

**SINTESIS 4-METIL-5-NONANOL DARI BAHAN DASAR
1-PENTANOL DAN 2-BROMOPENTANA MENGGUNAKAN
GELOMBANG ULTRASONIK**

SKRIPSI

oleh :
CHARISSUDIN RUBAI
0510920013-92



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

MALANG

2009

**SINTESIS 4-METIL-5-NONANOL DARI BAHAN DASAR
1-PENTANOL DAN 2-BROMOPENTANA MENGGUNAKAN
GELOMBANG ULTRASONIK**

SKRIPSI

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

oleh :
CHARISSUDIN RUBAI
0510920013-92



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

MALANG

2009

PENGESAHAN SKRIPSI

SINTESIS 4-METIL-5-NONANOL DARI BAHAN DASAR 1-PENTANOL DAN 2-BROMOPENTANA MENGGUNAKAN GELOMBANG ULTRASONIK

oleh :
CHARISSUDIN RUBAI
0510920013-92

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

Menyetujui,

Pembimbing I

Pembimbing II

Drs. Warsito, MS
NIP. 131 471 016

Dr. Rurini Retnowati, MSi
NIP. 131 759 593

Mengetahui,
Ketua Jurusan Kimia
Fakultas MIPA Universitas Brawijaya

Dr. Sasangka Prasetyawan, MS
NIP.131 653 134

LEMBAR PERNYATAAN

Saya yang bertanda tangan di bawah ini :

Nama : Charissudin Rubai

NIM : 0510920013-92

Jurusan : Kimia

Penulisan skripsi berjudul :

SINTESIS 4-METIL-5-NONANOL DARI BAHAN DASAR 1-PENTANOL DAN 2-BROMOPENTANA MENGUNAKAN GELOMBANG ULTRASONIK

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 di kemudian 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, Agustus 2009

Yang menyatakan,

Charissudin Rubai
NIM. 0510920013-92

SINTESIS 4-METIL-5-NONANOL DARI BAHAN DASAR 1-PENTANOL DAN 2-BROMOPENTANA MENGGUNAKAN GELOMBANG ULTRASONIK

ABSTRAK

Senyawa 4-metil-5-nonanol merupakan komponen utama dalam feromon agregat kumbang kelapa *Rhynchophorus ferrugineus* yang dapat disintesis dari bahan dasar 1-pentanol dan 2-bromopentana dengan bantuan gelombang ultrasonik. Sintesis ini dilakukan dalam dua tahap, tahap pertama adalah oksidasi 1-pentanol menjadi pentanal menggunakan *pyridinium chlorochromate* (PCC). Tahap kedua adalah pembentukan reagen Grignard dengan mereaksikan antara logam magnesium dengan 2-bromopentana. Reagen Grignard ini kemudian direaksikan secara *insitu* dengan pentanal membentuk 4-metil-5-nonanol. Penentuan waktu optimum pada setiap tahapan sintesis dilakukan dengan variasi waktu sonikasi. Sonikasi pada oksidasi 1-pentanol dilakukan dengan waktu reaksi 15, 30, dan 45 menit, sedangkan untuk sintesis 4-metil-5-nonanol dilakukan dengan waktu reaksi 10, 15, 20, dan 25 menit. Identifikasi hasil sintesis dilakukan dengan menggunakan kromatografi gas (KG) dan spektrofotometri *Infra Red* (IR). Hasil penelitian menunjukkan bahwa pentanal dapat disintesis dengan waktu optimum sonikasi 30 menit dengan persen hasil sebesar 62,48 %, sedangkan 4-metil-5-nonanol dapat disintesis dengan waktu optimum sonikasi selama 15 menit dengan persen hasil sebesar 70,90 %. Hasil identifikasi gugus fungsi senyawa 4-metil-5-nonanol menggunakan spektrofotometer IR menunjukkan adanya serapan tajam dan melebar pada daerah $3398,34 \text{ cm}^{-1}$ yang merupakan serapan gugus OH. Serapan pada $1120,56 \text{ cm}^{-1}$ merupakan serapan C-O dari vibrasi ulur ciri khas dari alkohol sekunder.

Kata kunci : 4-Metil-5-nonanol, gelombang ultrasonik, PCC, reaksi Grignard.

SYNTHESIS 4-METHYL-5-NONANOL FROM 1-PENTANOL AND 2-BROMOPENTANE AS STARTING MATERIALS UNDER ULTRASONIC WAVE IRRADIATION

ABSTRACT

4-methyl-5-nonanol is the major component of aggregate feromons of red palm weevil (*Rhynchophorus ferrugineus*) which can be synthesized from 1-pentanol and 2-bromopentane as starting materials under ultrasonic wave irradiation. It is synthesized at two steps, the first step is the oxidation of 1-pentanol to pentanal using pyridinium chlorochromate (PCC). The second step is the preparation of Grignard reagent by reacting magnesium metal with 2-bromopentane, then it reacted with pentanal (*insitu*) to form 4-methyl-5-nonanol. Optimum time of synthesis in every step of reaction was determined by applying sonication time variation. Sonication time of oxidation of 1-pentanol performed at 15, 30, and 45 minutes, and 4-methyl-5-nonanol synthesis performed at 10, 15, 20, and 25 minutes. The product obtained were identified by Gas Chromatography (GC) and Infra Red (IR) spectrophotometer. Based on the GC chromatogram identification, pentanal can be synthesized within 30 minutes of sonication with 62.48 % of yield, whereas 4-methyl-5-nonanol can be synthesized within 15 minutes of sonication with 70.90 % of yield. The identification result of functional group of 4-methyl-5-nonanol by IR spectrophotometer showed that the sharp and broad absorption of OH group stretching vibration at 3398.34 cm^{-1} . The absorption characteristic of C-O group stretching vibration of alcohol at 1120.56 cm^{-1} indicates the presence of alcohol.

Keyword : *4-Methyl-5-nonanol, ultrasonic wave, PCC, Grignard reaction.*

KATA PENGANTAR

Puji syukur penulis panjatkan kehadirat Allah SWT yang telah melimpahkan rahmat dan hidayah-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan skripsi ini dengan sebaik-baiknya. Skripsi ini berjudul “SINTESIS 4-METIL-5-NONANOL DARI BAHAN DASAR 1-PENTANOL DAN 2-BROMOPENTANA MENGGUNAKAN GELOMBANG ULTRASONIK ” merupakan sebagian persyaratan akademik untuk mencapai gelar sarjana sains di Jurusan Kimia Fakultas MIPA Universitas Brawijaya.

Pada kesempatan ini pula dengan segala kerendahan dan ketulusan hati, penulis ingin menyampaikan ucapan terima kasih yang sebesar-besarnya kepada :

1. Drs. Warsito, MS. selaku Dosen Pembimbing I, dan Dr. Rurini Retnowati, MSi. selaku Dosen Pembimbing II, atas segala pengarahan, perhatian, tenaga, pikiran, kesabaran dan segala sesuatu yang telah diberikan selama penyusunan tugas akhir ini.
2. Dr. Sasangka Prasetyawan, M.S. selaku Ketua Jurusan Kimia, serta segenap Staf Pengajar dan Karyawan Jurusan Kimia
3. Ir. Bambang Ismuyanto, M.S. selaku dosen Penasehat Akademik yang telah memberikan nasehat dan arahan selama masa studi.
4. Kedua orang tua yang selalu mengiringi penulis dengan doa, perhatian dan kasih sayang serta dukungan hingga selesainya tugas akhir ini.
5. Para laboran yang telah banyak memberikan petunjuk dan nasehat.
6. Semua teman-teman di Jurusan Kimia atas doa dan dukungannya.

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

Malang, Agustus 2009

Penulis

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	i
HALAMAN PENGESAHAN	ii
HALAMAN PERNYATAAN	iii
ABSTRAK	iv
ABSTRACT	v
KATA PENGANTAR	vi
DAFTAR ISI	vii
DAFTAR GAMBAR	x
DAFTAR TABEL	xii
DAFTAR LAMPIRAN	xiii
BAB I PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Perumusan Masalah	3
1.3 Pembatasan Masalah	3
1.4 Tujuan Penelitian	4
1.5 Manfaat Penelitian	4
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	5
2.1 Feromon	5
2.2 Analisis Retrosintesis 4-metil-5-nonanol	6
2.3 Sintesis Alkohol	9
2.3.1 Reagen Grignard	9
2.3.2 Reaksi adisi reagen Grignard	10
2.3.3 Oksidasi alkohol.....	11
2.3.4 Reaksi eliminasi alkohol	14
2.4 Gelombang Ultrasonik	15
2.4.1 Peristiwa kavitasi	16
2.4.2 Energi gelombang ultrasonik	17
2.4.3 Aplikasi gelombang ultrasonik dalam bidang kimia (<i>sonochemistry</i>)	19
2.5 Spektrofotometri <i>Infra Red</i> (IR)	21
2.6 Kromatografi Gas (KG)	21
2.7 Hipotesis	22

BAB III METODE PENELITIAN	23
3.1 Waktu dan Tempat Penelitian	23
3.2 Bahan dan Alat Penelitian	23
3.2.1 Bahan penelitian	23
3.2.2 Alat penelitian	23
3.3 Cara Kerja Penelitian	23
3.3.1 Penentuan Waktu Optimum Oksidasi 1-pentanol.....	24
3.3.2 Oksidasi 1-pentanol	24
3.3.3 Penentuan Waktu Optimum Sintesis 4-metil-5-nonanol	24
3.3.4 identifikasi senyawa hasil sintesis	24
A. Spektrometer IR	24
B. Kromatografi gas	25
3.3.5 Analisis Data	25
A. Spektra IR	25
B. Kromatogram KG	26
 BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN	 27
4.1 Oksidasi 1-pentanol Menjadi Pentanal	27
4.1.1 Identifikasi pentanal hasil oksidasi	27
A. Spektrofotometer IR	27
B. Kromatografi Gas	29
4.1.2 Mekanisme reaksi oksidasi 1-pentanol	30
4.1.3 Penentuan waktu optimum oksidasi 1-pentanol.....	32
4.2 Sintesis 4-metil-5-nonanol	33
4.2.1 Identifikasi senyawa 4-metil-5-nonanol hasil sintesis	33
A. Spektrofotometer IR	33
B. Kromatografi Gas	35
4.2.2 Pembuatan reagen Grignard (sekunder amilmagnesium bromida)	36
4.2.3.Mekanisme reaksi adisi Grignard dalam sintesis 4-metil-5-nonanol	37
4.2.4.Penentuan waktu optimum sintesis 4-metil-5-nonanol	40

BAB V KESIMPULAN DAN SARAN	42
5.1 Kesimpulan	42
5.2 Saran	42
DAFTAR PUSTAKA	43
LAMPIRAN	46

UNIVERSITAS BRAWIJAYA



DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Struktur 4-metil-5-nonanol.....	6
Gambar 2.2	Retrosintesis 4-metil-2-pentanol	7
Gambar 2.3	Sintesis 4-metil-2-pentanol	7
Gambar 2.4	Retrosintesis 4-metil-5-nonanol	8
Gambar 2.5	Sintesis 4-metil-5-nonanol	8
Gambar 2.6	persamaan reaksi pembentukan reagen Grignard	9
Gambar 2.7.	Persamaan reaksi reagen grignard dengan semua senyawa yang mengandung hidrogen asam.....	10
Gambar 2.8	Reaksi adisi reagen Grignard	11
Gambar 2.9	Stuktur PCC	13
Gambar 2.10	Reaksi pembentukan oksidator PCC	13
Gambar 2.11	Mekanisme reaksi dehidrasi 2-pentanol	14
Gambar 2.12	Kisaran frekuensi suara	15
Gambar 2.13	Karakteristik gelombang ultrasonik	16
Gambar 2.14	Peristiwa Kavitasi.....	17
Gambar 2.15	Skema alat <i>ultrasonic cleaning bath</i> dalam laboratorium	20
Gambar 4.1	Spektra IR pentanal	28
Gambar 4.2	Kromatogram kg pentanal hasil sintesis (a), pentanal standar (b), dan bahan dasar 1-pentanol (c).	29
Gambar 4.3	Mekanisme reaksi oksidasi 1-pentanol.....	31
Gambar 4.4	Mekanisme reaksi dehidrasi 1-pentanol.....	31
Gambar 4.5	Grafik Hubungan Antara Persen Hasil Pentanal dengan lama sonikasi pada reaksi oksidasi.....	32
Gambar 4.6	Spektra IR dari 4-metil-5-nonanol hasil sintesis	34
Gambar 4.7	Kromatogram KG 4-metil-5-nonanol hasil sintesis (a), bahan dasar pentanal (b), bahan dasar 2-bromopentana (c).....	35
Gambar 4.8	Reaksi pembentukan sekunder amilmagnesium bromida	37
Gambar 4.9	Interaksi antara eter dengan reagen Grignard.....	37

Gambar 4.10	Mekanisme reaksi adisi nukleofilik reagen Grignard	38
Gambar 4.11	Reaksi hidrolisis 4-metil-5-nanoksimagesium bromida oleh NH_4Cl	39
Gambar 4.12	Mekanisme reaksi dehidrasi 4-metil-5-nonanol	39
Gambar 4.13	Grafik hubungan antara persen hasil 4-metil-5-nonanol dengan lama sonikasi pada reaksi Grignard	40



DAFTAR TABEL

Tabel 4.1	Tipe Gugus Fungsi Spektrum IR Senyawa Pentanal	28
Tabel 4.2	Tipe Gugus Fungsi Spektrum IR Senyawa 4-metil-5-nonanol	34

UNIVERSITAS BRAWIJAYA



DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1	Preparasi Bahan	47
Lampiran 2	Skema Kerja Penelitian	48
Lampiran 3	Kromatogram GC dan Spektra IR Sintesis n-pentanal	51
Lampiran 4	Kromatogram GC dan Spektra IR Sintesis 4-metil-5-nonanol	53
Lampiran 5	Perhitungan Persen Hasil Sintesis	55
Lampiran 6	Perhitungan Energi Gelombang Ultrasonik Pada Variasi Waktu	58



BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Senyawa 4-metil-5-nonanol merupakan komponen utama penyusun feromon agregat kumbang kelapa (*Rhynchophorus ferrugineus*) (Hallet, 1996). Kumbang ini menjadi hama bagi tanaman kelapa di dunia khususnya di Indonesia (Mahmud, 1990).

Penggunaan insektisida dalam upaya pengendalian kumbang kelapa dapat menimbulkan berbagai dampak negatif bagi lingkungan, seperti terjadinya residu dalam air, tanah, dan hasil pertanian, serta matinya makhluk hidup bukan sasaran, dan timbulnya resistensi hama (Rajapakse dan Hall, 1997). Saat ini metode yang sering digunakan dalam upaya pengendalian hama kumbang kelapa adalah dengan menggunakan feromon (4-metil-5-nonanol). Penggunaan feromon mempunyai beberapa keuntungan, antara lain dapat mengontrol populasi serangga sasaran, sehingga pengendalian secara kimiawi maupun hayati dapat diperkirakan secara tepat (Soebandrijo, 1990).

Fathiya (2002) telah mengisolasi senyawa 4-metil-5-nonanol dari kumbang *R. ferrugineus*, namun hasil yang diperoleh dari isolasi sangat sedikit (0,01 g setiap 1 ekor kumbang) dan memerlukan waktu yang lama. Untuk itu perlu dikembangkan metode sintesis senyawa tersebut.

Perancangan sintesis senyawa 4-metil-5-nonanol dapat dilakukan melalui pendekatan teknik analisis retrosintesis, sehingga nantinya dapat diperkirakan jalur sintesis dan kondisi reaksi yang sesuai. Retrosintesis dilakukan untuk menentukan bahan dasar yang digunakan dalam sintesis dengan cara dilakukan rancangan pekerjaan mundur dari molekul target secara berurutan sampai didapatkan bahan dasar yang sederhana. Sedangkan untuk sintesis senyawa target dilakukan langkah sebaliknya (Warren, 1982).

Beberapa metode sintesis yang telah dilakukan untuk mensintesis senyawa 4-metil-5-nonanol ini antara lain dilakukan oleh Odriozola, *et al.* (1999) yang telah berhasil mensintesis feromon ini dengan menggunakan bahan dasar oksazolodinol, sedangkan Mori dalam Odriozola (1999) mensintesis feromon ini dengan menggunakan bahan dasar epoksi alkohol. Kedua metode sintesis tersebut mempunyai beberapa kelemahan, yaitu

memerlukan kondisi reaksi khusus dan hanya didapatkan persen hasil sekitar 56 %. Oleh sebab itu diperlukan metode sintesis lain dengan bahan dasar yang mudah didapatkan, murah, dan kondisi reaksi mudah untuk dilakukan.

Berdasarkan hasil analisis retrosintesis, didapatkan bahwa senyawa 4-metil-5-nonanol dapat disintesis dari bahan dasar 2-bromopentana dan 1-pentanol. Sedangkan untuk langkah sintesisnya dapat dilakukan melalui tahapan reaksi oksidasi terhadap 1-pentanol menjadi pentanal yang kemudian direaksikan dengan reagen Grignard sekunder amilmagnesium bromida yang berasal dari 2-bromopentana.

Dalam tahap oksidasi 1-pentanol, jenis oksidator perlu dipertimbangkan supaya tidak terjadi reaksi oksidasi lebih lanjut menjadi asam pentanoat. Agen oksidasi yang sering digunakan dalam reaksi oksidasi alkohol antara lain kalium permanganat panas, HNO_3 pekat, dan asam kromat (Fessenden dan Fessenden, 1982). Hasanah (2003) telah mengoksidasi 1-pentanol dengan asam kromat dan dihasilkan pentanal dengan persen hasil 3 % dan rendemen 3,78 %. Reagensia yang lebih baik untuk mengoksidasi suatu alkohol primer menjadi aldehyd adalah *Pyridinium Chloro Chromate* (PCC) (Fessenden dan Fessenden, 1982). Reagen ini merupakan oksidator yang bersifat lunak dan hanya mengoksidasi alkohol primer menjadi aldehyd (Servi, 2001). Corey dan Suggs (1975) telah melakukan reaksi oksidasi terhadap senyawa 1-dekanol menggunakan oksidator PCC membentuk senyawa dekanal dengan persen hasil sebesar 92 %. Dalam Fessenden dan Fessenden (1982) senyawa 1-heptanol yang dioksidasi menggunakan PCC menghasilkan heptanal dengan persen hasil 72 – 84 %.

