

**SINTESIS 4,6,10-HEKSADEKATRIENILOKSI TETRAHIDROPIRAN
DARI DODEKA-2,6-DIENIL-TRIFENIL-FOSFONIUM BROMIDA
DAN 4-(TETRAHIDRO-2'-PIRANILOKSI)-BUTANAL
MELALUI REAKSI WITTIG
MENGUNAKAN GELOMBANG ULTRASONIK**

SKRIPSI

oleh

ADDRIANI MARDIKA D.

0410920003



**JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS BRAWIJAYA
MALANG
2009**

UNIVERSITAS BRAWIJAYA



**SINTESIS 4,6,10-HEKSADEKATRIENILOKSI
TETRAHIDROPIRAN
DARI DODEKA-2,6-DIENIL-TRIFENIL-FOSFONIUM BROMIDA
DAN 4-(TETRAHIDRO-2'-PIRANILOKSI)-BUTANAL
MELALUI REAKSI WITTIG
MENGUNAKAN GELOMBANG ULTRASONIK**

SKRIPSI

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

oleh

ADDRIANI MARDIKA D.

0410920003



**JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS BRAWIJAYA
MALANG
2009**

UNIVERSITAS BRAWIJAYA



LEMBAR PENGESAHAN SKRIPSI

**SINTESIS 4,6,10-HEKSADEKATRIENILOKSI TETRAHIDROPIRAN
DARI DODEKA-2,6-DIENIL-TRIFENIL-FOSFONIUM BROMIDA
DAN 4-(TETRAHIDRO-2'-PIRANILOKSI)-BUTANAL
MELALUI REAKSI WITTIG
MENGUNAKAN GELOMBANG ULTRASONIK**

oleh

ADDRIANI MARDIKA D.

0410920003

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

Menyetujui
Pembimbing I,

Menyetujui
Pembimbing II,

M. Farid Rahman, SSi, Msi

NIP. 132 158 726

Drs. Warsito, MS

NIP. 131 471 016

Menyetujui

Ketua Jurusan Kimia

Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Universitas Brawijaya,

Dr. Sasangka Prasetyawan, MS

NIP. 131 653 134

UNIVERSITAS BRAWIJAYA



LEMBAR PERNYATAAN

Saya yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama : **Addriani Mardika D.**
NIM : 0410920003
Jurusan : Kimia

Penulis skripsi berjudul:

**”Sintesis 4,6,10-heksadekatrieniloksi tetrahidropiran
dari Dodeka-2,6-dienil-trifenil-fosfonium bromida
dan 4-(tetrahidro-2'-piraniloksi)-butanal melalui Reaksi Wittig
menggunakan Gelombang Ultrasonik”**

Dengan ini menyatakan bahwa:

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

Demikian pernyataan ini dibuat dengan segala kesadaran.

Malang, Januari 2009

Yang menyatakan,

Addriani Mardika D.

NIM. 0410920003

UNIVERSITAS BRAWIJAYA



**SINTESIS 4,6,10-HEKSADEKATRIENILOKSI TETRAHIDROPIRAN
DARI DODEKA-2,6-DIENIL-TRIFENIL-FOSFONIUM BROMIDA
DAN 4-(TETRAHIDRO-2'-PIRANILOKSI)-BUTANAL
MELALUI REAKSI WITTIG
MENGUNAKAN GELOMBANG ULTRASONIK**

ABSTRAK

Senyawa 4,6,10-heksadekatrieniloksi tetrahidropiran disintesis dari dodeka-2,6-dienil-trifenil-fosfonium bromida dan 4-(tetrahidro-2'-piraniloksi)-butanal dengan rasio mol 1:1. Sintesis dilakukan dengan menggunakan katalis basa K_2CO_3 dan menggunakan gelombang ultrasonik dengan frekuensi 47 kHz. Untuk mengetahui waktu sonikasi optimum maka dalam penelitian ini digunakan variasi waktu 30, 45, 60, dan 75 menit. Identifikasi produk hasil sintesis dilakukan dengan kromatografi lapis tipis (KLT), kromatografi cair kinerja tinggi (KCKT), dan spektrofotometer FTIR. Sebagai pembanding dalam penelitian ini didekati dengan membandingkan data kromatogram dan spektra IR produk hasil sintesis dengan bahan dasar (dodeka-2,6-dienil-trifenil-fosfonium bromida). Hasil penelitian menunjukkan bahwa senyawa 4,6,10-heksadekatrieniloksi tetrahidropiran dapat disintesis melalui reaksi Wittig menggunakan gelombang ultrasonik dengan waktu optimum 60 menit dan persentase peak area 98,51%.



UNIVERSITAS BRAWIJAYA



**SYNTHESIS 4,6,10-HEXADEKATRIENYLOXY TETRAHYDROPYRAN
FROM DODEKA-2,6-DIENYL-TRIPHENYL-PHOSPHONIUM BROMIDE
AND 4-(TETRAHYDRO-2'-PYRANYLOXY)-BUTANALDEHYDE
BY WITTIG REACTION WITH ULTRASONIC WAVE**

ABSTRACT

4,6,10-hexadekatrienyloxy tetrahydropyran has been synthesized from dodeka-2,6-dienyl-triphenyl-phosphonium bromide and 4-(tetrahydro-2'-pyranyloksi)-butanaldehyde with mol ratio 1:1. Synthesis was conducted using K_2CO_3 as catalyst and ultrasonic wave at 47 kHz. This research was conducted at various time of sonication, i.e 30, 45, 60, and 75 minutes. Product identification was carried out using thin layer chromatography (TLC), high performance liquid chromatography (HPLC), and infrared spectrophotometer FTIR. Chromatogram and infrared spectra of synthesis product were compared to the ones from the starting material (dodeka-2,6-dienyl-triphenyl-phosphonium bromide). As a result, 4,6,10-hexadekatrienyloxy tetrahydropyran could be optimally synthesized during 60 minutes of sonication based on the Wittig reaction with peak area percentage of 98,51%.

UNIVERSITAS BRAWIJAYA



KATA PENGANTAR

Puji syukur penulis panjatkan kehadirat Allah SWT yang telah melimpahkan rahmat dan hidayah-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan skripsi yang berjudul “SINTESIS 4,6,10-HEKSADEKATRIENILOKSI TETRAHIDROPIRAN DARI DODEKA-2,6-DIENIL TRIFENIL-FOSFONIUM BROMIDA DAN 4-(TETRAHIDRO-2'-PIRANILOKSI)-BUTANAL MELALUI REAKSI WITTIG MENGGUNAKAN GELOMBANG ULTRASONIK”. Tujuan penulisan skripsi ini adalah sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Sarjana Sains di bidang kimia.

Sehubungan dengan hal tersebut maka penulis menyampaikan penghargaan dan ucapan terima kasih yang sebesar-besarnya kepada:

1. M. Farid Rahman, S.Si., M.Si. selaku Dosen Pembimbing I dan Ketua Jurusan Kimia Universitas Brawijaya, atas segala pengarahan, perhatian, kesabaran, dan segala sesuatu yang telah diberikan selama penyusunan tugas akhir ini.
2. Drs. Warsito, MS. selaku Dosen Pembimbing II, atas bimbingan, tenaga, pikiran, waktu, kesabaran, dan perhatian yang diberikan selama penyusunan tugas akhir ini.
3. Dr. Rurini Retnowati, M.Si. selaku Dosen Penasehat Akademik atas nasehat dan perhatiannya selama melaksanakan studi.
4. Kedua orang tua dan adik kembar yang selalu mendoakan, memberi semangat, bantuan, dan kasih sayang.
5. Para laboran yang telah banyak memberikan petunjuk dan nasehat.
6. Semua teman-teman di Jurusan Kimia atas doa dan dukungannya.

Penulis juga mengharapkan kritik dan saran dari semua pihak untuk perbaikan skripsi ini. Semoga skripsi ini dapat bermanfaat bagi penulis khususnya dan bagi mahasiswa kimia serta para pembaca pada umumnya.

Malang, Januari 2009

Penulis

UNIVERSITAS BRAWIJAYA



DAFTAR ISI

	Halaman
HALAMAN JUDUL	i
HALAMAN PENGESAHAN	iii
HALAMAN PERNYATAAN	v
ABSTRAK	vii
ABSTRACT	ix
KATA PENGANTAR	xi
DAFTAR ISI	xiii
DAFTAR TABEL	xv
DAFTAR GAMBAR	xvi
DAFTAR LAMPIRAN	xvii
BAB I PENDAHULUAN	
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Perumusan Masalah.....	2
1.3 Batasan Masalah.....	3
1.4 Tujuan Penelitian.....	3
1.5 Manfaat Penelitian.....	3
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	
2.1 Feromon.....	5
2.2 Analisis Retrosintesis.....	6
2.3 Reaksi Wittig.....	8
2.4 Gelombang Ultrasonik	
2.4.1 Mekanisme gelombang ultrasonik.....	10
2.4.2 Peristiwa kavitasi.....	12
2.4.3 Aplikasi gelombang ultrasonik dalam bidang kimia (<i>sonochemistry</i>).....	13
2.5 Analisis Hasil Sintesis	
2.5.1 Kromatografi cair kinerja tinggi (KCKT).....	14
2.5.2 Spektrofotometri inframerah.....	15
2.5.3 Kromatografi lapis tipis (KLT).....	16
BAB III METODOLOGI PENELITIAN	
3.1 Tempat dan Waktu Penelitian.....	18
3.2 Alat dan Bahan Penelitian	
3.2.1 Alat-alat penelitian.....	18
3.2.2 Bahan-bahan penelitian.....	18

3.3	Prosedur Penelitian	
3.3.1	Tahapan penelitian	19
3.3.2	Preparasi K_2CO_3	19
3.3.3	Sintesis senyawa 4,6,10-heksadekatrieniloksi tetrahidropiran	19
3.3.4	Analisis senyawa 4,6,10-heksadekatrieniloksi tetrahidropiran	
3.3.4.1	Analisis dengan KLT kualitatif	20
3.3.4.2	Analisis dengan KCKT.....	20
3.3.4.3	Identifikasi dengan spektrofotometer FTIR	
3.3.4.3.1	Pemurnian dengan KLT preparatif.....	20
3.3.4.3.2	Identifikasi dengan spektrofotometer FTIR	21
3.3.5	Analisis data	
3.3.5.1	Analisis kromatogram KLT	21
3.3.5.2	Analisis kromatogram KCKT.....	21
3.3.5.3	Analisis spektrum IR.....	22
BAB IV	HASIL DAN PEMBAHASAN	
4.1	Sintesis Senyawa 4,6,10-heksadekatrieniloksi tetrahidropiran	23
4.2	Identifikasi Senyawa 4,6,10-heksadekatrieniloksi tetrahidropiran	24
4.3	Pengaruh Lama Sonikasi pada Proses Reaksi Wittig.....	30
BAB V	KESIMPULAN DAN SARAN	
5.1	Kesimpulan.....	33
5.2	Saran	33
DAFTAR PUSTAKA	34
LAMPIRAN	37

DAFTAR TABEL

	Halaman
Tabel 2.1 Pelarut dan harga polaritas eluen (P').....	17
Tabel 4.1 Hasil pemisahan KLT dari senyawa 4,6,10-heksadekatrienil tetrahidropiran dan bahan dasar	26
Tabel 4.2 Tipe gugus fungsi spektrum FTIR produk hasil sintesis senyawa 4,6,10-heksadekatrienil tetrahidro- piran	30



DAFTAR GAMBAR

	Halaman
Gambar 2.1 Struktur feromon seks pada <i>C. Cramerella</i>	5
Gambar 2.2 Retrosintesis senyawa iso-saffrol.....	7
Gambar 2.3 Retrosintesis senyawa 4,6,10-heksadekatrienil- oksi tetrahidropiran	7
Gambar 2.4 Skema reaksi Wittig.....	8
Gambar 2.5 Reaksi Wittig sintesis vitamin A.....	9
Gambar 2.6 Reaksi antara propiltrifenil-fosfonium bromida dengan benzaldehid.....	10
Gambar 2.7 Mekanisme reaksi Wittig	11
Gambar 2.8 Karakteristik gelombang ultrasonik	12
Gambar 2.9 Peristiwa kavitasi	13
Gambar 4.1 Reaksi sintesis senyawa 4,6,10-heksadekatrienil- oksi tetrahidropiran	23
Gambar 4.2 Mekanisme reaksi pembentukan senyawa 4,6,10- heksadekatrieniloksi tetrahidropiran melalui reaksi Wittig.....	25
Gambar 4.3 Kromatogram senyawa 4,6,10-heksadekatrienil- oksi tetrahidropiran	28
Gambar 4.4 Kromatogram bahan dasar (dodeka-2,6-dienil- trifenil-fosfonium bromida)	28
Gambar 4.5 Spektrum FTIR terhadap noda senyawa 4,6,10- heksadekatrieniloksi tetrahidropiran dengan R_f 0,37 hasil KLT preparatif	29
Gambar 4.6 Spektrum FTIR bahan dasar (dodeka-2,6-dienil- trifenil-fosfonium bromida)	29
Gambar 4.7 Grafik hubungan antara persentase peak area terhadap lama sonikasi.....	31

DAFTAR LAMPIRAN

	Halaman
Lampiran 1. Diagram Alir Penelitian	
L.1.1 Preparasi K_2CO_3	37
L.1.2 Preparasi THF kering	37
L.1.3 Sintesis 4,6,10-heksadekatrieniloksi tetrahidropiran.....	38
L.1.4 Analisis dengan KLT kualitatif	40
L.1.5 Analisis dengan KLT preparatif	41
L.1.6 Analisis dengan KCKT.....	42
L.1.7 Analisis dengan spektrofotometer FTIR.....	42
Lampiran 2. Perhitungan Persentase Hasil Produk	
L.2.1 Reaksi Wittig antara 4-(tetrahidro-2'-piraniloksi)-butanal dengan dodeka-2,6-dienil-trifenil-fosfonium bromida	43
L.2.2 Perhitungan persentase hasil produk senyawa 4,6,10-heksadekatrieniloksi tetrahidropiran	43
Lampiran 3. Perhitungan Polaritas Eluen	
L.3.1 Eluen etil asetat : n-heksana = 1:9	46
L.3.2 Eluen etil asetat : n-heksana = 2:8	46
L.3.3 Eluen etil asetat : n-heksana = 3:7	46
L.3.4 Eluen etil asetat : n-heksana = 4:6	46
Lampiran 4. Perhitungan Energi pada Gelombang Ultrasonik	
L.4.1 Waktu sonikasi 30 menit	47
L.4.2 Waktu sonikasi 45 menit	47
L.4.3 Waktu sonikasi 60 menit	48
L.4.4 Waktu sonikasi 75 menit	48
Lampiran 5. Kromatogram Produk Senyawa 4,6,10-heksadekatrieniloksi tetrahidropiran	
L.5.1 Kromatogram dodeka-2,6-dienil-trifenil-fosfonium bromida (bahan dasar)	49
L.5.2 Kromatogram produk senyawa 4,6,10-heksadekatrieniloksi tetrahidropiran pada sonikasi 30 menit.....	50
L.5.3 Kromatogram produk senyawa 4,6,10-heksadekatrieniloksi tetrahidropiran pada sonikasi 45 menit.....	51
L.5.4 Kromatogram produk senyawa 4,6,10-heksadekatrieniloksi tetrahidropiran pada sonikasi 60 menit.....	52

L.5.5 Kromatogram produk senyawa 4,6,10-heksadekatrieniloksi tetrahidropiran pada sonikasi 75 menit.....	53
--	----

Lampiran 6. Spektrum FTIR Senyawa 4,6,10-heksadekatrieniloksi tetrahidropiran

L.6.1 Spektrum FTIR dodeka-2,6-dienil-trifenil-fosfonium bromida.....	54
L.6.2 Spektrum FTIR Senyawa 4,6,10-heksadekatrieniloksi tetrahidropiran.....	54

Lampiran 7. Gambar Kromatogram KLT

L.7.1 Eluen etil asetat : n-heksana = 1:9.....	55
L.7.2 Eluen etil asetat : n-heksana = 2:8.....	55
L.7.3 Eluen etil asetat : n-heksana = 3:7.....	56
L.7.4 Eluen etil asetat : n-heksana = 4:6.....	56

Lampiran 8. Gambar Rangkaian Alat.....

