

**STUDI PENGGUNAAN GELOMBANG ULTRASONIK  
PADA SINTESIS 1-BROMOBUTANA DARI BAHAN DASAR  
1-PROPANOL**

**SKRIPSI**

oleh:  
**ULFATUN NAF'AH**  
**0510923055-92**



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

**STUDI PENGGUNAAN GELOMBANG ULTRASONIK  
PADA SINTESIS 1-BROMOBUTANA DARI BAHAN DASAR  
1-PROPANOL**

**SKRIPSI**

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

**oleh:  
ULFATUN NAFI'AH  
0510923055-92**



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

**MALANG**

**2009**

**LEMBAR PENGESAHAN SKRIPSI**

**STUDI PENGGUNAAN GELOMBANG ULTRASONIK  
PADA SINTESIS 1-BROMOBUTANA DARI BAHAN DASAR  
1-PROPANOL**

oleh:  
**ULFATUN NAFI'AH**  
**0510923055-92**

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

**Pembimbing I**

**Pembimbing II**

**M. Farid Rahman S.Si, M.Si**  
**NIP. 132 158 726**

**Drs. Warsito, MS**  
**NIP. 131 471 016**

**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 : Ulfatun Nafi'ah

NIM : 0510923055-92

Jurusan : Kimia

Penulis skripsi berjudul :

**“STUDI PENGGUNAAN GELOMBANG ULTRASONIK  
PADA SINTESIS 1-BROMOBUTANA DARI BAHAN DASAR  
1-PROPANOL”**

Dengan ini menyatakan bahwa :

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

Demikian pernyataan ini dibuat dengan segala kesadaran.

Malang, Juli 2009

Yang menyatakan,

Ulfatun Nafi'ah  
NIM 0510923055-92



# STUDI PENGGUNAAN GELOMBANG ULTRASONIK PADA SINTESIS 1-BROMOBUTANA DARI BAHAN DASAR 1-PROPANOL

## ABSTRAK

Sintesis 1-bromobutana dari bahan dasar 1-propanol dilakukan melalui reaksi brominasi dan reaksi Grignard dengan bantuan gelombang ultrasonik (47 kHz). Penentuan waktu optimum sonikasi pada tahapan reaksi sintesis dilakukan dengan melakukan variasi waktu sonikasi. Variasi waktu sonikasi pada sintesis 1-bromopropana dilakukan selama 5, 10, 15, dan 20 menit, untuk sintesis 1-butanol dilakukan variasi waktu sonikasi selama 10, 20, 30, dan 40 menit, dan pada sintesis 1-bromobutana dilakukan variasi waktu sonikasi selama 15, 20, 25, dan 30 menit. Identifikasi hasil sintesis dilakukan dengan menggunakan spektrofotometer FTIR dan kromatografi gas (KG). Hasil penelitian menunjukkan bahwa 1-bromopropana dapat disintesis dengan waktu optimum sonikasi 10 menit dengan persen hasil 86,23%, 1-butanol disintesis secara optimal pada lama waktu sonikasi 20 menit dengan persen hasil 73,54%, sedangkan 1-bromobutana disintesis secara optimal pada lama waktu sonikasi 25 menit dengan persen hasil 62,08%.

Kata kunci : *Gelombang ultrasonik, sintesis 1-bromobutana, reaksi brominasi, reaksi Grignard*

# STUDY OF ULTRASONIC WAVE ASSISTING 1-BROMOBUTANE SYNTHESIS FROM 1-PROPANOL AS STARTING MATERIAL

## ABSTRACT

The synthesis of 1-bromobutane have been conducted by bromination reaction and Grignard reaction from 1-propanol as starting material assisted under ultrasonic wave irradiation (47 kHz). Optimum synthesis time in every step of reaction was determined by applying sonication time variation. Sonication time variation of 1-bromopropane synthesis performed at 5,10, 15, and 20 minutes, 1-buthanol synthesis performed at 10, 20, 30, and 40 minutes of sonication, and 1-bromobutane synthesis performed at 15, 20, 25, and 30 minutes of sonication. The products obtained were identified by FTIR spectrophotometer and gas chromatography (GC) analysis. This investigation showed that 1-bromopropane can be synthesized within 10 minutes sonication with 86.23% of yield, 1-bromopropane can be synthesized within 20 minutes sonication with 73.54% of yield, whereas 1-bromobutane can be synthesized within 25 minutes sonication with 62.08% of yield.

Key word : *Ultrasonic wave, 1-bromobutane synthesis, bromination reaction, Grignard reaction*

## KATA PENGANTAR

Segala puji syukur penulis panjatkan kepada Allah SWT atas segala limpahan karunia-Nya yang telah diberikan sehingga dapat menyelesaikan penulisan tugas akhir dengan judul **Studi Penggunaan Gelombang Ultrasonik Pada Sintesis 1-Bromobutana dari Bahan Dasar 1-Propanol**. Penulisan tugas akhir ini merupakan salah satu syarat kelulusan dan memperoleh gelar Sarjana Sains dalam bidang kimia di Fakultas MIPA Universitas Brawijaya.

Penulis juga mengucapkan terima kasih yang sebesar-besarnya kepada semua pihak yang telah membantu baik secara langsung maupun tidak langsung selama pelaksanaan penelitian. Ungkapan terima kasih tersebut penulis sampaikan kepada:

1. M. Farid Rahman, S.Si, M.Si. dan Drs. Warsito, M.S selaku Dosen Pembimbing I dan Dosen Pembimbing II, atas segala pengarahan, perhatian, tenaga, pikiran, kesabaran dan segala sesuatu yang telah diberikan selama penyusunan tugas akhir ini.
2. Drs. M. Misbah Khunur, M.Si. selaku Dosen Penasehat Akademik atas nasehat dan perhatiannya selama melaksanakan studi.
3. Drs. Danar P, M.Si., Ir. Bambang Ismuyanto, M.S, Arie Srihardyastuti, S.Si, M.Kes, dan Dr. Barlah Rumhayati sebagai dosen penguji atas segala saran dan masukan terhadap tugas akhir ini.
4. Kedua orang tua yang selalu mengiringi penulis dengan doa, perhatian dan kasih sayang serta dukungan hingga terselesainya tugas akhir ini.
5. Semua teman-teman di Jurusan Kimia atas doa dan dukungannya.

Penulis menyadari bahwa tugas akhir ini masih jauh dari sempurna, oleh karena itu penulis mengharap kritik dan saran guna perbaikan dan penyempurnaannya sehingga dapat bermanfaat bagi kita semua.

Malang, Juli 2009

Penulis

## DAFTAR ISI

	Halaman
<b>HALAMAN JUDUL</b> .....	<b>i</b>
<b>HALAMAN PENGESAHAN</b> .....	<b>ii</b>
<b>HALAMAN PERNYATAAN</b> .....	<b>iii</b>
<b>ABSTRAK</b> .....	<b>iv</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>v</b>
<b>KATA PENGANTAR</b> .....	<b>vi</b>
<b>DAFTAR ISI</b> .....	<b>vii</b>
<b>DAFTAR GAMBAR</b> .....	<b>x</b>
<b>DAFTAR TABEL</b> .....	<b>xii</b>
<b>DAFTAR LAMPIRAN</b> .....	<b>xiii</b>
<b>BAB I PENDAHULUAN</b>	
1.1 Latar Belakang Masalah .....	1
1.2 Rumusan Masalah .....	2
1.3 Batasan Masalah .....	3
1.4 Tujuan Penelitian .....	3
1.5 Manfaat Penelitian .....	3
<b>BAB II TINJAUAN PUSTAKA</b>	
2.1 Strategi Sintesis .....	4
2.1.1 Pendekatan diskoneksi .....	4
2.1.2 Analisis retrosintesis .....	5
2.2 Reaksi-Reaksi Sintesis .....	7
2.2.1 Reaksi halogenasi alkohol .....	7
2.2.2 Reaksi dengan Reagen Grignard .....	9
2.3 Entalpi dan Energi Ikatan .....	11
2.3.1 Entalpi ikatan .....	11
2.3.2 Energi ikatan .....	13
2.4 Gelombang Ultrasonik .....	14
2.4.1 Energi dan intensitas gelombang ultrasonik .....	16
2.4.2 Intensitas gelombang ultrasonik dihubungkan dengan amplitudo dan frekuensi.....	17
2.4.3 Reaksi yang dilakukan dengan bantuan gelombang ultrasonik .....	19
2.5 Spektroskopi Inframerah ( <i>Infrared         Spectroscopy/IR</i> ) .....	19
2.6 Kromatografi Gas (KG) .....	20

### **BAB III METODOLOGI PENELITIAN**

3.1 Tempat dan Waktu Penelitian .....	22
3.2 Alat dan Bahan Penelitian .....	22
3.2.1 Alat-alat penelitian .....	22
3.2.2 Bahan-bahan penelitian .....	22
3.3 Prosedur Penelitian .....	22
3.3.1 Tahapan penelitian .....	22
3.4 Preparasi Reaktan dan Pelarut Sintesis .....	23
3.4.1 Preparasi HBr .....	23
3.4.2 Preparasi logam Mg.....	23
3.4.3 Preparasi larutan formaldehid.....	24
3.4.4 Preparasi dietil eter kering.....	24
3.5 Optimasi Waktu Penggunaan Gelombang Ultrasonik .....	24
3.5.1 Sintesis 1-bromopropana.....	24
3.5.2 Sintesis 1-butanol .....	24
3.5.3 Sintesis 1-bromobutana .....	25
3.6 Pemisahan Senyawa Hasil Sintesis .....	25
3.6.1 Pemisahan 1-bromopropana dan 1-bromobutana hasil sintesis .....	25
3.6.2 Pemisahan 1-butanol hasil sintesis .....	26
3.7 Identifikasi Senyawa Hasil Sintesis .....	26
3.7.1 Uji sifat kimia (uji kromat).....	26
3.7.2 Identifikasi dengan spektrofotometer inframerah (FTIR) .....	26
3.7.3 Identifikasi dengan kromatografi gas .....	27
3.8 Analisis Data .....	27
3.8.1 Analisis spektra FTIR.....	27
3.8.2 Analisis kromatogram KG.....	28