Sintesis alkohol baik primer, sekunder, maupun tersier dapat dilakukan dengan cara mereaksikan dengan suatu senyawa yang mempunyai gugus karbonil dengan suatu Reagen Grignard. Meraz (2002) telah mensintesis trifenil karbinol dari bahan dasar fenilmagnesium bromida dan metil benzoat melalui mekanisme reaksi Grignard dengan persen hasil sebesar 87 %. Senyawa 3-metil-2-butanol juga telah berhasil disintesis dari asetaldehyd dengan isopropilmagnesium bromida yang berasal dari isopropil bromida yang direaksikan dengan logam magnesium dalam pelarut eter dan dihasilkan produk 68 % (Furnish, 1978).

Saat ini, banyak reaksi sintesis senyawa organik yang menggunakan bantuan gelombang ultrasonik (*sonochemistry*), karena keunggulannya dapat meningkatkan produk, lebih cepat, dapat menggunakan temperatur yang rendah, dan memungkinkan reaksi menggunakan reagen organometalik dengan aman (Singh,1998). Penggunaan gelombang ultrasonik ini juga dapat menggantikan peran pemanasan dalam proses reaksi sintesis senyawa organik.

Hu dan Wang (2001) menerapkan gelombang ultrasonik untuk reaksi adisi, substitusi, hidrolisis, esterifikasi, oksidasi dan sebagainya dengan hasil yang baik. Xia (2001) mensintesis dan mengkarakteristik konduktivitas partikel nanopolianilin dengan menggunakan bantuan gelombang ultrasonik yang dilakukan dengan variasi waktu dan perbandingan rasio reaktan 1:1 antara anilin dengan ammonium peroksidisulfat ((NH₄)₂S₂O₈). Pada penelitian tersebut didapatkan waktu optimum pada waktu sonikasi 3 menit.

Secara teoritis waktu optimum oksidasi 1-pentanol menjadi pentanal adalah 27,6 menit, sedangkan untuk sintesis 4-metil-5-nonanol adalah 9,62 menit. Sehingga dalam penelitian ini digunakan variasi waktu mendekati waktu optimum secara teoritis.

1.2 Perumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang di atas, maka dapat dirumuskan permasalahan dari penelitian ini yaitu :

1. Apakah senyawa 4-metil-5-nonanol dapat disintesis dari bahan dasar 1-pentanol dan 2-bromo pentana melalui tahapan reaksi oksidasi 1-pentanol menjadi pentanal dan Grignard menggunakan gelombang ultrasonik.
2. Berapakah waktu optimum sonikasi pada tahap oksidasi dan reaksi Grignard dalam sintesis 4-metil-5-nonanol.

1.3 Pembatasan Masalah

1. Ultrasonik yang digunakan tipe Ultrasonic Cleaner, Model 2210, 234/240 VAC dengan kapasitas : 2.81L (3/4 gal.) dan frekuensi 47 kHz ± 6 %
2. Oksidator yang digunakan adalah PCC.

3. Variasi lama waktu sonikasi pada oksidasi 1-pentanol adalah 15, 30, dan 45 menit. Sedangkan pada sintesis 4-metil-5-nonanol adalah 10, 15, 20, dan 25 menit.

1.3 Tujuan Penelitian

Adapun tujuan dari penelitian ini yaitu :

1. Mensintesis senyawa 4-metil-5-nonanol dari bahan dasar 1-pentanol dan 2-bromo pentana melalui tahapan reaksi oksidasi 1-pentanol menjadi pentanal dan Grignard menggunakan gelombang ultrasonik.
2. Menentukan waktu optimum sonikasi pada setiap tahap oksidasi dan reaksi Grignard dalam sintesis 4-metil-5-nonanol.

1.4. Manfaat Penelitian

Diharapkan melalui penelitian ini dapat memberikan informasi ilmiah tentang metode yang lebih mudah dalam sintesis feromon kumbang kelapa (4-metil-5-nonanol) dari bahan dasar 1-pentanol dan 2-bromo pentana melalui tahapan reaksi oksidasi dan Grignard dengan menggunakan gelombang ultrasonik.

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

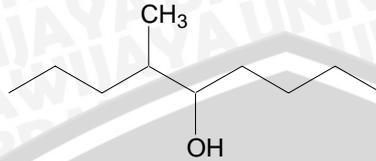
2.1 Feromon

Istilah feromon berasal dari bahasa Yunani "pherein" yang berarti membawa dan "hormone" yang berarti mendorong. Istilah ini pertama kali dikemukakan oleh Karlson dan Butenandt, yaitu ilmuwan yang pertama kali mengisolasi feromon dari ngengat ulat sutra (Hughes, *et al.*, 1974). Feromon merupakan senyawa kimia yang disekresi oleh anggota dari suatu serangga untuk menarik serangga lain. Senyawa ini dalam kuantitas yang sangat kecil dapat menyebabkan timbulnya tanggapan dari serangga lain dari spesies yang sama.

Seekor serangga betina yang khas dapat mengemban hanya 10^{-8} gram zat penarik seks, namun cukup untuk menarik lebih dari satu milyar pejantan yang bermil-mil jauhnya. Seekor ngengat jantan dapat "mencium" bau seekor ngengat betina pada jarak 7 mil. Feromon bersifat spesifik untuk setiap spesies sehingga dapat digunakan untuk mengendalikan hama secara spesifik pula (Bailey, *et al.*, 1978).

Kumbang dalam anggota *Rhynchoponinae* (*Rhynchophorus spp.*, *Dynamis borassai*, *Metamamius hemipterus*, *Rabdocellus obscurus*, dan *Parasivus clistortus*) menggunakan feromon agregat yang dihasilkan oleh kumbang jantan untuk berkomunikasi. Feromon untuk kumbang-kumbang ini adalah dari golongan alkohol sekunder dengan 8, 9, atau 10 atom karbon dan mempunyai gugus metil sebagai cabang. Senyawa 4-metil-5-nonanol (*ferrugineol*) adalah komponen utama penyusun feromon agregat untuk *R. ferrugineus*, *R. vulneratus*, *R. bilineatus*, *M. hemiptus*, dan *D. borassai*. Sedangkan senyawa 5-metil-4-oktanol, 3-metil-4-oktanol dan 6-metil-2-heptan-4-ol adalah komponen utama feromon agregat untuk *R. cruentatus*, *R. phoenicis* dan *R. palmarum* (Gibblin, *et al.*, 1996).

Fathiya (2002) telah mengisolasi senyawa 4-metil-5-nonanol dari kumbang jantan *R. ferrugineus*. Senyawa ini mempunyai struktur sebagai berikut :



Gambar 2.1. Struktur 4-metil-5-nonanol

2.2 Analisis Retrosintesis 4-metil-5-nonanol

Sintesis suatu senyawa kimia dapat dilakukan melalui beberapa metode dengan bahan dasar yang berbeda. Pemilihan metode dan bahan dasar yang tepat untuk sintesis senyawa organik ini didasarkan pada kemampuannya untuk menghasilkan molekul target yang maksimal dan bermutu tinggi serta faktor ketersediaan dan harga bahan dasar (Pine, *et al.*, 1987).

Pemilihan bahan dasar yang digunakan dalam sintesis dapat ditentukan dengan cara melakukan rancangan pekerjaan mundur dari molekul target secara berurutan sampai didapatkan bahan dasar yang sederhana. Proses ini disebut sebagai retrosintesis. Bagian terpenting dari retrosintesis adalah pemutusan ikatan (diskoneksi) yaitu operasi balik suatu reaksi melalui pembelahan yang dibayangkan dari suatu ikatan agar memutus ikatan molekul dari material awal yang mungkin. Diskoneksi seringkali tidak mudah dilaksanakan karena ikatan yang diputuskan haruslah sesuai dengan reaksi-reaksi yang dipercaya serta metodenya dapat dikerjakan di laboratorium. Ikatan tersebut merupakan ikatan-ikatan strategis dalam molekul target (Smith, 2002). Sedangkan tahapan retrosintesis menurut Warren (1982) adalah sebagai berikut :

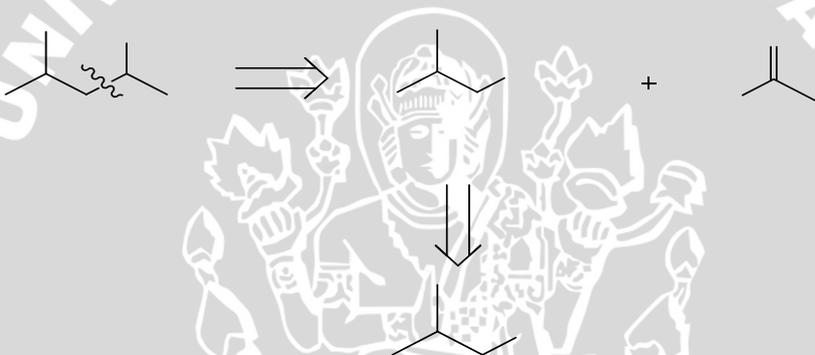
1. Dilakukan analisis terhadap gugus fungsional pada molekul target
2. Dilakukan pemutusan ikatan untuk memperpendek kerangka molekul sehingga diperoleh calon bahan dasar yang sesuai.
3. Dilakukan retrosintesis perubahan gugus fungsional
4. Ditentukan bahan dasarnya

Setelah didapatkan bahan dasar yang sesuai kemudian dilakukan sintesis dengan tahapan sebagai berikut :

1. Rencana sintesis ditulis menurut hasil analisis retrosintesis, kemudian ditambahkan bahan dasar dan kondisi reaksi yang sesuai

2. Dilakukan tinjauan kembali terhadap jalan sintesis yang relevan

Tuot dan Guyard dalam Warren (1982) telah berhasil mensintesis senyawa 4-metil-2-pentanol. Sebelum mensintesis 4-metil-2-pentanol, terlebih dahulu dilakukan analisis retrosintesis yaitu dengan pemutusan ikatan C-C sehingga didapatkan senyawa isobutilmagnesium bromida dan asetaldehid. Kemudian dilakukan interkonversi gugus fungsi (IGF) terhadap senyawa isobutilmagnesium bromida dan didapatkan senyawa isobutil bromida. Berdasarkan analisis retrosintesis ini, dapat diketahui bahwa senyawa 4-metil-2-pentanol dapat disintesis dengan menggunakan bahan dasar isobutil bromida dan asetaldehid.



Gambar 2.2. Retrosintesis 4-metil-2-pentanol

Berdasarkan analisis retrosintesis tersebut, langkah pertama untuk mensintesis 4-metil-2-pentanol adalah preparasi reagen Grignard, yaitu dengan cara mereaksikan isobutil bromida dengan logam magnesium. Reagen Grignard (isobutilmagnesium bromida) yang terbentuk kemudian direaksikan dengan etanal (asetaldehid) sehingga terbentuk senyawa 4-metil-2-pentanol.



Gambar 2.3. Sintesis 4-metil-2-pentanol

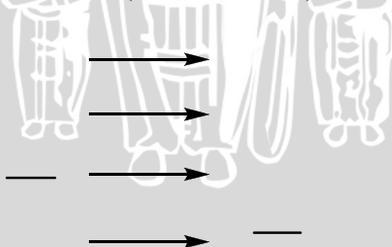
2.3 Sintesis Alkohol

Alkohol adalah senyawa yang mempunyai rumus ROH, di mana R adalah gugus alkil. Gugus ini dapat berupa rantai terbuka, rantai tertutup (siklis), dan mempunyai ikatan rangkap atau gugus aromatis. Berdasarkan letak atom C yang mengikat gugus OH, alkohol dapat dibedakan menjadi alkohol primer, alkohol sekunder, dan alkohol tersier (Respati, 1986).

Beberapa metode yang dapat digunakan untuk mensintesis alkohol (Fessenden dan Fessenden, 1982) yaitu, mereaksikan alkil halida dengan ion OH⁻ yang diolah dengan natrium hidroksida dalam air. Metode ini tidak baik untuk mensintesis alkohol sekunder dan tersier, karena akan dihasilkan produk eliminasi. Alkohol juga dapat disintesis dari senyawa karbonil dengan jalan reduksi, dimana atom hidrogen ditambahkan kepada gugus karbonil. Metode lain yang sangat berguna untuk mensintesis alkohol dengan kerangka karbon yang rumit dan panjang adalah dengan menggunakan reaksi adisi reagen Grignard terhadap senyawa karbonil.

2.3.1 Reagen Grignard

Alkil magnesium halida atau lebih dikenal dengan reagen Grignard merupakan senyawa organologam penting yang banyak digunakan dalam sintesis senyawa organik. Reagen Grignard ini dihasilkan melalui reaksi alkil halida dengan logam magnesium dalam pelarut eter (Fessenden dan Fessenden, 1982). Pembentukan reagen Grignard melalui mekanisme radikal bebas seperti terlihat pada persamaan reaksi berikut (Postema, 2003) :



Gambar 2.6. Persamaan reaksi pembantuan reagen Grignard

Reagen Grignard merupakan senyawa tidak stabil, kecuali bila dilarutkan dalam pelarut eter. Eter tidak reaktif terhadap reagen

Grignard dan dapat menyumbangkan pasangan elektron bebasnya terhadap logam magnesium. Gugus alkilnya memberikan lingkungan hidrokarbon yang berperan sebagai pelarut bagi gugus alkil dari reagen Grignard (Fessenden dan Fessenden, 1982).

Reagen Grignard merupakan basa kuat yang bertindak sebagai nukleofil (Ault, 1983). Hal ini disebabkan atom karbon yang berikatan dengan logam magnesium terpolarisasi menjadi bermuatan negatif parsial dan memiliki karakter seperti karbanion. Sebagai basa kuat reagen Grignard akan bereaksi dengan semua senyawa yang mengandung hidrogen asam seperti air, alkohol, dan amina menghasilkan alkana. Oleh sebab itu semua peralatan dan bahan yang digunakan dalam preparasi reagen Grignard harus dalam keadaan kering (Wiliamson, 1987). Selain itu diusahakan bebas dari oksigen dan karbondioksida sebab akan merusak reagen Grignard yang terbentuk (Robert, *et al.*, 1985).

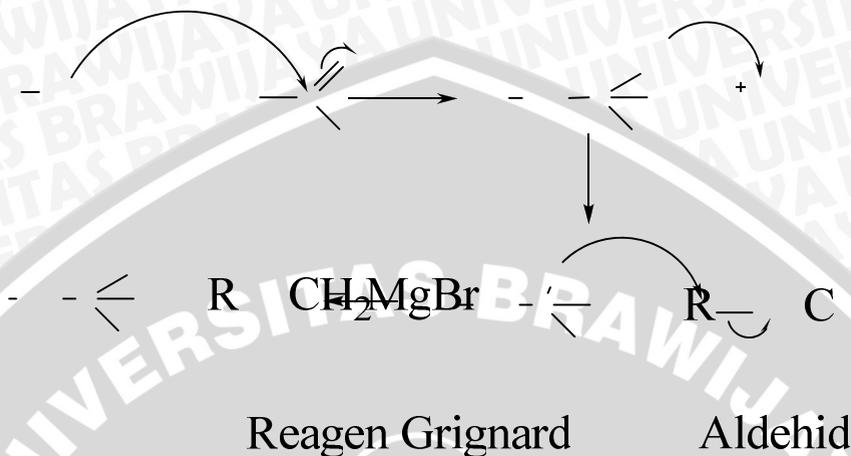


Gambar 2.7. Persamaan reaksi reagen grignard dengan semua senyawa yang mengandung hidrogen asam

2.3.2 Reaksi adisi reagen Grignard

Reaksi terpenting dari reagen Grignard adalah reaksi dengan senyawa yang mengandung gugus karbonil seperti aldehyd (Carey dan Sunberg, 1985). Pada gugus karbonil aldehyd, elektron dalam ikatan rangkap karbon oksigen (sigma dan pi) ditarik ke atom oksigen yang lebih elektronegatif. Karbon karbonil menjadi bermuatan parsial positif dan akan diserang oleh karbon dari reagen Grignard. Produk reaksi yang dihasilkan adalah garam alkoksi magnesium halida dan bila diolah lebih lanjut dengan air atau larutan asam akan menghasilkan alkohol. Peristiwa ini dapat ditunjukkan pada Gambar 2.8 (Fessenden dan Fessenden, 1997).





Gambar 2.8. Reaksi adisi reagen Grignard

Sintesis senyawa alkohol melalui reaksi adisi reagen Grignard telah banyak dilakukan, baik alkohol primer, sekunder, maupun tersier dengan persen hasil yang tinggi. Senyawa 3-metil-2-butanol telah disintesis dari asetaldehid dengan isopropilmagnesium bromida yang digunakan berasal dari isopropil bromida yang direaksikan dengan logam magnesium dalam pelarut eter (Furnish, *et. al*, 1978). Senyawa 4-metil-3-heptanol yang merupakan prekursor untuk sintesis senyawa 4-metil-3-heptanon (feromon bagi semut pemotong daun di Texas) juga telah disintesis dari sekunder amil magnesium bromida dengan propionaldehid yang kemudian dihidrolisis dengan larutan amonium klorida (Streitweisser, 1985).

2.3.3 Oksidasi alkohol

Dalam kimia anorganik, oksidasi didefinisikan sebagai dilepaskannya elektron oleh suatu atom, sedangkan reduksi adalah diperolehnya elektron oleh suatu atom. Dalam reaksi organik, tidak mudah untuk menentukan apakah sebuah atom karbon memperoleh atau kehilangan elektron, tetapi ada aturan sederhana untuk menentukan apakah senyawa organik itu dioksidasi ataukah direduksi yaitu (Fessenden dan Fessenden, 1982) :

1. Jika sebuah molekul memperoleh oksigen atau kehilangan hidrogen maka molekul itu teroksidasi



2. Jika molekul itu kehilangan oksigen atau memperoleh hidrogen, maka molekul itu tereduksi



Alkohol primer dapat dioksidasi menjadi aldehyd atau asam karboksilat tergantung pada kondisi reaksi dan juga agen pengoksidasi yang digunakan. Untuk membentuk asam karboksilat, alkohol terlebih dahulu dioksidasi menjadi aldehyd lalu dioksidasi lebih lanjut menjadi asam karboksilat. Alkohol sekunder teroksidasi menjadi keton, sedangkan untuk alkohol tersier tidak dapat teroksidasi (Kavala, *et al.*, 2004).