Lampiran 9. Gambar Produk Hasil Reaksi Wittig

L.9.1 Produk hasil Wittig (senyawa 4,6,10-heksadekatrieniloksi tetrahidropiran).....	58
L.9.2 Cuplikan produk hasil Wittig (senyawa 4,6,10-heksadekatrieniloksi tetrahidropiran) dengan variasi waktu 30, 45, 60, dan 75 menit.....	58

UNIVERSITAS BRAWIJAYA



UNIVERSITAS BRAWIJAYA



BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Feromon adalah senyawa kimia yang dihasilkan oleh suatu individu untuk mengantarkan pesan tertentu pada individu lain dalam spesies yang sama. Feromon merupakan zat komunikasi dalam suatu spesies (Pine, *et al.*, 1980). Feromon terdapat sebagai suatu senyawa tunggal maupun kumpulan dari berbagai macam senyawa yang bersifat spesifik (Bailey, *et al.*, 1978). Jenis feromon yang biasa dihasilkan serangga yaitu feromon jejak, feromon alarm, feromon agregat, dan feromon seks (Ross, 1982). Feromon seks merupakan feromon yang diproduksi oleh serangga betina untuk menarik serangga jantan dari jenisnya dengan tujuan untuk reproduksi (Dent, 2000).

Salah satu komponen penyusun feromon seks pada hama penggerek buah kakao (PBK) *Conopomorpha cramerella* adalah feromon (*E,Z,Z*)-4,6,10-heksadekatrienil-1-ol. Sintesis feromon ini dapat dirancang melalui analisis retrosintesis, yaitu suatu langkah mundur yang dimulai dari molekul target dipotong secara berurutan sehingga diperoleh sinton, prekursor, dan bahan dasar (Serratos, 1990).

Senyawa 4,6,10-heksadekatrieniloksi tetrahidropiran merupakan salah satu jenis prekursor yang diperoleh dalam tahapan retrosintesis terhadap feromon (*E,Z,Z*)-4,6,10-heksadekatrienil-1-ol. Prekursor ini dapat dibuat dari dodeka-2,6-dienil-trifenil-fosfonium bromida dan 4-(tetrahidro-2'-piraniloksi)-butanal. Retrosintesis lanjut dari prekursor ini dapat didekati dengan memperhatikan ikatan rangkap pada posisi empat. Ikatan rangkap pada posisi tersebut dapat disintesis melalui reaksi Wittig antara gugus karbonil dengan karbanion.

Reaksi Wittig merupakan metode utama untuk pembentukan alkena. Kegunaan reaksi Wittig banyak ditemukan dalam sintesis dari hasil bahan alam (Reitz, *et al.*, 1986). Oleh karena itu reaksi Wittig dijadikan alternatif dalam rangkaian sintesis feromon seks dengan kerangka karbon tak jenuh. Dalam reaksi Wittig biasanya digunakan garam litium sebagai penstabil (stabilisator) dengan jenis katalis basa yang sering digunakan untuk menghasilkan karbanion adalah natrium hidrida (NaH), natrium metoksida (NaOMe), kalium

karbonat (K_2CO_3), kalium hidrida (KH), dan NEt_3 (Anonimous^b, 2008).

Taber and Nelson (2006) menggunakan kalium hidrida (KH) dalam parafin dengan perbandingan 1:1 sebagai katalis basa pada reaksi Wittig. Untuk menghasilkan senyawa alkena atau ikatan rangkap dua, maka KH direaksikan dengan garam propil trifenil fosfonium bromida dan selanjutnya ditambah dengan 2-metil propanal serta menggunakan pelarut tetrahidrofuran (THF). Sintesis selama 2 jam pada temperatur $0^\circ C$ diperoleh hasil sebesar 91%, sedangkan Schroder and Berger (2000) menggunakan n-butillitium atau NaHMDS (natrium bis-trimetilsilil amida) sebagai katalis basa dan mereaksikan katalis basa tersebut dengan trifeniletilidinfosforan untuk membentuk karbanion. Karbanion tersebut akan berikatan dengan benzaldehid dan dilarutkan dalam THF kering pada temperatur $-75^\circ C$ selama 30 menit dengan hasil sebesar 80%. Moussaoui, *et al.* (2006) menggunakan katalis basa K_2CO_3 yang dilarutkan dalam campuran metanol dengan air. Katalis basa tersebut direaksikan dengan propiltrifenil-fosfonium bromida untuk menghasilkan karbanion. Selanjutnya karbanion ini berikatan dengan benzaldehid dan diaduk selama 3 jam pada suhu kamar sehingga dihasilkan produk sebesar 86%.

Banyak alternatif yang digunakan untuk menyempurnakan reaksi sintesis senyawa organik antara lain dengan menggunakan penambahan panas (*refluks*), penggunaan gelombang mikro (*microwave*), sinar laser, dan penggunaan gelombang ultrasonik (Wenxiang, 2001). Keunggulan dari gelombang ultrasonik adalah dapat meningkatkan produk, meningkatkan kecepatan reaksi, memungkinkan digunakannya temperatur yang rendah, dan memungkinkan reaksi menggunakan reagen *organometalik* dengan aman (Singh, *et al.*, 1998). Selain itu menurut Peng and Song (2002) gelombang ultrasonik mempunyai keunggulan sederhana dan ramah terhadap lingkungan.

Oleh karena itu sintesis senyawa 4,6,10-heksadekatrieniloksi tetrahidropiran dari dodeka-2,6-dienil-trifenil-fosfonium bromida dan 4-(tetrahidro-2'-piraniloksi)-butanal melalui reaksi Wittig menggunakan gelombang ultrasonik ini menarik untuk dikaji.

1.2 Perumusan Masalah

Rumusan masalah dalam penelitian ini adalah:

1. Dapatkah senyawa 4,6,10-heksadekatrieniloksi tetrahidropiran disintesis dari dodeka-2,6-dienil-trifenil-fosfonium bromida dan 4-(tetrahydro-2'-piraniloksi)-butanal serta katalis basa K_2CO_3 melalui reaksi Wittig menggunakan gelombang ultrasonik
2. Berapakah waktu optimum penggunaan gelombang ultrasonik pada sintesis senyawa 4,6,10-heksadekatrieniloksi tetrahidropiran dari dodeka-2,6-dienil-trifenil-fosfonium bromida dengan 4-(tetrahydro-2'-piraniloksi)-butanal melalui reaksi Wittig.

1.3 Batasan Masalah

Masalah dalam penelitian ini dibatasi pada hal-hal sebagai berikut:

1. Ultrasonik yang digunakan adalah tipe Ultrasonic Cleaner, Model 2210, 234/240 VAC dengan kapasitas: 2,81L (3/4 gal.) dan frekuensi 47 kHz \pm 6 %
2. Variasi waktu sonikasi yang digunakan yaitu 30, 45, 60, dan 75 menit
3. Bahan dasar yang digunakan adalah dodeka-2,6-dienil-trifenil-fosfonium bromida hasil sintesis (Mahardika, 2008).

1.4 Tujuan Penelitian

Adapun tujuan dalam penelitian ini adalah:

1. Mensintesis senyawa 4,6,10-heksadekatrieniloksi tetrahidropiran dari dodeka-2,6-dienil-trifenil-fosfonium bromida dan 4-(tetrahydro-2'-piraniloksi)-butanal serta katalis basa K_2CO_3 melalui reaksi Wittig menggunakan gelombang ultrasonik
2. Menentukan waktu optimum sintesis senyawa 4,6,10-heksadekatrieniloksi tetrahidropiran melalui reaksi Wittig menggunakan gelombang ultrasonik.

1.5 Manfaat Penelitian

Manfaat dari penelitian ini adalah diperoleh metode untuk mensintesis prekursor (senyawa 4,6,10-heksadekatrieniloksi tetrahidropiran) yang digunakan dalam sintesis feromon

Conopomorpha cramerella melalui reaksi Wittig menggunakan gelombang ultrasonik.

UNIVERSITAS BRAWIJAYA



BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Feromon

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

Komponen feromon seks *Conopomorpha cramerella* (Snellen) terdiri dari sepasang isomer *E,Z,Z* dan *E,E,Z* dari 4,6,10-heksadekatrienil asetat, sepasang isomer *E,Z,Z* dan *E,E,Z* dari 4,6,10-heksadekatrienil-1-ol, dan komponen jenuh heksadekanil-1-ol. Campuran dari kelima komponen tersebut mempunyai perbandingan komposisi 40:60:4:6:10. Struktur dari masing-masing komponen disajikan pada Gambar 2.1 (Beevor, *et al.*, 1986).



Gambar 2.1 Struktur feromon seks pada *C. Cramerella*

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

(Alias, *et al.*, 2003).

Secara umum keuntungan penggunaan feromon untuk pengendalian hama di lapang adalah sebagai berikut (Soebandrijo, 1990):

1. populasi hama sasaran dapat dipantau sehingga pengendalian kimiawi maupun hayati dapat diperkirakan dengan tepat
2. populasi serangga jantan di lapang berkurang, akibatnya telur yang *fertile* juga berkurang dan populasi ulat juga menurun
3. biaya pengendalian dalam bentuk dana, sarana, dan tenaga dapat diperkecil
4. lingkungan tidak tercemar.

2.2 Analisis Retrosintesis

Suatu senyawa kimia dapat disintesis melalui berbagai metode dan dari bahan dasar yang berbeda. Pemilihan metode dan bahan dasar yang tepat untuk sintesis senyawa organik merupakan persyaratan penting. Pemilihan ini terutama didasarkan pada kemampuannya yang besar untuk menghasilkan molekul target yang maksimal dan bermutu tinggi, disamping faktor ketersediaan dan harga bahan dasar (Pine, *et al.*, 1980).

Retrosintesis merupakan langkah mundur yang dimulai dari molekul target dipotong secara berurutan sehingga diperoleh sinton, prekursor, dan bahan dasar (Serratos, 1990). Pada umumnya tahapan retrosintesis sebagai berikut (Warren, 1994):

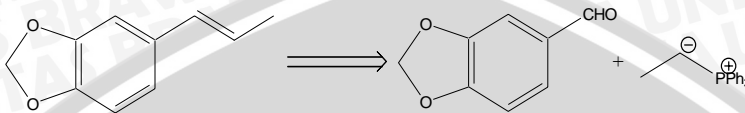
1. analisis terhadap gugus fungsional pada molekul target
2. pemutusan ikatan yang bertujuan untuk memperpendek kerangka molekul sehingga diperoleh calon bahan dasar yang sesuai
3. retrosintesis perubahan gugus fungsional
4. penentuan bahan dasarnya.

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

1. penulisan rencana sintesis menurut hasil analisis retrosintesis, kemudian ditambahkan bahan dasar dan kondisi reaksi yang sesuai
2. peninjauan kembali terhadap jalan sintesis yang relevan.

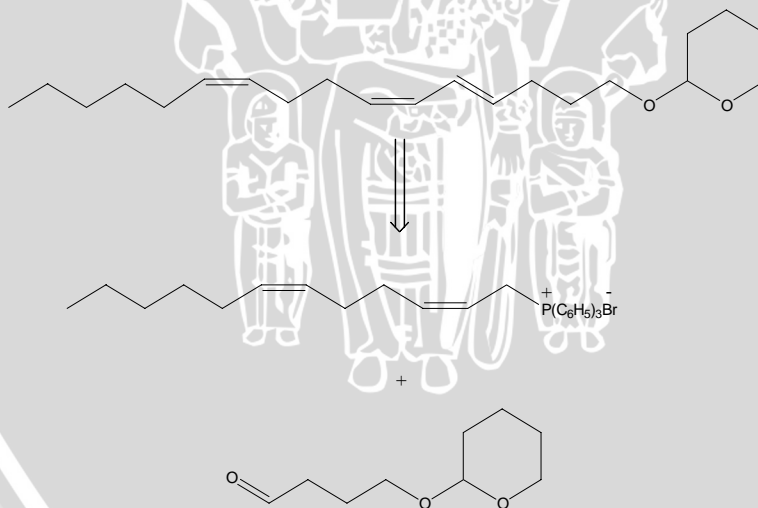
Retrosintesis terhadap senyawa iso-saffrol dapat didasarkan atas reaksi Wittig. Senyawa iso-saffrol tersebut dapat dibuat dari

aldehid, yaitu piperonal dengan suatu karbanion. Contoh retrosintesis senyawa iso-saffrol ditunjukkan pada Gambar 2.2 (Warren, 1994).



Gambar 2.2 Retrosintesis senyawa iso-saffrol

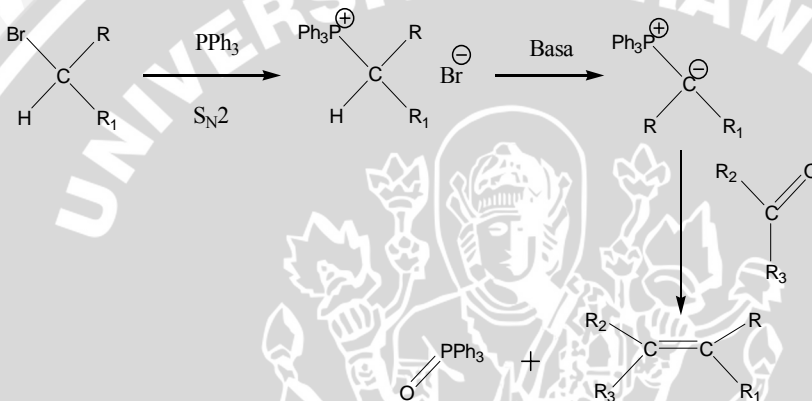
Analisis retrosintesis terhadap molekul feromon (*E,Z,Z*)-4,6,10-heksadekatrienil-1-ol ditemukan tiga macam prekursor salah satunya adalah 1,4-butanadiol. Prekursor tersebut digunakan dalam pembuatan senyawa 4-(tetrahydro-2'-piraniloksi)-butanal yang merupakan salah satu pereaksi dalam sintesis feromon 4,6,10-heksadekatrieniloksi tetrahidropiran. Senyawa 4-(tetrahydro-2'-piraniloksi)-butanal akan bereaksi dengan dodeka-2,6-dienil-trifenilfosfonium bromida membentuk 4,6,10-heksadekatrieniloksi tetrahidropiran melalui reaksi Wittig. Adapun retrosintesis senyawa 4,6,10-heksadekatrieniloksi tetrahidropiran dijelaskan pada Gambar 2.3.



Gambar 2.3 Retrosintesis senyawa 4,6,10-heksadekatrieniloksi tetrahidropiran

2.3 Reaksi Wittig

Pada tahun 1954, Georg Wittig telah menemukan reaksi Wittig dan mendapatkan penghargaan nobel di bidang kimia tahun 1979. Reaksi Wittig merupakan reaksi kimia antara aldehid atau keton dengan garam trifenil fosfonium membentuk alkena dan banyak digunakan dalam sintesis organik untuk menghasilkan senyawa alkena. Secara umum, reaksi Wittig dijelaskan pada Gambar 2.4 (Warren, 1994).