### **BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN**

4.1 Sintesis 1-Bromopropana.....	29
4.2 Sintesis 1-Butanol .....	35
4.3 Sintesis 1-Bromobutana .....	43

### **BAB V KESIMPULAN DAN SARAN**

5.1 Kesimpulan .....	50
5.2 Saran .....	50



<b>DAFTAR PUSTAKA</b> .....	51
<b>LAMPIRAN</b> .....	55

**UNIVERSITAS BRAWIJAYA**





## DAFTAR GAMBAR

	Halaman
Gambar 2.1	Jalur sintesis konsekutif ..... 5
Gambar 2.2	Analisis retrosintesis dengan metode diskoneksi dan FGI..... 6
Gambar 2.3	Analisis retrosintesis senyawa 1-bromobutana..... 6
Gambar 2.4	Reaksi sintesis 1-bromobutana ..... 7
Gambar 2.5	Tiga jenis alkohol berdasarkan atom C pengikat gugus OH..... 7
Gambar 2.6	Reaksi protonasi alkohol dalam larutan asam..... 8
Gambar 2.7	Mekanisme reaksi pembentukan alkil halida..... 8
Gambar 2.8	Mekanisme reaksi pembentukan 1-butanol dengan HBr..... 9
Gambar 2.9	Reaksi pembentukan reagen Grignard secara umum..... 9
Gambar 2.10	Mekanisme radikal bebas pada reagen Grignard... 9
Gambar 2.11	Kompleks pelarut dengan reagen Grignard ..... 10
Gambar 2.12	Mekanisme reaksi reagen Grignard dengan formaldehid..... 11
Gambar 2.13	<i>Ultrasonic cleaning bath</i> ..... 15
Gambar 2.14	Terbentuknya gelembung dan pecahnya gelembung kavitasi ..... 16
Gambar 2.15	Reaksi pembentukan reagen Grignard dengan bantuan gelombang ultrasonik..... 19
Gambar 4.1	Spektra FTIR 1-bromopropana..... 29
Gambar 4.2	Kromatogram KG 1-bromopropana dengan waktu sonikasi 10 menit ..... 31
Gambar 4.3	Mekanisme reaksi brominasi 1-propanol..... 32
Gambar 4.4	Reaksi kondensasi 1-propanol ..... 33
Gambar 4.5	Grafik hubungan antara waktu sonikasi dengan persen luas puncak 1-bromopropana sintesis..... 34
Gambar 4.6	Reaksi oksidasi 1-butanol dengan asam kromat .... 36
Gambar 4.7	Spektra FTIR 1-butanol ..... 37
Gambar 4.8	Kromatogram KG 1-butanol dengan waktu sonikasi 20 menit..... 38
Gambar 4.9	Reaksi pembentukan reagen Grignard..... 39
Gambar 4.10	Reaksi formaldehid dengan reagen Grignard ..... 40
Gambar 4.11	Reaksi dehidrasi 1-butanol ..... 41

Gambar 4.12	Grafik hubungan antara waktu sonikasi dengan persen luas puncak 1-butanol sintesis.....	42
Gambar 4.13	Spektra FTIR 1-bromobutana.....	44
Gambar 4.14	Kromatogram KG 1-bromobutana dengan waktu sonikasi 25 menit.....	45
Gambar 4.15	Reaksi brominasi 1-butanol.....	46
Gambar 4.16	Reaksi kondensasi 1-butanol.....	47
Gambar 4.17	Grafik hubungan antara waktu sonikasi dengan persen luas puncak 1-bromobutana sintesis.....	48



## DAFTAR TABEL

	Halaman
Tabel 2.1	Entalpi ikatan rata-rata ..... 12
Tabel 4.1	Frekuensi absorpsi gugus fungsi dideteksi menggunakan FTIR pada 1-bromopropana..... 30
Tabel 4.2	Perbandingan persen luas Puncak 1-bromopropana dengan variasi waktu sonikasi..... 34
Tabel 4.3	Puncak-puncak yang timbul pada kromatogram KG 1-bromopropana dengan berbagai variasi waktu sonikasi ..... 35
Tabel 4.4	Frekuensi absorpsi gugus fungsi dideteksi menggunakan FTIR pada 1-butanol..... 37
Tabel 4.5	Perbandingan persen luas puncak 1-butanol dengan variasi waktu sonikasi ..... 41
Tabel 4.6	Puncak-Puncak yang timbul pada kromatogram KG 1-butanol dengan berbagai variasi waktu sonikasi ..... 43
Tabel 4.7	Frekuensi absorpsi gugus fungsi dideteksi menggunakan FTIR pada 1-bromobutana..... 44
Tabel 4.8	Perbandingan persen luas puncak 1-bromobutana sintesis dengan variasi waktu sonikasi..... 47
Tabel 4.9	Puncak-puncak yang timbul pada kromatogram KG 1-bromobutana dengan berbagai variasi waktu sonikasi..... 49



## DAFTAR LAMPIRAN

	Halaman
<b>Lampiran 1. Diagram Alir Penelitian</b>	
L.1.1 Preparasi HBr .....	55
L.1.2 Preparasi logam Mg.....	55
L.1.3 Preparasi dietil eter kering.....	56
L.1.4 Preparasi larutan formaldehid.....	56
L.1.5 Sintesis 1-bromopropana .....	57
L.1.6 Sintesis 1-butanol .....	57
L.1.7 Sintesis 1-bromobutana .....	58
L.1.8 Pemisahan 1-bromopropana hasil sintesis .....	58
L.1.9 Pemisahan 1-butanol hasil sintesis .....	59
L.1.10 Pemisahan 1-bromobutana hasil sintesis .....	60
<b>Lampiran 2. Kromatogram KG</b>	
L.2.1 Kromatogram KG 1-propanol (bahan dasar).....	61
L.2.2 Kromatogram KG 1-bromopropana hasil sintesis .....	61
L.2.3 Kromatogram KG 1-butanol standar .....	63
L.2.4 Kromatogram KG 1-butanol hasil sintesis .....	63
L.2.5 Kromatogram KG 1-bromobutana standar .....	65
L.3.6 Kromatogram KG 1-bromobutana hasil sintesis .....	65
<b>Lampiran 3. Perhitungan Persen Hasil Sintesis</b>	
L.3.1 Sintesis 1-bromopropana .....	67
L.3.2 Sintesis 1-butanol .....	69
L.3.3 Sintesis 1-bromobutana .....	71
<b>Lampiran 4. Perhitungan Energi Reaksi Sintesis</b>	
L.4.1 Sintesis 1-bromopropana .....	74
L.4.2 Sintesis 1-bromobutana .....	75
<b>Lampiran 5. Perhitungan Energi Ultrasonik pada Reaksi Sintesis</b>	
L.5.1 Sintesis 1-bromopropana .....	76
L.5.2 Sintesis 1-butanol .....	77
L.5.3 Sintesis 1-bromobutana .....	78
L.5.3 Sintesis 1-bromobutana .....	79

# BAB I

## PENDAHULUAN

### 1.1 Latar Belakang

1-Bromobutana merupakan senyawa yang biasa digunakan sebagai agen untuk alkilasi dalam sintesis organik, salah satu aplikasinya adalah untuk membentuk senyawa amina teralkilasi dan senyawa logam teralkilasi. Produk akhirnya termasuk obat-obatan, insektisida, senyawa amonium kuartener, pemberi rasa pada makanan dan juga wewangian (Anonymous, 2008). Disisi lain, 1-bromobutana digunakan sebagai bahan dasar dalam pembuatan feromon agregat kumbang kelapa *Rhynchophorus ferrugineus (red palm weevil)* jika direaksikan dengan 2-metilpentanol (Gunawardena dan Bandarage, 1994).

Untuk melakukan sintesis 1-bromobutana diperlukan suatu bahan dasar yang dapat ditentukan melalui analisis retrosintesis. Pendekatan retrosintesis memungkinkan untuk mendapatkan bahan dasar sintesis yang sederhana, jalur sintesis yang reaksinya berlangsung lebih cepat, serta perkiraan peningkatan persen hasil molekul target di antara jalur sintesis-jalur sintesis yang lain (Pitto, *et al.*, 2006).