Hasil oksidasi dari alkohol primer mula-mula adalah suatu aldehyd (RCHO) yang kemudian mengalami oksidasi lebih lanjut membentuk asam karboksilat. Apabila digunakan oksidator kuat, maka alkohol langsung membentuk asam karboksilat tanpa membentuk intermediet aldehyd. Agen oksidator tertentu harus digunakan agar alkohol dapat membentuk aldehyd sebagai intermediet (Fessenden, 1997).

Beberapa zat pengoksidasi yang biasa untuk oksidasi ialah (Fessenden dan Fessenden, 1982) :

1. Kalium permanganat basa : $\text{KMnO}_4 + \text{OH}^-$
2. HNO_3 pekat dalam keadaan panas
3. Asam kromat : H_2CrO_4 (dibuat *insitu* dari CrO_3 atau Cr_2O_7 dengan H_2SO_4 yang biasa disebut dengan reagen Jones)
4. Kromium trioksida (CrO_3) yang dikomplekskan dengan piridina dan HCl

Oksidator yang sering digunakan untuk mengoksidasi alkohol primer dan sekunder adalah turunan asam kromat. Dua macam oksidannya adalah reagen Jones (larutan dari natrium dikromat dalam larutan asam sulfat) dan PCC ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}^+\text{CrO}_3\text{Cl}^-$) dalam larutan

metilen klorida. Agen pengoksidasi kuat seperti kalium permanganat panas atau CrO_3 dalam asam sulfat akan mengoksidasi alkohol menjadi asam karboksilat. Salah satu cara untuk mendapatkan aldehyd adalah dengan menggunakan agen pengoksidasi yang lunak seperti PCC (Kavala, *et al.*, 2004)

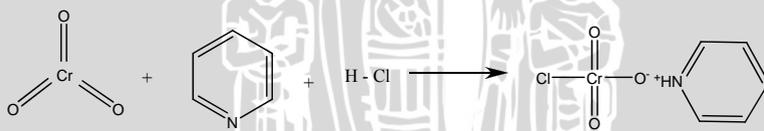
Hasanah (2003) telah mengoksidasi 1-pentanol menjadi pentanal menggunakan PCC dihasilkan pentanal dengan persen hasil 9 % dan rendemen 8,81 %, sedangkan dengan asam kromat dihasilkan persen hasil 3 % dan rendemen 3,78 %.

PCC merupakan senyawa kristal berwarna kuning oranye dengan titik leleh 205°C dapat disintesis dengan cara menambahkan piridin ke dalam larutan campuran asam hidroklorida dan kromium trioksida, kristal PCC akan segera diendapkan setelah penambahan tersebut. Dalam penggunaannya sebagai oksidator, PCC umumnya disuspensikan ke dalam diklorometana. Struktur PCC ditunjukkan pada Gambar 2.9 (Norman, 1993).



Gambar 2.9. Struktur PCC

Reaksi yang terjadi didalam pembentukan oksidator PCC adalah :



Gambar 2.10. Reaksi pembentukan oksidator PCC

Senyawa kromium(VI) trioksida (CrO_3) yang digunakan dalam pembuatan oksidator PCC dikenal pula sebagai kromat anhidrid merupakan kristal berwarna merah gelap dengan titik leleh sebesar 196°C yang dapat diperoleh melalui pengkristalan asam kromat, senyawa ini larut dalam air, alkohol dan asam-asam mineral encer (Budavari, 1989).

2.3.4 Reaksi eliminasi alkohol

Alkohol dapat mengalami reaksi eliminasi dan menghasilkan alkena dengan adanya asam kuat. Reaksi ini disebut juga reaksi dehidrasi alkohol. (Fessenden dan Fessenden, 1982).

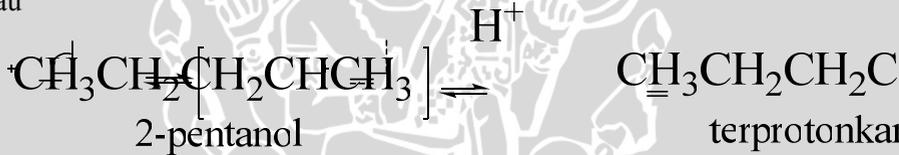
Tahap 1 (protonasi dan lepasnya air)



Tahap 2 (lepasnya H⁺)



Atau



Gambar 2.11 Mekanisme reaksi dehidrasi 2-pentanol

Pada tahap satu, elektron bebas pada atom O akan menarik ion H⁺ (mengalami protonasi) membentuk gugus hidroksi, kemudian gugus hidroksi tersebut akan putus sehingga diperoleh karbokation dan air (H₂O).

Dalam tahap kedua, karbokation tersebut kehilangan H⁺ (diberikan pada H₂O). Pada tahap ini, dalam keadaan transisi terbentuk ikatan rangkap parsial. Reaksi dehidrasi 2-pentanol dapat menghasilkan dua produk campuran senyawa alkena, akan tetapi alkena yang lebih tersubstitusi akan mempunyai jumlah yang melimpah.

Hal ini sesuai dengan aturan Saytseff di mana alkena yang memiliki gugus alkil terbanyak pada atom-atom karbon ikatan

rangkapnya, terdapat dalam jumlah terbesar dalam campuran produk reaksi eliminasi (Fessenden, 1982).

Karena kedua keadaan transisi yang menghasilkan alkena ini memiliki karakter ikatan rangkap, maka keadaan transisi yang menghasilkan alkena yang lebih stabil, juga lebih distabilkan dan memiliki energi yang lebih rendah. Reaksi yang keadaan transisinya berenergi lebih rendah, akan berlangsung lebih cepat. Oleh karena itu alkena yang lebih stabil merupakan produk yang lebih berlimpah (Fessenden dan Fessenden, 1982).

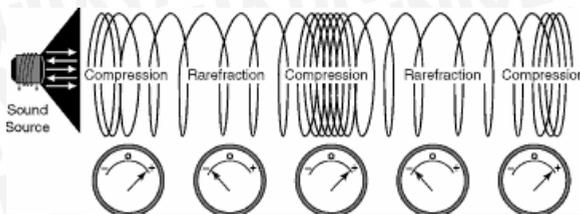
2.4 Gelombang Ultrasonik

Ultrasonik merupakan gelombang bunyi yang mempunyai frekuensi di atas batas pendengaran manusia. Batas pendengaran manusia adalah 16 Hz – 18 kHz sedangkan ultrasonik mempunyai frekuensi bunyi 20 kHz - 10 MHz. Dalam aplikasi sonokimia di laboratorium biasa digunakan frekuensi antara 20 kHz - 2 MHz. (Mason,1997).



Gambar 2.12. Kisaran frekuensi suara

Gelombang ultrasonik yang melalui medium mengakibatkan getaran partikel dalam medium. Amplitudo sejajar dengan arah rambatannya sehingga menyebabkan partikel medium membentuk rapatan (*stress*) dan regangan (*strain*). Proses berkelanjutan yang menyebabkan terjadinya rapatan dan regangan di dalam medium disebabkan oleh getaran partikel secara periodik selama gelombang ultrasonik melaluinya (Halliday dan Resnick, 1984).

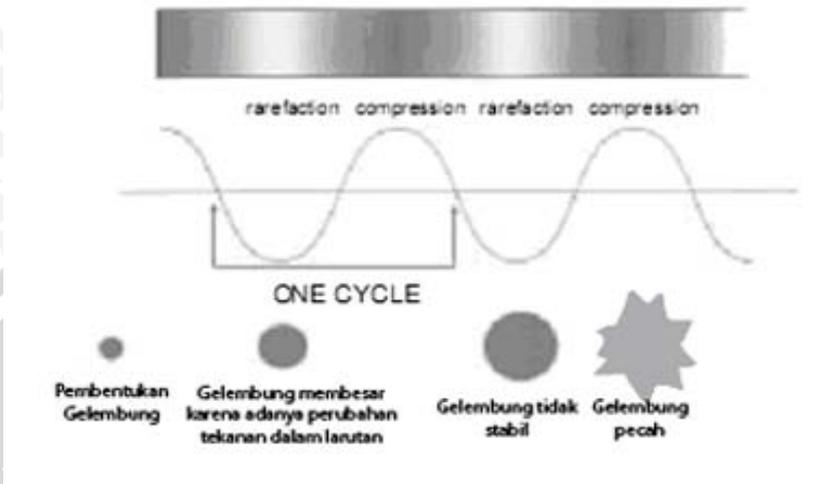


Gambar 2.13. Karakteristik gelombang ultrasonik

2.4.1 Peristiwa kavitasi

Hal utama dibalik teknologi ultrasonik yang bermanfaat dalam bidang sonokimia adalah peristiwa kavitasi. Kavitasi adalah salah satu efek dari radiasi gelombang ultrasonik di dalam cairan yang menyebabkan pecahnya gelembung gas (Trisnobudi, 2003). Gelombang ultrasonik yang diradiasikan melalui suatu medium tertentu menyebabkan adanya perubahan tekanan dalam molekul. Dengan intensitas gelombang yang cukup tinggi menyebabkan terbentuknya gelembung kavitasi. Gelombang ultrasonik menyebabkan tekanan cairan tersebut akan bertambah dari keadaan semula saat amplitudonya positif dan tekanan akan berkurang saat amplitudonya negatif. Akibat perubahan tekanan ini, maka gelembung-gelembung gas yang biasanya ada di dalam cairan akan terkompresi pada saat tekanan cairan naik dan akan tereksansi pada saat tekanan cairan turun. Jadi selama ada gelombang ultrasonik di dalam cairan, maka jari-jari gelembung-gelembung gas tersebut akan mencapai harga maksimum pada saat cairan tereksansi dan akan mencapai harga minimum pada saat cairan terkompresi (Mason,1997).

Bila amplitudo gelombang ultrasonik cukup besar maka gelembung tersebut dapat pecah menjadi gelembung yang berukuran lebih kecil pada saat kompresi, yaitu pada saat tekanan di luar gelembung cukup besar untuk memecahkan gelembung yang sebelumnya sudah berukuran maksimum (mengembang akibat ekspansi). Pecahnya gelembung ini akan menimbulkan gelombang kejut (*shock waves*) karena terjadi pada tekanan yang besar. Peristiwa kavitasi dengan pecahnya gelembung menyebabkan energi kimia dan efek mekanik (Mason,1997).



Gambar 2.14. Peristiwa kavitasi

2.4.2 Energi gelombang ultrasonik

Perambatan gelombang ultrasonik dalam suatu medium akan mengalami perpindahan partikel yang searah dengan arah penjalaran gelombangnya. Perpindahan partikel tersebut mengakibatkan penjalaran energi dalam medium sehingga terjadi proses regangan dan rapatan pada medium tersebut. Hal ini terjadi karena partikel tersebut akan mengganggu partikel sekitarnya, sehingga besarnya energi dari gelombang yang melewati medium tersebut ditentukan oleh besarnya energi kinetik. Besarnya energi gelombang ultrasonik yang dimiliki partikel dalam medium adalah hasil dari penjumlahan energi potensial (E_p) dan energi kinetik (E_k) (Sahala, 2005) :

$$E = E_p + E_k \dots\dots\dots (2.1)$$

Gelombang Ultrasonik merambat membawa energi dari satu medium ke medium lainnya. Energi tersebut dipindahkan sebagai energi getaran pada medium yang mempunyai luas permukaan penampang lintang sebesar (s). Besarnya energi gelombang ultrasonik yang melalui medium tersebut adalah (Sahala, 2005) :

$$E = 2 \cdot \pi^2 \cdot \rho \cdot s \cdot v \cdot t \cdot f^2 \cdot A^2 \dots\dots\dots (2.2)$$

Dengan :

- ρ = massa jenis medium/jaringan (kg/m^3),
- f = frekuensi (Hz)

v = kecepatan gelombang ultrasonik (m/s^2),
 A = amplitudo maksimum (m)

Dari persamaan 2.2 diperoleh hasil bahwa energi yang dibawa oleh gelombang ultrasonik sebanding dengan kuadrat amplitudo.

$$A = \frac{1}{\pi \cdot f} \times \sqrt{\frac{I}{2 \cdot \rho \cdot v}} \dots\dots\dots(2.3)$$

Dengan I adalah intensitas

Intensitas gelombang ultrasonik adalah daya (P) yang dibawa melalui luas permukaan (s) yang tegak lurus terhadap aliran energi (Sahala, 2008), maka :

$$I_0 = \frac{P}{s} \dots\dots\dots(2.4)$$

Penjalaran gelombang akan mengalami penurunan intensitas yang biasa disebut atenuasi, berkurangnya intensitas ini disebabkan oleh 2 mekanisme gelombang yang berbeda yaitu :

1. Penyebaran gelombang

Atenuasi terjadi akibat penyebaran gelombang yang disebabkan oleh menjalarnya gelombang dalam medium. Akibat bertambahnya luas medium penjalaran gelombang, maka intensitas gelombang tersebut menjadi berkurang. Bentuk dari berkas gelombang yang dipancarkan oleh sumber gelombang tergantung pada sumber dan panjang gelombang.

2. Absorbansi gelombang

Mekanisme kedua terjadinya penurunan intensitas dari suatu gelombang yang menjalar dalam suatu medium adalah adanya penyerapan energi oleh medium. Meskipun berkas gelombang tak berubah, intensitasnya tetap mengalami penurunan. Besarnya penyerapan energi tergantung pada jenis mediumnya. Parameter yang digunakan untuk penyerapan energi ini adalah koefisien absorbansi atau koefisien atenuasi α .

Koefisien atenuasi tergantung pada sifat material. Proses atenuasi ini mengakibatkan sebagian gelombang ultrasonik diubah menjadi panas. Koefisien atenuasi yang diakibatkan karena kekentalan dapat dihitung menggunakan kekentalan geser (*shear viscosity*) η_s dan kekentalan ruangan (*bulk viscosity*) η_b

$$\alpha = \frac{\omega^2}{2\rho.c^3} \cdot (\eta_b + \frac{4}{3}\eta_s) \dots\dots\dots 2.8$$

Di mana $(\eta_b + \frac{4}{3}\eta_s) = (\eta_{\text{air}}) \dots\dots\dots 2.9$

Sehingga $\alpha = \frac{\omega^2}{2\rho.c^3} \cdot (\eta_{\text{air}}) \dots\dots\dots 2.10$

Intensitas gelombang setelah melalui medium dengan jarak tempuh x dan koefisien atenuasi α dapat dihitung melalui persamaan

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha \cdot x} \dots\dots\dots 2.11$$

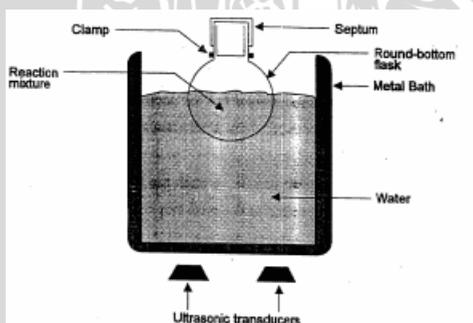
Di mana :

I_0 = intensitas gelombang sebelum melewati medium

I = intensitas gelombang setelah melewati medium

2.4.3. Aplikasi gelombang ultrasonik dalam bidang kimia (sonokimia)

Gelombang ultrasonik telah banyak dikembangkan dalam bidang kimia. Pada umumnya sintesis senyawa organik lebih efisien dengan menggunakan gelombang ultrasonik (Singh, 1998). Menurut Wenxiang (2001) gelombang ultrasonik dapat digunakan untuk reaksi adisi, substitusi, hidrolisis, esterifikasi, oksidasi dan sebagainya dengan hasil yang baik.

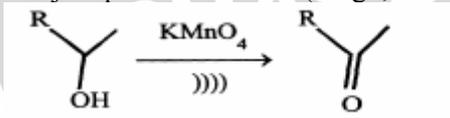


Gambar 2.15. Skema alat *ultrasonic cleaning bath* dalam laboratorium

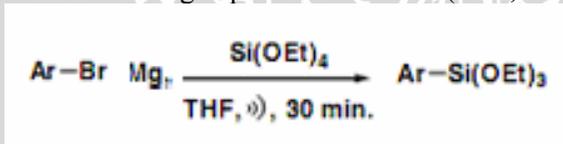
Beberapa keuntungan ketika menggunakan gelombang ultrasonik yaitu meningkatkan produk, reaksi menjadi lebih cepat,

dapat menggunakan temperatur yang rendah, dan memungkinkan reaksi menggunakan reagen organologam dengan aman karena reaksi berlangsung pada suhu ruang. Beberapa contoh reaksi menggunakan gelombang ultrasonik:

1. Reaksi oksidasi dengan KMnO_4 menghasilkan produk 98 % dengan waktu 30 menit pada temperatur $25 - 30^\circ\text{C}$. Sedangkan jika menggunakan metode yang konvensional diperoleh produk 50 % selama 12 jam pada suhu 80°C (Singh, 1998).



2. Sonikasi dapat digunakan untuk mengaktifasi logam sebelum digunakan sebagai reagen organologam. Gelombang ultrasonik juga dapat digunakan untuk menginisiasi pembentukan reagen Grignard, sehingga pembentukan reagen Grignard dapat berlangsung lebih cepat (Mason, 1997).
3. Sintesis aril trialkoksisilan dari aril Grignard dibutuhkan temperatur rendah dengan persen hasil 65 % (Shih, *et. al.*, 2006)



4. Reaksi saponifikasi, menggunakan sonikasi pada suhu 23°C menghasilkan produk 96 % sedangkan refluks 90 menit menghasilkan 15 % (Sarpong, 2003).

2.5 Spektrofotometri *Infra Red* (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. Inti-inti atom yang terikat secara kovalen dalam suatu molekul akan mengalami getaran (vibrasi) dengan cara serupa seperti dua bola yang terikat oleh suatu pegas. Bila molekul menyerap radiasi inframerah, energi yang diserap menyebabkan kenaikan dalam amplitudo getaran atom-atom yang terikat itu. Getaran-getaran yang

mempunyai perubahan momen dwi kutub yang akan teramati pada detektor (Fessenden dan Fessenden, 1997).

Spektroskopi inframerah bertujuan untuk mengetahui gugus-gugus fungsi yang ada dalam suatu senyawa di daerah bilangan gelombang $4000 - 650 \text{ cm}^{-1}$. Senyawa alkohol mempunyai serapan O-H pada daerah $3000 - 3700 \text{ cm}^{-1}$, C-H sp^3 (alkena atau gugus alkil) mempunyai serapan pada daerah $2800 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ (Fessenden dan Fessenden, 1997).