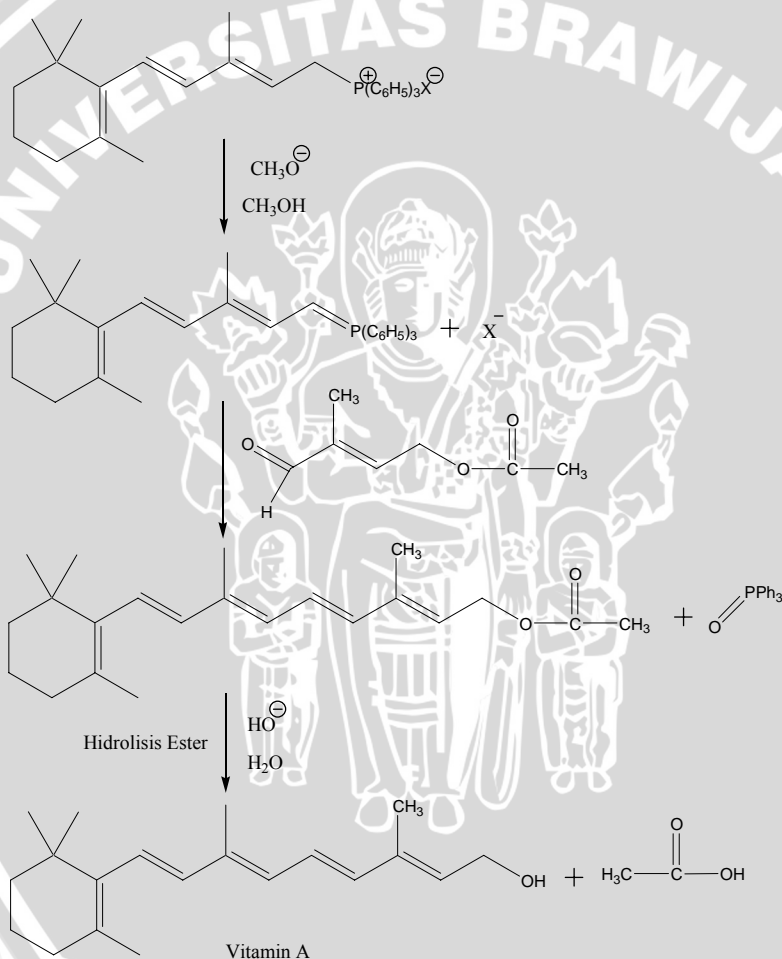


Gambar 2.4 Skema reaksi Wittig

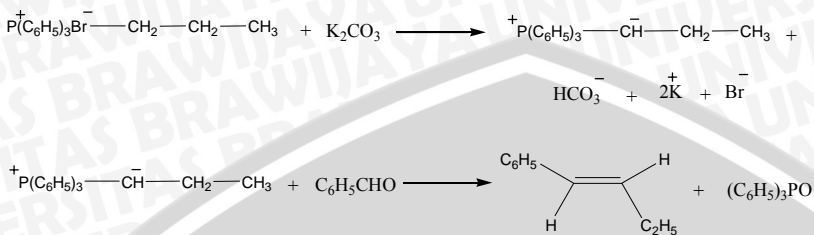
Reaksi Wittig telah diterapkan dalam bidang industri, sebagai contoh perusahaan kimia Badische Anilin und Soda Fabriken (BASF) di Jerman, menerapkan reaksi Wittig (sebagai reaksi kunci) dalam sintesis Vitamin A. Reaksi yang diaplikasikan sangat stereoselektif, produk yang dihasilkan adalah trans-alkena. Sintesis vitamin A melalui reaksi Wittig mengikuti reaksi pada Gambar 2.5 (Ambara, 2007).

Schroder and Berger (2000) menggunakan n-butilitium atau NaHMDS (natrium bis-trimetilsilil amida) sebagai katalis basa dan mereaksikan katalis basa tersebut dengan trifeniletilidinfosforan untuk membentuk karbanion. Selanjutnya karbanion akan berikatan dengan benzaldehid dan dilarutkan dalam THF kering pada temperatur -75°C diperoleh produk sebesar 80%. Untuk tujuan yang sama Taber and Nelson (2006) menggunakan katalis basa KH yang direaksikan dengan garam trifenil fosfonium bromida dan 2-metil propanal. Moussaoui, *et al.* (2006) menggunakan katalis basa K₂CO₃

yang dilarutkan dalam campuran metanol dengan air. Katalis basa tersebut direaksikan dengan propiltrifenil-fosfonium bromida untuk menghasilkan karbanion. Selanjutnya karbanion ini berikatan dengan benzaldehid dan diaduk selama 3 jam pada suhu kamar sehingga dihasilkan produk sebesar 86%. Tahapan sintesis melalui reaksi Wittig yang dilakukan oleh Moussaoui, *et al.* (2006) secara umum dijelaskan pada Gambar 2.6.



Gambar 2.5 Reaksi Wittig sintesis vitamin A



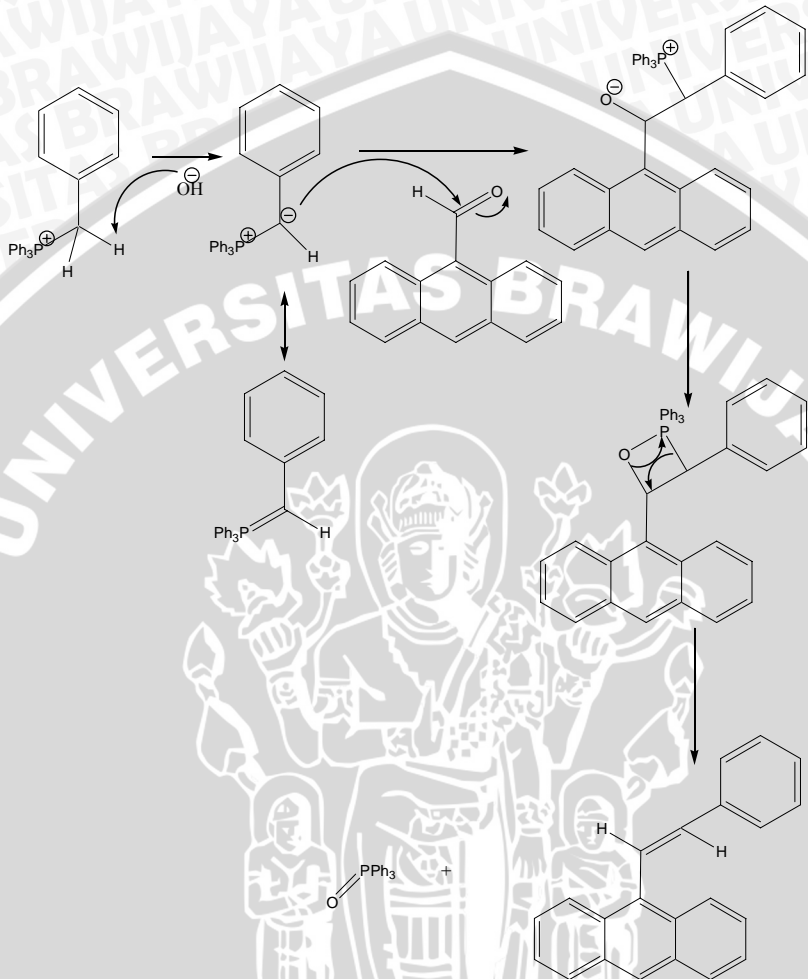
Gambar 2.6 Reaksi antara propiltrifenil-fosfonium bromida dengan benzaldehid

Mekanisme reaksi Wittig secara umum adalah pembentukan ion fosfonium. Ion fosfonium tersebut kemudian terdeprotonasi oleh basa. Atom fosfor yang bermuatan positif merupakan penarik elektron yang sangat kuat sehingga mengaktifkan atom karbon tetangganya sebagai asam lemah. Dengan adanya asam lemah ini maka ion OH^- menarik atom hidrogen yang terikat pada atom karbon. Terlepasnya atom hidrogen menyebabkan terbentuknya atom karbon bermuatan negatif yang disebut sebagai karbanion. Karbanion yang terbentuk merupakan nukleofil yang kuat dan menyerang gugus karbonil sehingga menghasilkan alkoksida. Alkoksida yang bermuatan negatif berikatan dengan atom fosfor yang bermuatan positif dan menutup ikatan menjadi cincin empat. Cincin empat ini tidak stabil sehingga mengalami fragmentasi untuk membentuk alkena dan trifenilfosfin oksida dengan cepat. Adapun mekanisme reaksi Wittig dijelaskan pada Gambar 2.7 (Anonim^a, 2008).

2.4 Gelombang Ultrasonik

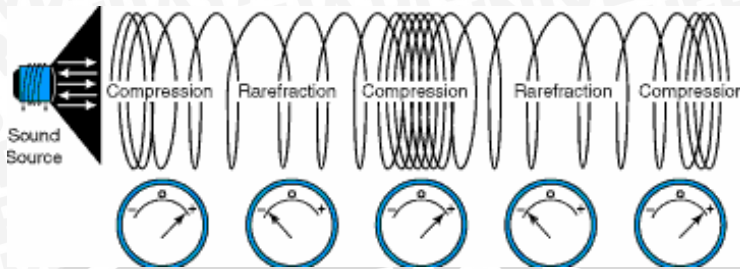
2.4.1 Mekanisme kerja gelombang ultrasonik

Ultrasonik merupakan bunyi yang mempunyai frekuensi diluar kemampuan manusia untuk mendengarnya. Batas pendengaran manusia antara 16 Hz–18 Hz, sedangkan ultrasonik mempunyai frekuensi bunyi 20 kHz–10 MHz. Dalam aplikasi sonokimia di laboratorium biasa digunakan frekuensi antara 20 kHz dan 40 kHz (Mason, 1997).



Gambar 2.7 Mekanisme reaksi Wittig

Karakteristik gelombang ultrasonik yang melalui medium mengakibatkan getaran partikel dengan medium. Amplitudo sejajar dengan arah rambat secara longitudinal sehingga menyebabkan partikel medium membentuk rapatan (*strain*) dan regangan (*stress*). Proses kontinu yang menyebabkan terjadinya rapatan dan regangan di dalam medium disebabkan oleh getaran partikel secara periodik selama gelombang ultrasonik melaluinya (Halliday dan Resnick, 1992).

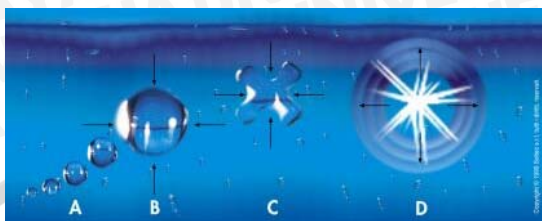


Gambar 2.8 Karakteristik gelombang ultrasonik (Halliday dan Resnick, 1992)

2.4.2 Peristiwa kavitasi

Hal utama dibalik teknologi ultrasonik adalah peristiwa kavitasi. Kavitasi adalah salah satu efek dari radiasi gelombang ultrasonik di dalam cairan yang menyebabkan pecahnya gelembung gas. Gelombang ultrasonik diradiasikan dengan adanya tekanan dan ekspansi gelombang yang masuk dalam molekul melalui suatu medium tertentu. Dengan intensitas gelombang yang cukup tinggi menyebabkan terbentuknya gelembung kavitasi. Efek 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 terekspansi 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 terekspansi dan akan mencapai harga minimum pada saat cairan terkompresi (Mason, 1997 dan Trisnobudi, 2003).

Bila amplitudo gelombang ultrasonik cukup besar maka gelombang tersebut dapat pecah pada saat kompresi, yaitu pada saat tekanan di luar gelembung besar untuk memecahkan gelembung yang sebelumnya telah 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 2.9 Peristiwa kavitasi (Mason, 1997)

Menurut Giancoli (1998) bahwa gelombang ultrasonik membawa energi dari satu medium ke medium lainnya, energi yang dipindahkan sebagai energi getaran dari partikel ke partikel pada medium tersebut. Besarnya energi yang dibawa partikel tersebut sesuai dengan persamaan 2.1.

$$E = 2\pi^2 \cdot \rho \cdot S \cdot v \cdot t \cdot f^2 \cdot A^2 \quad (2.1)$$

Sedangkan intensitas gelombang ultrasonik merupakan daya yang dibawa melalui luas permukaan yang tegak lurus terhadap aliran energi. Intensitas gelombang ultrasonik dituliskan pada persamaan 2.2.

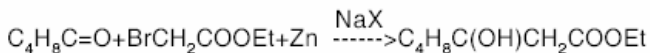
$$I = \frac{P}{S} \quad (2.2)$$

2.4.3 Aplikasi gelombang ultrasonik dalam bidang kimia (*sonochemistry*)

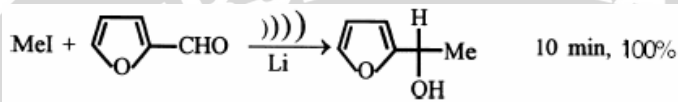
Gelombang ultrasonik telah banyak dikembangkan dalam bidang kimia. Pada umumnya sintesis senyawa organik lebih efisien dengan menggunakan gelombang ultrasonik (Singh, 1998). Menurut Wenxiang (2001) gelombang ultrasonik dapat digunakan untuk reaksi adisi, substitusi, hidrolisis, esterifikasi, transesterifikasi,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

Beberapa keuntungan ketika menggunakan gelombang ultrasonik yaitu meningkatkan produk, reaksi yang terjadi lebih cepat, dapat menggunakan temperatur yang rendah, dan memungkinkan reaksi menggunakan reagen *organometalik* dengan aman. Beberapa contoh reaksi menggunakan gelombang ultrasonik adalah (Singh, 1998):

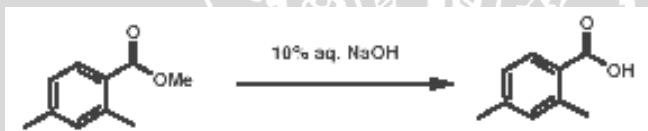
1. reaksi reformatsky menghasilkan produk 98% dengan waktu 30 menit pada temperatur 25⁰C–30⁰C, sedangkan jika menggunakan metode yang konvensional diperoleh produk 50% selama 12 jam pada temperatur 80⁰C



2. Luche tahun 1980, melakukan sintesis senyawa organik dengan produk yang besar dengan waktu 10 menit



3. reaksi saponifikasi, menggunakan sonikasi pada temperatur 23⁰C menghasilkan produk 96%, sedangkan refluks 90 menit menghasilkan produk 15% (Sarpong, 2003).



2.5 Analisis Hasil Sintesis

2.5.1 Kromatografi Cair Kinerja Tinggi (KCKT) atau *High Performance Liquid Chromatography* (HPLC)

Kromatografi adalah proses pemisahan yang didasarkan atas perbedaan distribusi komponen diantara fase gerak dan fase diam (Vogel, 1978). Kromatografi cair kinerja tinggi merupakan metode kromatografi yang menggunakan cairan sebagai fase gerak dan diam dengan partikel yang sangat kecil sehingga diperlukan tekanan yang sangat tinggi sampai beberapa ratus psi atau lebih untuk mendapatkan kecepatan alir yang memadai (Skoog, 1996).

Kromatografi cair kinerja tinggi atau *High Performance Liquid Chromatography* (HPLC) berbeda dari kromatografi cair klasik. HPLC menggunakan kolom dengan diameter umumnya kecil, 2–8 mm dengan ukuran partikel penunjang 50 μm, sedangkan laju aliran dipertinggi dengan tekanan yang tinggi. Bila dibandingkan dengan kromatografi gas-cair/*Gas Liquid Chromatography* (GLC), HPLC lebih bermanfaat untuk isolasi zat yang tidak mudah menguap,

demikian juga zat yang secara termal tidak stabil. Tetapi ditinjau dari kecepatan dan kesederhanaan, GC lebih baik. Kedua teknik ini komplementer satu sama lainnya, keduanya efisien, sangat selektif hanya memerlukan sampel berjumlah sedikit serta keduanya dapat digunakan untuk analisis kuantitatif (Khopkar, 2002).

Fase gerak harus disaring dengan kertas saring 0,5 μm untuk menghindari partikel yang dapat menyumbat kolom dan harus dihilangkan gasnya (di-degas) yang terlarut untuk menghindari pembentukan gelembung udara yang mengganggu kerja pompa dan sinyal detektor menggunakan pendidihan, pengusiran dengan gelombang ultrasonik atau pengaliran gas helium (Skoog, 1996).

2.5.2 Spektrofotometri inframerah

Spektrofotometer 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 inframerah (Fessenden dan Fessenden, 1992).

Spektrofotometri inframerah bertujuan untuk mengetahui gugus-gugus fungsi yang ada dalam suatu senyawa di daerah bilangan gelombang 4000–650 cm^{-1} . Adanya gugus $\text{C}=\text{C}$ sp^2 alkena mempunyai serapan pada daerah 1600–1700 cm^{-1} akibat vibrasi ulur, serapan $=\text{CH}$ ulur muncul pada daerah 3020–3100 cm^{-1} , dan serapan $=\text{CH}$ tekuk pada daerah 880–995 cm^{-1} . $\text{C}-\text{H}$ sp^3 (alkena atau gugus alkil) mempunyai serapan pada daerah 2800–3000 cm^{-1} . Gugus $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2$, dan $-\text{CH}$ mempunyai serapan pada daerah ulur 2850–3000 cm^{-1} (kuat) dan pada daerah tekuk 1350–1470 cm^{-1} (lemah). Senyawa aldehid ditandai dengan adanya pita serapan karbonil yang mempunyai dua pita uluran karakteristik (tepat di kanan pita CH alifatik) pada 2820–2900 cm^{-1} . Gugus eter dari $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ mempunyai serapan pada daerah 1040–1100 cm^{-1} .