Sintesis 1-bromobutana dapat dibuat dari bahan dasar 1-propanol dengan melakukan reaksi brominasi untuk memperoleh 1-bromopropana. Selanjutnya, 1-bromopropana digunakan untuk membuat reagen Grignard yang kemudian direaksikan dengan formaldehid sehingga didapatkan 1-butanol. 1-Butanol hasil sintesis tersebut dibrominasi sekali lagi sehingga diperoleh 1-bromobutanana. Reaksi-reaksi tersebut pada umumnya dipercepat dengan bantuan pengadukan atau dengan metode refluks. Menurut Furnish, *et al.* (1987), tahap sintesis 1-bromopropana dari bahan dasar 1-propanol dan sintesis 1-bromobutana dari bahan dasar 1-butanol dengan menggunakan metode refluks membutuhkan waktu berturut-turut selama 3-4 jam dengan persen hasil 85% dan membutuhkan waktu selama 45 menit dengan persen hasil 65%. Sedangkan tahap pembentukan reagen Grignard yang kemudian direaksikan dengan formaldehid memerlukan pengadukan selama 2 jam dengan persen hasil 44%. Hal tersebut menunjukkan bahwa penggunaan metode konvensional memiliki banyak kekurangan, seperti halnya pada refluks yang memerlukan pemanasan hingga



mendekati titik didih campuran senyawa yang direaksikan, serta metode pengadukan yang membutuhkan waktu yang sangat lama untuk mendapatkan produk yang diinginkan.

Akhir-akhir ini telah banyak dikembangkan metode sintesis dengan bantuan sonikator atau gelombang ultrasonik. Menurut Mason (1990), gelombang ultrasonik merupakan sumber energi pengganti refluks dan pengadukan yang mampu mempercepat reaksi sintesis. Penggunaan gelombang ultrasonik mampu meminimalkan waktu sintesis tanpa memerlukan pemanasan pada reaktan sintesis. Gelombang ultrasonik mampu mengakibatkan timbulnya gelembung kavitasi akibat adanya regangan dan rapatan gelombang. Apabila gelembung kavitasi tersebut pecah saat terjadi rapatan gelombang, maka gelembung tersebut akan membebaskan energi sehingga dapat meningkatkan energi kinetik reaktan. Hal ini mengakibatkan pemutusan ikatan terjadi dengan cepat sehingga produk sintesis juga lebih cepat terbentuk.

Penggunaan gelombang ultrasonik pada sintesis senyawa organik telah dilakukan oleh Berthelot, *et al.* (1995), yang menunjukkan bahwa persen hasil yang didapatkan dari brominasi *para*-substitusi chalcone dengan menggunakan gelombang ultrasonik dengan variasi waktu 3,5 hingga 10 menit mampu meningkatkan persen hasil sintesis yang berupa senyawa ( - )-dibromo hingga lebih dari 95%. Dalam penelitian tersebut dikatakan bahwa lama waktu sonikasi berpengaruh terhadap persen hasil sintesis. Berdasarkan hasil penelitian Berthelot, *et al.* (1995), maka perlu dilakukan pengkajian lebih jauh tentang penggunaan sonikator untuk melakukan sintesis 1-bromobutana. Meskipun secara teoritis sintesis 1-bromobutana hanya membutuhkan waktu sonikasi selama 4,93 menit untuk memenuhi energi pemutusan ikatan reaktan-reaktannya, tetapi beberapa faktor seperti halnya efisiensi alat perlu dipertimbangkan dalam penentuan waktu sintesisnya. Oleh sebab itu, pada penelitian ini dilakukan variasi waktu sonikasi untuk mengetahui waktu sonikasi optimum dalam melakukan sintesis 1-bromobutana dari bahan dasar 1-propanol.

## 1.2 Rumusan Masalah

Rumusan masalah dalam penelitian ini adalah :

1. Sejauh mana gelombang ultrasonik dapat digunakan untuk membantu sintesis 1-bromobutana dari bahan dasar 1-propanol?



2. Berapa waktu optimum penggunaan ultrasonik dalam sintesis 1-bromobutana?

### **1.3 Batasan Masalah**

Batasan masalah dalam penelitian ini adalah :

1. Ultrasonik yang digunakan adalah tipe *Ultrasonic Cleaner*, Model 2210, 234/240 VAC dengan kapasitas : 2.81 L (3/4 gal.) dan frekuensi 47 kHz  $\pm$  6 %.
2. Variasi waktu optimasi ultrasonik yang digunakan dalam sintesis 1-bromopropana adalah 5, 10, 15, dan 20 menit.
3. Variasi waktu optimasi ultrasonik yang digunakan dalam sintesis 1-butanol adalah 10, 20, 30, dan 40 menit.
4. Variasi waktu optimasi ultrasonik yang digunakan dalam sintesis 1-bromobutana adalah 15, 20, 25, dan 30 menit.

### **1.4 Tujuan Penelitian**

Adapun tujuan dalam penelitian ini adalah :

1. Mempelajari penggunaan gelombang ultrasonik dalam sintesis 1-bromobutana dari bahan dasar 1-propanol.
2. Menentukan waktu optimum penggunaan gelombang ultrasonik dalam sintesis 1-bromobutana.

### **1.5 Manfaat Penelitian**

Hasil dari penelitian ini diharapkan dapat memberikan informasi ilmiah mengenai metode sintesis 1-bromobutana yang memiliki efektifitas tinggi.

## BAB II TINJAUAN PUSTAKA

### 2.1 Strategi Sintesis

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 itu faktor ketersediaan dan harga bahan dasar (Pine, *et al.*, 1987).

Transformasi dari suatu molekul target menjadi molekul prekursor untuk disintesis penting dilakukan sehingga dapat ditentukan strategi sintesis yang tepat. Hal ini dapat dilakukan dengan cara (Corey, 1988) :

1. Diskoneksi : proses yang berkebalikan dari reaksi sintesis, gambaran mengenai pemutusan ikatan
2. *Functional Group Interconversion* (FGI) : proses perubahan gugus fungsi dari bentuk yang satu ke bentuk yang lain dengan substitusi, adisi, eliminasi, reduksi, ataupun oksidasi.

Menurut Casey (2007), tahapan dalam penentuan jalur sintesis hingga didapatkan target adalah :

1. Analisa target dan gunakan FGI untuk mendapatkan prekursor
2. Pemutusan ikatan C—C dan C=C menggunakan:
  - Reaksi kunci dan sinton
  - Prinsip “*maximum simplification*”
3. Perencanaan kondisi reaksi yang akan dilakukan, evaluasi masing-masing tahap dengan cermat
4. Pengulangan tahapan 1-3
5. Evaluasi seluruh perencanaan tahapan sintesis.

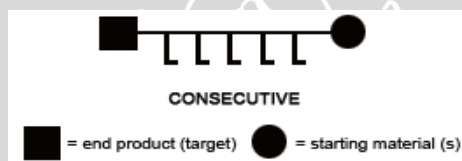
#### 2.1.1 Pendekatan diskoneksi

Penyederhanaan struktur dengan cara diskoneksi menghasilkan beberapa fragmen molekul yang menjadi kunci senyawa intermediet yang masing-masing merupakan target sintesis. Beberapa intermediet memungkinkan untuk dijadikan penghubung antara material awal dengan senyawa target dengan urutan yang

sesuai. Dari proses ini didapatkan ‘*pohon sintesis*’ yang dapat menggambarkan rangkaian rencana sintesis (Smith, 2001).

Berdasarkan pendekatan diskoneksi, didapatkan banyak percabangan untuk beberapa fragmen, dimana masing-masing fragmen mempunyai material awal yang berbeda-beda. Fragmen-fragmen tersebut dapat dikombinasikan menjadi kerangka sintesis non linear untuk mendapatkan senyawa target. Menurut Velluz, *et al.*, dalam buku ditulis oleh Smith (2001), sintesis berdasarkan jalur linear disebut sebagai sintesis *konsekatif*, dan sintesis dengan jalur bercabang dinamakan sintesis *konvergen*.

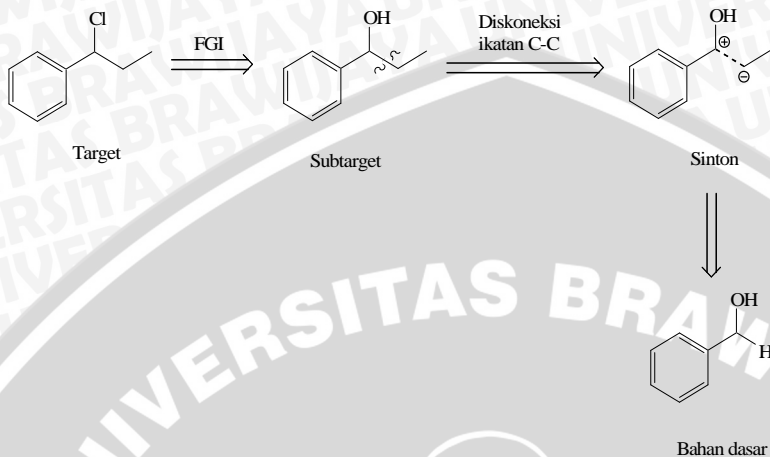
Dalam penelitian ini, dilakukan sintesis dengan menggunakan jalur sintesis konsekatif, dimana senyawa target diperoleh secara berurutan dari satu material awal hingga didapatkan senyawa target.



Gambar 2.1 Jalur sintesis konsekatif (Smith, 2001)

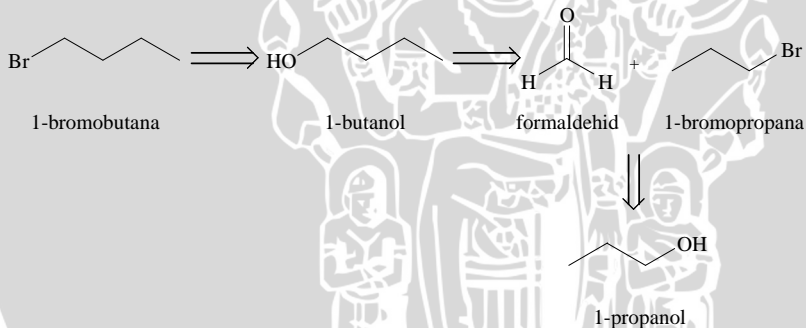
### 2.1.2 Analisis retrosintesis

Salah satu strategi sintesis yang dapat digunakan untuk memecahkan masalah dalam perencanaan sintesis organik adalah analisis retrosintesis. Hal ini dilakukan dengan pengubahan bentuk molekul target menjadi struktur bahan dasar yang lebih sederhana (Warren, 1994). Contoh analisis retrosintesis melalui metode diskoneksi dan FGI ditunjukkan pada Gambar 2.2 (Corey, 1988).



