Heteroptera: pentatomidae), Brazil, *Journal of the Brazilian Chem.Soc*, Volume 11 no. 4.

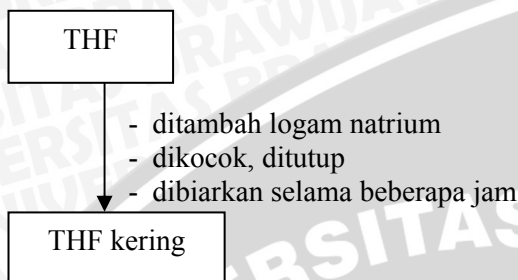


Lampiran 1 Diagram Alir Penelitian

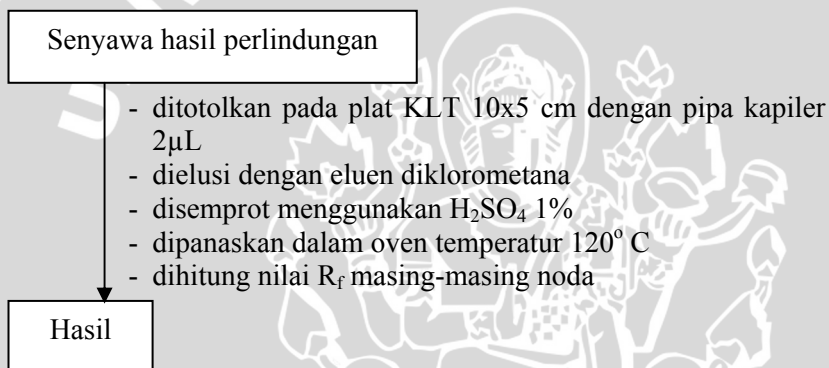
L.1.1 Perlindungan 1,4-Butanadiol dengan Senyawa Pelindung DHP



L.1.2 Preparasi THF kering

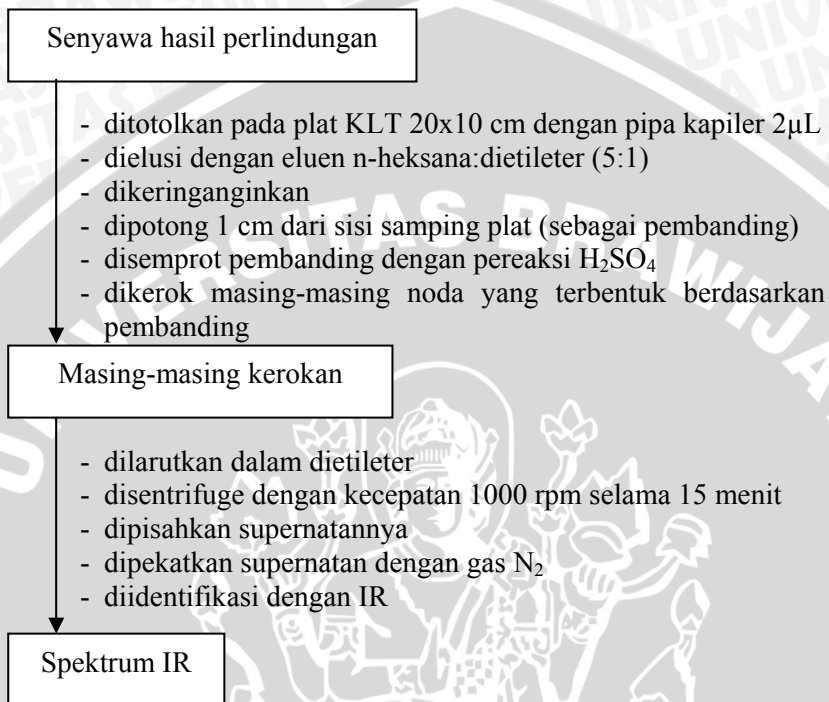


L.1.3 Identifikasi Hasil Perlindungan dengan KLT

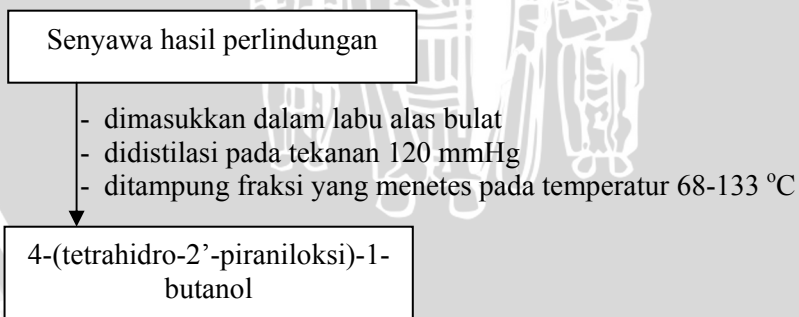


Catatan : prosedur yang sama digunakan juga untuk eluen diklorometana: asam asetat (20:1); n-heksana:dietileter (5:1); n-heksana:dietileter (1:5)