2.5.3 Kromatografi lapis tipis (KLT)

Kromatografi adalah proses pemisahan yang didasarkan atas perbedaan distribusi komponen diantara fase gerak dan fase diam (Vogel, 1978). Kromatografi lapis tipis merupakan salah satu metode dari kromatografi cair padat yang mempunyai fase diam berupa bahan penyerap pada sebuah plat, sedangkan fase gerak merupakan suatu medium pengangkut yaitu eluen (Shriner, 1980). Kromatografi lapis tipis mempunyai kelebihan yang nyata dibandingkan dengan kromatografi kertas karena mudah dan lebih cepat, ketajaman pemisahan yang lebih besar, dan kepekaannya yang lebih tinggi (Basset, dkk., 1994).

Kromatografi lapis tipis dapat digunakan untuk tujuan kualitatif dan preparatif, KLT kualitatif digunakan untuk menganalisis senyawa-senyawa organik dalam jumlah kecil (misal menentukan jumlah kumpulan dalam campuran), menentukan pelarut yang tepat untuk pemisahan dengan KLT preparatif atau kromatografi kolom, dan juga untuk mengidentifikasi komponen penyusun campuran melalui perbandingan dengan senyawa yang diketahui strukturnya. Sedangkan KLT preparatifnya digunakan untuk memisahkan campuran senyawa dari sampel dalam jumlah yang besar berdasarkan fraksinya, yang selanjutnya fraksi-fraksi tersebut dikumpulkan dan digunakan untuk analisis berikutnya (Townshend, 1995).

Kromatografi lapis tipis preparatif dilakukan dengan menggunakan lapisan penyerap setebal ± 1 mm. Senyawa yang telah dipisah dapat diperoleh kembali dengan cara mengerok fase diam ditempat yang sesuai pada plat yang telah dikembangkan, lalu serbuk diekstrak dengan pelarut dan akhirnya disentrifuge untuk mengendapkan fase diamnya (Harborne, 1987). Hasil ekstrak tersebut kemudian dianalisis menggunakan teknik analisis yang tepat, misalnya spektrofotometer ultraviolet, tampak atau fluoresensi (Padmawinata, 1985).

Kepolaran campuran dua pelarut pada kromatografi lapis tipis dapat dihitung dengan persamaan 2.3 dengan ϕ a dan ϕ b adalah fraksi volume pelarut a dan pelarut b dalam campuran, P' a dan P' b adalah angka P' pelarut murni (Gritter, dkk., 1991).

$$P' = \phi a P'a + \phi b P'b \quad (2.3)$$

Tabel 2.1 Pelarut dan harga polaritas eluen (P')

Pelarut	P'
Heksana	0,1
1-klorobutana	1,0
Isopropil eter	2,4
Metilena klorida	3,1
Kloroform	4,1
Etanol	4,3
Etil asetat	4,4
Metanol	5,1
Asetonitril	5,8



BAB III

METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Tempat dan Waktu Penelitian

Penelitian dilakukan di Laboratorium Kimia Organik Jurusan Kimia Fakultas MIPA Universitas Brawijaya Malang mulai bulan Juni sampai dengan September 2008. Sedangkan analisis senyawa hasil dengan KCKT dilakukan di Perusahaan Umum (Perum) Jasa Tirta I Malang dan di Laboratorium Kimia Instrumen Jurusan Teknik Kimia Politeknik Negeri Malang.

3.2 Alat dan Bahan Penelitian

3.2.1 Alat-alat penelitian

Alat-alat yang digunakan adalah labu alas bulat leher tiga 100 mL, corong pisah 100 mL, pipet tetes, pipet ukur 10 mL, gelas kimia 250 mL, gelas arloji, gelas ukur 100 mL, timbangan Ohaus, statif, erlenmeyer 250 mL, termometer, corong gelas, alat vorteks, pengaduk gelas, pipa kapiler 2 μ L, lampu ultraviolet, *ultrasonic cleaning bath* Branson 2210, alat spektrofotometer IR Shimadzu 8400S, dan seperangkat alat kromatografi cair kinerja tinggi (KCKT) merk Hitachi tipe L7100 Autosampler (untuk penelitian di Perum Jasa Tirta I Malang) dan KCKT merk Konik tipe B500 (untuk penelitian di Politeknik Negeri Malang).

3.2.2 Bahan-bahan penelitian

Bahan-bahan yang diperlukan dalam penelitian ini meliputi 4-(tetrahidro-2'-piraniloksi)-butanal hasil sintesis, dodeka-2,6-dienil-trifenil-fosfonium bromida hasil sintesis, kalium karbonat (K_2CO_3), gas nitrogen (N_2), logam natrium (Na), dan akuades (H_2O). Bahan-bahan yang mempunyai derajat kemurnian pro analis (p.a) meliputi metanol, tetrahidrofuran (THF) dengan merk Aldrich, n-heksana dan etil asetat dengan merk SAP, plat KLT silika gel F_{254} dan kertas saring Whatman 125 mm no. 1 dengan merk Emerck.

3.3 Prosedur Penelitian

3.3.1 Tahapan penelitian

Tahapan dalam penelitian ini adalah sebagai berikut:

- Preparasi K_2CO_3
- Sintesis 4,6,10-heksadekatrieniloksi tetrahidropiran
- Identifikasi hasil sintesis dengan kromatografi lapis tipis (KLT), kromatografi cair kinerja tinggi (KCKT), dan spektrofotometer FTIR
- Analisis data.

3.3.2 Preparasi K_2CO_3

Sebanyak 1,60 g K_2CO_3 dimasukkan ke dalam gelas kimia. Kemudian ditambahkan metanol sebanyak 2 mL dan 3,24 mL akuades, diaduk hingga larut.

3.3.3 Sintesis senyawa 4,6,10-heksadekatrieniloksi tetrahidropiran

Dodeka-2,6-dienil-trifenil-fosfonium bromida ditimbang sebanyak 4,57 g (0,0077 mol) dan dilarutkan dalam 25 mL THF kering kemudian dimasukkan ke labu alas bulat leher tiga 100 mL. Larutan K_2CO_3 (3.3.2) dimasukkan ke labu alas bulat leher tiga yang telah berisi larutan dodeka-2,6-dienil-trifenil-fosfonium bromida. Kemudian 4-(tetrahidro-2'-piraniloksi)-butanal sebanyak 1,53 g (0,0077 mol) ditambahkan tetes demi tetes menggunakan corong pisah sambil disonikasi menggunakan *Ultrasonic Cleaning Bath*. Selama sonikasi berlangsung, campuran dicuplik sebanyak 2,2 mL (menggunakan pipet ukur) pada menit ke 30, 45, 60, dan 75. Masing-masing cuplikan didiamkan hingga terbentuk dua lapisan. Dari kedua lapisan yang terbentuk itu, fase organik dipisahkan dari fase air, kemudian fase air diekstraksi dengan 2 mL THF sebanyak 3 kali menggunakan alat vorteks selama 15 menit. Fase organik tersebut digabung dan dianalisis dengan KLT, KCKT, dan spektrofotometer FTIR.

3.3.4 Analisis senyawa 4,6,10-heksadekatrieniloksi tetrahidropiran hasil sintesis

3.3.4.1 Analisis senyawa 4,6,10-heksadekatrieniloksi tetrahidropiran dengan KLT Kualitatif

Senyawa hasil sintesis (3.3.3) dan dodeka-2,6-dienil-trifenil-fosfonium bromida (bahan dasar) masing-masing diambil dengan menggunakan pipa kapiler ukuran 2 μL dan ditotolkan pada jarak 1 cm dari tepi bawah plat silika gel F₂₅₄ ukuran 10 \times 3 cm. Senyawa yang telah ditotolkan dikeringanginkan kemudian dielusi masing-masing menggunakan eluen etil asetat : n-heksana dengan perbandingan 1:9; 2:8; 3:7; dan 4:6. Elusi dihentikan setelah eluen bergerak sampai jarak 8 cm. Kemudian plat dikeringkan dan diamati di bawah sinar UV. Noda-noda yang tampak ditentukan nilai R_F-nya dengan membandingkan jarak tempuh senyawa terhadap jarak tempuh eluen.

3.3.4.2 Analisis senyawa 4,6,10-heksadekatrieniloksi tetrahidropiran dengan KCKT

Sebanyak 0,5 mL senyawa hasil sintesis (3.3.3) dilarutkan dengan metanol dalam labu takar 10 mL. Hasil pengenceran diambil 10 μL dan diinjeksikan ke dalam alat KCKT dengan tipe dan kondisi operasional alat sebagai berikut:

Tipe alat	: Konik B500
Kolom (fase diam)	: RP-18 (Dimetil Silan)
Eluen	: metanol 25 % (pro KCKT) dan asetonitril 75 % (pro KCKT)
Detektor	: UV (panjang gelombang 254 nm)
Kecepatan alir	: 1 mL/menit

Tipe dan kondisi operasional alat yang sama juga digunakan untuk analisis terhadap bahan dasar dodeka-2,6-dienil-trifenil-fosfonium bromida.

3.3.4.3 Identifikasi senyawa 4,6,10-heksadekatrieniloksi tetrahidropiran dengan spektrofotometer FTIR

3.3.4.3.1 Pemurnian dengan KLT preparatif

Senyawa hasil sintesis (3.3.3) dan dodeka-2,6-dienil-trifenil-fosfonium bromida (bahan dasar) masing-masing diambil dengan menggunakan pipa kapiler ukuran 2 μL sebanyak 6 μL dan

ditotolkan pada jarak 1 cm dari tepi bawah plat silika gel F₂₅₄ ukuran 10 × 3 cm. Senyawa yang telah ditotolkan dikeringanginkan kemudian dielusi dengan eluen etil asetat : n-heksana (2:8) sampai jarak 8 cm. Identifikasi noda dilakukan dibawah lampu UV. Kemudian noda dengan nilai R_f 0,37 (hasil sintesis) dan noda dengan nilai R_f 0,30 (bahan dasar) dikerok dan dilarutkan dengan 2 mL THF serta *disentrifuge* dengan kecepatan 1000 rpm selama 15 menit. Lalu larutan dipipet sedikit demi sedikit untuk memisahkan dari silika. Supernatan dipekatkan dengan dialiri gas N₂ dan dianalisis dengan spektrofotometer FTIR. Hasil pemurnian dengan KLT preparatif ini digunakan sebagai identifikasi awal untuk penentuan tahap berikutnya.

3.3.4.3.2 Identifikasi dengan spektrofotometer FTIR

Sebanyak 2 g padatan KBr yang bebas air ditimbang. Padatan tersebut digerus hingga halus dan ditekan dengan penekan hidrolik yang dihubungkan dengan pompa pengurangan tekanan pada tekanan 2 torr sehingga diperoleh pellet KBr. Kemudian supernatan pekat dari hasil sintesis dan bahan dasar (3.3.4.3.1) diteteskan (satu tetes) di atas pellet KBr lalu dilakukan pengukuran dengan spektrofotometer FTIR dengan *scanning* pada panjang gelombang 4000–600 cm⁻¹. Langkah-langkah yang sama digunakan untuk melakukan identifikasi dengan spektrofotometer FTIR terhadap dodeka-2,6-dienil-trifenil-fosfonium bromida (bahan dasar).

3.3.5 Analisis data

3.3.5.1 Analisis kromatogram KLT

Berdasarkan kromatogram KLT diperoleh noda-noda, kemudian noda-noda tersebut ditandai dengan pensil dan ditentukan nilai R_f-nya. Nilai R_f dihitung dengan cara membandingkan jarak tempuh senyawa terhadap jarak tempuh eluen. Hasil analisis dari KLT kualitatif yang berupa data nilai R_f digunakan untuk mengidentifikasi hasil sintesis dengan membandingkan nilai R_f hasil sintesis dengan bahan dasar.

3.3.5.2 Analisis kromatogram KCKT

Kemurnian suatu senyawa dapat ditentukan dari kromatogram KCKT dengan melihat peak yang muncul. Suatu senyawa mempunyai waktu retensi tertentu yang dipengaruhi oleh jenis kolom,

eluen, kecepatan aliran, dan detektor. Analisis secara kualitatif dengan melihat waktu retensi hasil sintesis dibandingkan dengan waktu retensi bahan dasar dodeka-2,6-dienil-trifenil-fosfonium bromida. Secara kuantitatif senyawa hasil sintesis dapat dilihat berdasarkan luasan puncak (peak) pada kromatogram atau persentasenya.

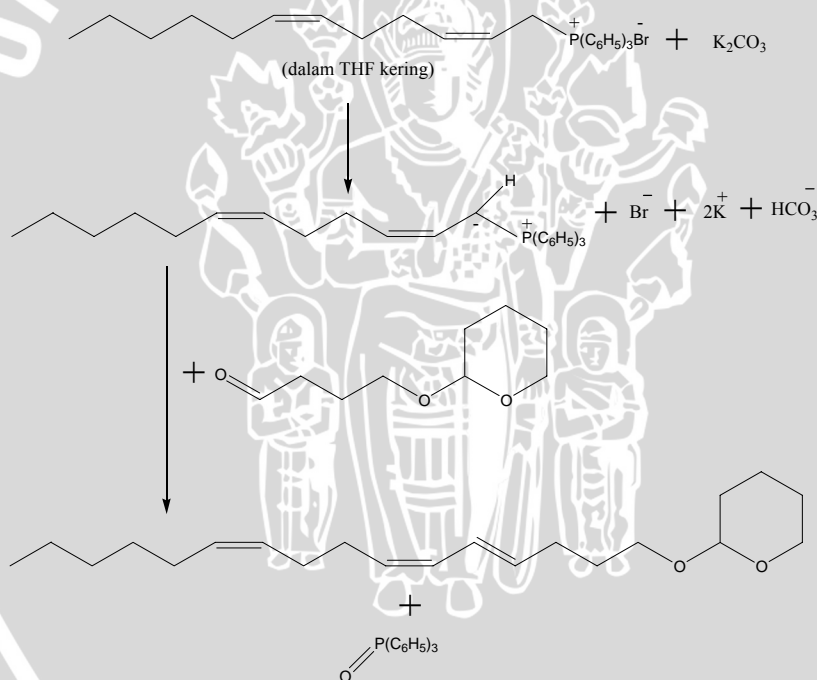
3.3.5.3 Analisis spektrum IR

Spektrum IR dari 4,6,10-heksadekatrieniloksi tetrahidropiran mempunyai peak-peak yang spesifik. Adanya gugus alkena ($C=C$) konjugasi ditandai dengan adanya pita serapan di daerah $1600\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ akibat vibrasi ulur dengan peningkatan bilangan gelombang, serapan $=CH$ ulur muncul pada daerah $3020\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ dan serapan $=CH$ tekuk pada daerah $880\text{--}995\text{ cm}^{-1}$. $C-H\ sp^3$ (alkena atau gugus alkil) mempunyai serapan pada daerah $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$. Gugus $-CH_3$, $-CH_2$, dan $-CH$ mempunyai serapan pada daerah ulur $2850\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ (kuat) dan pada daerah tekuk $1350\text{--}1470\text{ cm}^{-1}$ (lemah). Gugus eter dari $C-O-C$ mempunyai serapan pada daerah $1040\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$. Spektrum ini dibandingkan dengan spektrum bahan dasar. Spektrum bahan dasar (dodeka-2,6-dienil-trifenil-fosfonium bromida) ditandai dengan adanya gugus alkena ($C=C$) terisolasi pada daerah $1600\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ akibat vibrasi ulur.

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Sintesis Senyawa 4,6,10-heksadekatrieniloksi tetrahidropiran

Sintesis senyawa 4,6,10-heksadekatrieniloksi tetrahidropiran dilakukan melalui reaksi Wittig dari bahan dasar dodeka-2,6-dienil-trifenil-fosfonium bromida dan 4-(tetrahidro-2'-piraniloksi)-butanal dengan katalis basa memberikan persentase hasil sebesar 56,05% (Lampiran L.2.2). Penelitian ini menggunakan katalis basa K_2CO_3 yang dilarutkan dalam campuran metanol dengan air. Hal ini mengacu pada penelitian Moussaoui, *et al.* (2006). Reaksi yang terjadi dijelaskan pada Gambar 4.1.