2.6 Kromatografi Gas (KG)

Kromatografi merupakan cara pemisahan yang mendasarkan partisi cuplikan antara fasa diam dan fasa bergerak (Day dan Underwood, 2001). Senyawa yang mempunyai afinitas rendah terhadap fasa diam akan keluar terlebih dahulu, sedangkan senyawa-senyawa yang afinitasnya besar terhadap fasa diam akan lama ditahan dalam fasa diam sehingga keluar lebih lama (Sastrohamidjojo, 2002).

Kromatografi gas adalah salah satu tipe dari kromatografi dimana fasa gerak yang menjadi pembawanya adalah gas, dan fasa diamnya adalah cairan dalam padatan inert pendukung (Day dan Underwood, 2001). Sistem kromatografi gas terdiri dari beberapa komponen yaitu gas pembawa, injektor, kolom, dan detektor. Kolom merupakan tempat terjadinya proses pemisahan campuran analit. Apabila molekul-molekul komponen berinteraksi secara lemah dengan fasa diam maka komponen tersebut akan bergerak lebih cepat meninggalkan fasa diam (Hendayana, 2006).

Alat kromatografi terdiri dari 7 bagian pokok yaitu silinder tempat gas pengangkut/pembawa, pengatur aliran dan tekanan, tempat injeksi cuplikan, kolom, detektor, pencatat, dan termostat. Pada kolom kromatografi diisi dengan padatan pendukung yang diikat oleh fasa diam. Persyaratan padatan yang baik adalah : inert (tidak menyerap cuplikan), kuat, stabil pada suhu tinggi, memiliki luas permukaan yang besar $1 \text{ m}^2/\text{g} - 20 \text{ m}^2/\text{g}$ (permukaan yang teratur), ukuran yang sama, ukuran pori sekitar $10 \mu\text{m}$, harus mempunyai tahanan yang rendah terhadap gas pengangkut (Sastrohamidjojo, 2002).

Pada kromatografi gas, sampel diinjeksikan dan dibawa oleh fasa gerak yang berupa gas inert. Kemudian aliran gas dari pengangkut akan membawa sampel yang telah teruapkan masuk ke

dalam kolom. Kolom akan memisahkan komponen-komponen dari sampel. Komponen senyawa dalam sampel terdeteksi sebagai kromatogram oleh detektor, yaitu grafik dengan sumbu x adalah waktu retensi dan sumbu y adalah respon detektor. Informasi yang diberikan oleh kromatogram menunjukkan waktu keluar dari masing-masing senyawa dari kolom kromatogram dengan luas puncak kromatogram (Gritter, *et al.*, 1991).

Keuntungan analisis menggunakan KG yakni sampel yang dibutuhkan sedikit, analisa berlangsung cepat, dan pada sampel multikomponen dapat diketahui masing-masing komponennya (Sastrohamidjojo, 2002).

2.7 Hipotesis

Senyawa 4-metil-5-nonanol dapat disintesis dari bahan dasar 1-pentanol dan 2-bromopentana melalui tahapan reaksi oksidasi alkohol dan reaksi Grignard menggunakan gelombang ultrasonik. Lama waktu sonikasi dapat mempengaruhi persen hasil sintesis.



BAB III METODE PENELITIAN

3.1 Waktu dan Tempat Penelitian

Penelitian ini dilaksanakan mulai bulan Maret sampai Juni 2009 di laboratorium Kimia Organik Jurusan Kimia FMIPA Universitas Brawijaya.

3.2 Bahan dan Alat Penelitian

3.2.1 Bahan penelitian

Bahan kimia yang digunakan dalam penelitian ini adalah logam magnesium, dietil eter, kristal I_2 , HCl, metanol, 2-bromopentana, 1-pentanol, PCC, CH_2Cl_2 , asam sulfat pekat, NH_4Cl , $NaHCO_3$, gas N_2 , logam natrium, akuades, $MgSO_4$ anhidrat.

3.2.2 Alat penelitian

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah seperangkat alat gelas, seperangkat alat refluks, seperangkat alat destilasi, evaporator vakum, alat ultrasonik, termometer, gelas beaker, spatula, erlenmeyer, gelas arloji, botol sampel, spektrofotometer inframerah merk Shimadzu tipe FTIR 8400S, seperangkat alat kromatografi gas (KG).

3.3 Cara Kerja Penelitian

3.3.1 Penentuan waktu optimum oksidasi 1-pentanol

Sebanyak 2,62 g (0,0125 mol) PCC disuspensikan ke dalam 5 mL diklorometana dan ditempatkan di dalam labu alas bulat leher satu. Kemudian ditambahkan sebanyak 2 mL 1-pentanol (0,0187 mol) dan 1,1 mL asam sulfat pekat. Setelah itu dilakukan sonikasi dengan variasi waktu 15, 30, dan 45 menit.

Campuran sonikasi dipipet pada menit ke 15, 30, dan 45. Kemudian dipisahkan antara larutan dan padatan. Padatan yang telah terpisah kemudian diekstraksi 3 x 5 mL dietil eter. Digabungkan antara hasil ekstraksi dengan filtrat dan ditambahkan 0,1 gram $MgSO_4$ anhidrat dan dipekatkan dengan aliran gas N_2 . kemudian ditimbang dan hasilnya diuji dengan menggunakan kromatografi gas.

3.3.2 Oksidasi 1-pentanol

Sebanyak 13,1 g (0,0625 mol) PCC dilarutkan dalam 20 mL diklorometana dan ditempatkan di dalam labu alas bulat leher satu. Kemudian ditambahkan sebanyak 10 mL 1-pentanol (0,0935 mol) dan 5,5 mL asam sulfat pekat. Setelah itu dilakukan sonikasi selama 30 menit.

Kemudian dipisahkan antara larutan dan padatan. Padatan yang telah terpisah kemudian diekstraksi 3 x 10 mL dietil eter. Digabungkan antara hasil ekstraksi dengan filtrat dan ditambahkan 2-4 gram $MgSO_4$ anhidrat, kemudian dilakukan distilasi dan diambil fraksi pada temperatur 100-105 °C. Hasilnya diuji dengan menggunakan spektrofotometer IR.

3.3.3 Penentuan waktu optimum sintesis 4-metil-5-nonanol

Logam magnesium ditimbang 3 g dan dimasukkan dalam labu alas bulat leher tiga 100 mL yang dilengkapi kondensor dan termometer. Selanjutnya dalam labu alas bulat ditambah 7,5 mL eter kering dan 0,03 g kristal iodine. Ditambahkan 2 mL (0,028 mol) larutan 2-bromopentana dalam 7,5 mL eter kering dan disonikasi selama 15 menit. Kemudian ditambahkan 2,98 mL (0,028 mol) larutan pentanal hasil oksidasi dalam 7,5 mL dalam eter kering sedikit demi sedikit sambil dilakukan pengadukan dan disonikasi dengan variasi waktu 10, 15, 20, dan 25 menit.

Campuran sonikasi dipipet 2 mL pada menit ke 10, 15, 20, dan 25. Kemudian dituang dalam corong pisah yang berisi 5 mL larutan NH_4Cl jenuh dan didiamkan sampai terbentuk 2 lapisan. Kemudian dipisahkan, lapisan air ditambahkan 5 mL dietil eter kering dan dikocok dipisahkan fase organiknya digabung dengan fase organik yang pertama. kemudian ditambahkan dengan larutan $NaHCO_3$ jenuh tetes demi tetes sampai pH 7-8. Selanjutnya dipisahkan, fase organik ditambahkan dengan $MgSO_4$ anhidrat sebanyak 0,1 g. Produk pada masing-masing waktu sonikasi dipekatkan dengan aliran gas N_2 kemudian ditimbang. Setelah itu dilakukan analisa IR dan KG.

3.3.4 Identifikasi Senyawa Hasil Sintesis

A. Spektrometer IR

Disiapkan pellet KBr dengan cara dimasukkan 2 g serbuk kering KBr kedalam *pellet press* dengan kompresi hidrolis

berkekuatan 2 ton yang dihubungkan pompa vakum, kemudian diteteskan sampel di atas *pellet* KBr. Selanjutnya *pellet* KBr yang mengandung sampel diletakkan diantara dua celah yang dilewati berkas sinar infra merah dan dibuat spektranya pada rentang bilangan gelombang $4000\text{ cm}^{-1} - 600\text{ cm}^{-1}$.

B. Kromatografi gas

Senyawa hasil sintesis pentanal diinjeksikan sebanyak $1\ \mu\text{L}$ dalam alat KG dengan tipe dan kondisi operasional alat antara lain tipe alat HP. 5890 Series II, kolom MS 5A (metil siloksan), detektor TCD, temperatur detektor $250\ ^\circ\text{C}$, temperatur injektor $250\ ^\circ\text{C}$, temperatur oven $200\text{-}250\ ^\circ\text{C}$, temperatur kolom awal $50\ ^\circ\text{C}$ dengan kenaikan $25\ ^\circ\text{C}/\text{menit}$ dan temperatur akhir $250\ ^\circ\text{C}$, tipe injeksi *split*, gas pembawa helium dengan kecepatan alir $20\ \text{mL}/\text{menit}$ dan tekanan $60\ \text{mmHg}$.

Untuk senyawa 4-metil-5-nonanol diinjeksikan sebanyak $1\ \mu\text{L}$ dalam alat KG dengan tipe dan kondisi operasional alat antara lain tipe alat HP. 5890 Series II, kolom MS 5A (metil siloksan), detektor TCD, temperatur detektor $250\ ^\circ\text{C}$, temperatur injektor $250\ ^\circ\text{C}$, temperatur oven $200\text{-}250\ ^\circ\text{C}$, temperatur kolom awal $50\ ^\circ\text{C}$ dengan kenaikan $25\ ^\circ\text{C}/\text{menit}$ dan temperatur akhir $250\ ^\circ\text{C}$, tipe injeksi *split*, gas pembawa helium dengan kecepatan alir $20\ \text{mL}/\text{menit}$ dan tekanan $60\ \text{mmHg}$.

3.3.5 Analisis data

A. Spektra IR

Spektrum IR dari pentanal mempunyai puncak yang spesifik, Adanya gugus karbonil $\text{C}=\text{O}$ ditandai dengan adanya pita serapan tajam dan melebar dari 1728 cm^{-1} akibat vibrasi ulur, dan ikatan C-H istimewa ini menuntukkan dua pita ulur karakteristik (tepat di kanan pita CH alifatik) pada $2820 - 2900\text{ cm}^{-1}$ dan $2700 - 2800\text{ cm}^{-1}$.

Spektrum IR dari 4-metil-5-nonanol juga mempunyai puncak yang spesifik. Adanya gugus OH ditandai dengan pita serapan tajam dan melebar dari $3200 - 3600\text{ cm}^{-1}$ akibat vibrasi ulur, dan pada daerah $1085 - 1125\text{ cm}^{-1}$ akibat vibrasi tekuk. Sedangkan untuk gugus metil mempunyai serapan pada daerah $1370\text{-}1380\text{ cm}^{-1}$ dan metilen pada daerah $1445\text{-}1485\text{ cm}^{-1}$.

B. Kromatogram KG

Analisa secara kualitatif senyawa pentanal hasil sintesis dapat dilakukan dengan cara melihat waktu retensi (t_R) hasil sintesis dibandingkan dengan senyawa standar pentanal. Sedangkan untuk senyawa 4-metil-5-nonanol dilakukan dengan membandingkan t_R senyawa hasil sintesis dengan reaktan (2-bromopentana dan pentanal). Secara kuantitatif senyawa hasil sintesis dapat dilihat berdasarkan luasan puncak (*peak*) pada kromatogram atau persentase kelimpahan produknya.



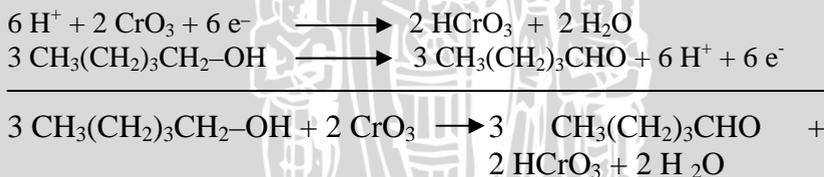
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1. Oksidasi 1-pentanol Menjadi Pentanal

Tahap pertama dalam rangkaian penelitian ini adalah oksidasi 1-pentanol menjadi pentanal menggunakan oksidator PCC. Dipilihnya oksidator PCC dalam penelitian ini, karena oksidator ini sangat selektif untuk mengoksidasi alkohol primer menjadi aldehid (Brown, 1995). Dalam reaksi oksidasi ini digunakan pelarut diklorometana dalam suasana asam yaitu dengan penambahan asam sulfat pekat.

Dalam penelitian ini menggunakan reaktan PCC yang berbentuk padatan, oleh karena itu dilakukan ekstraksi pada residu padatan menggunakan dietil eter untuk mengekstrak pentanal yang masih tertinggal dalam padatan tersebut. Selanjutnya pemisahan pelarut dilakukan dengan mendestilasi campuran tersebut. Metode ekstraksi dengan menggunakan dietil eter juga pernah dilakukan oleh Ratcliffe (2002), untuk memisahkan senyawa 1-dekanal hasil oksidasi dilakukan ekstraksi sebanyak 3 kali dengan menggunakan pelarut dietil eter.

Merujuk persamaan reaksi oksidasi alkohol menggunakan PCC yang dilakukan oleh Jain, *et al.* (2008), maka persamaan reaksi oksidasi 1-pentanol dapat dituliskan sebagai berikut :



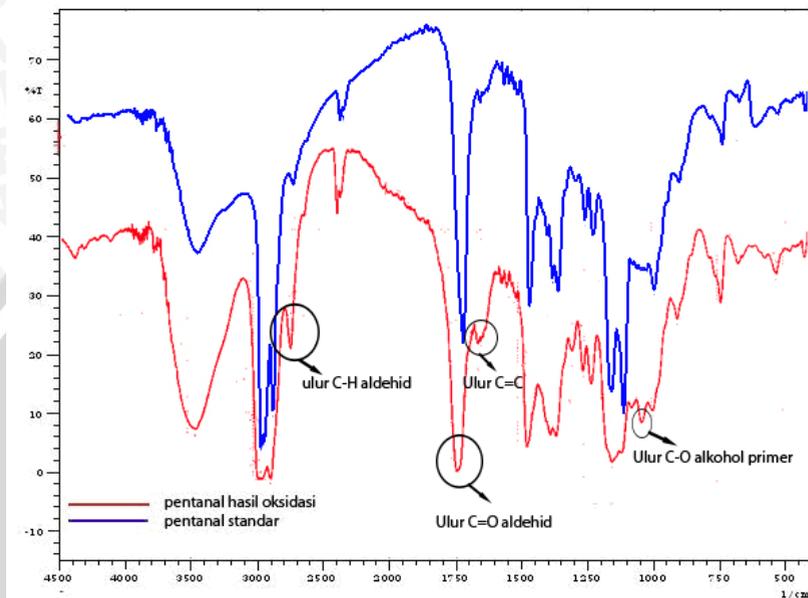
4.1.1 Identifikasi pentanal hasil oksidasi

Dalam penelitian ini, identifikasi terhadap senyawa pentanal hasil oksidasi menggunakan spektrofotometer IR dan kromatografi gas.

A. Spektrofotometer IR

Identifikasi senyawa pentanal hasil oksidasi menggunakan spektrofotometer IR dilakukan dengan cara membandingkan antara

profil spektra IR pentanal hasil oksidasi dengan profil spektra IR pentanal standar. Profil spektra keduanya disajikan pada Gambar 4.1



Gambar 4.1. Spektra IR pentanal

Spektra IR pada Gambar 4.1 menunjukkan bahwa secara umum, profil spektra IR pentanal hasil oksidasi memiliki kesamaan dengan profil spektra IR pentanal standar. Pita-pita serapan utama spektra IR di atas disajikan dalam Tabel 4.1 sebagai berikut :

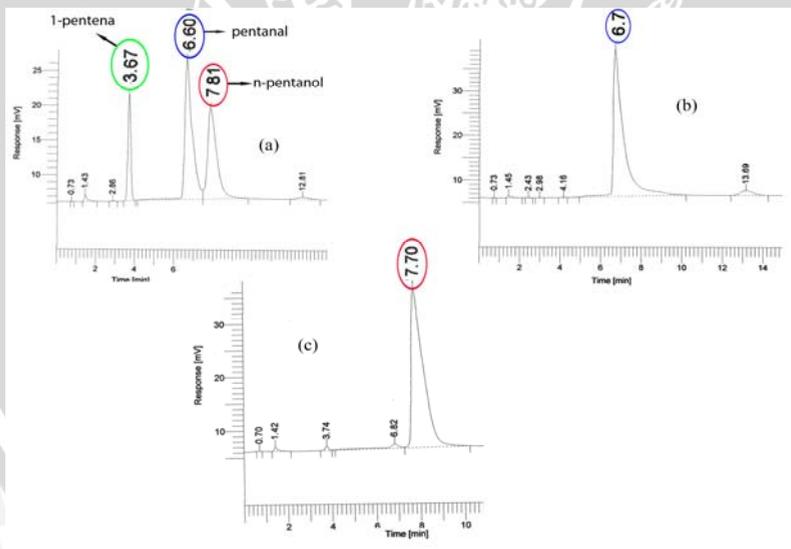
Tabel 4.1. Tipe Gugus Fungsi Spektrum IR Senyawa Pentanal

Bilangan Gelombang (cm ⁻¹)		Tipe Gugus Fungsi
Hasil oksidasi	Standar	
2962,42-2929,67	2958,60-2933,53	ulur-CH ₂
2716,55	2715,59	Ulur C-H aldehyd
1730,03	1713,64	Ulur C=O aldehyd
1462,91	1464,83	Tekuk C-H (CH ₂)
1355,86	1355,86	Tekuk C-H (-CH ₃)
1640,36	-	Ulur C=C
1033,77	-	Ulur C-O alkohol

Berdasarkan Tabel 4.1, beberapa pita serapan yang mengindikasikan adanya senyawa pentanal yaitu munculnya serapan tajam $1730,03\text{ cm}^{-1}$ yang merupakan serapan karbonil $\text{C}=\text{O}$ aldehyd akibat vibrasi ulur. Serapan tajam pada daerah $2732,94\text{ cm}^{-1}$ merupakan C-H dari gugus aldehyd yang merupakan vibrasi ulur, sedangkan vibrasi tekuk ikatan dari gugus alkil C-H alifatik tersebut muncul pada daerah $1462,91\text{ cm}^{-1}$. Dari profil spektra IR di atas masih terdapat 1-pentanol yang belum teroksidasi sebesar $36,79\%$ yang ditunjukkan dengan adanya serapan pada daerah sidik jari alkohol ($1033,77\text{ cm}^{-1}$) dan produk samping yang diduga adalah 1-pentena ($1640,36\text{ cm}^{-1}$). Terbentuknya 1-pentena ini didukung dengan munculnya puncak dengan t_R 3,67 menit pada kromatogram KG.