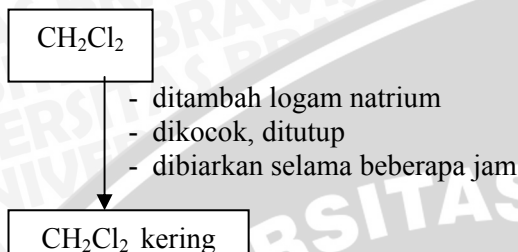
L.1.4 Pemurnian dengan KLT Preparatif



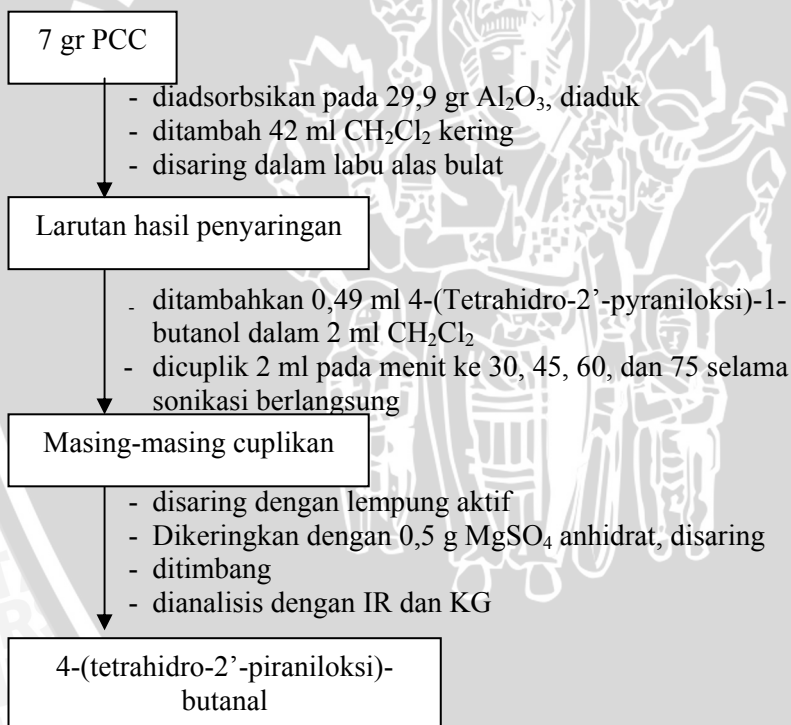
L.1.5 Pemurnian dengan Distilasi Pengurangan Tekanan



L.1.5 Preparasi CH_2Cl_2 kering



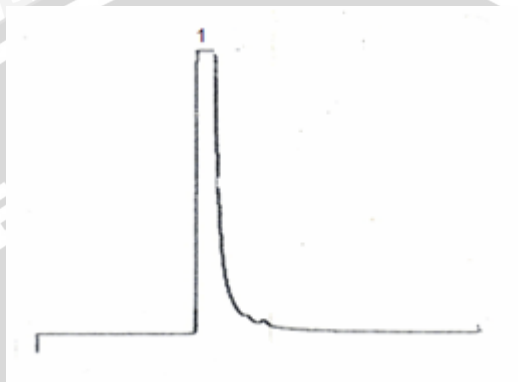
L.1.6 Oksidasi 4-(Tetrahidro-2'-piraniloksi)-1-butanol dengan Piridinium Klorokromat (PCC)



Lampiran 2 Kromatogram-Kromatogram Gas

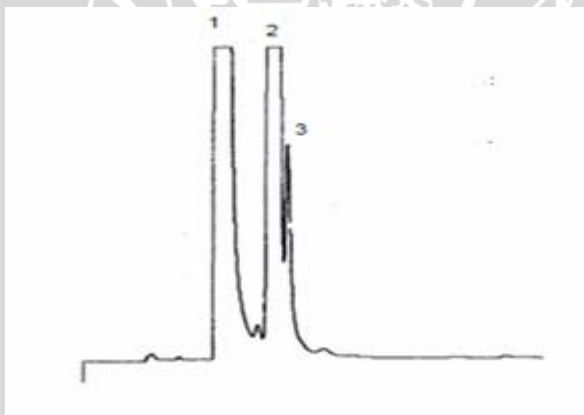
L.2.1 Perlindungan 1,4-butanadiol dengan DHP