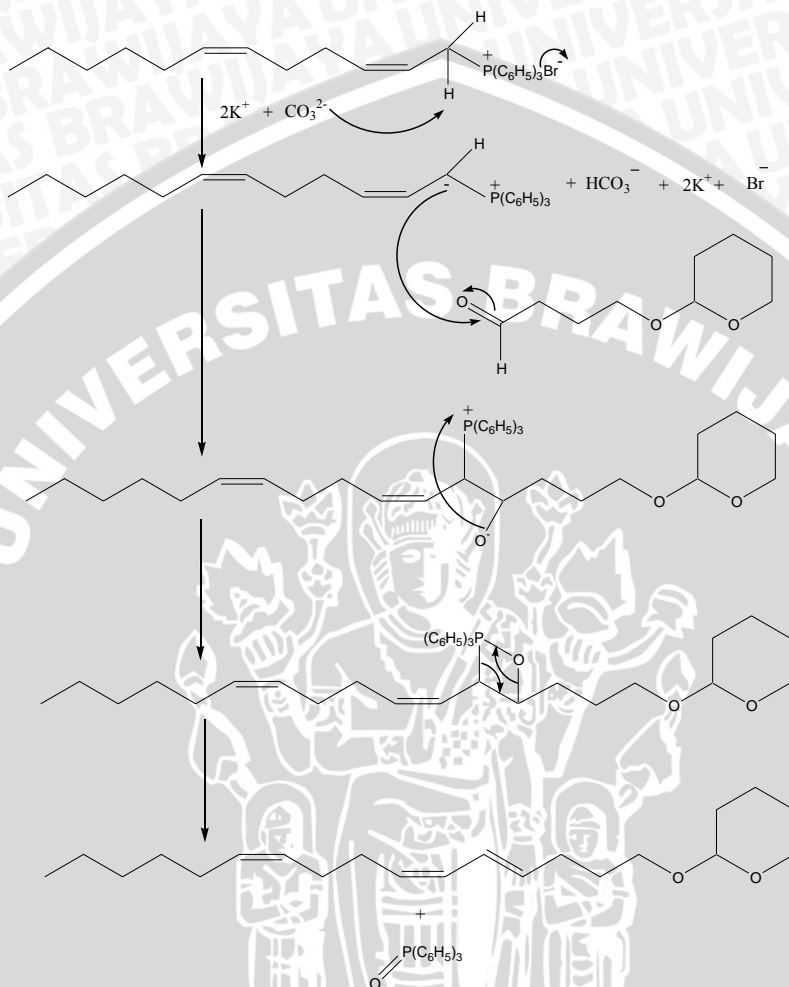


Gambar 4.1 Reaksi sintesis senyawa 4,6,10-heksadekatrieniloksi tetrahidropiran

Tahapan sintesis dimulai dengan melarutkan reaktan dodeka-2,6-dienil-trifenil-fosfonium bromida ke dalam THF kering kemudian ditambahkan larutan basa K_2CO_3 . Reaksi ini menghasilkan suatu karbanion yang digunakan secara in-situ karena intermediet karbanion bersifat tidak stabil. Kemudian aldehid yang berupa senyawa 4-(tetrahidro-2'-piraniloksi)-butanal ditambahkan tetes demi tetes agar reaksi yang terjadi berjalan dengan sempurna. Sintesis senyawa 4,6,10-heksadekatrieniloksi tetrahidropiran terjadi melalui reaksi Wittig. Analog dengan penelitian yang dilakukan oleh Moussaoui, *et al.* (2006), mekanisme reaksi Wittig diawali dengan pembentukan ion fosfonium. Ion fosfonium tersebut kemudian terdeprotonasi oleh katalis basa (K_2CO_3). Atom fosfor yang bermuatan positif merupakan penarik elektron yang sangat kuat sehingga mengaktifkan atom karbon tetangganya sebagai asam lemah. Dengan adanya asam lemah ini maka ion CO_3^{2-} menarik atom hidrogen yang terikat pada atom karbon dan membentuk HCO_3^- . Terlepasnya atom hidrogen menyebabkan terbentuknya atom karbon bermuatan negatif yang disebut sebagai karbanion yang merupakan intermediet dari senyawa 4,6,10-heksadekatrieniloksi tetrahidropiran. Karbanion yang terbentuk merupakan nukleofil yang kuat dan menyerang gugus karbonil dari senyawa 4-(tetrahidro-2'-piraniloksi)-butanal sehingga menghasilkan alkoksida. Alkoksida yang bermuatan negatif berikatan dengan atom fosfor yang bermuatan positif dan menutup ikatan menjadi cincin empat. Cincin empat ini tidak stabil sehingga mengalami fragmentasi untuk membentuk alkena dan trifenilfosfin oksida dengan cepat. Mekanisme reaksi Wittig ini dijelaskan pada Gambar 4.2.

4.2 Identifikasi Senyawa 4,6,10-heksadekatrieniloksi tetrahidropiran

Identifikasi senyawa 4,6,10-heksadekatrieniloksi tetrahidropiran dilakukan dengan metode kromatografi lapis tipis (KLT) menggunakan beberapa eluen. Hasil pemisahan KLT ini ditunjukkan pada Tabel 4.1. Noda-noda yang terbentuk dari hasil pemisahan KLT tidak teramati melalui pengamatan visual tetapi dapat diamati dengan lampu ultraviolet.



Gambar 4.2 Mekanisme reaksi pembentukan senyawa 4,6,10-hexadekatrieniloksi tetrahidropiran melalui reaksi Wittig

Berdasarkan data pada Tabel 4.1 tampak bahwa penggunaan eluen etil asetat : n-heksana (2:8) mampu menghasilkan perbedaan nilai R_f yang signifikan antara bahan dasar dengan produk sintesis. Oleh karena itu eluen etil asetat : n-heksana (2:8) dinyatakan lebih baik jika dibandingkan dengan eluen-eluen yang lain.

Tabel 4.1 Hasil pemisahan KLT dari senyawa 4,6,10-heksadekatrieniloksi tetrahidropiran dan bahan dasar

Eluen	Polaritas Eluen (teoritis)	Nilai R _f	
		Hasil Sintesis	Bahan Dasar (dodeka-2,6-dienil-trifenil-fosfonium bromida)
Etil asetat : n-heksana (1:9)	0,53	Noda 1 = 0,02	Noda 1 = 0,02
		Noda 2 = 0,18	Noda 2 = 0,18
Etil asetat : n-heksana (2:8)	0,96	Noda 1 = 0,02	Noda 1 = 0,02
			Noda 2 = 0,09
		Noda 2 = 0,37	Noda 3 = 0,30
Etil asetat : n-heksana (3:7)	1,39	Noda 1 = 0,08	Noda 1 = 0,08
			Noda 2 = 0,30
		Noda 2 = 0,47	Noda 3 = 0,48
Etil asetat : n-heksana (4:6)	1,82	Noda 1 = 0,17	Noda 1 = 0,17
			Noda 2 = 0,56
		Noda 2 = 0,64	Noda 3 = 0,63

Jika ditinjau dari sifat non polar eluen etil asetat : n-heksana (2:8) maka noda pertama dengan nilai R_f 0,02 diduga sebagai sisa bahan dasar (dodeka-2,6-dienil-trifenil-fosfonium bromida) karena mempunyai nilai R_f yang sama dengan nilai R_f bahan dasar. Sedangkan noda kedua (nilai R_f 0,37) diduga merupakan produk sintesis yang terbentuk karena mempunyai nilai R_f yang berbeda dengan bahan dasar (nilai R_f 0,30). Jika ditinjau secara struktural, senyawa 4,6,10-heksadekatrieniloksi tetrahidropiran mempunyai kepolaran lebih rendah dibandingkan dengan bahan dasar sehingga senyawa produk sintesis ini terelusi lebih dahulu dibandingkan dengan bahan dasar.

Gritter (1991) mengemukakan bahwa polaritas eluen dapat ditentukan dengan persamaan 2.3. Harga polaritas untuk masing-masing eluen terdapat pada Tabel 4.1. Berdasarkan harga polaritas

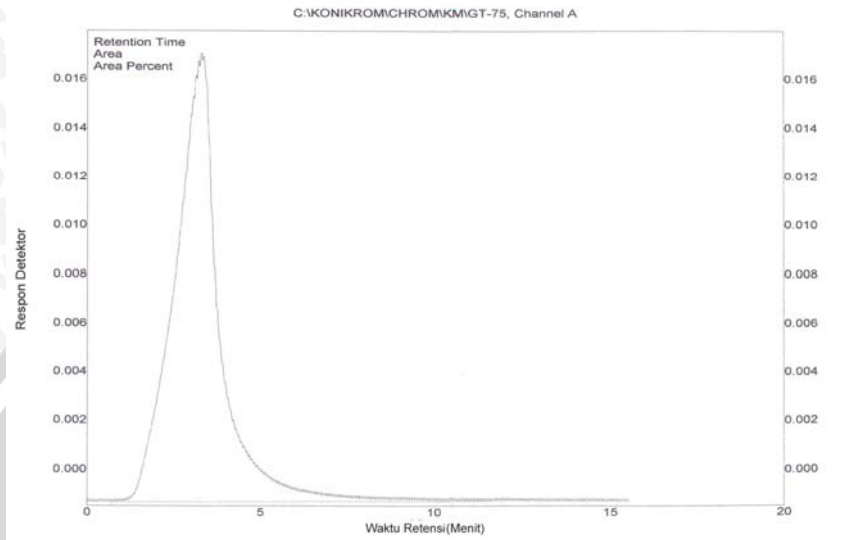
eluen tersebut maka eluen etil asetat : n-heksana (2:8) dengan harga polaritas eluen 0,96 cocok digunakan untuk pemisahan senyawa hasil sintesis.

Selain identifikasi dengan metode KLT dilakukan juga analisis produk sintesis menggunakan metode kromatografi cair kinerja tinggi (KCKT). Analisis produk sintesis ini bertujuan untuk mengetahui luas peak pada kromatogram atau persentase produk hasil sintesis.

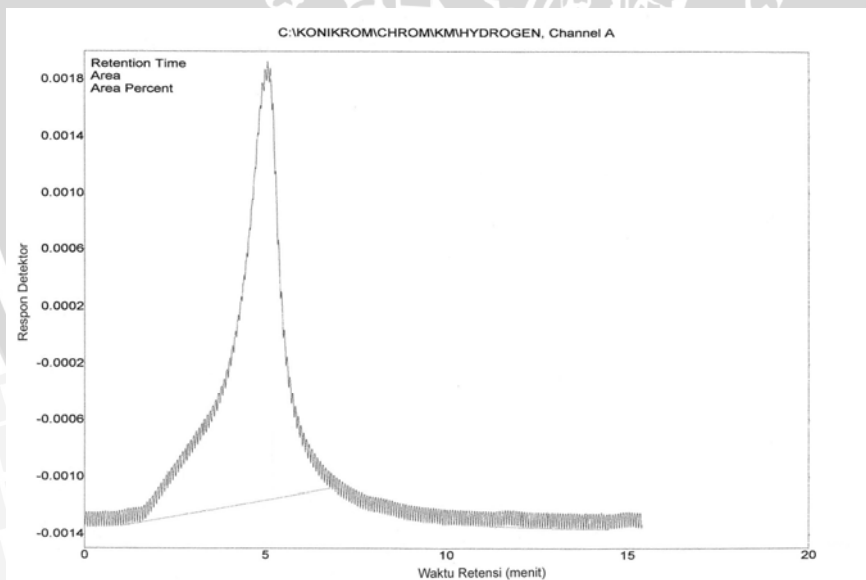
Analisis produk sintesis senyawa 4,6,10-heksadekatrieniloksi tetrahidropiran didekati dengan membandingkan kromatogram KCKT produk sintesis dengan kromatogram KCKT bahan dasar. Berdasarkan perbandingan antara puncak utama dari kromatogram pada Gambar 4.3 (hasil sintesis) dengan puncak utama kromatogram bahan dasar pada Gambar 4.4 (t_R 5,058) maka muncul puncak baru dengan t_R 3,292 menit yang diduga merupakan produk sintesis reaksi Wittig ini (senyawa 4,6,10-heksadekatrieniloksi tetrahidropiran). Hal ini menunjukkan bahwa telah terjadi reaksi Wittig untuk mengubah reaktan menjadi produk.

Senyawa 4,6,10-heksadekatrieniloksi tetrahidropiran mempunyai waktu retensi lebih pendek daripada waktu retensi dodeka-2,6-dienil-trifenil-fosfonium bromida. Kombinasi eluen pada analisis KCKT ini adalah metanol : asetonitril (75% : 25%) sehingga eluen cenderung bersifat polar. Waktu retensi pada KCKT salah satunya tergantung pada derajat interaksi senyawa yang dianalisis dengan fase diam dan fase gerak. Fase diam yang digunakan dalam analisis KCKT ini adalah kolom RP-18 yang bersifat non polar. Senyawa 4,6,10-heksadekatrieniloksi tetrahidropiran mempunyai kepolaran yang hampir sama dengan eluen sehingga senyawa 4,6,10-heksadekatrieniloksi tetrahidropiran akan terelusi lebih dahulu daripada dodeka-2,6-dienil-trifenil-fosfonium bromida yang lebih kecil polaritasnya dan lebih lama tertahan pada fase diam.

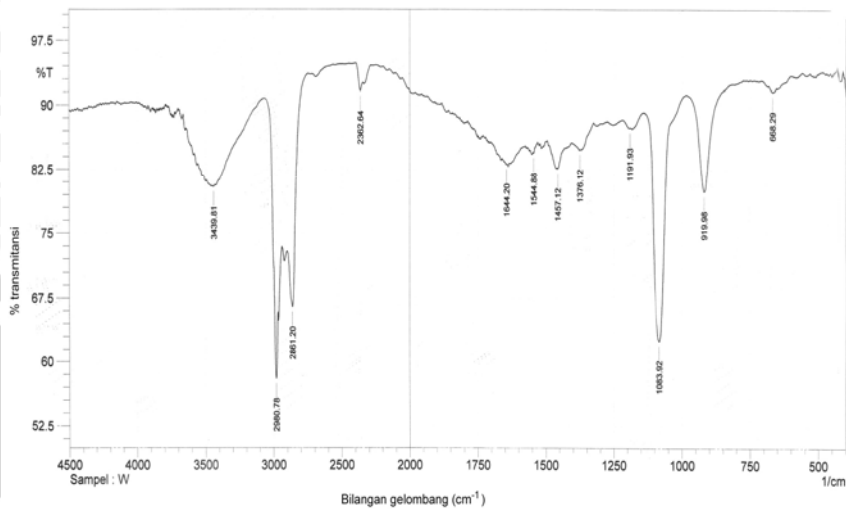
Terbentuknya hasil sintesis ini diyakinkan juga dengan analisis spektrofotometri FTIR. Hasil analisis spektrofotometer FTIR terhadap noda hasil KLT preparatif (R_f 0,37) yang diduga sebagai produk sintesis senyawa 4,6,10-heksadekatrieniloksi tetrahidropiran ditunjukkan pada Gambar 4.5.