Gambar 2.2 Analisis retrosintesis dengan metode diskoneksi dan FGI

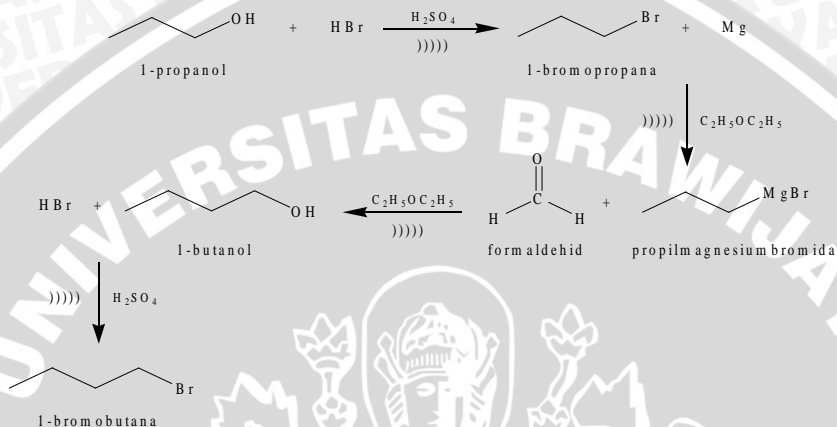
Analogi dari analisis retrosintesis diatas dapat diterapkan untuk melakukan analisis retrosintesis senyawa 1-bromobutana sehingga didapatkan bahan dasar berupa 1-propanol (Gambar 2.3).



Gambar 2.3 Analisis retrosintesis senyawa 1-bromobutana

Berdasarkan analisis retrosintesis dari 1-bromobutana sehingga dihasilkan 1-propanol sebagai bahan dasar sintesis, maka dapat diusulkan suatu strategi sintesis. Sintesis dapat dilakukan dengan mereaksikan 1-propanol dengan HBr dalam suasana asam sehingga dihasilkan 1-bromobutana. Selanjutnya, 1-bromobutana hasil sintesis ini direaksikan dengan formaldehid melalui reaksi Grignard untuk memperpanjang rantai karbon. Hasil reaksi antara propilmagnesium bromida dengan formaldehid dalam pelarut eter tersebut adalah 1-butanol. 1-Butanol ini kemudian direaksikan sekali

lagi dengan HBr dalam suasana asam sehingga dihasilkan senyawa 1-bromobutana yang merupakan senyawa target sintesis. Reaksi sintesis 1-bromobutana ditunjukkan pada Gambar 2.4.

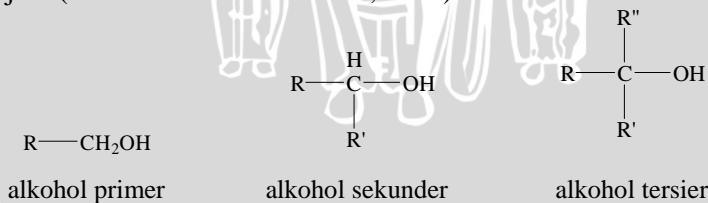


Gambar 2.4 Reaksi sintesis 1-bromobutana

## 2.2 Reaksi-Reaksi Sintesis

### 2.2.1 Reaksi halogenasi alkohol

Alkohol merupakan senyawa yang memiliki rumus ROH, dimana R adalah gugus alkil atau alkil tersubstitusi. Gugus ini dapat berupa rantai terbuka, rantai tertutup (siklis) dan dapat mempunyai ikatan rangkap atau mengikat gugus aromatik. Berdasarkan pada macam atom C yang mengikat gugus OH, alkohol dibedakan menjadi (Fessenden dan Fessenden, 1982) :



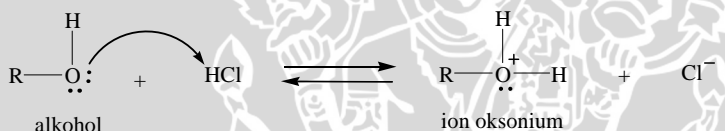
Gambar 2.5 Tiga jenis alkohol berdasarkan atom C pengikat gugus OH



Halogen dapat disubstitusikan ke dalam suatu molekul dengan beberapa cara. Penggantian OH dari alkohol dengan halogen merupakan metode yang sangat penting. Atom hidrogen dari fragmen alkil, khususnya fragmen alilik ataupun benzilik dapat digantikan dengan hidrogen melalui mekanisme radikal bebas (Smith, 2001).

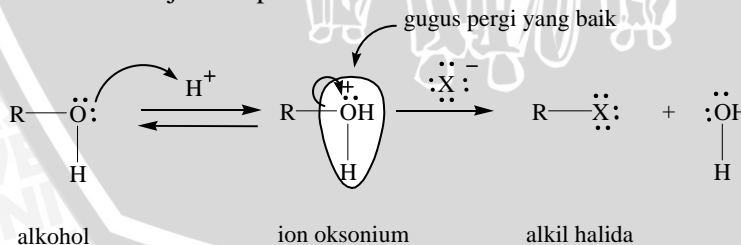
Alkohol hanya mengalami reaksi substitusi dalam larutan asam. Pada umumnya, gugus pergi haruslah basa yang cukup lemah. Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, dan I<sup>-</sup> merupakan gugus pergi yang baik dan mudah digantikan dari dalam alkil halida karena merupakan basa yang sangat lemah. Namun -OH, yang akan menjadi gugus pergi dari alkohol dalam larutan netral atau basa adalah suatu basa kuat sehingga merupakan gugus pergi yang sangat buruk (Fessenden dan Fessenden, 1982).

Alkohol diprotonkan dalam larutan asam. Reaksinya berupa kesetimbangan asam basa dengan alkohol sebagai biasanya (Fessenden dan Fessenden, 1982) :



Gambar 2.6 Reaksi protonasi alkohol dalam larutan asam

Meskipun -OH merupakan gugus pergi yang jelek, namun -OH<sub>2</sub><sup>+</sup> merupakan gugus pergi yang baik, karena gugus ini akan dilepas sebagai air, suatu basa sangat lemah. Nukleofil lemah seperti ion halida dapat menggantikan molekul air untuk menghasilkan alkil halida (Fessenden dan Fessenden, 1982). Mekanisme pembentukan alkil halida ditunjukkan pada Gambar 2.7.

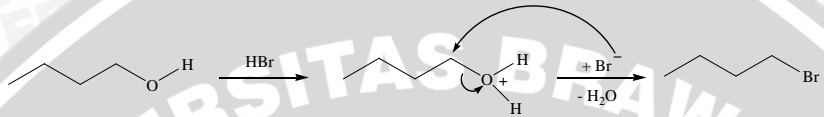


Gambar 2.7 Mekanisme reaksi pembentukan alkil halida



Kebanyakan alkohol primer tidak mengalami penata ulangan saat direaksikan dengan HX. Alkohol primer bereaksi melalui jalan S<sub>N</sub>2 (penggeseran dari belakang).

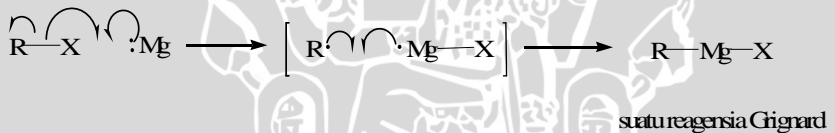
Sebagai contohnya adalah reaksi 1-butanol dengan HBr yang menghasilkan halida primer dengan mengikuti mekanisme S<sub>N</sub>2, ion bromida menggantikan <sup>+</sup>OH<sub>2</sub> (Smith, 2001) :



Gambar 2.8 Mekanisme reaksi pembentukan 1-butanol dengan HBr

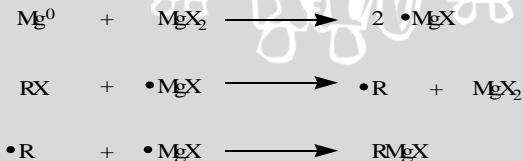
### 2.2.2 Reaksi dengan reagen Grignard

Salah satu kelompok reagen yang paling bermanfaat dalam sintesis organik adalah organomagnesium halida (RMgX). Senyawa-senyawa ini disebut reagen Grignard yang merupakan produk reaksi radikal bebas antara logam magnesium dan senyawa organohalogen dalam pelarut eter (Fessenden dan Fessenden, 1982 ). Reaksi pembentukan reagen Grignard ditunjukkan pada Gambar 2.9.