L.2.1.1 Kromatogram 1,4-butanadiol



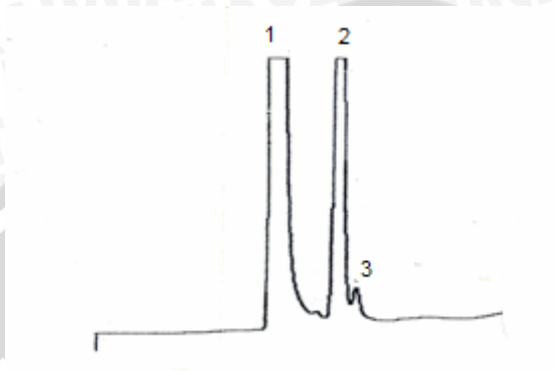
No	RT	Area	Area%
1	2,465	819208	100

L.2.1.2 Kromatogram DHP



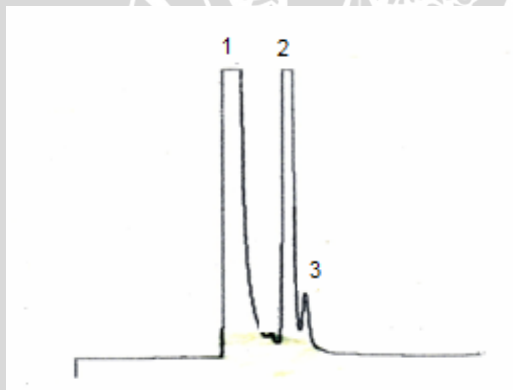
No	RT	Area	Area%
1	2,379	245523	23,96859
2	3,405	742706	72,50489
3	3,579	36124	3,526519
		1024353	100

L.2.1.3 Kromatogram hasil perlindungan (sonikasi 30 menit)



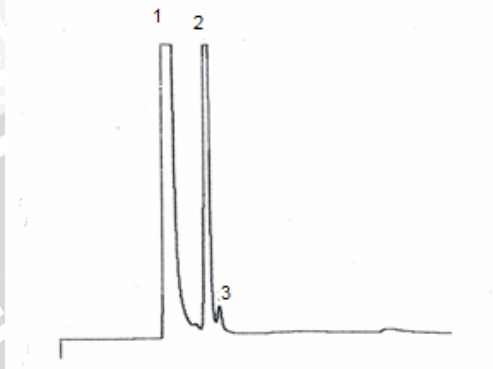
No	RT	Area	Area%
1	2,431	788677	82,41087
2	3,294	161221	16,84639
3	3,544	7108	0,742733
		957006	100

L.2.1.4 Kromatogram hasil perlindungan (sonikasi 45 menit)



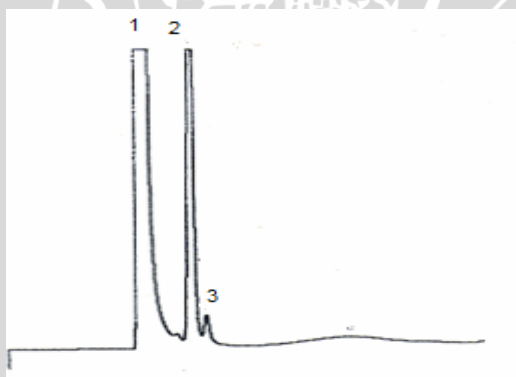
No	RT	Area	Area%
1	2,467	321475	52,25715
2	3,306	282421	45,90875
3	3,567	11283	1,8341
		615179	100

L.2.1.5 Kromatogram hasil perlindungan (sonikasi 60 menit)



No	RT	Area	Area%
1	2,430	687322	78,01382
2	3,277	188624	21,40958
3	3,547	5080	0,5766
		881026	100

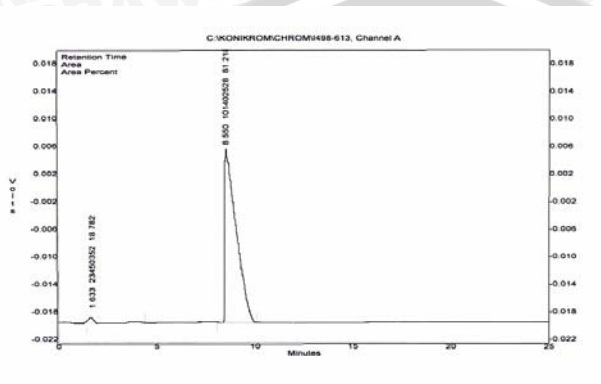
L.2.1.6 Kromatogram hasil perlindungan (sonikasi 75 menit)



No	RT	Area	Area%
1	2,476	727232	88,60082
2	3,205	88332	10,76175
3	3,568	5232	0,63743
		820796	100

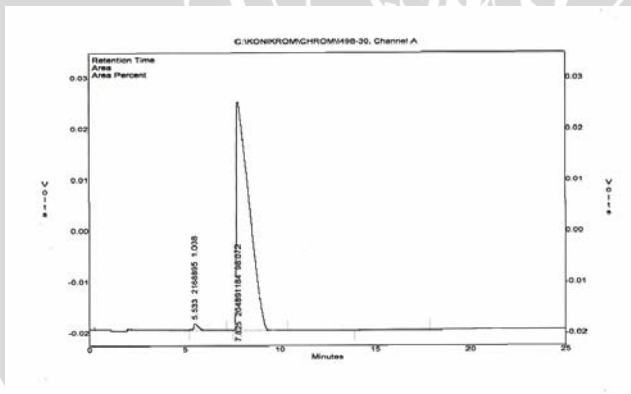
L.2.2 Oksidasi Hasil Perlindungan dengan PCC