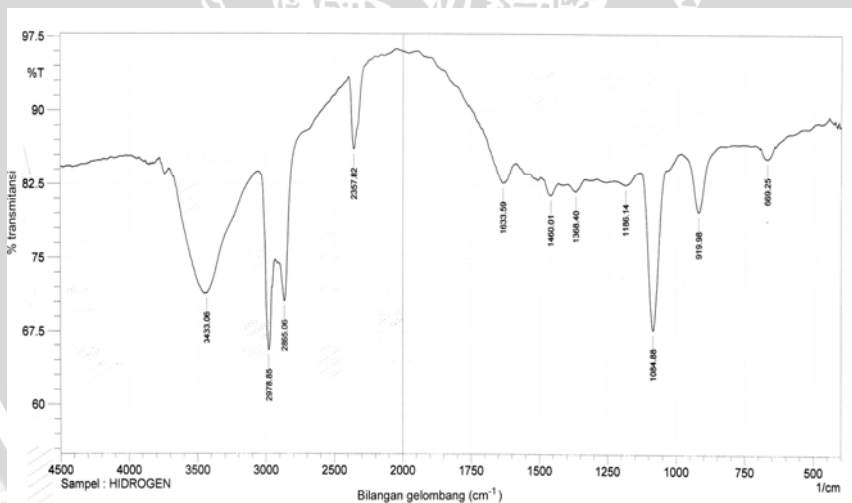
Gambar 4.3 Kromatogram senyawa 4,6,10-heksadekatrieniloksi tetrahidropiran



Gambar 4.4 Kromatogram bahan dasar (dodeka-2,6-dienil-trifenil-fosfonium bromida)



Gambar 4.5 Spektrum FTIR terhadap noda senyawa 4,6,10-
heksadekatrieniloksi tetrahidropiran dengan R_f 0,37
hasil KLT preparatif



Gambar 4.6 Spektrum FTIR bahan dasar (dodeka-2,6-dienil-trifenil-
fosfonium bromida)

Tabel 4.2 Tipe gugus fungsi spektrum FTIR produk hasil sintesis senyawa 4,6,10-heksadekatrieniloksi tetrahidropiran

Bilangan gelombang (cm ⁻¹)	Tipe gugus fungsi
2980,78	-CH ₂ dan -CH ₃
2861,20	-CH
1083,92	-C-O-C-
1644,20	-C=C-C=C-

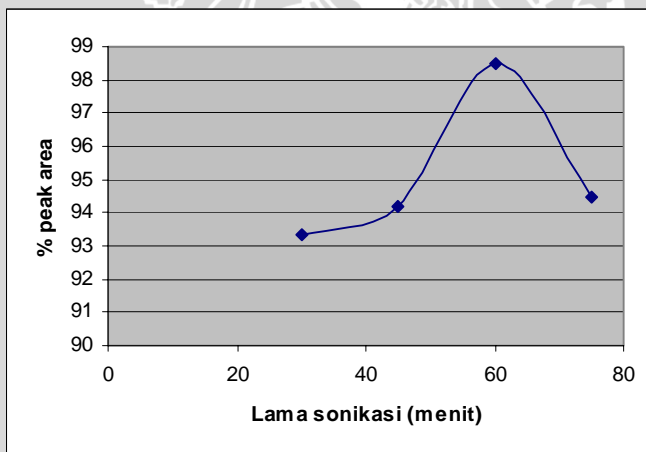
Beberapa puncak serapan pada spektrum FTIR digunakan untuk mempertegas adanya senyawa 4,6,10-heksadekatrieniloksi tetrahidropiran. Diantaranya adalah serapan pada bilangan gelombang 1644,20 cm⁻¹ menunjukkan serapan -C=C- alkena terkonjugasi dan diperkuat oleh serapan lemah =CH tekuk pada bilangan gelombang 919,98 cm⁻¹. Hal ini dibuktikan dengan adanya peningkatan bilangan gelombang hasil sintesis terhadap spektrum bahan dasar (Gambar 4.6) yang mempunyai serapan pada bilangan gelombang 1633,59 cm⁻¹. Serapan tajam pada bilangan gelombang 2980,78 cm⁻¹ merupakan serapan dari -CH₂ ulur yang diperkuat oleh serapan sedang pada bilangan gelombang 1376,12 cm⁻¹. Sedangkan serapan dari -CH ulur ditunjukkan pada bilangan gelombang 2861,20 cm⁻¹ dengan serapan yang tajam. Gugus eter dari -C-O-C- ditunjukkan dengan adanya serapan yang tajam pada bilangan gelombang 1083,92 cm⁻¹. Berdasarkan analisis tersebut dapat diketahui bahwa senyawa 4,6,10-heksadekatrieniloksi tetrahidropiran telah terbentuk.

4.3 Pengaruh Lama Sonikasi pada Proses Reaksi Wittig

Gelombang ultrasonik diaplikasikan dalam penelitian ini karena mempunyai banyak keuntungan antara lain sederhana, reaksi lebih cepat, ramah terhadap lingkungan, dan menghasilkan produk dengan persentase hasil yang lebih tinggi. Salah satu variabel untuk menyempurnakan reaksi adalah waktu sonikasi. Waktu sonikasi berpengaruh dalam memberikan sejumlah energi untuk menuju keadaan transisi pada serangkaian mekanisme reaksi yang terjadi (Singh, *et al.*, 1998).

Suatu reaksi yang bersifat endotermis dipengaruhi oleh suplai energi. Suplai energi dapat dilakukan dengan penambahan panas, pengadukan, penggunaan gelombang mikro, dan penggunaan gelombang ultrasonik. Dalam reaksi Wittig ini, suplai energi dilakukan menggunakan gelombang ultrasonik dengan frekuensi 47 kHz. Energi yang dihasilkan bertambah dengan meningkatnya waktu berdasarkan perhitungan (Lampiran 4). Meningkatnya waktu juga menyebabkan meningkatnya temperatur sehingga energi yang dihasilkan juga semakin besar. Moussaoui, *et al.* (2006) mengemukakan bahwa reaksi Wittig dipengaruhi oleh temperatur, dimana semakin tinggi temperatur maka produk alkena yang dihasilkan juga semakin banyak.

Penggunaan gelombang ultrasonik pada penelitian ini dilakukan pada variasi waktu 30, 45, 60, dan 75 menit yang dapat digunakan untuk menentukan waktu optimum sonikasi. Gambar 4.7 merupakan grafik hubungan antara persentase peak area senyawa 4,6,10-heksadekatrieniloksi tetrahidropiran terhadap lama sonikasi.



Gambar 4.7 Grafik hubungan antara persentase peak area terhadap lama sonikasi

Berdasarkan grafik pada Gambar 4.7 tampak bahwa persentase peak area pada waktu 30 menit ke 45 menit mengalami kenaikan dari 93,35% menjadi 94,20%. Demikian halnya pada waktu sonikasi 45 menit ke 60 menit juga mengalami kenaikan dari 94,20% menjadi 98,51%. Hal ini menunjukkan bahwa semakin lama pemberian waktu

sonikasi maka memungkinkan jumlah partikel-partikel yang bertumbukan juga semakin banyak sehingga produk yang diperoleh semakin banyak pula. Gelombang ultrasonik dapat mempercepat terjadinya reaksi karena adanya peristiwa kavitasi. Kavitasi merupakan suatu peristiwa yang timbul karena terbentuknya gelembung dalam larutan. Gelembung tersebut akan mengalami ekspansi dan kompresi secara terus menerus hingga akhirnya gelembung tersebut pecah (Peng and Song, 2002).

Pada lama sonikasi 30 menit ke 45 menit dan 45 menit ke 60 menit, gelembung yang pecah akibat ekspansi semakin bertambah, sedangkan gelembung yang pecah akibat kompresi semakin berkurang. Hal ini mendorong spesies-spesies yang ada dalam larutan semakin reaktif dan reaksi dapat berlangsung semakin cepat.

Pada lama sonikasi 60 menit ke 75 menit ternyata persentase peak area yang diperoleh justru mengalami penurunan yaitu dari 98,51% menjadi 94,45%. Gelembung yang pecah akibat ekspansi semakin berkurang, sedangkan gelembung yang pecah akibat kompresi semakin bertambah. Hal ini menyebabkan reaksi berlangsung semakin lambat yang mengakibatkan produk yang dihasilkan semakin berkurang. Jadi, waktu optimum pemberian gelombang ultrasonik pada reaksi Wittig antara dodeka-2,6-dienil-trifenil-fosfonium bromida dengan 4-(tetrahidro-2'-piraniloksi)-butanal adalah 60 menit dan energi yang dihasilkan sebesar $8,4340 \cdot 10^5$ Joule.



BAB V KESIMPULAN

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian dan pembahasan dapat disimpulkan sebagai berikut:

1. Senyawa 4,6,10-heksadekatrieniloksi tetrahidropiran dapat disintesis melalui reaksi Wittig dengan bahan dasar dodeka-2,6-dienil-trifenil-fosfonium bromida dan 4-(tetrahydro-2'-piraniloksi)-butanal serta katalis basa K_2CO_3 menggunakan gelombang ultrasonik
2. Waktu optimum sonikasi pada sintesis senyawa 4,6,10-heksadekatrieniloksi tetrahidropiran dicapai pada lama sonikasi 60 menit dengan persentase peak area 98,51%.

5.2 Saran

Pada penelitian reaksi Wittig dengan bantuan gelombang ultrasonik sebaiknya digunakan variasi waktu dengan rentang waktu yang tidak terlalu besar agar didapatkan waktu optimum dengan tingkat ketelitian yang lebih tinggi.

DAFTAR PUSTAKA

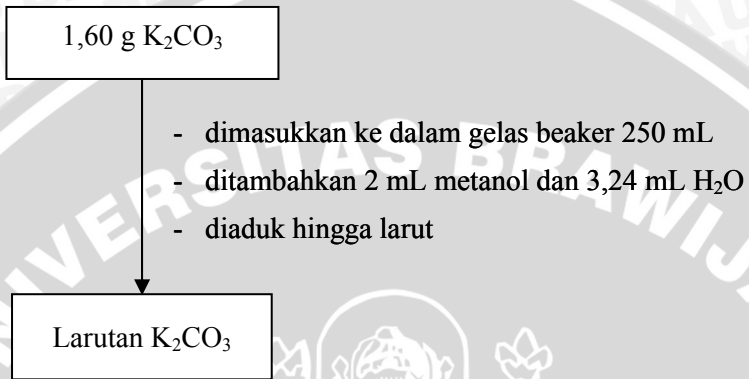
- Alias, A., W. Sadao, and E.B. Tay, 2004, Efficacy of Mating Disruption Using Synthetic Sex Pheromone for The Management of Cocoa Pod Borer, *Conopomorpha cramerella* (Snellen) (Lepidoptera : Gracillariidae), *Malaysian Cocoa J.*, Volume 1, pp. 46–52.
- Ambara, 2007, Reaksi Wittig di Industri, <http://www.ambarapradipta.wordpress.com>, diakses 12 Mei 2008
- Anonimous^a, 2008, The Wittig Reaction: Synthesis of Alkenes, <http://www.wittig-reaction.org>, diakses 12 Mei 2008
- Anonimous^b, 2008, Wittig Reaction, <http://www.organic-chemistry.org/namedreaction/wittig-reaction.shtm>, diakses 16 Mei 2008.
- Bailey, R.A., H.M. Clark, J.P. Krause, and R.L. Strong, 1978, Chemistry of The Environment, Academic Press Inc., New York, pp. 229–269.
- Basset, J., R.C. Denny, G.H. Jeffrey, dan J. Mendham, 1994, Buku Ajar Vogel Kimia Analisis Kuantitatif Anorganik, Edisi Keempat, Alih Bahasa: A.H. Pudjaatmaka, Penerbit Buku Kedokteran EGC, Jakarta, hal. 228–230.
- Beevor, P.S., A. Cork, D.R. Hall, B.F. Nesbitt, R.K. Day, and J.D. Mumford, 1986, Components of Female Sex Pheromone of Cocoa Pod Borer Moth, *Conopomorpha cramerella*, Springer Netherlands, *J. Chem. Ecol.* Volume 12, pp. 1–23, http://www.pherobase.com/database/species/species_Conopomorpha-cramerella.php, diakses 8 Mei 2007.
- Dent, 2000, Parasitoid, *J. Parasitoid*, Volume 4, pp. 764–765.
- Fessenden, R.J. dan J.S. Fessenden, 1992, Kimia Organik, Edisi Ketiga, Penerjemah: Aloysius Hadyana Pudjaatmaka, Penerbit Erlangga, Jakarta, hal. 315, 318, 319, 325.
- Giancoli, D.C., 1998, Fisika, Jilid 1, Edisi Kelima, Penerjemah: Yuhilza Hanum, Penerbit Erlangga, Jakarta, hal. 388.
- Gritter, R.J., J.M. Bobbitt, dan A.T. Schwarting, 1991, Pengantar Kromatografi, Penerbit ITB, Bandung, hal. 206.

- Halliday, D. dan R. Resnick, 1984, Fisika, Jilid Kedua, Edisi Ketiga, Alih Bahasa: Pantur Silaban dan Erwin Sucipto, Penerbit Erlangga, Jakarta, hal. 656–657.
- Harborne, J.B., 1987, Metode Fitokimia: Penentuan Cara Modern Menganalisis Tumbuhan, 2nd Ed., Alih Bahasa: Padmawinata, K. dan Soediro, I., Penerbit ITB, Bandung, hal. 14.
- Khopkar, S.M., 2002, Konsep Dasar Kimia Analitik, Penerbit Universitas Indonesia (UI Press), Jakarta, hal. 168.
- Mahardika, A., 2008, Studi Reaksi Hidrogenasi Dodeka-2,6-diunil-trifenil-fosfonium bromida dengan Katalis Lindlar menggunakan Gelombang Ultrasonik, Skripsi, FMIPA Universitas Brawijaya, Malang.
- Mason, T.J., 1997, Ultrasound In Synthetic Organic Chemistry, *J. Chemical Society Reviews*, Volume 26, pp. 443.
- Moussaoui, Y., K. Said, and R.B. Salem, 2006, Anionic Activation of The Wittig Reaction Using A Solid-Liquid Phase Transfer: Examination of The Medium, Temperature, Base, and Phase-Transfer Catalyst Effect, *Physical Organic Chemistry Laboratory*, Science Faculty of Sfax, Tunisia, pp. 1–22.
- Padmawinata, K., 1985, Analisis Obat Secara Kromatografi dan Spektroskopi, Penyunting: Stahl, E., Penerbit ITB, Bandung, hal. 12–14.
- Peng, Y. and G. Song, 2002, Combined Microwave and Ultrasound Assisted Williamson Ether Synthesis in The Absence of Phase-Transfer Catalyst, *The Royal Society of Chemistry*, Volume 4, pp. 349–351.
- Pine, S.H., J.B. Henrikson, D.J. Cram, and S.H. Hammond, 1987, Organic Chemistry, 4th Ed., Mc Graw Hill Company Inc., New York, pp. 771–775.
- Reitz, A.B., S.O. Nortey, A.D. Jordon, M.S. Mutter, and B.E. Maryanoff, 1986, Exploring The Stereochemistry of The Wittig Reaction, *J. Org. Chem.*, Volume 51, pp. 3302–3308.
- Ross, H.H., 1982, Text Book Of Entomology, Fourt edition, John Willey and Sons, United Stated Of America, pp. 202–203, 442.

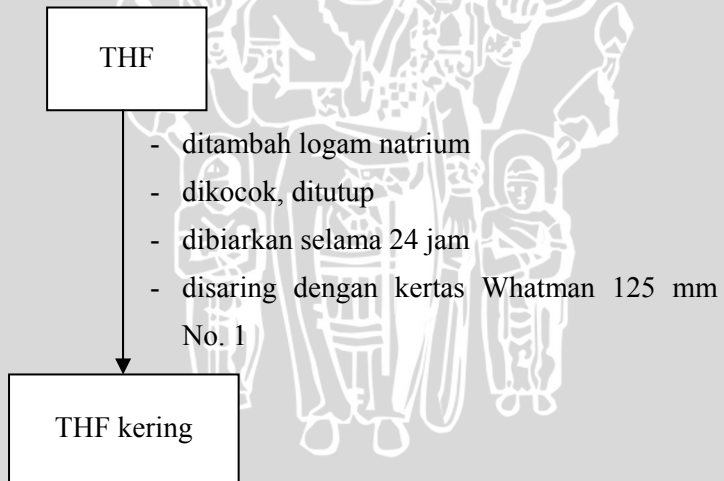
- Sarpong, R., 2003, Sonochemistry: Ultrasound Applications In Organic Synthesis, http://stoltz.caltech.edu/litmtg/2003/sarpong-lit-3_13_03.pdf, diakses 08 April 2008.
- Schroder, U. and S. Berger, 2000, The Wittig Reaction With Pyridylphosphoranes, Germany, *Eur. J. Org. Chem.*, pp. 2601–2604.
- Serratos, F., 1990, Organic Chemistry in Action, The Design of Organic Synthesis, Elsevier, Amsterdam, pp. 43.
- Shriner, R.L., 1980, The Sistematic Identification Organic Compound, 3rd Ed., John Wiley and Sons Inc., New York, pp. 33.
- Singh, V., K.P. Kaur, A. Khurana, and G.L. Kad., 1998, Ultrasound : A Boon in Synthesis of Organic Compounds, *J. Department of Chemistry*, Panjab University Chandigarh, pp. 59–60.
- Skoog, W.H., 1996, Fundamental of Analytical Chemistry, 7th Ed., Saunders College Publishing, Florida.
- Soebandrijo, 1990, Penggunaan Feromon Untuk Mengendalikan Ulat Daun Tembakau Spodoptera Dan Heliothis spp, Balitass, Malang, hal. 19–23.
- Taber, D.F. and C.G. Nelson, 2006, Potassium Hydride in Paraffin: A Usefull Base For Organic Synthesis, America, *J. Org. Chem.*, 71 (23), pp. 8973–8974.
- Trisnobudi, A., 2003, Aplikasi Ultrasonik, Penerbit ITB, hal. 34–36.
- Townshend, A., 1995, Encyclopedia of Analytical Science, Vol 2, Academic Press Inc., London, pp. 714–728.
- Vogel, A.I., 1978, Textbook of Practical Organic Chemistry. Revised by: Furniss, B.S., et al., 4th Ed., Longman Group Ltd, New York, pp. 130–131, 136.
- Warren, S., 1994, Sintesis Organik Pendekatan Diskoneksi, Penerjemah: Prof. Dr. Moch. Samhoedi Reksohadiprodjo, Apt., Gajah Mada University Press, Jogjakarta, hal. 93, 159.
- Wenxiang, Hu and Wang Jianying, 2001, Combinatorial Catalysis with Physical, Chemical and Biological Methodologies, <http://www.chemistrymag.org/cji/2001/039044le.htm>, diakses 2 Mei 2008.