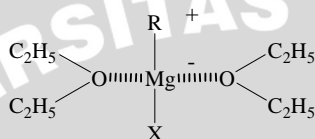
Gambar 2.9 Reaksi pembentukan reagen Grignard secara umum

Reaksi pembentukan reagen Grignard melalui mekanisme radikal bebas adalah sebagai berikut (Postema, 2003) :



Gambar 2.10 Mekanisme radikal bebas pada reagen Grignard

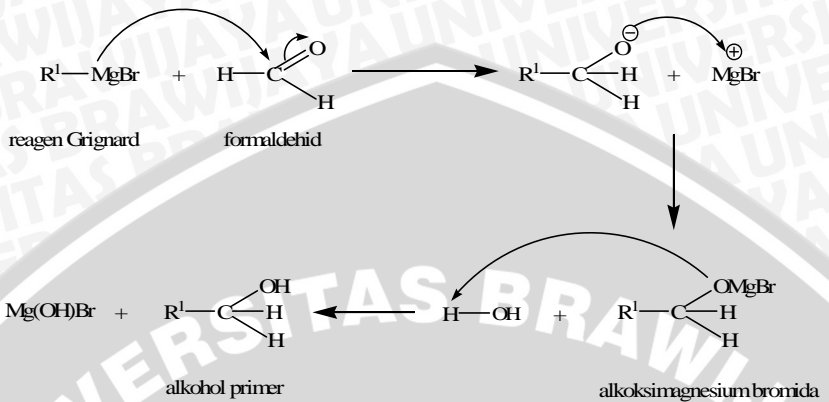
Organomagnesium halida tidak stabil kecuali senyawa ini disolvasi. Pelarut yang lazim untuk reagen Grignard adalah dietil eter ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ) yang tak reaktif terhadap reagen Grignard, tetapi dapat menyumbangkan pasangan elektron menyendirinya pada orbital kosong dari Mg (Gambar 2.11). Gugus-gugus etilnya memberi lingkungan hidrokarbon yang berperan sebagai pelarut bagi bagian alkil dari reagen Grignard (Fessenden dan Fessenden, 1982).



Gambar 2.11 Kompleks pelarut dengan reagen Grignard (Schoffstall, *et al.*, 2004)

Dalam reagen Grignard, karbon mengemban muatan parsial negatif karena terikat pada suatu unsur elektropositif. Karena hal ini, maka bagian alkil atau aril dalam reagen Grignard bersifat basa sangat kuat dan dapat bertindak sebagai nukleofil (Smith, 2001). Karena reagen Grignard merupakan basa yang sangat kuat, reagen ini akan bereaksi sangat cepat dengan senyawa-senyawa lain yang memiliki proton asam. Air, alkohol dan asam karboksilat semuanya dapat bereaksi dengan reagen Grignard dan dapat merusak reagen tersebut (Schoffstall, *et al.*, 2004).

Reagen Grignard biasanya digunakan untuk membentuk ikatan karbon-karbon baru, terbentuk dari adanya serangan nukleofilik dari ikatan C—Mg dari reagen Grignard pada bagian elektrofilik karbon yang mempunyai ikatan terpolarisasi pada gugus fungsionalnya (misalnya gugus karbonil pada aldehid, keton, dan ester) (Schoffstall, *et al.*, 2004). Elektron yang terdapat pada ikatan dan karbon dengan oksigen (pada gugus karbonil aldehid) ditarik ke atom oksigen yang lebih elektronegatif sehingga atom karbon menjadi parsial negatif sehingga mudah diserang oleh reagen Grignard. Hasil dari reaksi ini adalah alkoksimumagnesium halida yang apabila mengalami reaksi lebih lanjut dengan air atau larutan asam akan menghasilkan alkohol (Fessenden dan Fessenden, 1982).



Gambar 2.12 Mekanisme reaksi reagen Grignard dengan formaldehid

## 2.3 Entalpi dan Energi Ikatan

Energi disosiasi ikatan (D) merupakan suatu ukuran terhadap perubahan energi yang terjadi pada saat pemutusan ikatan. Hal ini didefinisikan sebagai perubahan entalpi standar jika dilakukan pemutusan homolitik pada suatu ikatan. Masing-masing jenis ikatan mempunyai kekuatan ikatan yang berbeda-beda yang nilainya akan tetap konstan pada lingkungan yang berbeda-beda. Kekuatan ikatan dipengaruhi oleh panjang ikatan dan orde ikatan (McMurry, 2008).

Panjang ikatan selalu tetap pada kondisi apapun, begitu juga dengan energi ikatan. Panjang ikatan biasanya dituliskan dalam satuan pikometer ( $1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$ ) dan energi ikatan dalam satuan kJ/mol menggambarkan hubungan antara panjang ikatan dengan energi ikatan, yaitu semakin panjang ikatan yang terdapat dalam suatu molekul, maka akan semakin kecil kekuatannya. Misalnya pada metanol yang mempunyai tiga ikatan C—H, satu ikatan C—O, dan satu ikatan O—H, mempunyai energi ikat sebesar 2061 kJ/mol (Norman dan Coxon, 1993).

### 2.3.1 Entalpi ikatan

Salah satu nilai yang dapat dihitung dari reaksi kimia adalah perubahan entalpi saat ikatan antar molekul putus dalam fasa gas (energi ikatan). Entalpi pemutusan ikatan bernilai positif karena panas harus ditambahkan pada sistem untuk memutuskan ikatan molekul yang stabil (Oxtoby, *et al.*, 1994).

Energi ikatan dapat digunakan untuk menghitung perubahan entalpi standar ( $H^\circ$ ) untuk reaksi dalam fasa gas. Perubahan entalpi standar merupakan hasil dari penjumlahan dua tahap reaksi (reaksi pemutusan ikatan dan reaksi pembentukan ikatan) (Oxtoby, *et al.*, 1994).

Perubahan entalpi ( $H$ ) dapat didefinisikan sebagai persamaan berikut (Brady dan Senese, 2004) :

$$H = H_{\text{akhir}} - H_{\text{awal}} \dots \dots \dots (2.1)$$

Pada reaksi kimia, persamaan untuk  $H$  dapat ditulis sebagai :

$$H = H_{\text{produk}} - H_{\text{reaktan}} \dots \dots \dots (2.2)$$

Tabel 2.1 Entalpi ikatan rata-rata (Pauling, 1960)

Bond Enthalpy (kJ mol <sup>-1</sup> )									
	H—	C—	C=	C≡	N—	N=	N≡	O—	O=
H	436	413			391			463	
C	413	348	615	812	292	615	391	351	728
N	391	292	615	891	161	418	945		
O	463	351	728					139	498
S	339	259	477						
F	563	441			270			185	
C	432	328			200			203	
Br	366	276							
I	299	240							

Contoh penggunaan energi ikatan untuk menghitung entalpi reaksi adalah sebagai berikut (Oxtoby, *et al.*, 1994):



Langkah pertama :



$$H_1 \approx \left( 2 \text{ mol} \times 328 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) + \left( 2 \text{ mol} \times 411 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) + \left( 2 \text{ mol} \times 436 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) \\ = 2410 \text{ kJ}$$

Langkah kedua :



$$H_2 \sim - \left( 2 \text{ mol} \times 328 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) - \left( 2 \text{ mol} \times 413 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) - \left( 2 \text{ mol} \times 563 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right)$$

$$= - 2608 \text{ kJ}$$

Jumlah perubahan entalpi dapat dihitung menjadi :

$$H_f^\circ = H_1 + H_2 = 2410 - 2608 = - 198 \text{ kJ}$$

### 2.3.2 Energi ikatan

Panas dan kerja merupakan bentuk dimana energi dipindahkan kedalam dan keluar sistem. Melalui persamaan 2.3 dapat digambarkan hubungan antara panas dan kerja yang dikenakan pada suatu sistem sehingga mengakibatkan perubahan energi internal sistem (  $E$  ) (hukum pertama termodinamika) (Brady dan Senese, 2004).

$$E = q + w \dots\dots\dots(2.3)$$

Selama volum sistem tetap, dapat dituliskan persamaan hukum pertama termodinamika sebagai berikut :

$$E = q + w = q + 0 \dots\dots\dots(2.4)$$

$$E = q_v \dots\dots\dots(2.5)$$

Untuk reaksi yang berjalan pada tekanan konstan, panas yang dapat diabsorpsi oleh sistem sebanding dengan nilai entalpinya (  $H$  ).

$$q_p = H \dots\dots\dots(2.6)$$

Pada kenyataannya, entalpi dinyatakan sebagai :

$$H = E + PV \dots\dots\dots(2.7)$$

Untuk membuktikan bahwa definisi entalpi konsisten dengan hubungan yang digambarkan persamaan sebelumnya berdasarkan perubahan entalpi  $H$ , maka persamaan entalpi dapat dituliskan :

$$H = E + (PV) \dots\dots\dots(2.8)$$



Persamaan 2.8 dapat disusun ulang menjadi :

$$E = H - (PV) \dots \dots \dots (2.9)$$

Jika reaksi melibatkan fasa gas, maka :

$$(PV) = (nRT) = RT n_g \dots \dots \dots (2.10)$$

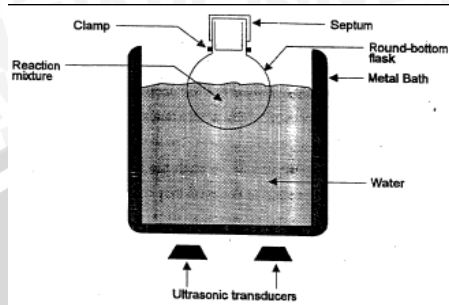
Tetapi untuk reaksi dimana hanya melibatkan cairan dan padatan, atau tidak terjadi perubahan jumlah kandungan gas, maka  $n_g = 0$  karena perubahan entalpi dan energi internal hampir mendekati sama sehingga perbedaannya dapat diabaikan.