L.2.2.1 Kromatogram hasil perlindungan



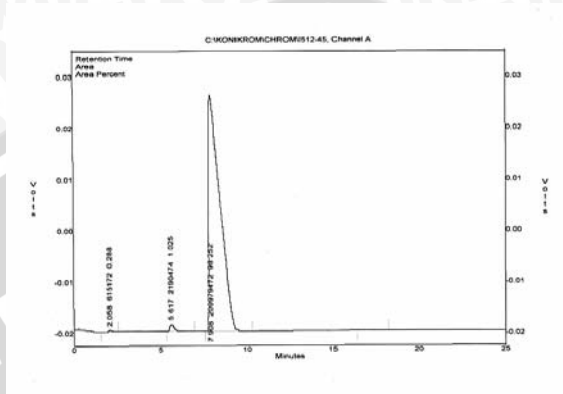
No	RT	Area	Area%
1	1,633	23450352	18,78239
2	8,55	101402528	81,21761
		124852880	100

L.2.2.2 Kromatogram hasil oksidasi (sonikasi 30 menit)



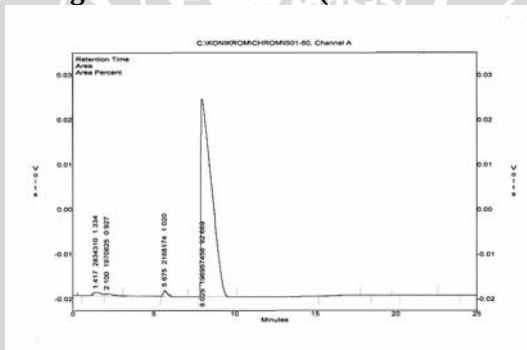
No	RT	Area	Area%
1	5,533	2168895	1,047471
2	7,825	204891184	98,95253
		207060079	100

L.2.2.3 Kromatogram hasil oksidasi (sonikasi 45 menit)



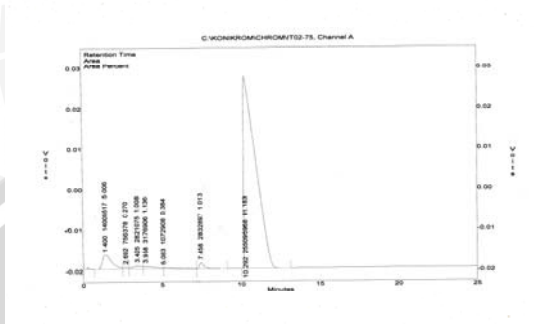
No	RT	Area	Area%
1	2,058	615172	0,289105
2	5,617	2190474	1,02943
3	7,908	209979472	98,68147
		212785118	100

L.2.2.4 Kromatogram hasil oksidasi (sonikasi 60 menit)



No	RT	Area	Area%
1	1,417	2834310	1,389839
2	2,100	1970825	0,966419
3	5,675	2168174	1,063191
4	8,025	196957456	96,58055
		203930765	100

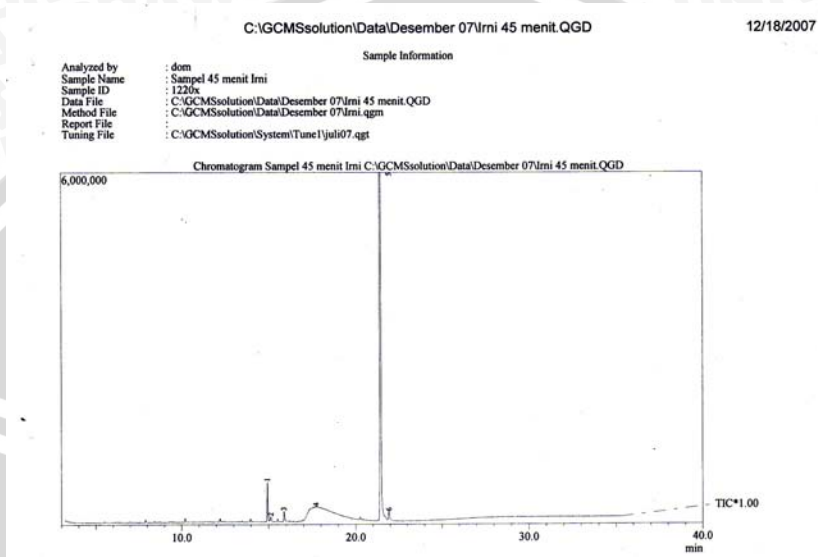
L.2.2.5 Kromatogram hasil oksidasi (sonikasi 75 menit)



No	RT	Area	Area%
1	1,400	14005517	5,006232
2	2,692	756378	0,270365
3	3,425	2821075	1,008385
4	3,958	3176906	1,135576
5	5,083	1072908	0,383508
6	7,458	2832897	1,012611
7	10,292	255095968	91,18332
		279761649	100