B. Kromatografi gas

Identifikasi senyawa pentanal hasil oksidasi menggunakan kromatografi gas dilakukan dengan cara membandingkan antara kromatogram pentanal hasil oksidasi dengan kromatogram pentanal standar dan bahan dasar 1-pentanol. Kromatogram KG ketiga senyawa tersebut disajikan pada Gambar 4.2 :



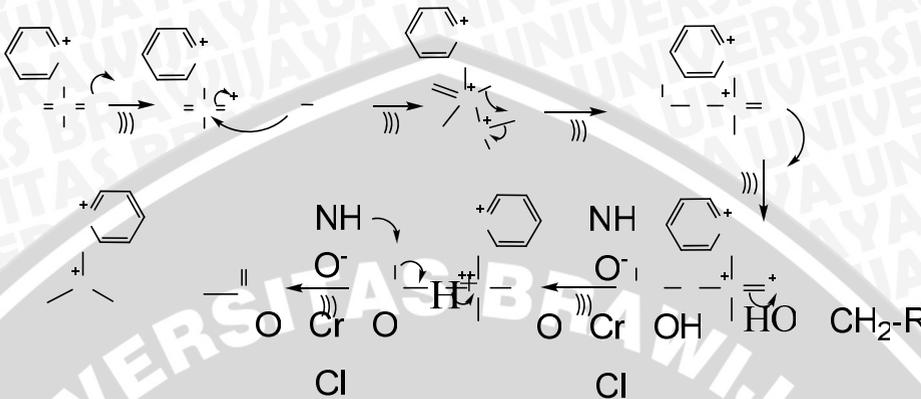
Gambar 4.2. Kromatogram KG pentanal hasil sintesis (a), pentanal standar (b), dan bahan dasar 1-pentanol (c).

Berdasarkan Gambar 4.2, puncak yang mempunyai t_R 6,59 dan 7,81 menit (kromatogram a) berturut-turut adalah senyawa pentanal dan 1-pentanol. Hal ini sesuai dengan kromatogram (b) dan (c), dimana senyawa pentanal standar mempunyai t_R 6,76 menit dan bahan dasar 1-pentanol standar mempunyai t_R 7,70 menit.

Senyawa pentanal mempunyai t_R yang lebih pendek dari pada 1-pentanol (kromatogram a). Hal ini berhubungan erat dengan interaksi antara senyawa sampel dan fase diam. Fase diam yang digunakan pada KG ini adalah metil siloksan yang bersifat polar. Semakin polar suatu senyawa, maka semakin lama ia terelusi dari kolom, sehingga t_R yang dihasilkan menjadi lebih lama. Sedangkan senyawa yang bersifat kurang polar (non polar) akan lebih dahulu terelusi dari fase diam sehingga mempunyai t_R yang lebih pendek. 1-pentanol bersifat lebih polar dibandingkan dengan pentanal sehingga pentanal mempunyai t_R lebih pendek dari pada 1-pentanol (kromatogram a). Sedangkan senyawa yang mempunyai puncak pada t_R 3,67 menit (kromatogram a) diduga adalah senyawa 1-pentena yang merupakan produk samping dari reaksi oksidasi 1-pentanol. Senyawa 1-pentena mempunyai tingkat kepolaran yang paling rendah dibandingkan pentanal dan 1-pentanol, sehingga 1-pentena mempunyai t_R yang paling pendek di bandingkan pentanal dan 1-pentanol.

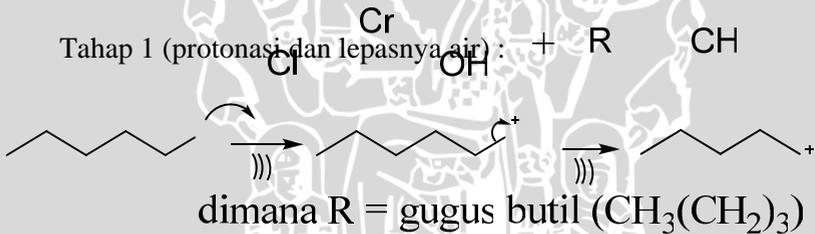
4.1.2 Mekanisme reaksi oksidasi 1-pentanol

Oksidasi 1-pentanol menggunakan PCC terjadi dalam suasana asam. Reaksi ini diawali dengan adanya protonasi atom O pada PCC oleh H^+ , sehingga ikatan rangkap antara atom Cr dan O putus. Hal ini mengakibatkan serangan atom O alkohol terhadap atom Cr yang menyebabkan lepasnya molekul air. Selanjutnya terjadi protonasi yang kedua pada atom O yang berikatan rangkap dengan Cr dan terjadi pemutusan secara serentak ikatan atom H pada gugus alkil dan juga ikatan antara atom O dan atom Cr. Ion H^+ yang dilepaskan oleh atom O yang berasal dari pentanol diikat oleh molekul air. Pada akhir reaksi didapatkan senyawa aldehid (pentanal) dan juga kompleks Cr(III). Mekanisme reaksi dalam oksidasi 1-pentanol dengan PCC dapat dilihat pada Gambar 4.4.



Gambar 4.3.. Mekanisme reaksi oksidasi 1-pentanol

Pada proses oksidasi ini, tidak menutup kemungkinan produk samping yaitu 1-pentena. Pembentukan senyawa 1-pentena ini karena terjadinya dehidrasi 1-pentanol yang disebabkan oleh penambahan katalis asam (asam sulfat) pada reaksi oksidasi melalui mekanisme reaksi E1 :



Tahap 2 (lepasnya H^+)



Gambar 4.4. Mekanisme reaksi dehidrasi 1-pentanol

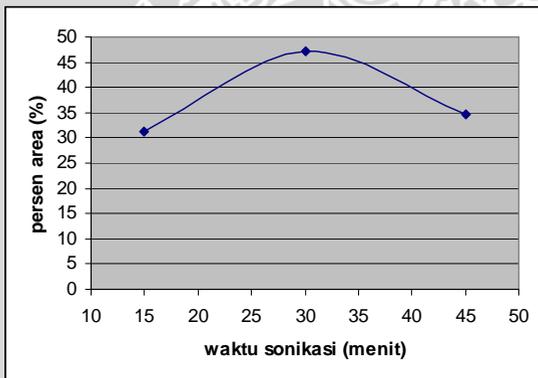
Pada tahap satu elektron bebas pada atom O akan menarik ion H^+ (mengalami protonasi), kemudian putus sehingga diperoleh karbokation dan air (H_2O). Dalam tahap kedua, karbokation tersebut

kehilangan H^+ (diberikan pada H_2O , atau molekul lain dari alkohol itu). Pada tahap ini, dalam keadaan transisi terbentuk ikatan rangkap parsial dan pada akhir reaksi didapatkan senyawa 1-pentena.

4.1.3 Penentuan waktu optimum oksidasi 1-pentanol

Pada reaksi oksidasi ini memerlukan sejumlah energi agar reaksi dapat berlangsung dengan sempurna. Pemberian energi dapat dilakukan dengan menggunakan gelombang ultrasonik (sonikasi) dengan frekuensi 47 kHz. Berdasarkan perhitungan pada lampiran 6 diketahui bahwa energi yang diberikan pada reaktan bertambah dengan meningkatnya lama sonikasi. Pengaruh lama sonikasi terhadap hasil oksidasi dapat dibandingkan berdasarkan luas persen area pada kromatogram KG.

Proses sonikasi pada reaksi oksidasi 1-pentanol ini dilakukan pada variasi waktu 15, 30, dan 45 menit yang dapat digunakan untuk menentukan waktu optimum sonikasi. Grafik hubungan antara persen hasil pentanal dengan lama sonikasi pada reaksi oksidasi 1-pentanol disajikan pada Gambar 4.5.



Gambar 4.5. Grafik hubungan antara persen hasil pentanal dengan lama sonikasi pada reaksi oksidasi

Berdasarkan Gambar 4.5, dapat diketahui bahwa terjadi kenaikan persen area pada waktu sonikasi 15 menit ke 30 menit, yaitu dari 31,37 % menjadi 47,12 % (waktu 30 menit setara dengan energi sebesar 14.688 J). Hal ini menunjukkan bahwa energi dari gelombang ultrasonik dapat membantu reaksi oksidasi 1-pentanol menjadi pentanal, karena dengan adanya penambahan gelombang

ultrasonik akan mengakibatkan jumlah partikel reaktan yang bertumbukan semakin meningkat sehingga probabilitas pembentukan produk juga meningkat. Akan tetapi pada menit ke 45 justru mengalami penurunan persen area menjadi 34,52 %. Hal ini disebabkan setelah produk terbentuk secara maksimal, dengan adanya penambahan energi dari gelombang ultrasonik akan menyebabkan terus terjadinya tumbukan antara molekul. Tumbukan yang terjadi terus-menerus ini mengakibatkan terbentuknya produk samping yang diduga adalah 1-pentena. Hal ini ditunjukkan pada kromatogram KG dengan t_R sekitar 3,66 menit (Gambar 4.2). Dari Gambar 4.5 dapat disimpulkan bahwa waktu optimum untuk reaksi oksidasi 1-pentanol adalah 30 menit.

Waktu optimum tersebut digunakan untuk menentukan lama waktu sonikasi dalam mengoksidasi 1-pentanol. Pentanal yang dihasilkan, masih perlu dimurnikan untuk digunakan dalam tahap berikutnya, yaitu untuk mensintesis 4-metil-5-nonanol. Proses pemurnian senyawa pentanal ini dapat dilakukan dengan metode destilasi biasa, karena selisih antara titik didih pentanal hasil oksidasi (102 – 103 °C) dan 1-pentanol (137 °C) sangatlah jauh. Berdasarkan kromatogram KG (Lampiran 3) diketahui bahwa distilasi pentanal hasil oksidasi mempunyai kemurnian sebesar 78,16 % (Lampiran 5).

4.2 Sintesis 4-metil-5-nonanol

Pada tahap yang kedua adalah sintesis 4-metil-5-nonanol. Sintesis ini menggunakan bahan dasar pentanal hasil oksidasi 1-pentanol pada tahap pertama dan 2-bromopentana. Sebelum dilakukan reaksi, terlebih dahulu dilakukan destilasi pentanal dengan tujuan untuk meningkatkan kemurniannya.

4.2.1 Identifikasi senyawa 4-metil-5-nonanol hasil sintesis

Dalam penelitian ini, identifikasi terhadap senyawa 4-metil-5-nonanol hasil sintesis dilakukan dengan menggunakan spektrofotometer IR dan kromatografi gas.

A. Spektrofotometer IR

Senyawa hasil sintesis 4-metil-5-nonanol diidentifikasi gugus fungsinya dengan menggunakan spektrofotometer IR. Spektra IR dari 4-metil-5-nonanol hasil sintesis disajikan pada Gambar 4.6.



Gambar 4.6. Spektra IR dari 4-metil-5-nonanol Hasil Sintesis

Pita-pita serapan utama kromatogram IR pada Gambar 4.6 disajikan dalam Tabel 4.2.

Tabel 4.2. Tipe Gugus Fungsi Spektrum IR Senyawa 4-metil-5-nonanol

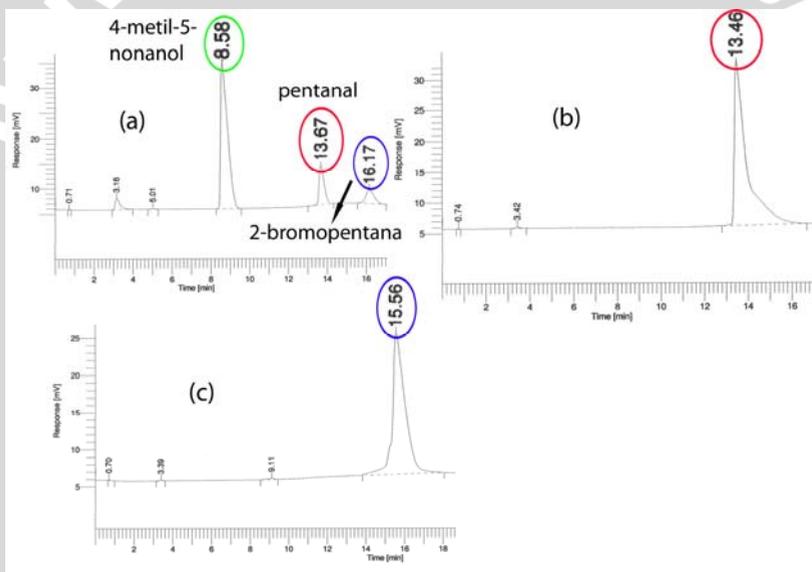
Bilangan Gelombang (cm^{-1})	Tipe Gugus Fungsi
3398,34	ulur-OH
2963,42-2871,81	ulur-CH ₂
1459,05	Tekuk C-H (CH ₂)
1381,9	Tekuk C-H (-CH ₃)
1120,56	Ulur C-O alkohol sekunder

Berdasarkan Tabel 4.2, beberapa pita serapan yang mengindikasikan adanya senyawa 4-metil-5-nonanol muncul pada daerah $3398,34 \text{ cm}^{-1}$ dengan serapan tajam dan melebar akibat dari vibrasi ulur gugus OH. Serapan pada $1120,56 \text{ cm}^{-1}$ merupakan serapan C-O akibat vibrasi ulur ciri khas dari alkohol sekunder. Dari spektra IR di atas dapat diketahui bahwa terdapat gugus aldehyd yang ditunjukkan dengan adanya serapan tajam pada daerah $1728,1 \text{ cm}^{-1}$

(C=O karbonil) dan 2717.51 cm^{-1} (C-H aldehyd). Hal ini menunjukkan bahwa dalam sampel masih terdapat pentanal yang belum bereaksi.

B. Kromatografi gas

Identifikasi senyawa 4-metil-5-nonanol hasil sintesis menggunakan kromatografi gas dilakukan dengan cara membandingkan antara kromatogram 4-metil-5-nonanol hasil sintesis dengan kromatogram kedua bahan dasar yaitu, pentanal dan 2-bromobutana. Kromatogram KG ketiga senyawa tersebut disajikan pada Gambar 4.7.



Gambar 4.7. Kromatogram KG 4-metil-5-nonanol Hasil Sintesis (a), Bahan Dasar Pentanal (b), Bahan Dasar 2-bromopentana (c).

Dengan membandingkan ketiga kromatogram pada Gambar 4.7, dapat disimpulkan bahwa pada kromatogram (a) senyawa yang mempunyai puncak pada t_R 13,67 dan 16,17 menit berturut-turut adalah bahan dasar pentanal dan 2-bromopentana. Hal ini sesuai dengan Gambar kromatogram (b) dan (c), dimana pentanal mempunyai t_R 15,56 menit dan 2-bromopentana mempunyai t_R 13,46

menit. Sedangkan senyawa 4-metil-5-nonanol hasil sintesis berada pada puncak yang mempunyai t_R 8,58 menit (kromatogram a).

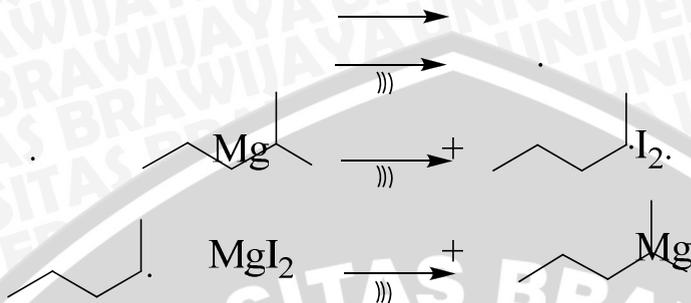
Senyawa 4-metil-5-nonanol mempunyai t_R yang lebih pendek dari pada bahan dasar (2-bromopentana dan pentanal). Hal ini berhubungan erat dengan interaksi antara fase gerak dan fase diam. Fase diam yang digunakan pada KG ini adalah metil siloksan yang bersifat polar, semakin polar suatu senyawa maka semakin lama ia terelusi dari kolom, sehingga t_R yang dihasilkan menjadi lebih lama. Sedangkan senyawa yang bersifat kurang polar (non polar) akan lebih dahulu terelusi dari fase diam sehingga t_R akan lebih pendek, 4-metil-5-nonanol paling nonpolar dibandingkan dengan kedua bahan dasar, sehingga lebih cepat terelusi dari kolom.

4.2.2 Pembuatan reagen Grignard (sekunder amilmagnesium bromida)

Pembentukan sekunder amilmagnesium bromida dilakukan dengan cara mereaksikan 2-bromopentana dengan logam magnesium teraktifasi. Logam magnesium dapat diaktifasi melalui pencucian logam magnesium dengan campuran metanol : HCl pekat (100 : 1). Pencucian ini bertujuan membersihkan permukaan logam magnesium dari oksida yang menempel pada permukaan logam dengan ditandai kerak warna hitam hilang menjadi logam magnesium berwarna *silver*. Pembentukan sekunder amilmagnesium bromida didukung dengan penambahan iodin sebanyak 0,03 gram yang berfungsi sebagai indikator dan inisiator menurut persamaan reaksi sebagai berikut (Poestema, 2003) :

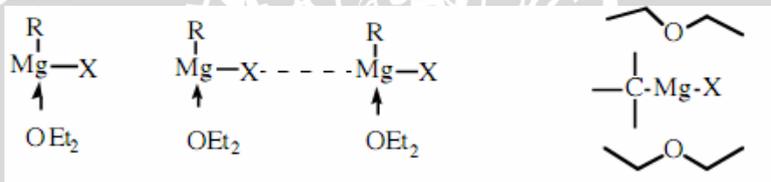


Sekunder amilmagnesium bromida merupakan hasil reaksi radikal bebas antara logam magnesium dengan 2-amilbromida. Berlangsungnya reaksi ditandai dengan warna coklat mulai menghilang berubah menjadi larutan berwarna keabu-abuan yang menandakan sekunder amilmagnesium bromida terbentuk.