## 2.4 Gelombang Ultrasonik

Ultrasonik merupakan nama dari suatu gelombang suara yang memiliki frekuensi yang lebih tinggi dari pada suara yang dapat didengar oleh pendengaran manusia. Menurut Sarpong (2003), frekuensi gelombang ultrasonik adalah 20 kHz–10 MHz. Sedangkan frekuensi gelombang ultrasonik yang dipakai untuk bidang sonokimia berkisar antara 20 kHz–2 MHz (Mason, 1997). Gelombang suara ini ditransmisikan melalui berbagai medium, seperti media padat, cair ataupun gas yang memiliki elastisitas (Singh, *et al.*, 1998).

Sumber gelombang ultrasonik adalah transduser yang dapat tereksipansi dan berkontraksi jika dikenai listrik sehingga mengenai dinding *cleaning bath* dan mengkonversi energi listrik menjadi energi suara. (Singh, *et al.*, 1998). Pada ultrasonik *cleaning bath*, seperti yang ditunjukkan pada gambar 2.13, air (H<sub>2</sub>O) digunakan untuk mentransfer gelombang ultrasonik dari generator ke tempat reaksi. Tempat reaksi (labu alas bulat) dicelupkan sebagian dalam air hingga sebagian cairan dalam labu alas bulat berada sedikit dibawah permukaan air. Setelah dimulai proses sonikasi, labu diatur lagi sehingga berada di tempat yang mengalami kavitasi secara maksimum (Singh, *et al.*, 1998).

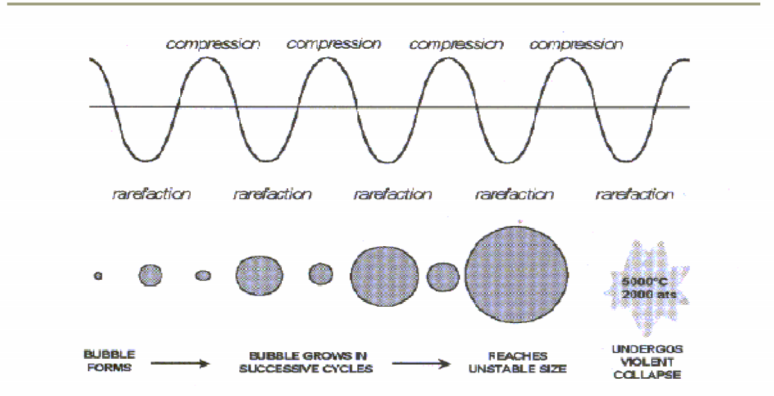




Gambar 2.13 *Ultrasonic cleaning bath*

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 tegangan (*stress*). Proses berkelanjutan yang menyebabkan terjadinya rapatan dan regangan di dalam medium disebabkan oleh getaran partikel secara periodik selama gelombang ultrasonik melaluinya (Resnick dan Halliday, 1992).

Sebagaimana molekul-molekul pada medium yang dilewati oleh gelombang tersebut bergetar, jarak rata-rata antar molekul melampaui jarak kritis antar molekul, maka akan timbul gelembung kavitasi yang dapat diartikan sebagai pembentukan dan waktu untuk tetap terdapatnya gelembung tersebut dalam larutan (Gambar 2.14). Pecahnya gelembung kavitasi mengakibatkan tercapainya suhu tinggi (kurang lebih  $4700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) disertai dengan perubahan tekanan (10 Pa). Uap pelarut atau reagen membentuk fragmen sehingga terbentuk spesies-spesies yang reaktif, seperti radikal bebas atau karbena. Spesies berenergi tinggi ini terkonsentrasi pada permukaan dan menimbulkan terjadinya reaksi intermolekuler. Disamping itu, kejutan yang dihasilkan oleh pecahnya gelembung kavitasi dapat mempengaruhi reaktivitas dengan mengubah kelarutan spesi reaktif (Singh, *et al.*, 1998).



Gambar 2.14 Terbentuknya gelembung dan pecahnya gelembung kavitasi (Mason, 1999)

### 2.4.1 Energi dan intensitas gelombang ultrasonik

Kecepatan gelombang bunyi berbeda dengan kecepatan gelombang elektromagnetik, karena gelombang elektromagnetik dapat merambat tanpa medium dan mempunyai kecepatan konstan. Kecepatan gelombang bunyi dipengaruhi oleh parameter karakteristik medium yang dilewati seperti suhu, komposisi materi, tekanan, volume dan kerapatannya. Tetapi keduanya memiliki persamaan cepat rambat gelombang yang sama, seperti pada persamaan (2.11) (Resnick dan Halliday, 1992):

$$v = \lambda \cdot f \dots\dots\dots (2.11)$$

dengan :  $v$  = cepat rambat gelombang (m/s)  
 $\lambda$  = panjang gelombang (m)  
 $f$  = frekuensi gelombang (Hz)

Perambatan gelombang ultrasonik dalam suatu medium akan mengalami perpindahan partikel yang selalu searah dengan arah penjalaran gelombangnya. Perpindahan partikel tersebut mengakibatkan terjadinya proses peregangan dan perapatan dalam suatu medium dan terjadi penjalaran energi pada medium karena satu atau beberapa partikel mengganggu partikel sekitarnya. Besarnya energi akustik dari gelombang yang melewati medium tersebut ditentukan oleh besar energi kinetiknya (Januri, 2004).

$$E = \frac{1}{2} \cdot m \cdot (V_{\max})^2 \dots\dots\dots (2.12)$$

Untuk menghitung intensitas gelombang ultrasonik perlu mengetahui energi yang dibawa oleh gelombang ultrasonik. Intensitas gelombang ultrasonik ( $I$ ) adalah energi yang melewati luas permukaan medium  $1 \text{ m}^2/\text{s}$  atau  $\text{watt}/\text{m}^2$  (Cameron dan Skofronick, 1978). Untuk sebuah permukaan, intensitas gelombang ultrasonik ( $I$ ) diberikan dalam bentuk persamaan :

$$I = \frac{1}{2} \cdot \rho \cdot V \cdot A^2 \cdot (2 \cdot \pi \cdot f)^2 \dots \dots \dots (2.13)$$

- dengan :
- $\rho$  = massa jenis medium ( $\text{Kg}/\text{m}^3$ )
  - $f$  = frekuensi (Hz)
  - $v$  = kecepatan gelombang ultrasonik ( $\text{m}/\text{s}^2$ )
  - $V$  = volume ( $\text{m}^3$ )
  - $A$  = amplitudo maksimum (m)

### 2.4.2 Intensitas gelombang ultrasonik dihubungkan dengan amplitudo dan frekuensi

Gelombang ultrasonik merambat 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 adalah (Sahala, 2005) :

$$E = \frac{1}{2} \cdot k \cdot A^2 \dots \dots \dots (2.14)$$

- dengan :
- $k$  = konstanta  $= 4 \cdot \pi^2 \cdot m/T^2 = 4 \cdot \pi^2 \cdot m \cdot f^2$
  - $T$  = periode (s)

$$A = \text{amplitudo (m)} = \frac{1}{\pi \cdot f} \times \sqrt{\frac{I}{2 \cdot \rho \cdot v}}$$

$m$  = massa partikel pada medium (kg)

maka :  $E = 2 \cdot \pi^2 \cdot m \cdot f^2 \cdot A^2 \dots \dots \dots (2.15)$

Jika :  $m = \rho \cdot V = \rho \cdot S \cdot l \cdot t = \text{massa (kg)}$

$V$  = volume = luas  $\cdot$  tebal =  $S l (\text{m}^3)$

$S$  = luas permukaan penampang lintang yang dilalui gelombang ( $\text{m}^2$ )

$l$  =  $v \cdot t$  = jarak yang ditempuh gelombang dalam waktu  $t$  (m)

$v$  = laju gelombang ( $\text{m}/\text{s}$ )

$t$  = waktu (s)

maka :  $E = 2 \cdot \rho \cdot S \cdot v \cdot t \cdot f^2 \cdot A^2$  ..... (2.16)

Dari persamaan 2.16 diperoleh hasil bahwa energi yang dibawa oleh gelombang ultrasonik sebanding dengan kuadrat amplitudo. Besarnya daya yang dibawa gelombang ultrasonik (  $P$  ) adalah :

$$P = \frac{E}{t} = 2 \cdot \rho \cdot S \cdot v \cdot f^2 \cdot A^2$$
 ..... (2.17)

Intensitas gelombang ultrasonik adalah daya yang dibawa melalui luas permukaan yang tegak lurus terhadap aliran energi (Giancoli, 1998), maka :

$$I = \frac{P}{S} = 2 \cdot \rho \cdot v \cdot f^2 \cdot A^2$$
 ..... (2.18)

Penjalaran gelombang pada kenyataannya akan menurunkan nilai intensitas gelombang yang biasa disebut atenuasi. Berkurangnya intensitas ini dapat disebabkan karena (Kane, 1988) :

1. Penyebaran gelombang  
 Berkas gelombang dapat mengalami perubahan selama menjalar melalui suatu medium. Hal ini terjadi akibat adanya pengaruh perubahan luas medium yang dilalui gelombang sehingga terjadi penurunan intensitas gelombang.
2. Absorpsi gelombang  
 Absorpsi gelombang oleh medium yang dilalui dapat menurunkan intensitas karena terjadinya penyerapan energi oleh medium. Penyerapan energi dipengaruhi oleh jenis medium. Parameter yang biasa digunakan untuk menyatakan penyerapan energi oleh medium ini adalah koefisien absorpsi atau koefisien atenuasi  $\eta$ .