Lampiran 3 Kromatogram KG-SM dan Spektra Masa

L.3.1 Kromatogram TIC Hasil Perlindungan

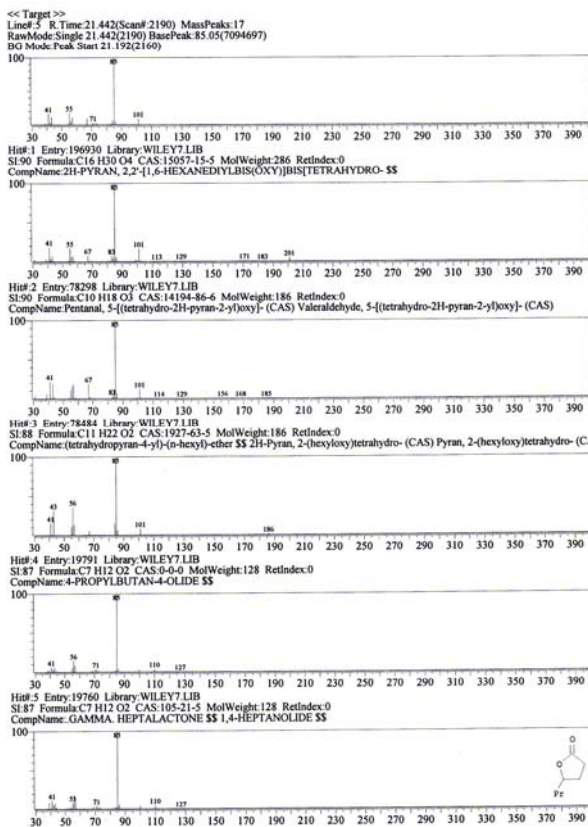


Peak No.	R. Time	Area	Area%
1	14,939	2101578	2,48
2	15,117	340349	0,40
3	15,885	651077	0,77
4	17,725	21118130	29,97
5	21,445	59672831	70,56
6	21,920	687113	0,81
Total		84571078	100

L.3.2 Spektra Masa dari t_R 21,445

C:\GCMSsolution\Data\Desember 07\Irni 45 menit.QGD

12/18/2007



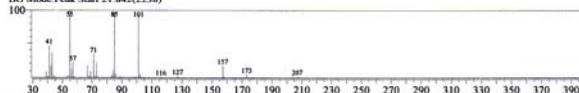
L.3.3 Spektra Masa dari t_R 21,920

C:\GCMSsolution\Data\Desember 07\lrni 45 menit.QGD

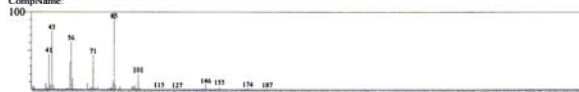
12/18/2007

<< Target >>

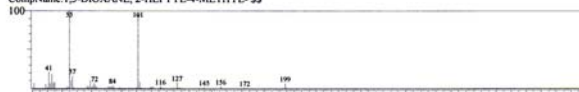
Line# 6 R Time:21.917(Scan#:2247) MassPeaks:35
RawMode:Single 21.917(2247) BasePeak:55.05(23805)
RG Mode:Peak Start 21.842(22388)



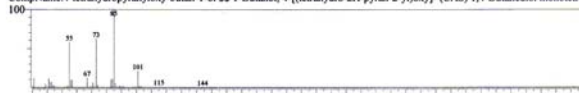
Hit#1 Entry:150745 Library:WILEY7.LIB
SI:80 Formula:C11 H19 N O5 CAS:0-0-0 MolWeight:245 RetIndex:0
CompName:



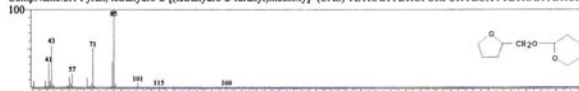
Hit#2 Entry:95279 Library:WILEY7.LIB
SI:80 Formula:C12 H24 O2 CAS:3271-56-5 MolWeight:200 RetIndex:0
CompName:1,3-DIOXANE, 2-HEPTYL-4-METHYL-55



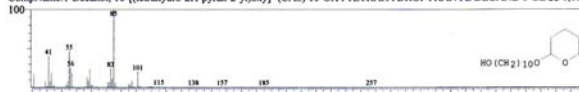
Hit#3 Entry:65185 Library:WILEY7.LIB
SI:80 Formula:C9 H18 O3 CAS:51326-51-3 MolWeight:174 RetIndex:0
CompName:4-tetrahydropyranyloxy-butan-1-ol 55 1-Butanol, 4-[(tetrahydro-2H-pyran-2-yl)oxy]- (CAS) 1,4-Butanediol monoetral



Hit#4 Entry:79063 Library:WILEY7.LIB
SI:79 Formula:C10 H18 O3 CAS:710-14-5 MolWeight:186 RetIndex:0
CompName:2H-Pyran, tetrahydro-2-[(tetrahydro-2-furanyl)methoxy]- (CAS) TETRAHYDROFURFURYL OXYTETRAHYDROPYRAN