Lampiran 1. Diagram Alir Penelitian

L.1.1 Preparasi K_2CO_3



L.1.2 Preparasi THF kering



L.1.3 Sintesis 4,6,10-heksadekatrieniloksi tetrahidropiran

4,57 g (0,0077 mol) dodeka-2,6-dienil-trifenil-fosfonium bromida

- dimasukkan kedalam labu alas bulat leher tiga
- dilarutkan ke dalam 25 mL THF kering

Larutan dodeka-2,6-dienil-trifenil-fosfonium bromida dalam THF

- ditambahkan 1,60 g (0,0116 mol) larutan K_2CO_3
- ditambahkan 1,53 g (0,0077 mol) 4-(tetrahydro-2'-piraniloksi)-butanal tetes demi tetes sambil disonikasi
- dicuplik 2,2 mL pada menit ke 30, 45, 60, dan 75 selama sonikasi berlangsung

Masing-masing cuplikan

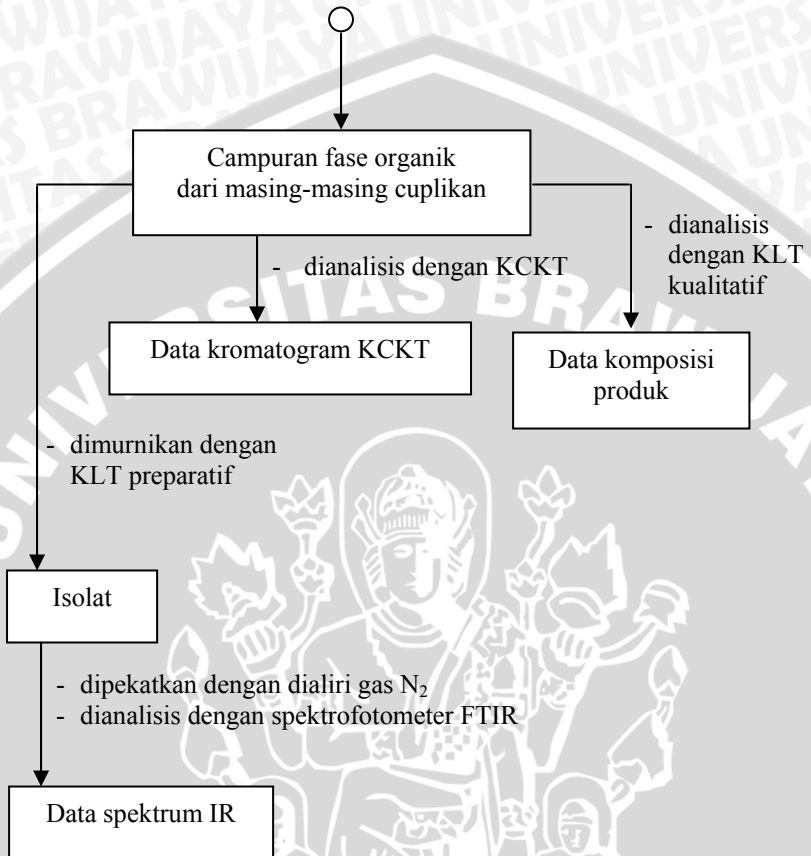
- didiamkan hingga terbentuk 2 lapisan

Fase air

- diekstrak 3× dengan 2 mL THF menggunakan alat vorteks selama 15 menit
- diambil fase organik

Fase organik

Campuran fase organik dari masing-masing cuplikan



L.1.4 Analisis dengan KLT kualitatif

Senyawa hasil sintesis dan dodeka-2,6-dienil-trifenil-fosfonium bromida (bahan dasar)

- ditotolkan dengan pipa kapiler ukuran 2 μ L pada jarak 1 cm dari tepi bawah plat silika gel F₂₅₄
- dikeringanginkan
- dielusi dengan eluen etil asetat : n-heksana dengan perbandingan 1:9; 2:8; 3:7; dan 4:6 sampai 8 cm dan dikeringkan
- dideteksi noda yang terbentuk dengan lampu UV
- ditentukan nilai R_f

Kromatogram KLT

L.1.5 Analisis dengan KLT preparatif

Senyawa hasil sintesis dan dodeka-2,6-dienil-trifenil-fosfonium bromida (bahan dasar)

- ditotolkan dengan pipa kapiler ukuran $2\ \mu\text{L}$ pada jarak 1 cm dari tepi bawah plat silika gel F_{254}
- dikeringanginkan
- dielusi dengan eluen etil asetat : n-heksana (2:8)
- dideteksi noda yang terbentuk dengan lampu UV
- ditentukan nilai R_f

Noda dengan R_f 0,37 (hasil sintesis) dan R_f 0,30 (bahan dasar)

- dikerok noda yang terbentuk
- dilarutkan dengan 2 mL THF dan di *sentrifuge* selama 15 menit

Supernatan

- dipipet sedikit demi sedikit untuk memisahkan dari silika
- dipekatkan dengan dialiri gas N_2

Isolat

L.1.6 Analisis dengan KCKT

Senyawa hasil sintesis dan dodeka-2,6-dienil-trifenil-fosfonium bromida (bahan dasar)

- dipipet 10 μ L
- diinjeksikan ke dalam alat KCKT dengan tipe dan kondisi alat yang sudah ditentukan

Kromatogram KCKT

L.1.7 Analisis dengan spektrofotometer FTIR

2 g KBr

- digerus hingga halus
- ditekan dengan penekan hidrolik pada tekanan 2 torr

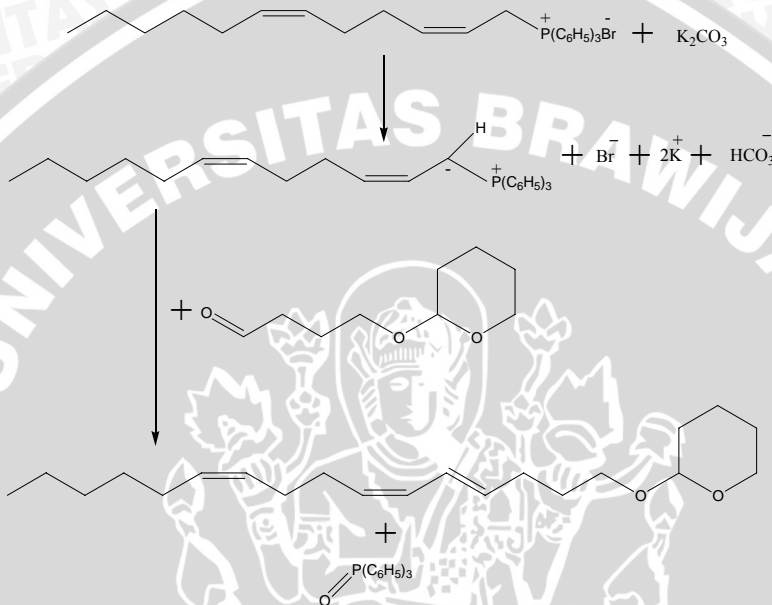
Supernatan pekat (L.1.5) dari senyawa hasil sintesis dan dodeka-2,6-dienil-trifenil-fosfonium bromida (bahan dasar)

- ditetaskan di atas pellet KBr
- dilakukan pengukuran dengan spektrofotometer FTIR

Spektrum IR

Lampiran 2. Perhitungan Persentase Hasil Produk

L.2.1 Reaksi Wittig antara 4-(tetrahydro-2'-piraniloksi)-butanal dengan dodeka-2,6-dienil-trifenil-fosfonium bromida



L.2.2 Perhitungan persentase hasil produk senyawa 4,6,10-heksadekatrieniloksi tetrahidropiran

Berat teoritis 4-(tetrahydro-2'-piraniloksi)-butanal =

Berat = $1,53 \text{ g} \times \% \text{ area KCKT}$

= $1,53 \text{ g} \times 86,13\%$

= $1,32 \text{ g}$

BM 4-(tetrahydro-2'-piraniloksi)-butanal = 172 g/mol

Mol 4-(tetrahydro-2'-piraniloksi)-butanal = $\frac{\text{Massa}}{\text{BM}}$

= $\frac{1,32 \text{ g}}{172 \text{ g/mol}}$

= $0,0077 \text{ mol}$

$$\begin{aligned} \text{Mol K}_2\text{CO}_3 &= \frac{3}{2} \times \text{mol 4-(tetrahydro-2'-piraniloksi)-butanal} \\ &= \frac{3}{2} \times 0,0077 \text{ mol} \end{aligned}$$

$$= 0,0116 \text{ mol}$$

$$\begin{aligned} \text{Berat K}_2\text{CO}_3 &= \text{Mol} \times \text{BM} \\ &= 0,0116 \text{ mol} \times 138 \text{ g/mol} \\ &= 1,60 \text{ g} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Mol teoritis K}_2\text{CO}_3 \text{ sisa} &= 0,0116 \text{ mol} - 0,0077 \text{ mol} \\ &= 0,0039 \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\text{Mol dodeka-2,6-dienil-trifenil-fosfonium bromida} = 0,0077 \text{ mol}$$

$$\text{BM dodeka-2,6-dienil-trifenil-fosfonium bromida} = 507 \text{ g/mol}$$

$$\text{Persentase peak area KCKT dodeka-2,6-dienil-trifenil-fosfonium bromida} = 85,29\%$$

$$\text{Berat teoritis dodeka-2,6-dienil-trifenil-fosfonium bromida} =$$

$$\begin{aligned} \text{Berat} &= \text{Mol} \times \text{BM} \\ &= 0,0077 \text{ mol} \times 507 \text{ g/mol} \\ &= 3,90 \text{ g} \end{aligned}$$

$$\text{Berat percobaan dodeka-2,6-dienil-trifenil-fosfonium bromida} =$$

$$\text{Berat} = \text{Berat teoritis} \times \frac{100}{85,29}$$

$$= 3,90 \text{ g} \times \frac{100}{85,29}$$

$$= 4,57 \text{ g}$$

$$\text{Mol 4,6,10-heksadekatrieniloksi tetrahidropiran} = 0,0077 \text{ mol}$$

$$\text{BM 4,6,10-heksadekatrieniloksi tetrahidropiran} = 320 \text{ g/mol}$$

$$\text{Persentase peak area KCKT 4,6,10-heksadekatrieniloksi tetrahidropiran} = 94,45\%$$

$$\text{Berat teoritis 4,6,10-heksadekatrieniloksi tetrahidropiran} =$$

$$\begin{aligned} \text{Berat} &= \text{Mol} \times \text{BM} \\ &= 0,0077 \text{ mol} \times 320 \text{ g/mol} \\ &= 2,464 \text{ g} \end{aligned}$$

$$\text{Berat percobaan 4,6,10-heksadekatrieniloksi tetrahidropiran} =$$

$$\begin{aligned} \text{Berat} &= \text{Berat percobaan} \times \% \text{ area KCKT} \\ &= 1,462 \times 94,45\% \\ &= 1,381 \text{ g} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \% \text{ hasil} &= \frac{\text{Berat percobaan}}{\text{Berat teoritis}} \times 100\% \\ &= \frac{1,381 \text{ g}}{2,464 \text{ g}} \times 100\% \\ &= 56,05\% \end{aligned}$$

UNIVERSITAS BRAWIJAYA



Lampiran 3. Perhitungan Polaritas Eluen

L.3.1 Eluen etil asetat : n-heksana = 1:9

$$P' \text{ etil asetat} = P'a = 4,4$$

$$P' \text{ n-heksana} = P'b = 0,1$$

$$P' = \phi a P'a + \phi b P'b$$

$$P' = \left(\frac{1}{10} \times 4,4\right) + \left(\frac{9}{10} \times 0,1\right) = 0,53$$

L.3.2 Eluen etil asetat : n-heksana = 2:8

$$P' \text{ etil asetat} = P'a = 4,4$$

$$P' \text{ n-heksana} = P'b = 0,1$$

$$P' = \phi a P'a + \phi b P'b$$

$$P' = \left(\frac{2}{10} \times 4,4\right) + \left(\frac{8}{10} \times 0,1\right) = 0,96$$

L.3.3 Eluen etil asetat : n-heksana = 3:7

$$P' \text{ etil asetat} = P'a = 4,4$$

$$P' \text{ n-heksana} = P'b = 0,1$$

$$P' = \phi a P'a + \phi b P'b$$

$$P' = \left(\frac{3}{10} \times 4,4\right) + \left(\frac{7}{10} \times 0,1\right) = 1,39$$

L.3.4 Eluen etil asetat : n-heksana = 4:6

$$P' \text{ etil asetat} = P'a = 4,4$$

$$P' \text{ n-heksana} = P'b = 0,1$$

$$P' = \phi a P'a + \phi b P'b$$

$$P' = \left(\frac{4}{10} \times 4,4\right) + \left(\frac{6}{10} \times 0,1\right) = 1,82$$

Lampiran 4. Perhitungan Energi pada Gelombang Ultrasonik

L.4.1 Waktu sonikasi 30 menit

$$\text{Frekuensi ultrasonik} = 47 \text{ kHz} = 47000 \text{ Hz} = 47000 \text{ s}^{-1}$$

$$P \text{ ultrasonik} = 234 \text{ W}$$

$$S \text{ ultrasonik} = l \times t = 0,14 \text{ m} \times 0,1 \text{ m} = 0,014 \text{ m}^2$$

$$t \text{ ultrasonik} = 30 \text{ menit} = 1800 \text{ s}$$

$$I = \frac{P}{S} = \frac{234 \text{ W}}{0,014 \text{ m}^2} = 16714,28 \text{ W m}^{-2} = \text{J s}^{-1} \text{ m}^{-2}$$

$$A = \frac{1}{\pi f} \sqrt{\frac{I}{2\rho v}}$$

$$A = \frac{1}{3,14 \times 47000 \text{ s}^{-1}} \sqrt{\frac{16714,28 \text{ J s}^{-1} \text{ m}^{-2}}{2 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3} \times 1440 \text{ m s}^{-1}}}$$

$$A^2 = (6,78 \cdot 10^{-6} \text{ s})^2 \times \frac{16714,28 \text{ J s}^{-1} \text{ m}^{-2}}{2 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3} \times 1440 \text{ m s}^{-1}}$$

$$A^2 = 45,9684 \cdot 10^{-12} \text{ s}^2 \times 5,8036 \cdot 10^{-3} \text{ J kg}^{-1}$$

$$A^2 = 266,78 \cdot 10^{-15} \text{ J kg}^{-1} \text{ s}^2$$

$$A^2 = 266,78 \cdot 10^{-15} \text{ kg m}^2/\text{s}^2 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^2$$

$$A^2 = 266,78 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2$$

$$A = 1,6333 \cdot 10^{-8} \text{ m}$$

$$E = 2\pi^2 \cdot \rho \cdot S \cdot v \cdot t \cdot f^2 \cdot A^2$$

$$E = 2(3,14)^2 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3} \times 0,014 \text{ m}^2 \times 1440 \text{ m/s} \times 1800 \text{ s} \times (47000 \text{ s}^{-1})^2 \times 266,78 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2$$

$$E = 4,217 \cdot 10^5 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$$

$$E = 4,217 \cdot 10^5 \text{ J}$$

L.4.2 Waktu sonikasi 45 menit

$$E = 2\pi^2 \cdot \rho \cdot S \cdot v \cdot t \cdot f^2 \cdot A^2$$

$$E = 2(3,14)^2 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3} \times 0,014 \text{ m}^2 \times 1440 \text{ m/s} \times 2700 \text{ s} \times (47000 \text{ s}^{-1})^2 \times 266,78 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2$$

$$E = 6,3255 \cdot 10^5 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$$

$$E = 6,3255 \cdot 10^5 \text{ J}$$

L.4.3 Waktu sonikasi 60 menit

$$E = 2\pi^2 \cdot \rho \cdot S \cdot v \cdot t \cdot f^2 \cdot A^2$$

$$E = 2(3,14)^2 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3} \times 0,014 \text{ m}^2 \times 1440 \text{ m/s} \times 3600 \text{ s} \times (47000 \text{ s}^{-1})^2 \times 266,78 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2$$

$$E = 8,4340 \cdot 10^5 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$$

$$E = 8,4340 \cdot 10^5 \text{ J}$$

L.4.4 Waktu sonikasi 75 menit

$$E = 2\pi^2 \cdot \rho \cdot S \cdot v \cdot t \cdot f^2 \cdot A^2$$

$$E = 2(3,14)^2 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3} \times 0,014 \text{ m}^2 \times 1440 \text{ m/s} \times 4500 \text{ s} \times (47000 \text{ s}^{-1})^2 \times 266,78 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2$$