Koefisien atenuasi tergantung pada sifat material. Atenuasi gelombang ultrasonik yang paling utama disebabkan oleh kekentalan dari medium yang dilaluinya. Proses atenuasi ini mengakibatkan sebagian gelombang ultrasonik diubah menjadi panas. Koefisien atenuasi yang diakibatkan karena kekentalan dapat dihitung menggunakan kekentalan medium yang dilaluinya (Puttmer, 1998).

$$\eta = \frac{\omega^2}{2\rho c^3} \cdot \left( \eta_b + \frac{4}{3} \eta_s \right)$$
 ..... (2.19)

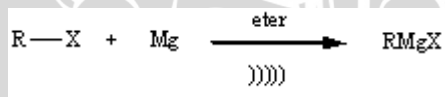
Intensitas gelombang setelah melalui medium dengan jarak tempuh  $x$  dan koefisien atenuasi  $\eta$  dapat dihitung melalui persamaan (Sears and Zemansky, 1985) :

$$I = I_0 e^{-\eta x}$$
 ..... (2.20)

Dimana :  $I$  = intensitas gelombang setelah melewati medium  
 $I_0$  = intensitas gelombang sebelum melewati medium

### 2.4.3 Reaksi yang dilakukan dengan bantuan gelombang ultrasonik

Beberapa reaksi yang biasanya dilakukan dalam sintesis organik dapat dilakukan lebih efisien dengan menggunakan gelombang ultrasonik dengan frekuensi antara 20 kHz–2 MHz (Mason, 1997). Terdapat beberapa keuntungan penggunaan ultrasonik, diantaranya meningkatnya hasil sintesis dan menurunnya persen hasil samping dari reaksi sintesis, reaksi terjadi dalam waktu yang lebih cepat sehingga dapat menggunakan temperatur yang rendah, ultrasonik memberikan jalur reaksi alternatif dalam sintesis dengan menghasilkan senyawa intermediet berenergi tinggi. Sonokimia juga memungkinkan reaksi yang melibatkan reagen organometalik berlangsung dengan aman (Singh, *et al.*, 1998). Menurut Wenxiang dan Wang (2001) gelombang ultrasonik dapat digunakan untuk reaksi adisi, substitusi, hidrolisis, esterifikasi, transesterifikasi, alkilasi, kondensasi, dehidrogenasi, oksidasi dan sebagainya dengan hasil yang baik. Contoh penggunaan gelombang ultrasonik adalah dalam reaksi pembuatan reagen Grignard (Ahluwalia dan Anggarwal, 2006) :



Gambar 2.15 Reaksi pembentukan reagen Grignard dengan bantuan gelombang ultrasonik

## 2.5 Spektroskopi Inframerah (*Infrared Spectroscopy/IR*)

Spektroskopi inframerah merupakan salah satu teknik spektroskopi yang biasa digunakan untuk menentukan gugus fungsional dari suatu senyawa yang dianalisis. Lebih sederhananya, spektroskopi inframerah merupakan pengukuran absorpsi dari frekuensi gelombang inframerah yang berbeda-beda pada sampel yang diukur. Dengan menggunakan berbagai alat dalam proses penyampelannya, spektrometer inframerah dapat menerima berbagai jenis sampel seperti gas, cairan dan padatan (Hsu, 2008).



Radiasi inframerah memancarkan spektrum elektromagnetik dengan bilangan gelombang 4000–650  $\text{cm}^{-1}$  (Fessenden dan Fessenden, 1996). Absorpsi inframerah biasanya dinyatakan dalam bilangan gelombang ( $\bar{\nu}$ ) atau panjang gelombang ( $\lambda$ ). Saat ini, yang biasa digunakan adalah bilangan gelombang ( $\text{cm}^{-1}$ ) karena bilangan gelombang berbanding lurus dengan frekuensi (Hsu, 2008).

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \cdot 10^4 \dots\dots\dots (2.21)$$

Spektra IR biasanya dinyatakan dengan bilangan gelombang pada sumbu x dan intensitas atau transmitansi pada sumbu y.

Pada temperatur diatas 0 °C, semua atom yang ada dalam bentuk molekulnya mengalami vibrasi yang dapat mempengaruhi molekul lainnya. Jika frekuensi yang diakibatkan oleh vibrasi sebanding dengan frekuensi radiasi inframerah yang dikenakan langsung ke molekul, maka molekul tersebut akan mengabsorpsi adanya perubahan intensitas transmitansi (atau absorpsi) sebagai fungsi dari frekuensi (Hsu, 2008).

$$A = \log_{10} \left( \frac{1}{T} \right) \dots\dots\dots (2.22)$$

Dimana : A = absorbansi

T = transmitansi

Spektroskopi inframerah bertujuan untuk mengetahui gugus-gugus fungsi yang ada dalam suatu senyawa. 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  $\text{cm}^{-1}$ . Adanya gugus ester ditandai dengan adanya pita serapan karbonil 1640–1820  $\text{cm}^{-1}$  dan pita C-O yang khas dari suatu ester pada daerah 1110–1300  $\text{cm}^{-1}$  (Fessenden dan Fessenden, 1982).

## 2.6 Kromatografi Gas (KG)

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).

Pada kromatografi gas (KG), sampel diinjeksikan dan dibawa oleh fasa gerak yang berupa gas inert. Terdapat tiga jenis gas pembawa yang biasanya digunakan pada KG yaitu  $N_2$ ,  $H_2$  dan He. Helium (He) merupakan gas pembawa yang paling banyak digunakan karena gas ini memberikan resolusi yang lebih baik pada kecepatan alir tinggi bila dibandingkan dengan  $N_2$ . Selain itu gas He tidak mudah meledak bila berkontak dengan udara (Hendayana, 2006).

Aliran gas dari pengangkut akan membawa sampel yang telah teruapkan masuk ke dalam kolom. Dalam penelitian ini digunakan tipe kolom pak (*packed column*) jenis Porapak Q dan MS 5A (*Molecular Sieve 5A*). Menurut penelitian yang dilakukan oleh Castello (1987), Porapak Q merupakan jenis kolom porapak dengan kepolaran yang paling rendah jika dibandingkan dengan jenis kolom porapak lainnya. Sedangkan kolom MS 5A merupakan kolom yang bersifat polar dengan ukuran pori 5 Å sehingga dapat mengabsorb molekul-molekul dengan ukuran yang lebih kecil (AcheChemPack, 2009). Kolom yang dilalui oleh gas yang membawa sampel akan memisahkan komponen-komponen dari sampel. Komponen senyawa dalam sampel terdeteksi sebagai kromatogram oleh detektor. Detektor yang digunakan dalam penelitian ini adalah Detektor Daya Hantar Panas (*Thermal Conductivity Detector, TCD*). Komponen yang terdeteksi oleh detektor akan direpresentasikan sebagai kromatogram yaitu grafik hubungan antara waktu pada sumbu x dan respon detektor pada sumbu y. 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 yaitu sampel yang dibutuhkan sedikit, analisa berlangsung cepat, dan pada sampel multikomponen dapat diketahui masing-masing komponennya (Sastrohamidjojo, 2002).

## 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 Desember 2008 sampai dengan Juni 2009. Sedangkan analisis senyawa hasil sintesis dilakukan di Laboratorium Kimia Instrumen Jurusan Kimia Universitas Brawijaya 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, pengaduk gelas, *motor stirrer*, *hot plate*, kondensor refluks, alat distilasi, *ultrasonic cleaning bath* Branson 2210, alat spektrofotometer IR Shimadzu 8400S, dan alat KG HP S890.

#### 3.2.2 Bahan-bahan penelitian

Bahan kimia yang digunakan dalam penelitian ini adalah : 1-propanol ( $C_3H_7OH$ ), asam sulfat ( $H_2SO_4$ ), potasium bromida (KBr), logam Mg, serta dietil eter ( $(C_2H_5)_2O$ ) yang merupakan bahan kimia pro analis. Selain itu digunakan juga sodium hidroksida (NaOH), magnesium sulfat anhidrat ( $MgSO_4$ ), kristal iodin ( $I_2$ ), formaldehid 37% (HCHO), amonium klorida ( $NH_4Cl$ ), sodium bikarbonat ( $NaHCO_3$ ), gas  $N_2$ , asam kromat, aseton, dan akuades ( $H_2O$ ).

### 3.3 Prosedur Penelitian

#### 3.3.1 Tahapan penelitian

Tahapan dalam penelitian ini adalah sebagai berikut :

- a. Preparasi reaktan dan pelarut sintesis
  1. Preparasi HBr
  2. Preparasi logam Mg
  3. Preparasi larutan formaldehid
  4. Preparasi dietileter kering

- b. Optimasi waktu penggunaan gelombang ultrasonik
  1. Sintesis 1-bromopropana dari bahan dasar 1-propanol
  2. Sintesis 1-butanol dari bahan dasar 1-bromopropana
  3. Sintesis 1-bromobutana dari bahan dasar 1-butanol
- c. Pemisahan senyawa hasil sintesis
  1. Pemisahan 1-bromopropana dan 1-bromobutana hasil sintesis
  2. Pemisahan 1-butanol hasil sintesis
- d. Identifikasi senyawa hasil sintesis
  1. Uji kromat
  2. Identifikasi dengan spektrofotometer inframerah (FTIR)
  3. Identifikasi dengan kromatografi gas (KG)
- e. Analisis data
  1. Analisis spektra FTIR
  2. Analisis kromatogram GC

### **3.4 Preparasi Reaktan dan Pelarut Sintesis**

#### **3.4.1 Preparasi HBr**

KBr ditimbang sebanyak 17,99 g (0,102 mol), dilarutkan dalam 30 mL air hangat (40 °C) dan didinginkan hingga suhu kamar. Dipipet H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 18 M sebanyak 15 mL dan dimasukkan ke dalam corong tetes. Kemudian H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tersebut ditambahkan ke dalam larutan KBr setetes demi setetes disertai dengan pengadukan konstan menggunakan *motor stirrer*. Saat penambahan asam sulfat ke dalam larutan KBr, larutan dalam beaker glass ditempatkan di dalam *ice bath* supaya temperatur larutan tidak lebih dari 40 °C sehingga kelarutan HBr dalam air tidak menurun. Setelah penambahan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> selesai, temperatur larutan diturunkan lagi hingga 15 °C dengan tetap membiarkan gelas beaker yang berisi larutan HBr berada di dalam *ice bath*. Kemudian endapan KHSO<sub>4</sub> yang terbentuk disaring dengan menggunakan kertas saring biasa sehingga terpisah dari larutan HBr. Larutan HBr tersebut dimasukkan ke dalam labu alas bulat.