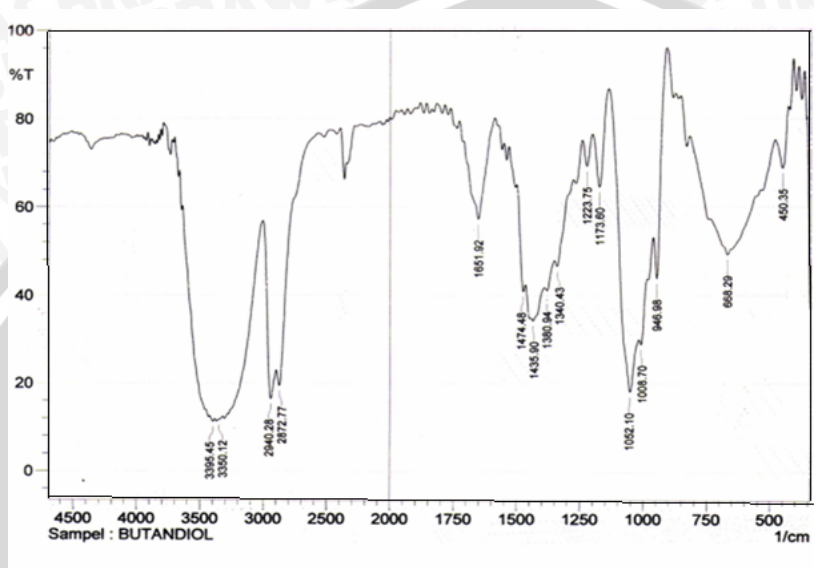


Hit#5 Entry:166082 Library:WILEY7.LIB
SI:79 Formula:C15 H30 O3 CAS:43047-93-4 MolWeight:258 RetIndex:0
CompName:1-Decanol, 10-[(tetrahydro-2H-pyran-2-yl)oxy]- (CAS) 10-OXYTETRAHYDROPYRANYL DECANE-1-OL 55 1,10-