Gambar 4.8. Reaksi pembentukan sekunder amil magnesiumbromida

Reagen Grignard cukup stabil dalam dietil eter kering, kestabilan reagen Grignard ini disebabkan oleh kemampuan dari dietil eter untuk menyumbangkan pasangan elektron bebasnya terhadap logam magnesium serta gugus etilnya berperan sebagai pelarut.



Gambar 4.9. Interaksi antara eter dengan reagen Grignard

Penggunaan dietil eter kering dimaksudkan untuk menghindari terjadinya penurunan reaktivitas dari logam magnesium. Logam magnesium dan air dapat bereaksi membentuk magnesium oksida yang akan menutupi atau menyelimuti permukaan logam magnesium.

4.2.3 Mekanisme reaksi adisi Grignard dalam sintesis 4-metil-5-nonanol

Reaksi adisi nukleofilik sekunder amilmagnesium bromida diawali dengan adisi terhadap gugus karbonil aldehyd. Hal ini disebabkan gugus alkil yang terikat pada atom Mg terpolarisasi negatif akibat dari atom Mg yang bersifat elektropositif sehingga gugus alkil dari reagen Grignard menjadi gugus nukleofil kuat yang akan menyerang atom C dari gugus karbonil yang parsial positif. Atom C

pada gugus karbonil yang bersifat elektropositif disebabkan adanya atom O yang keelektronegatifitasannya tinggi untuk menarik elektron pada atom C sehingga kerapatan elektron di atom C menjadi berkurang. Pada saat reaksi berlangsung ikatan antara MgBr pada gugus alkil putus dan kemudian terikat pada atom O yang bermuatan negatif sehingga terbentuk ikatan $O^- + MgBr$. Mekanisme reaksi yang terjadi pada tahap ini dapat dituliskan pada Gambar 4.10.

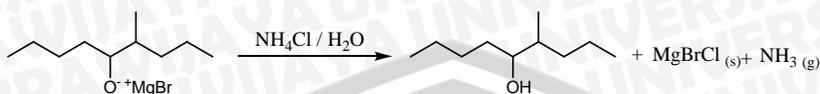


Gambar 4.10. Mekanisme reaksi adisi nukleofilik reagen Grignard

Peggunaan sekunder amilmagnesiumbromida dalam penelitian ini dilakukan secara *insitu* sehingga penambahan pentanal dilakukan langsung setelah reagen terbentuk. Pada saat penambahan pentanal terjadi endapan putih yang menunjukkan telah terbentuknya garam 4-metil-5-nanoksimumagnesium bromida

Garam yang dihasilkan kemudian dihidrolisis dengan larutan garam amonium klorida jenuh yang bersifat asam lemah. Ion H^+ yang dihasilkan oleh garam NH_4Cl akan memutus ikatan $O^- + MgBr$, dimana atom O yang terpolarisasi negatif akan menyerang proton H^+ . $MgBr^+$ yang terbentuk akan berikatan dengan Cl^- membentuk $MgBrCl$. Reaksi hidrolisis oleh NH_4Cl menghasilkan gelembung gas NH_3 ketika ditambahkan NH_4Cl . Reaksi hidrolisis dapat dituliskan sebagai berikut :

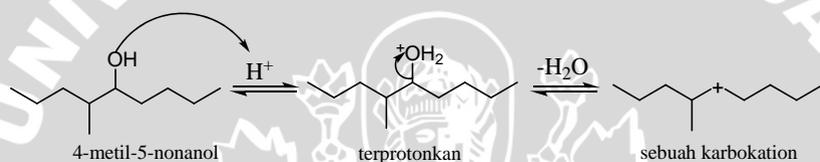




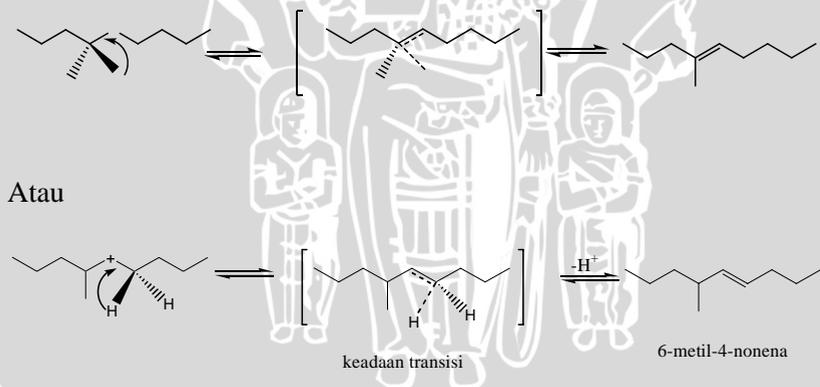
Gambar 4.11. Reaksi hidrolisis 4-metil-5-nanoksimumesium bromida oleh NH_4Cl

Penambahan asam untuk reaksi hidrolisis tidak dilakukan dengan asam kuat karena adanya asam kuat dapat mengakibatkan reaksi lebih lanjut yaitu reaksi dehidrasi alkohol membentuk alkena melalui mekanisme reaksi E1 :

Tahap 1 (protonasi dan lepasnya air) :



Tahap 2 (lepasnya H^+)



Gambar 4.12. Mekanisme reaksi dehidrasi 4-metil-5-nonanol

Pada tahap satu, elektron bebas pada atom O akan menarik ion H^+ (mengalami protonasi) membentuk gugus hidroksi, kemudian gugus hidroksi tersebut akan putus sehingga diperoleh karbokation dan air (H_2O).

Dalam tahap kedua, karbokation tersebut kehilangan H⁺ (diberikan pada H₂O). Pada tahap ini, dalam keadaan transisi terbentuk ikatan rangkap parsial. Reaksi dehidrasi senyawa 4-metil-5-nonanol dapat menghasilkan dua produk campuran senyawa alkena, akan tetapi alkena yang lebih tersubstitusi akan mempunyai jumlah yang melimpah.

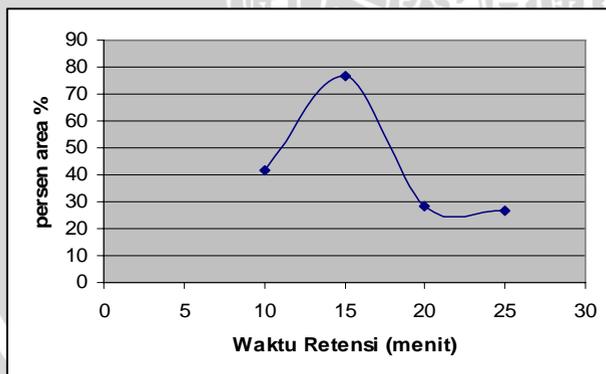
Untuk menetralkan sisa asam yang kemungkinan masih ada, dilakukan penambahan larutan NaHCO₃, menurut persamaan reaksi sebagai berikut :



Reaksi netralisasi sisa asam dari katalis diketahui dengan terbentuk gelembung gas CO₂ ketika ditambahkan NaHCO₃. Hasil pengukuran dari fase organik menggunakan pH universal menunjukkan nilai pH 7-8. Sedangkan untuk pemekatan hasil sintesis digunakan *rotary evaporator*.

4.2.4 Penentuan waktu optimum sintesis 4-metil-5-nonanol

Pada sintesis 4-metil-5-nonanol ini digunakan bantuan gelombang ultrasonik. Gelombang ultrasonik ini diberikan pada variasi waktu 10, 15, 20, dan 25 menit. Grafik Hubungan Antara persen hasil sintesis 4-metil-5-nonanol dengan Lama Sonikasi dapat disajikan pada Gambar 4.13.



Gambar 4.13. Grafik hubungan antara persen hasil 4-metil-5-nonanol dengan lama sonikasi pada reaksi Grignard

Berdasarkan Gambar 4.13, dapat diketahui bahwa terjadi kenaikan persen area pada waktu sonikasi 10 menit ke 15 menit, yaitu dari 41,67 % menjadi 76,82 % (waktu 15 menit setara dengan energi sebesar 27.344 J). Hal ini menunjukkan bahwa energi dari gelombang ultrasonik dapat membantu reaksi pembentukan 4-metil-5-nonanol, karena dengan adanya penambahan gelombang ultrasonik akan mengakibatkan jumlah partikel reaktan yang bertumbukan semakin meningkat sehingga probabilitas pembentukan produk juga meningkat. Akan tetapi pada menit ke 20 dan 25 justru mengalami penurunan persen area menjadi 28,52 % dan 26,41 %. Hal ini disebabkan setelah produk terbentuk maksimal, dengan adanya penambahan energi gelombang ultrasonik akan menyebabkan terus terjadinya tumbukan antara molekul, sehingga produk yang telah terbentuk menjadi tidak stabil dan mengurai kembali menjadi bahan dasarnya. Hal ini dapat dilihat pada kromatogram KG waktu sonikasi 20 menit (Lampiran 4). Sehingga dapat disimpulkan bahwa waktu optimum sonikasi pada sintesis 4-metil-5-nonanol adalah 15 menit dengan persen area kromatogram KG sebesar 76,82 % (Lampiran 5).



BAB V KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan sebagai berikut :

1. Senyawa 4-metil-5-nonanol dapat disintesis dari bahan dasar 1-pentanol dan 2-bromopentana melalui tahapan reaksi oksidasi dan reaksi Grignard dengan menggunakan bantuan gelombang ultrasonik.
2. Waktu optimum sonikasi pada tahap oksidasi n-pentanol adalah 30 menit dengan persen hasil sebesar 62,48 %. Sedangkan waktu optimum pada tahap sintesis 4-metil-5-nonanol adalah 15 menit dengan persen hasil sebesar 70,90 %. Terbentuknya 4-metil-5-nonanol berdasarkan analisis IR ditandai dengan adanya serapan tajam dan melebar pada daerah $3398,34 \text{ cm}^{-1}$ yang merupakan serapan gugus OH akibat vibrasi ulur. Serapan pada $1120,56 \text{ cm}^{-1}$ merupakan serapan C-O akibat vibrasi ulur ciri khas dari alkohol sekunder.

5.2 Saran

Senyawa 4-metil-5-nonanol hasil sintesis sebaiknya dipisahkan dari campurannya dengan cara distilasi biasa supaya didapatkan hasil yang lebih murni.

DAFTAR PUSTAKA

- Ault, A., 1983, **Techniques and Experiment for Organic Chemistry**, 4th edition, Allyn dan Bacon Inc., Boston, pp. 404-405
- Bailey, R.A., H.M. Clark, J.P. Ferris, S. Krause, and R.L. Strong, 1978, **Chemistry of The Environment**, Academic Press Inc., New York, pp. 229-269
- Brown, H.W., 1995, **Organic Chemistry**, International Saunders College and Publishing, Florida, pp. 220.
- Budavari, S., 1989, **The Merck Index**, Merck Inc., New York, pp 1235
- Carey, A. F., and Sunberg, J. R., 1983, **Advanced Organic Chemistry**, part B : Reaction dan Mechanism, 2nd edition, Plenum Press, New York, pp. 250-262
- Corey, E.J and J.J Sugg., 1975, **Pyridinium Chlorochromat an Effisient Reagen for Oxidation Primary and Secondary Alcohol to Carbonyl Compounds**, J. Org. Chem, pp. 26, 2640–2650.
- Day, R.A. dan A.L., Underwood, 2001, **Analisis Kimia Kuantitatif**, Alih Bahasa Iis Sopyan, Erlangga, Jakarta.
- Fathiya, H. F., 2002, **Karakterisasi Komponen Utama Feromon Agregat Kumbang Kelapa (*Rinchoporus Ferrogeneus spp.*)**, Tugas Akhir, Universitas Brawijaya, Malang
- Fessenden, R.J., dan S.J.Fessenden, 1997, **Dasar-Dasar Kimia Organik**, alih bahasa : Sukmariah Maun., Kamianti Anas, Tilda S. Sari, Binarupa Aksara, Jakarta, hal 317-318
- Fessenden, R., J., dan S.J. Fessenden, 1982, **Kimia Organik**, jilid 1, Edisi Ketiga, Alih Bahasa : Aloysius Hadyana Pudjaatmaka, Penerbit Erlangga, Jakarta, hal. 288
- Furnish, B. S., A.J. Hanford, A. R.Tacthel, P.W.T. Smith, W. Rogers, 1978, **A Textbook of Practical Organic Chemistry**, 4th edition, Longman Group Ltd., London, pp. 369-373, 921

- Gibblin, R.M. Davis, Rebecca H., 1996, **Chemical and Behavior Ecology of Palm Weevils**, Florida Entomologist, Florida, pp. 153-159
- Gritter, R.J., A.E. Schwarting, dan J.M. Babbitt, 1991, **Pengantar Kromatografi**, Penerbit ITB, Bandung, hal. 34-42
- Halliday, D. dan Resnick, R., 1984, **Fisika**, Jilid kedua Edisi Ketiga, Alih Bahasa : Pantur Silaban dan Erwin Sucipto, Penerbit Erlangga Jakarta
- Hallet, R.H., 1996, **Aggregation Pheromones of Coleopteran Pests of Palms**, Department of Biological Sciences University of Toronto, Toronto, pp. 12-14
- Hendayana, S., 2006, **Kimia Pemisahan**, PT Remaja Rosdakarya, Bandung
- Hasanah, U., 2003, **Studi Perbandingan Oksidasi 1-Pentanol Dengan Asam Kromat dan Piridinium Klorokromat**, Skripsi, Jurusan Kimia, FMIPA, Unibraw, Malang.
- Hughes, G.M., C.G. Jacobson, M. Jacobson, 1974, **The Psychology of Insectab**, 2nd edition, Vol. 3, Academic Press, New York, pp. 229-267
- Hu, W., dan J. Wang, 2001, **Combinatorial Catalysis with Physical, Chemical, and Biological Methodologies**, J. National Sciences Foundation of China, 3 (9), 44.
- Jain, S., B.L Hiran, and C.V. Bhat, 2008, **Oxidation of Some Aliphatic Alcohols by Pyridinium Chlorochromate -Kinetics and Mechanism**, E-Journal of Chemistry, pp 237-246
- Kavala,V., A.K. Samal, and B.K. Patel, 2004, **Water as Catalyst: Tetrahydropyranlation of Alcohols in an Aqueous Medium**, http://arkat.com/protecting_group/ alcohol/THP, diakses tanggal 26 Oktober 2008
- Mahmud, Z., 1990, **Pedoman Pengendalian Hama dan Penyakit Kelapa**, Balai Penelitian dan Pengembangan Pertanian, Manado, hal.72
- Mason, Timothy J., 1997, **Ultrasound in Synthetic of Organic Chemistry**, J. Chemical Society Reviews, volume 26

- Meraz, L., 2002, **Triphenylcarbinol: A Grignard Synthesis**
- Norman, R. O. C., dan J.M. Coxon, 1993, **Principle of Organic Synthesis**, 3rd edition, Blackie Academic and Professionals, London, pp. 459-464.
- Odroizola J.M., J.M. Garca, A.Gonzalez, 1999, **Asymetric Syntesis of Phoenicol, Ferugenol, and Cruentol, Aggregation Pheromons of *Rhynchoporus spp.***, Tetrahedron : Asymetry, no.10, pp. 4627-4632
- Pine, S. H., Henrikson, J. B., Cram, and D. J., Hammound, S. H., 1987, **Organic Chemistry**, 4th edition, Mc Graw Hill Company Inc., New York, pp. 205-271
- Postema, M., 2003, **The Grignard and Related Reaction in Synthesis**, Department of Chemistry Wayne University, Michigan
- Rajapakse, C., and Hall, 1997, **Development of Pheromons For Management of Coconut Pests in Sri Langka**, Coconut Research Institue, Sri Langka, pp.71
- Ratccliffe, R. W., 2002, **Oxidation 1-decanal With The Chromium Trioxide Pyridine Complex Prepared Insitu**, J. Org. Synthesis 258, vol. 7, 373, <http://www.shemweb.com>. Diakses tanggal 18 oktober 2008, jam 20.43.
- Respati, 1986, **Pengantar Kimia Organik**, jilid 1, Aksara Baru, Jakarta
- Robert, R. M., J.C. Gilbert, L.B. Rodewald, A.S. Wingrove, 1985, **Modern Experimentals of Organic Chemistry**, 4th edition, CBS College Publishing. New York, pp. 546-549
- Sahala, Stepanus, 2005, **Pengendalian Hama Belalang Kembar (*Locusta Migratoria*) dengan Menggunakan Gelombang Ultrasonik**, Disertasi Program Pascasarjana Universitas Airlangga, Surabaya
- Sarpong, Richmond., 2003, **Sonochemistry: Ultrasound Applications in Organic Synthesis**, http://stoltz.caltech.edu/litmtg/2003/sarpong-lit-3_13_03.pdf diakses 25 September 2007

- Sastrohamidjojo, 2002, **Kromatografi**, Edisi II, Penerbit Liberty, Yogyakarta
- Servi, S., and A. Acar, 2002, **An Investigation of The Reactions of Substituted Homoallylic Alcohols with Various Oxidation Reagents**, *Molecules* No. 7, pp 104-111
- Shih Adam, YuanLee, Yu-Ting Chang, Shu-Fan Ghu, and Kuo-Wei Tsao, 2006, **A Facile and Efficient Synthesis of Aryltriethoxysilanes Via Sonochemical Barbier-Type Reaction**, *Tetrahedron Letters* 47 (2006), pp 7085-7087
- Singh, Vasundhara., 1998, **Ultrasound: a Boon in The Synthesis of Organic Compounds**, J. Department of Chemistry Panjab University Chdanigarh 160 014
- Smith, B.M., 2002, **Organic Synthesis**, Mc Graw Hill Book Co. Inc., New York, pp. 228
- Soebandrijo, 1990, **Penggunaan Feromon Untuk Mengendalikan Ulat Daun Tembakau *Sodoptera litura* spp.**, *Balitas*, Malang, hal. 19-23
- Streitweisser, A., C.H. Heathcock, 1985, **Introduction to Organic Chemistry**, 3rd Edition, MC Millain Publishing Co. Inc, New York, pp 205, 77.
- Trisnobudi A., 2003, **Aplikasi Ultrasonik**, Penerbit ITB, Bandung
- Warren, S., 1994, **Sintesis Organik Pendekatan Diskoneksi**, Penerjemah : Reksohadiprodjo, M. S, Gadjah Mada University Press, Yogyakarta.
- Wenxiang Hu and Wang Jianying, 2001, **Combinatorial Catalysis with Physical, Chemical and Biological Methodologies**, J. National Sciences Foundation of China Vol.3 No.9 P.44
- Williamson, K.L., 1987. **Microscale Organic Experiments**, D.C. Health and Company, Toronto, pp. 285-287
- Xia, H., and Q. Wang, 2001, **Synthesis and Characterization of Conductive Polyaniline Nanoparticles Throgh Ultrasonic Assisted Inverse Microemulsion Polymerization**, Shisuan University, *Journal of Nanoparticle Research*, pp 401-411

LAMPIRAN 1

Preparasi Bahan

1.1 Preparasi Dietil Eter Kering

Dietil eter dipipet sebanyak 150 mL dan dimasukkan dalam gelas beaker 250 mL. Logam natrium dibersihkan dari oksidanya dengan cara logam natrium diiris sampai kelihatan berwarna keperakan dan dipotong kecil. Logam natrium dimasukkan ke dalam gelas beaker yang berisi dietil eter, didiamkan sampai gelembung tidak ada.