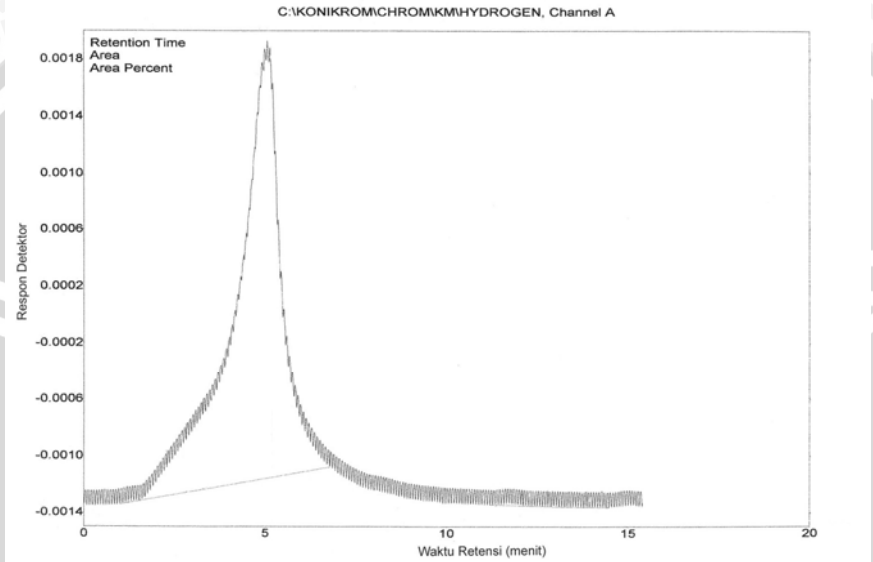
$$E = 10,5424 \cdot 10^5 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$$

$$E = 10,5424 \cdot 10^5 \text{ J}$$



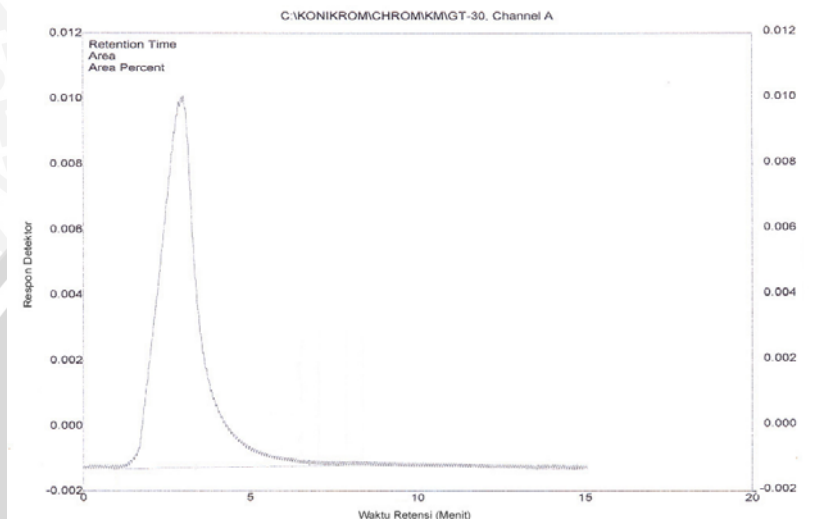
Lampiran 5. Kromatogram Produk Senyawa 4,6,10-heksadeka-trieniloksi tetrahidropiran

L.5.1 Kromatogram dodeka-2,6-dienil-trifenil-fosfonium bromida (bahan dasar)



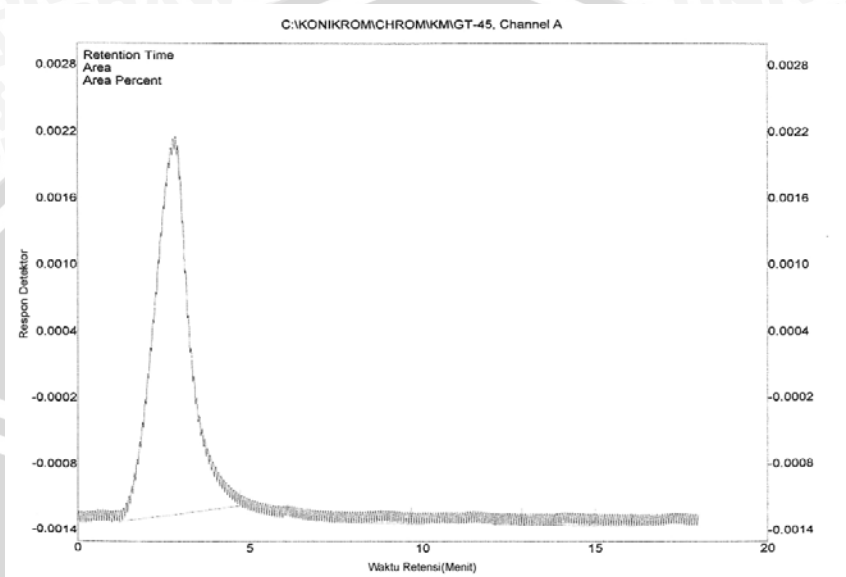
Peak No.	t_R	Area	% area
1	2,267	8170723	2,84%
2	2,792	11222085	3,89%
3	3,242	14049943	4,87%
4	5,058	245808784	85,29%
5	11,625	3362928	1,17%
6	12,083	3031200	1,05%
7	13,450	2556166	0,89%
		288201829	100,00%

L.5.2 Kromatogram produk senyawa 4,6,10-heksadekatrieniloksi tetrahidropiran pada sonikasi 30 menit



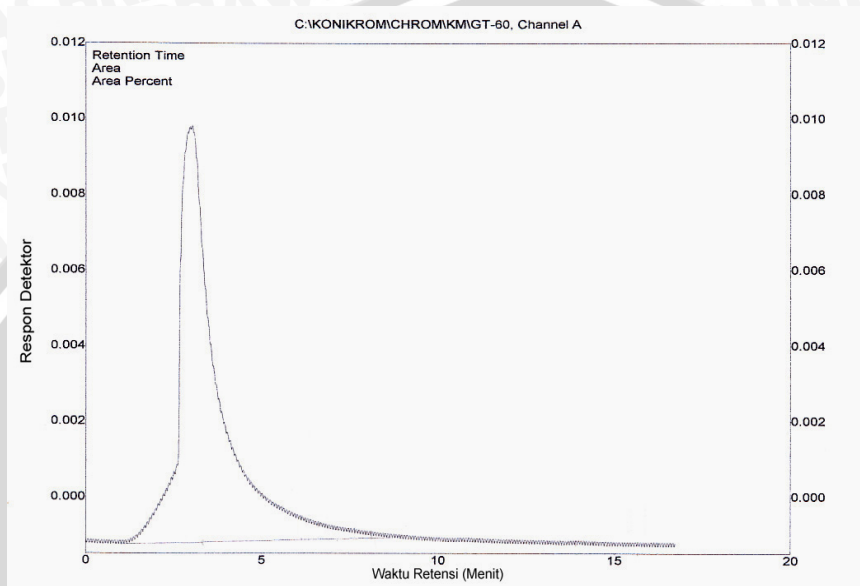
Peak No.	t_R	Area	% area
1	3,008	242405544	93,35%
2	5,750	4720871	1,82%
3	6,283	1345110	0,52%
4	6,817	3479630	1,34%
5	8,350	3653611	1,41%
6	13,975	4066492	1,56%
		259671258	100,00%

L.5.3 Kromatogram produk senyawa 4,6,10-heksadekatrieniloksi tetrahidropiran pada sonikasi 45 menit



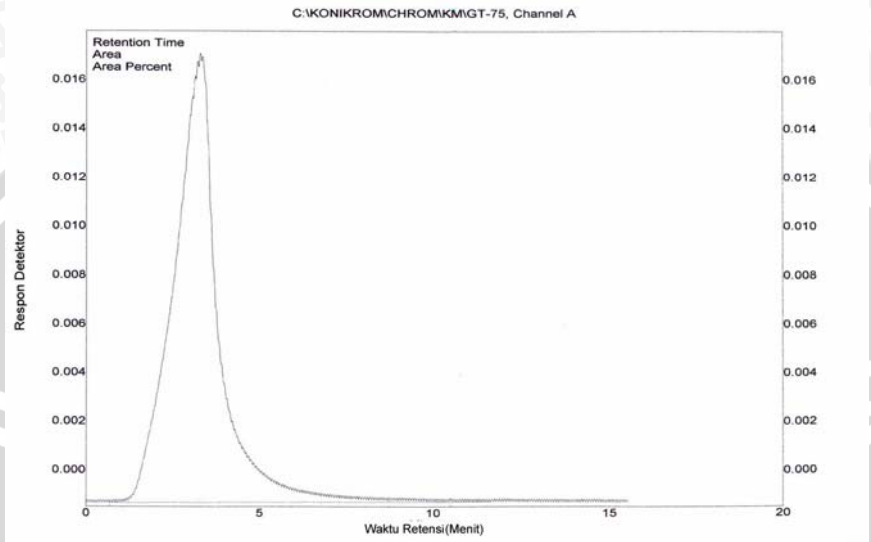
Peak No.	t_R	Area	% area
1	2,850	244607578	94,20%
2	6,283	1620365	0,62%
3	8,950	3593886	1,38%
4	12,150	3017410	1,16%
5	14,275	3573112	1,38%
6	15,650	3261504	1,26%
		259673855	100,00%

L.5.4 Kromatogram produk senyawa 4,6,10-heksadekatrieniloksi tetrahidropiran pada sonikasi 60 menit



Peak No.	t_R	Area	% area
1	3,042	808354678	98,51%
2	6,150	5530943	0,67%
3	8,217	2847533	0,35%
4	13,017	90268	0,01%
5	13,933	804202	0,10%
6	15,575	2987037	0,36%
		820614661	100,00%

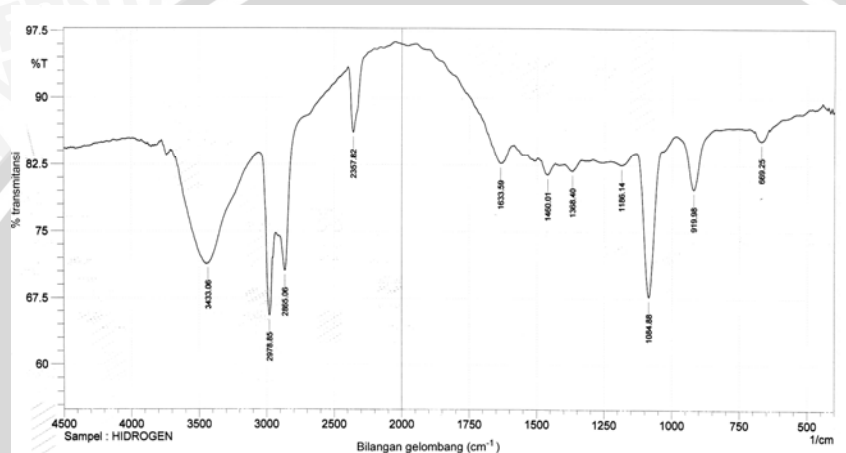
L.5.5 Kromatogram produk senyawa 4,6,10-heksadekatrieniloksi tetrahidropiran pada sonikasi 75 menit



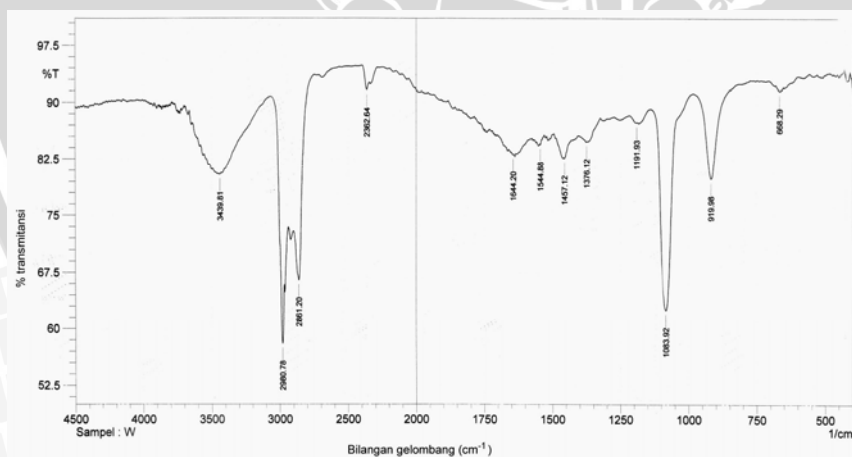
Peak No.	t_R	Area	% area
1	3,292	1547830144	94,45%
2	6,283	12061057	0,74%
3	6,817	8783596	0,54%
4	7,350	23089713	1,41%
5	7,883	21647630	1,32%
6	8,417	3818242	0,23%
7	14,583	21500144	1,31%
		1638730526	100,00%

Lampiran 6. Spektrum FTIR Senyawa 4,6,10-heksadekatrieniloksi tetrahidropiran

L.6.1 Spektrum FTIR dodeka-2,6-dienil-trifenil-fosfonium bromida (bahan dasar)



L.6.2 Spektrum FTIR senyawa 4,6,10-heksadekatrieniloksi tetrahidropiran



Lampiran 7. Gambar Kromatogram KLT

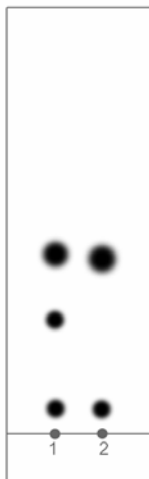
L.7.1 Eluen etil asetat : n-heksana = 1:9



L.7.2 Eluen etil asetat : n-heksana = 2:8



L.7.3 Eluen etil asetat : n-heksana = 3:7



L.7.4 Eluen etil asetat : n-heksana = 4:6



Keterangan:

1. dodeka-2,6-dienil-trifenil-fosfonium bromida (bahan dasar)
2. senyawa 4,6,10-heksadekatrieniloksi tetrahidropiran

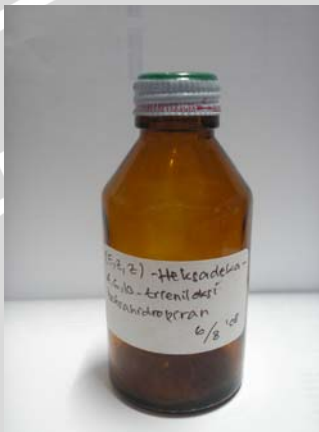
Lampiran 8. Gambar Rangkaian Alat



- Keterangan:
- a. statif
 - b. termometer
 - c. labu alas bulat leher tiga 100 mL
 - d. corong pisah 100 mL
 - e. sonikator

Lampiran 9. Gambar Produk Hasil Reaksi Wittig

L.9.1 Produk hasil Wittig (senyawa 4,6,10-heksadekatrieniloksi tetrahidropiran)



L.9.2 Cuplikan produk hasil Wittig (senyawa 4,6,10-heksadekatrieniloksi tetrahidropiran) dengan variasi waktu 30, 45, 60, dan 75 menit