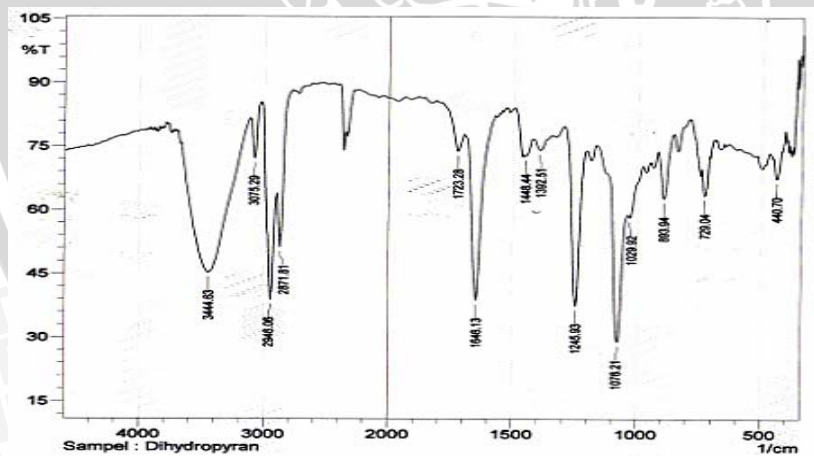


Lampiran 4 Spektrum-Spektrum IR

L.4.1 Spektrum IR 1,4-butanadiol

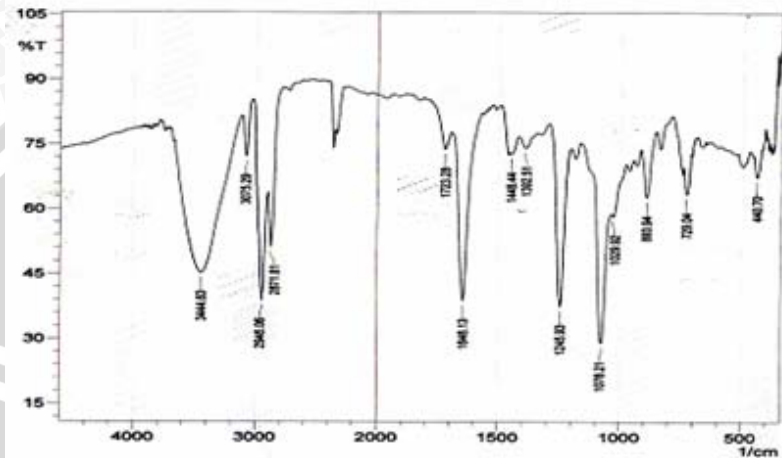


L.4.2 Spektrum IR DHP

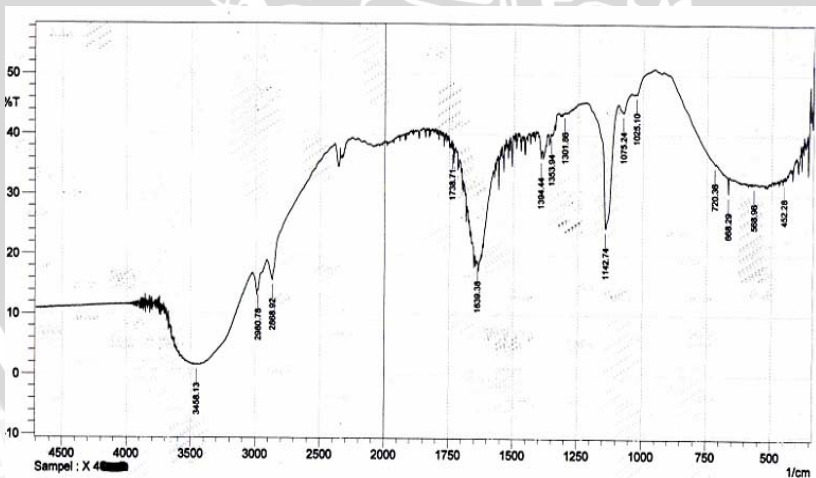


L.4.3 Spektrum IR Produk Hasil Perlindungan

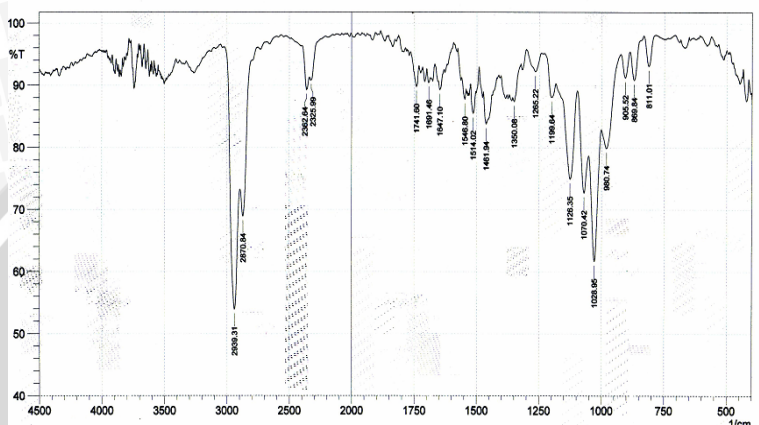
L.4.3.1 Spektrum IR Komponen 1 (Hasil KLT preparatif dengan nilai R_f 0,19 merupakan senyawa DHP)



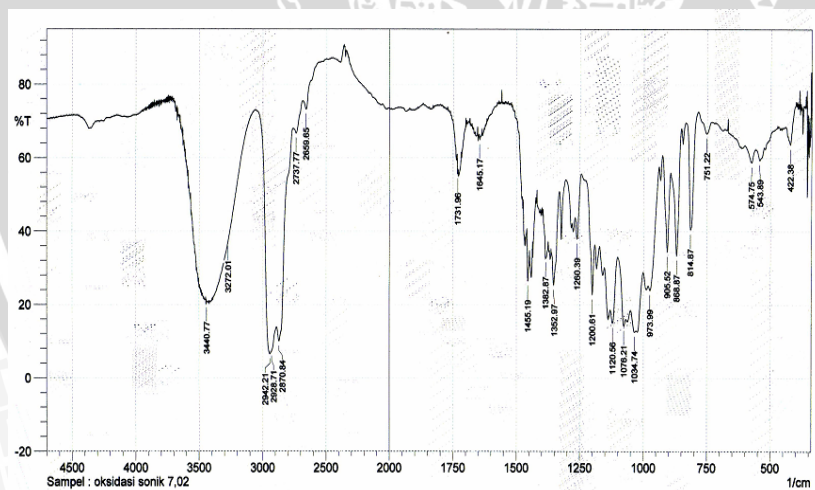
L.4.3.2 Spektrum IR Komponen 2 (Hasil KLT preparatif dengan R_f 0,50 merupakan senyawa 4-(tetrahydro-2'-piraniloksi)-1-butanol)



L.4.3.3 Spektrum IR Komponen 3 (Hasil KLT preparatif dengan R_f 0,74 merupakan 1,4-butanadiol yang kedua gugus hidroksinya terlindungi)



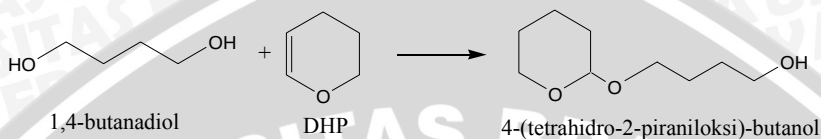
L.4.4 Spektrum IR Hasil Oksidasi (4-(tetrahidro-2'-piraniloksi)-butanal)