1.2 Aktivasi Logam Magnesium

Logam magnesium ditimbang sebanyak 3 g dan dimasukkan dalam gelas beaker 250 mL. Larutan campuran dibuat antara metanol : HCl pekat (100 : 1), larutan campuran sebanyak 15 mL dituang ke gelas beaker yang berisi logam magnesium dan direndam, sesekali digoyang sampai gelembung dipermukaan tidak ada. Perendaman ini dilakukan sampai logam magnesium berwarna keperakan, didekantasi dan diambil logam magnesium yang teraktivasi (logam magnesium bebas dari oksidanya).

1.3 Pembuatan Larutan NaHCO_3 Jenuh

Aquades dimasukkan dalam gelas beaker sebanyak 200 mL dan natrium bikarbonat ditambahkan sedikit demi sedikit sampai tidak larut lagi, disaring dengan kertas whatman 40 dan disimpan pada botol gelap dan diberi label.

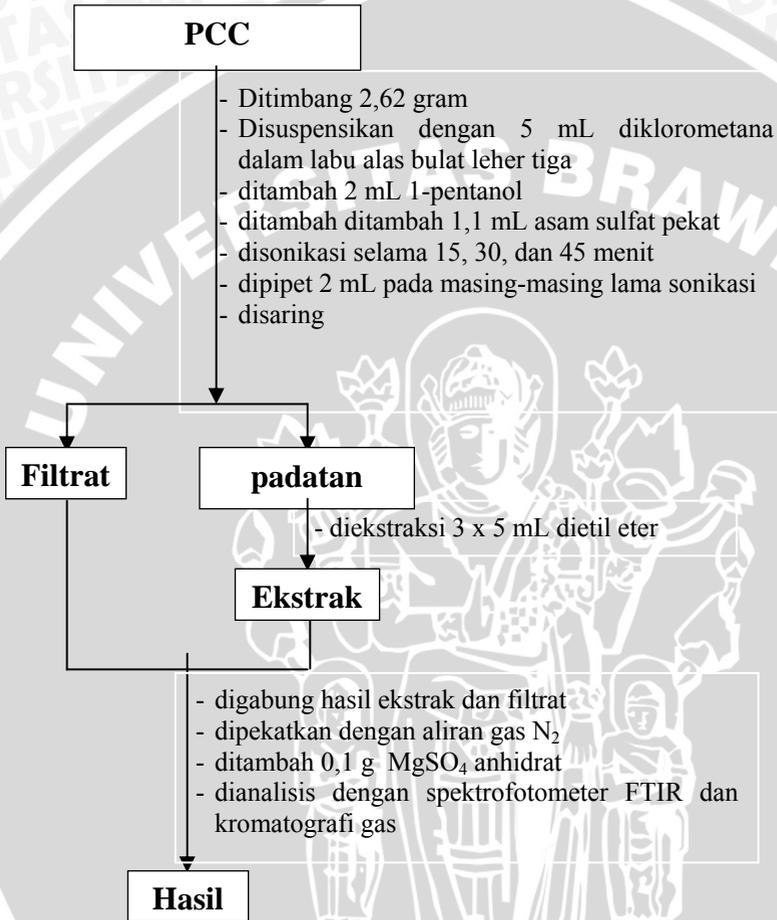
1.4 Pembuatan Larutan NH_4Cl Jenuh

Aquades dimasukkan dalam gelas beaker sebanyak 200 mL dan natrium bikarbonat ditambah sedikit demi sedikit sampai tidak larut lagi, disaring dengan kertas whatman 40 dan disimpan pada botol gelap dan diberi label.

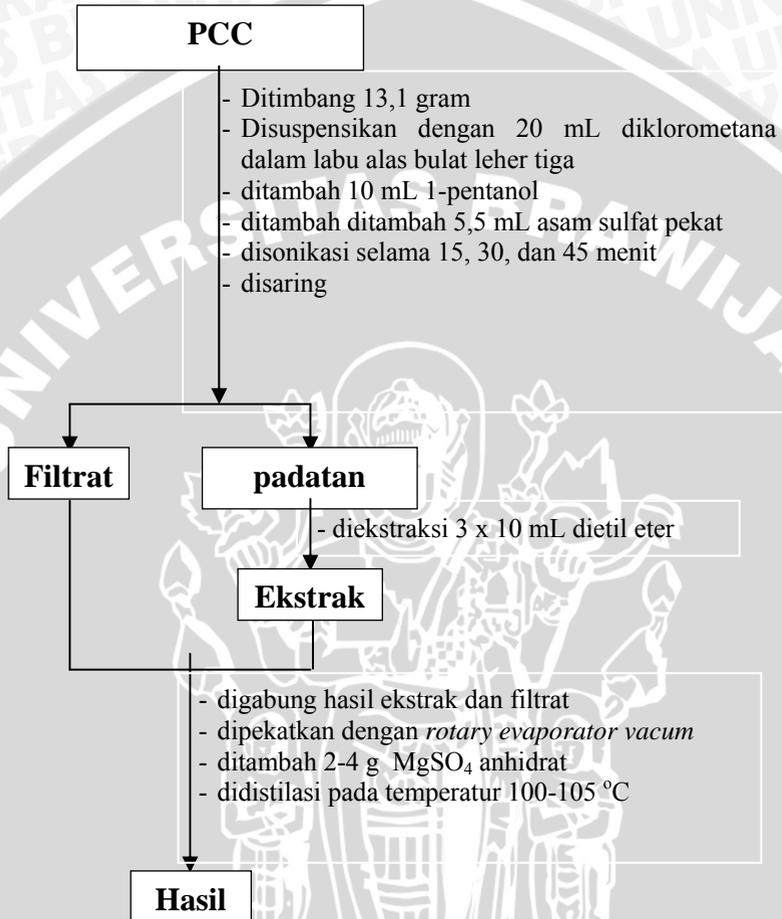
LAMPIRAN 2

Skema Kerja Penelitian

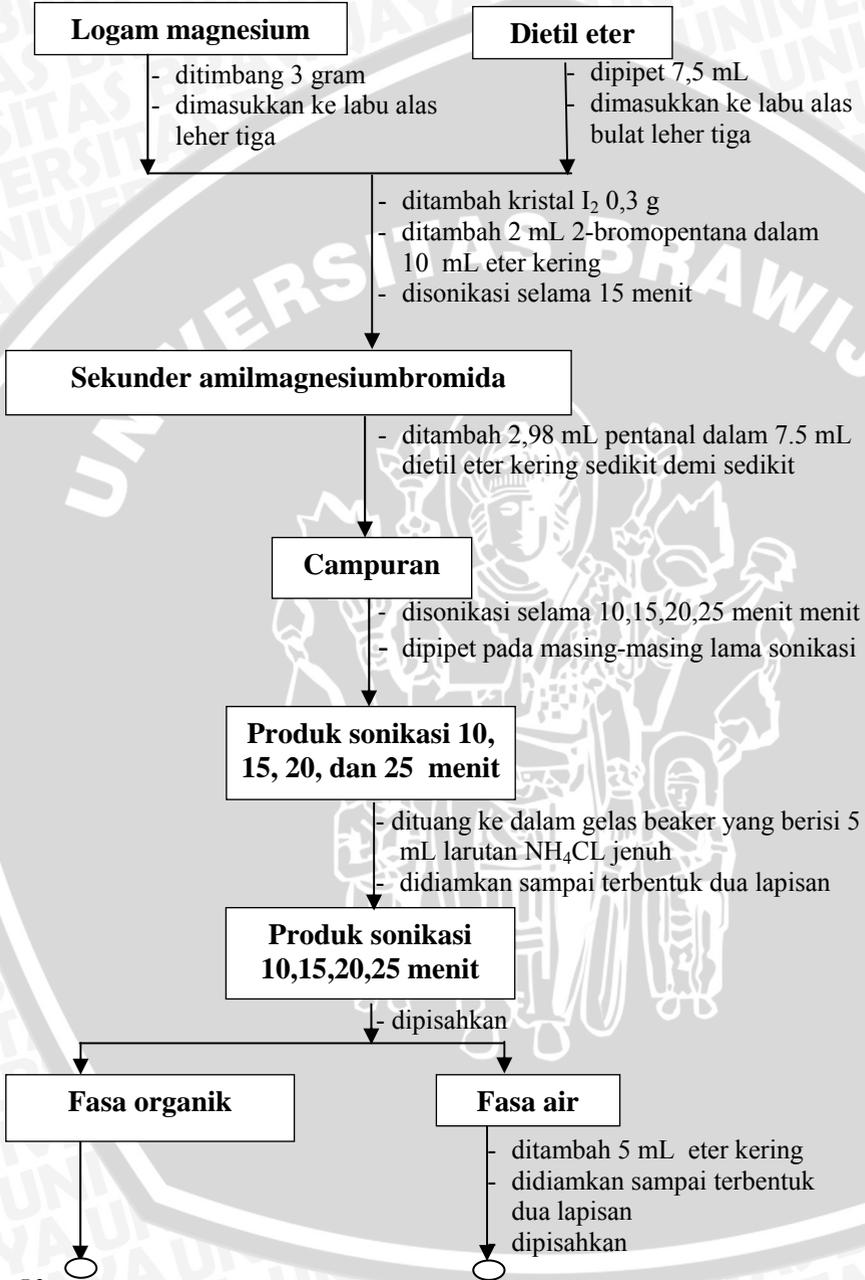
2.1 Penentuan waktu optimum oksidasi 1-pentanol

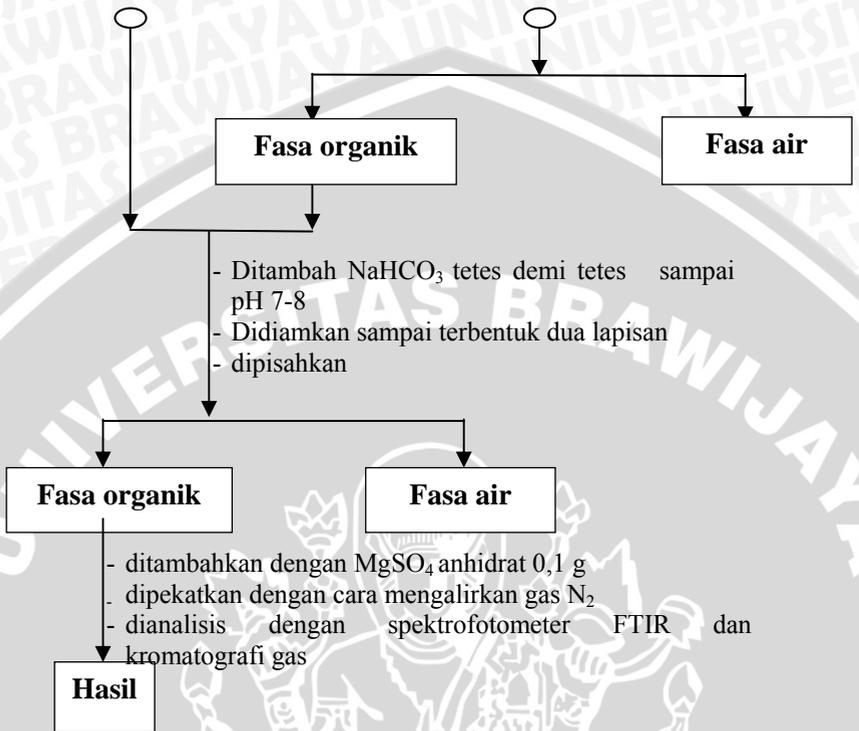


2.2 Oksidasi 1-pentanol



2.3 Penentuan waktu optimum sintesis 4-metil-5-nonanol

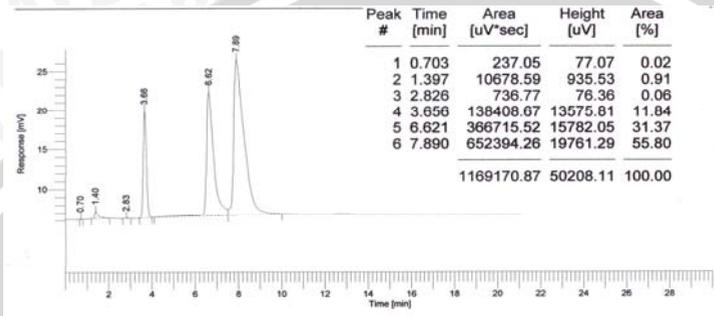




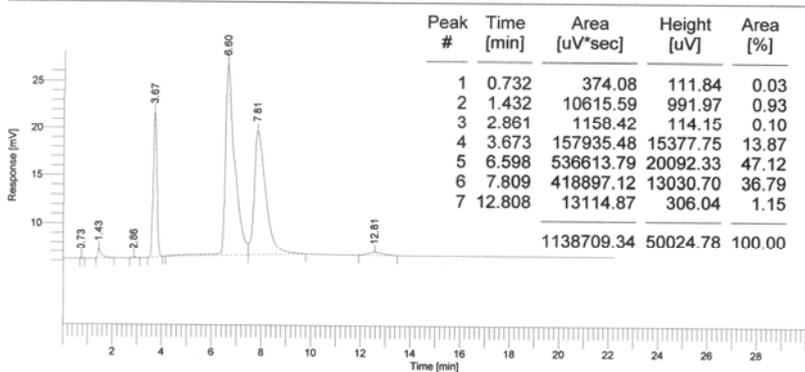
LAMPIRAN 3

Kromatogram GC dan Spektra IR Sintesis pentanal

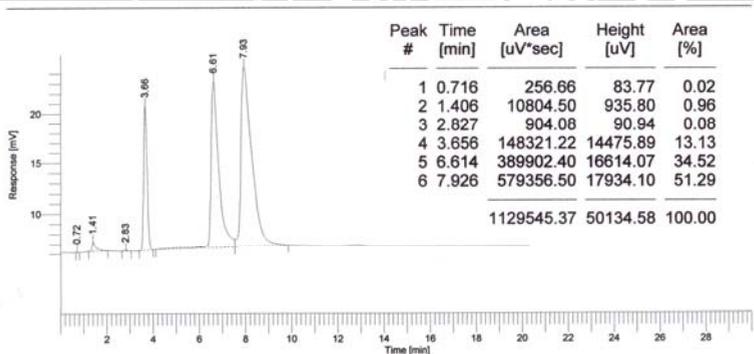
3.1 Kromatogram GC pentanal pada waktu sonikasi 15 menit



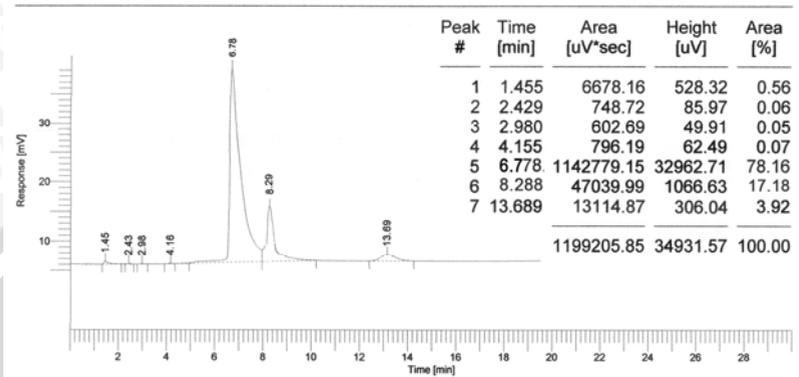
3.2 Kromatogram GC pentanal pada waktu sonikasi 30 menit



3.3 Kromatogram GC pentanal pada waktu sonikasi 45 menit



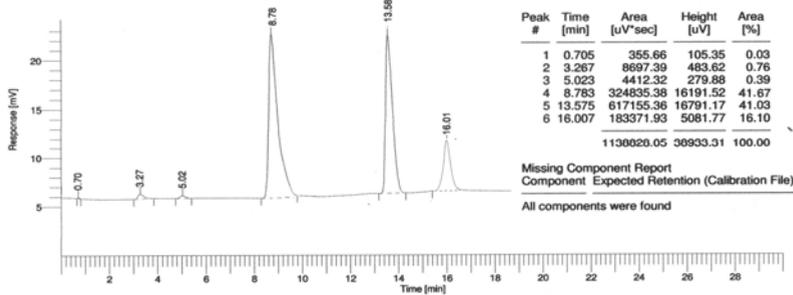
3.4 Kromatogram GC pentanal hasil destilasi