Lampiran 5 Perhitungan

L.5.1 Perlindungan 1,4-butanadiol dengan DHP

Persamaan Reaksi



Perhitungan :

$$\text{Mol 1,4-butanadiol} = 0,0237 \text{ mmol}$$

$$\text{Mol DHP} = 0,0237 \text{ mmol}$$

$$\text{Mol 4-(tetrahydro-2'-piraniloksi)-1-butanol} = 0,0237 \text{ mmol}$$

$$\text{Berat Teoritis 4-(tetrahydro-2'-piraniloksi)-1-butanol} =$$

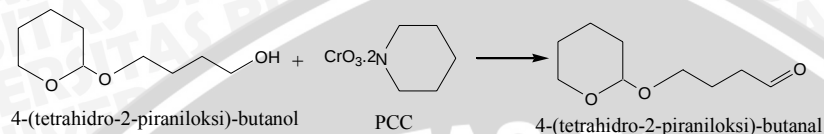
$$\begin{aligned} \text{Berat} &= \text{Mol} \times \text{BM} \\ &= 0,0237 \text{ mmol} \times 174 \text{ g/mol} \\ &= 4,1238 \text{ mg} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Berat percobaan} &= \text{berat percobaan} \times \% \text{ area KG} \\ &= 4,0926 \text{ mg} \times 10,76 \% \\ &= 0,4404 \text{ mg} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \% \text{ Hasil} &= \text{Berat Percobaan} / \text{Berat Teoritis} \times 100\% \\ &= 0,4404 \text{ mg} / 4,1238 \text{ mg} \times 100\% \\ &= 10,68 \% \end{aligned}$$

L.5.2 Oksidasi 4-(tetrahydro-2'-piraniloksi)-1-butanol dengan PCC

Persamaan Reaksi



Perhitungan :

Mol 4-(tetrahydro-2'-piraniloksi)-1-butanol = 0,003 mol

Berat Teoritis 4-(tetrahydro-2'-piraniloksi)-1-butanal =

Berat = Mol x BM

= 0,003 mol x 172 g/mol

= 0,5160 g

Berat percobaan = berat percobaan x % area KG

= 0,3838 g x 91,18 %

= 0,3500 g

% Hasil = Berat Percobaan/Berat Teoritis x 100%

= 0,3500 g/0,5160 g x 100%

= 67,83 %

Lampiran 6 Hasil Pemisahan dengan KLT



1



2



3



4

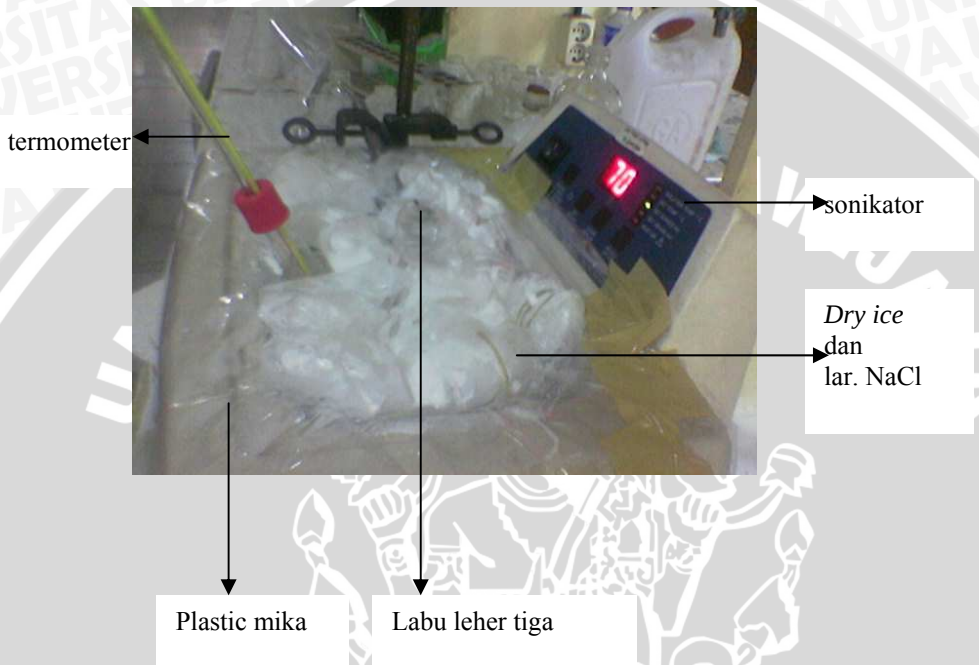
Keterangan :

1. Diklorometana
2. Diklorometana : asam asetat (20:1)
3. n-heksana : dietileter (1:5)
4. n-heksana : dietileter (5:1)

Urutan Noda dari Kiri Ke Kanan : 1,4-Butanadiol, DHP, Sampel

Lampiran 7 Gambar Rangkaian Alat Penelitian

L.7.1 Gambar Rangkaian Reaksi Perlindungan



b. Gambar Rangkaian Alat Reaksi Oksidasi



c. Gambar Rangkaian Alat Destilasi Vakum



termometer

Labu alas
bulat

kondensor

adapter

Pompa
vakum

*Heating
mantle*

Labu
penampung