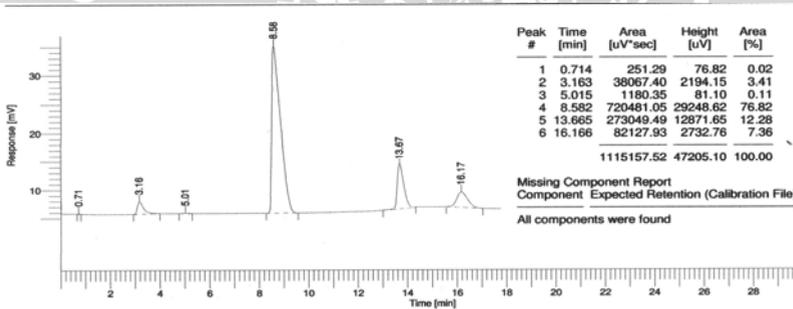
LAMPIRAN 4

Kromatogram GC hasil Sintesis 4-metil-5-nonanol

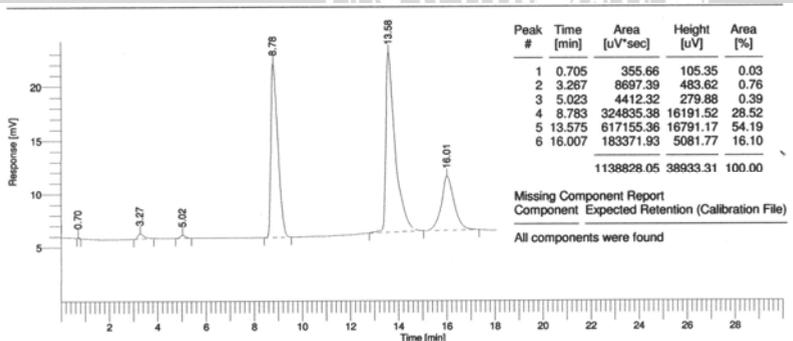
4.1 Kromatogram GC 4-metil-5-nonanol pada waktu sonikasi 10 menit



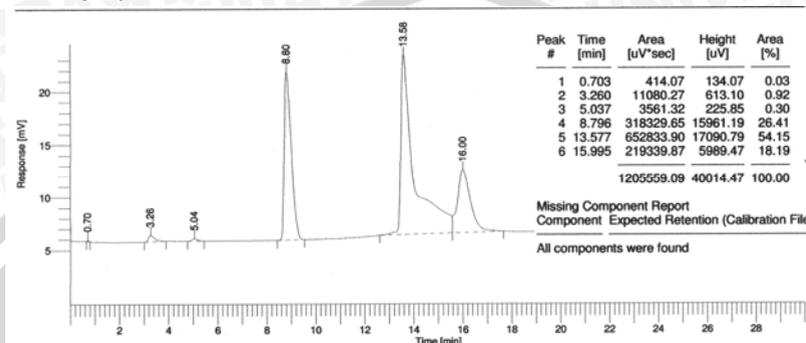
4.2 Kromatogram GC 4-metil-5-nonanol pada waktu sonikasi 15 menit



4.3 Kromatogram GC 4-metil-5-nonanol pada waktu sonikasi 20 menit



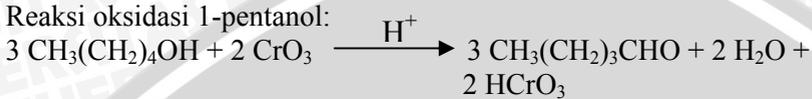
4.4 Kromatogram GC 4-metil-5-nonanol pada waktu sonikasi 25 menit



LAMPIRAN 5

Perhitungan Persen Hasil Sintesis

5.1 Waktu Optimum Sintesis Pentanal



$$\begin{aligned} \text{Mol 1-pentanol} &= \frac{\rho \text{ (g/mL)} \times \text{volum (mL)}}{\text{berat molekul 1-pentanol (g/mol)}} \\ &= \frac{0,824 \text{ g/mL} \times 2 \text{ mL}}{88,15 \text{ g/mol}} \\ &= 0,0187 \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Mol pentanal} &= \text{mol pentanol} \\ &= 0,0187 \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Massa pentanal teoritis} &= \text{mol pentanal} \times \text{BM pentanal} \\ &= 0,0187 \text{ mol} \times 86,132 \text{ g/mol} \\ &= 1,61 \text{ gram} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{massa penelitian 15 menit} &= 0,43 \text{ g} \\ \text{massa penelitian 30 menit} &= 0,61 \text{ g} \\ \text{massa penelitian 45 menit} &= 0,47 \text{ g} \end{aligned}$$

$$\text{Persen hasil} = \frac{w_{\text{percobaan}}}{w_{\text{teoritis}}} \times \% \text{ area GC} \times 100 \%$$

$$\begin{aligned} \text{Oksidasi 15 menit} &= \frac{0,43 \text{ g} \times (7 \text{ mL} / 2 \text{ mL})}{1,61 \text{ gram}} \times 0,3137 \times 100 \% \\ &= 29,32 \% \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Oksidasi 30 menit} &= \frac{0,61 \text{ g} \times (7 \text{ mL} / 2 \text{ mL})}{1,61 \text{ gram}} \times 0,4712 \times 100 \% \\ &= 62,48 \% \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Oksidasi 45 menit} &= \frac{0,47 \text{ g} \times (7 \text{ mL} / 2 \text{ mL})}{1,61 \text{ gram}} \times 0,3452 \times 100 \% \end{aligned}$$

= 35,27 %

5.2 Destilasi Pentanal Hasil Sintesis

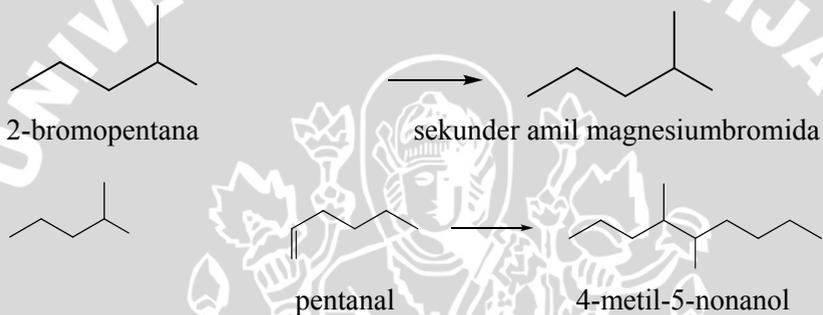
Temperatur destilasi = 100 – 105° C

Volume awal destilasi = 8,4 mL

Volume destilat = 5,7 mL

5.3 Penentuan Waktu Optimum Sintesis 4-Metil-5-Nonanol

Reaksi yang terjadi



Berat Mg = 3 gram

Berat I₂ = 0,03 gram

$$\text{Mol 2-bromopentana} = \frac{\rho \text{ (g/mL)} \times \text{volum (mL)}}{\text{berat molekul 2-bromopentana (g/mol)}}$$

$$= \frac{1,22 \text{ g/mL} \times 2 \text{ mL}}{2,44 \text{ g/mol}}$$

$$= 0,028 \text{ mol}$$

Mol pentanal = mol 2-bromopentana

$$= 0,028 \text{ mol}$$

V pentanal = $\frac{0,028 \times 86,312 \text{ g/mol}}{0,8095 \text{ g/mL}}$

$$= 2,98 \text{ mL}$$

Mol 4-metil-5-nonanol teoritis = mol pentanal

$$= 0,028 \text{ mol}$$

Massa 4-metil-5-nonanol teoritis = mol x BM (g/mol)

$$= 0,028 \text{ mol} \times 158,29 \text{ g/mol}$$

MgBr

+

57

o

$$= 4,43 \text{ g}$$

massa penelitian 10 menit = 0,29 g

massa penelitian 15 menit = 0,30 g

massa penelitian 20 menit = 0,29 g

massa penelitian 25 menit = 0,31 g

$$\text{Persen hasil} = \frac{w_{\text{percobaan}}}{w_{\text{teoritis}}} \times \% \text{ area GC} \times 100 \%$$

$$\text{Reaksi 10 menit} = \frac{0,29 \text{ g} \times (27,48 \text{ mL} / 2 \text{ mL})}{4,431 \text{ gram}} \times 0,6977 \times 100 \%$$

$$= 62,74 \%$$

$$\text{Reaksi 15 menit} = \frac{0,30 \text{ g} \times (27,48 \text{ mL} / 2 \text{ mL})}{4,431 \text{ gram}} \times 0,7622 \times 100 \%$$

$$= 70,90 \%$$

$$\text{Reaksi 20 menit} = \frac{0,29 \text{ g} \times (27,48 \text{ mL} / 2 \text{ mL})}{4,431 \text{ gram}} \times 0,2852 \times 100 \%$$

$$= 23,75 \%$$

$$\text{Reaksi 25 menit} = \frac{0,31 \text{ g} \times (27,48 \text{ mL} / 2 \text{ mL})}{4,431 \text{ gram}} \times 0,2641 \times 100 \%$$

$$= 25,39 \%$$

LAMPIRAN 6 Perhitungan Energi

6.1 Energi Gelombang Ultrasonik

Diketahui : Daya maksimal (P_0) = 234 (w)
 S = 0,14 m x 0,1 m
 = 0,014 m²
 Frekuensi gelombang ultrasonik (f) = 47000 s⁻¹
 Kec. Bunyi pada medium air 20⁰C, 1 atm = 1440 m/s
 η air pada 20⁰ C = 1.10⁻³ kg/m.s
 x = 0,05 m

$$\begin{aligned}
 I_o &= \frac{P_0}{S} = \frac{234 \text{ Watt}}{0,014 \text{ m}^2} \\
 &= \frac{234 \text{ Js}^{-1}}{0,014 \text{ m}^2} \\
 &= 1671,429 \text{ Js}^{-1} \text{ m}^{-2} \\
 \alpha &= \frac{\omega^2}{2\rho.c^3} \cdot (\eta \text{ air}) \\
 &= \frac{(2\pi.f)^2}{2\rho.c^3} \cdot (\eta \text{ air}) \\
 &= \frac{(2 \times 3,14 \times 47000 \text{ s}^{-1})^2}{2 \times 1.10^3 \text{ kg/m}^3 \times (1440 \text{ m/s})^3} \cdot 1.10^{-3} \text{ kg/m.s} \\
 &= \frac{8,71.10^{10} \text{ s}^{-2}}{5,97.10^{12} \text{ kg/s}^3} \cdot 1.10^{-3} \text{ kg/m.s} \\
 &= 1,5.10^{-5} \text{ m}^{-1} \\
 I &= I_o \cdot e^{-\alpha \cdot x} \\
 &= 16714,29 \text{ Js}^{-1} \text{ m}^{-2} \cdot e^{-1,5.10^{-5} \text{ m}^{-1} \cdot 5.10^{-2} \text{ m}} \\
 &= 16714,69 \text{ Js}^{-1} \text{ m}^{-2}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 A &= \frac{1}{\pi \cdot f} \times \sqrt{\frac{I}{2 \cdot \rho \cdot v}} \\
 &= \frac{1}{3,14 \times 47.000 \text{ s}^{-2}} \times \sqrt{\frac{16714,69 \text{ Js}^{-1} \text{ m}^{-2}}{2 \times 1.10^3 \text{ kg m}^{-3} \times 1440 \text{ ms}^{-1}}} \\
 &= 6,78 \cdot 10^{-5} \text{ s} \times 6,57 \cdot 10^{-4} \text{ ms}^{-1} \\
 &= 4,45 \cdot 10^{-7} \text{ m} \\
 A^2 &= 1,98 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2
 \end{aligned}$$

Daya (P) yang dipancarkan gelombang ultrasonik adalah:

$$\begin{aligned}
 P &= 2 \cdot \pi^2 \cdot \rho \cdot s \cdot v \cdot t \cdot f^2 \cdot A^2 \\
 &= 2 \times (3,14)^2 \times 1.10^3 \text{ kg m}^{-3} \times 0,014 \text{ m}^2 \times 1440 \text{ ms}^{-1} \times \\
 &\quad (47000 \text{ s}^{-1})^2 \times 1,98 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2 \\
 &= 17,38 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} \\
 &= 8,16 \text{ J s}^{-1}
 \end{aligned}$$

Energi ultrasonik pada waktu 10 menit (600 detik)

$$\begin{aligned}
 E &= P \text{ Ultrasonik tiap detik} \times \text{waktu sonikasi (detik)} \\
 &= 8,16 \text{ Js}^{-1} \times 600 \text{ s} \\
 &= 4892 \text{ J}
 \end{aligned}$$

Energi ultrasonik pada waktu 15 menit (900 detik)

$$\begin{aligned}
 E &= P \text{ Ultrasonik} \times \text{waktu sonikasi (detik)} \\
 &= 8,16 \text{ Js}^{-1} \times 900 \text{ s} \\
 &= 7344 \text{ J}
 \end{aligned}$$

Energi ultrasonik pada waktu 20 menit (1200 detik)

$$\begin{aligned}
 E &= P \text{ Ultrasonik} \times \text{waktu sonikasi (detik)} \\
 &= 8,16 \text{ Js}^{-1} \times 1200 \text{ s} \\
 &= 9792 \text{ J}
 \end{aligned}$$

Energi ultrasonik pada waktu 25 menit (1500 detik)

$$\begin{aligned}
 E &= P \text{ Ultrasonik} \times \text{waktu sonikasi (detik)} \\
 &= 8,16 \text{ Js}^{-1} \times 1500 \text{ s} \\
 &= 12240 \text{ J}
 \end{aligned}$$

Energi ultrasonik pada waktu 30 menit (1800 detik)

$$\begin{aligned}
 E &= P \text{ Ultrasonik} \times \text{waktu sonikasi (detik)} \\
 &= 8,16 \text{ Js}^{-1} \times 1800 \text{ s} \\
 &= 14688 \text{ J}
 \end{aligned}$$

Energi ultrasonik pada waktu 45 menit (2700 detik)

$$\begin{aligned} E &= P \text{ Ultrasonik} \times \text{waktu sonikasi (detik)} \\ &= 8,16 \text{ Js}^{-1} \times 2700 \text{ s} \\ &= 22032 \text{ J} \end{aligned}$$

Energi ultrasonik pada waktu 60 menit (3600 detik)

$$\begin{aligned} E &= P \text{ Ultrasonik} \times \text{waktu sonikasi (detik)} \\ &= 8,16 \text{ Js}^{-1} \times 3600 \text{ s} \\ &= 29376 \text{ J} \end{aligned}$$

6.2 Entalpi Ikatan

6.2.1 Reaksi oksidasi 1-pentanol



$$n \text{ CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OH} = 0,0187 \text{ mol}$$

$$\Delta H \text{ ikatan C-H} = 413 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta H \text{ pemutusan ikatan C-H} &= 413 \text{ kJ mol}^{-1} \times 0,0187 \text{ mol} \\ &= 7,79 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$\Delta H \text{ ikatan O-H} = 463 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta H \text{ pemutusan ikatan O-H} &= 463 \text{ kJ mol}^{-1} \times 0,0187 \text{ mol} \\ &= 8,66 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$n \text{ CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CHO} = 0,0187 \text{ mol}$$

$$\Delta H \text{ ikatan C=O} = 728 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta H \text{ pembentukan ikatan C=O} &= 728 \text{ kJ mol}^{-1} \times 0,0187 \text{ mol} \\ &= 13,61 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$n \text{ H}_2\text{O} = 0,0187 \text{ mol}$$

$$\Delta H \text{ ikatan O-H} = 463 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta H \text{ pembentukan ikatan O-H} &= 2 \times 463 \text{ kJ mol}^{-1} \times 0,0187 \text{ mol} \\ &= 17,32 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$\Delta H_{\text{reaksi}} = \Delta H_{\text{produk}} - \Delta H_{\text{reaktan}}$$

$$= (13,61 \text{ kJ} + 17,32 \text{ kJ}) - (7,79 \text{ kJ} + 8,66 \text{ kJ})$$

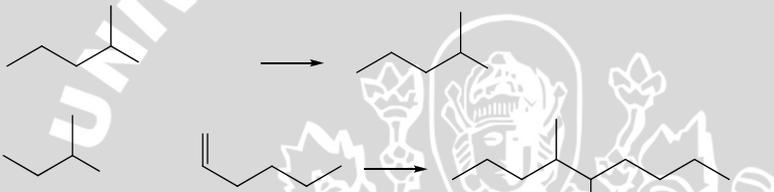
$$= 14,48 \text{ kJ}$$

$$= 14.480 \text{ J}$$

6.2.2 Perhitungan waktu sonikasi

$$\begin{aligned} \text{Waktu sonikasi} &= \frac{\text{entalpi}_{\text{ika tan}}}{\text{Daya}_{\text{ultrasonik}}} \\ &= \frac{14.480J}{8,16Js^{-1}} \\ &= 1655,74 \text{ s} \\ &= 27,6 \text{ menit} \end{aligned}$$

6.2.3 Reaksi sintesis 4-metil-5-nonanol



$$\begin{aligned} n \text{ 2-bromopentana} &= 0,028 \text{ mol} \\ \Delta H \text{ ikatan C-Br} &= 288 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Delta H \text{ pemutusan ikatan C-H} &= 288 \text{ kJ mol}^{-1} \times 0,028 \text{ mol} \\ &= 8,06 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H \text{ ikatan C-O} &= 360 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Delta H \text{ pemutusan ikatan C-O} &= 360 \text{ kJ mol}^{-1} \times 0,028 \text{ mol} \\ &= 10,08 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} n \text{ 4-metil-5-nonanol} &= 0,028 \text{ mol} \\ \Delta H \text{ ikatan C-C} &= 348 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Delta H \text{ pembentukan ikatan C-O} &= 348 \text{ kJ mol}^{-1} \times 0,028 \text{ mol} \\ &= 9,744 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H \text{ ikatan O-H} &= 463 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Delta H \text{ pembentukan ikatan O-H} &= 463 \text{ kJ mol}^{-1} \times 0,028 \text{ mol} \\ &= 13,104 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$\Delta H_{\text{reaksi}} = \Delta H_{\text{produk}} - \Delta H_{\text{reaktan}} +$$

H⁺

$$\begin{aligned}
 &= (9,744 \text{ kJ} + 13,104 \text{ kJ}) - (8,06 \text{ kJ} + 10,08 \text{ kJ}) \\
 &= 22,848 \text{ kJ} - 18,14 \text{ kJ} \\
 &= 4,708 \text{ kJ} \\
 &= 4708 \text{ Joule}
 \end{aligned}$$

6.2.4. Perhitungan waktu sonikasi

$$\begin{aligned}
 \text{Waktu sonikasi} &= \frac{\text{entalpi}_{\text{ika tan}}}{\text{Daya}_{\text{Ultrasonik}}} \\
 &= \frac{4.708J}{8,16Js^{-1}} \\
 &= 576,96 \text{ s} \\
 &= 9,62 \text{ menit}
 \end{aligned}$$