#### **3.4.2 Preparasi logam Mg**

Logam Mg ditimbang sebanyak 3 g dan dimasukkan ke dalam gelas beaker 100 mL. Kemudian logam Mg dicuci dengan larutan metanol-HCl pekat dengan perbandingan 100:1 untuk menghilangkan oksida-oksidanya. Pencucian dihentikan saat logam



Mg berubah warna dari hitam menjadi keperakan yang menandakan logam Mg telah teraktivasi.

### 3.4.3 Preparasi larutan formaldehid

Larutan formaldehid dipipet sebanyak 100 mL lalu dimasukkan ke dalam labu alas bulat dan didistilasi pada temperatur 70-72 °C. Distilat ditampung di dalam erlenmeyer tertutup yang dimasukkan kedalam *ice bath* untuk menghindari penguapan distilat formaldehid.

### 3.4.4 Preparasi dietil eter kering

Dietil eter dipipet sebanyak 150 mL dan dimasukkan ke dalam erlenmeyer. Kemudian ditambahkan logam Na yang telah dipotong kecil-kecil ke dalam erlenmeyer untuk menghilangkan kandungan airnya. Penambahan logam Na dilakukan tersebut hingga tidak ada lagi gelembung-gelembung yang timbul dari larutan dietil eter. Larutan dietil eter yang telah kering disaring dari logam Na menggunakan kertas saring biasa. Dietil eter kering yang dihasilkan disimpan dalam botol tertutup.

## 3.5 Optimasi Waktu Penggunaan Gelombang Ultrasonik

### 3.5.1 Sintesis 1-bromopropana

1-Propanol dipipet sebanyak 6,75 mL (0,09 mol) dan dimasukkan kedalam labu alas bulat yang berisi larutan HBr hasil preparasi pada prosedur 3.4.1 (9,09% HBr). H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pekat dipipet 9 mL dan ditambahkan kedalam labu alas bulat yang berisi larutan campuran 1-propanol dan HBr. Labu alas bulat yang berisi larutan campuran dipasang pada kondensor refluks dan dilakukan sonikasi dengan *ultrasonic cleaning bath*. Selama sonikasi berlangsung, larutan campuran dicuplik sebanyak 9 mL (menggunakan pipet ukur) pada menit ke 5, 10, 15, dan 20 menit, kemudian dimasukkan ke dalam labu destilasi.

### 3.5.2 Sintesis 1-butanol

Dietil eter kering dipipet sebanyak 15 mL dan dimasukkan ke dalam labu alas bulat. Kemudian ditambahkan logam Mg sebanyak 3 g dan kristal I<sub>2</sub> sebanyak 0,01 g ke dalam labu alas bulat. 1-Bromopropana hasil sintesis pada prosedur 3.5.1 dengan lama waktu sonikasi 10 menit dipipet 9,25 mL dan dilarutkan dalam



15 mL dietil eter kering. Larutan 1-bromopropana tersebut ditambahkan ke dalam labu alas bulat yang berisi campuran logam Mg dan I<sub>2</sub> didalam pelarut dietil eter. Larutan campuran tersebut disonikasi selama 15 menit untuk membentuk reagen Grignard (propilmagnesium bromida).

Larutan formaldehid hasil preparasi pada prosedur 3.4.3 dipipet sebanyak 42 mL dan dilarutkan dalam 6 mL dietil eterkering. Larutan campuran tersebut ditambahkan ke dalam labu alas bulat yang berisi propilmagnesium bromida sedikit demi sedikit. Larutan campuran tersebut disonikasi menggunakan *ultrasonic cleaning bath*. Selama sonikasi berlangsung, larutan campuran dicuplik sebanyak 9 mL (menggunakan pipet ukur) pada menit ke 10, 20, 30, dan 40 menit.

### **3.5.3 Sintesis 1-bromobutana**

1-Butanol hasil sintesis pada prosedur 3.3.3.2 dengan lama waktu sonikasi 20 menit dipipet sebanyak 8,25 mL (0,09 mol) dan dimasukkan ke dalam labu alas bulat yang berisi larutan HBr hasil preparasi pada prosedur 3.3.2.1 (9,09% HBr). H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pekat dipipet 9 mL dan ditambahkan kedalam labu alas bulat yang berisi larutan campuran 1-propanol dan HBr. Kemudian labu alas bulat tersebut dipasang pada kondensor reflux dan dilakukan sonikasi dengan *Ultrasonic Cleaning Bath*. Selama sonikasi berlangsung, campuran dicuplik sebanyak 9 mL (menggunakan pipet ukur) pada menit ke 15, 20, 25, dan 30 menit dan dimasukkan ke dalam labu destilasi.

## **3.6 Pemisahan Senyawa Hasil Sintesis**

### **3.6.1 Pemisahan 1-bromopropana dan 1-bromobutana hasil sintesis**

Pemisahan 1-bromopropana dan 1-bromobutana hasil sintesis dilakukan dengan melakukan distilasi pada masing-masing cuplikan hasil sonikasi pada temperatur 70–72 °C untuk 1-bromopropana dan 100–102 °C untuk 1-bromobutana . Distilat yang diperoleh dimasukkan ke dalam corong pisah, kemudian ditambahkan dengan HCl pekat 0,5 mL dan 1 mL NaHCO<sub>3</sub> jenuh. Setelah itu dikocok dan dipisahkan fasa air dari fasa organiknya. Fasa organik ditampung dalam gelas beaker dan ditambahkan MgSO<sub>4</sub> anhidrat sebanyak 0,5 g. Larutan tersebut dikocok hingga MgSO<sub>4</sub> menggumpal dan warna larutan hasil sintesis bening. Fasa organik (1-bromopropana)

yang sudah terbebas dari air disaring dengan menggunakan kertas saring. Hasil sintesis dianalisis dengan spektrofotometer inframerah untuk mengetahui gugus fungsi senyawa hasil sintesis dan kromatografi gas untuk mengetahui persen hasil sintesis.

### **3.6.2 Pemisahan 1-butanol hasil sintesis**

Pemisahan 1-butanol hasil sintesis dilakukan dengan menuangkan masing-masing cuplikan hasil sonikasi ke dalam gelas beaker yang berisi 8,3 mL larutan amonium klorida jenuh sambil diaduk. Larutan campuran didiamkan hingga terbentuk dua lapisan kemudian dipisahkan antara fasa air dan fasa organiknya. Fasa air hasil pemisahan dimasukkan ke dalam corong pisah dan ditambahkan 5 mL dietil eter. Larutan tersebut dikocok dan dipisahkan antara fasa air dan fasa organiknya. Fasa organik tersebut dicampur dengan fasa organik yang didapatkan dari pemisahan sebelumnya. Kemudian ditambahkan 6 mL larutan  $\text{NaHCO}_3$  jenuh ke dalam fasa organik dan didiamkan hingga terbentuk dua lapisan. Fasa organik dipisahkan dari fasa airnya. Fasa organik tersebut dipekatkan dengan gas  $\text{N}_2$  lalu dikeringkan dengan  $\text{MgSO}_4$  anhidrat. Produk hasil sintesis diuji dengan uji kromat untuk mengidentifikasi terbentuknya alkohol primer. Produk hasil sintesis kemudian dianalisis dengan spektrofotometer IR dan GC.

## **3.7 Identifikasi Senyawa Hasil Sintesis**

### **3.7.1 Uji sifat kimia (uji kromat)**

Pengujian adanya alkohol primer pada senyawa hasil sintesis dilakukan dengan uji kromat. Pengujian ini dilakukan dengan melarutkan 1 tetes 1-butanol dalam 1 mL aseton kemudian ditambahkan dengan 1 tetes asam kromat (reagen jones). Jika senyawa hasil sintesis merupakan alkohol primer, maka akan terbentuk suspensi yang berwarna hijau kebiruan yang merupakan krom(III)sulfat.

### **3.7.2 Identifikasi dengan spektrofotometer inframerah (FTIR)**

Identifikasi senyawa hasil sintesis dengan spektrofotometer FTIR dilakukan dengan pelet KBr yang dibuat dengan cara memasukkan 2 g serbuk kering KBr ke dalam *pellet press* dengan kompresi hidrolik berkekuatan 2 ton yang dihubungkan pompa vakum, kemudian ditetaskan sampel ( $\pm 2$  tetes) di atas pelet KBr.

Selanjutnya pelet KBr yang mengandung sampel diletakkan diantara dua celah yang dilewati berkas sinar dan dibuat spektranya pada rentang bilangan gelombang 4000–600  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.7.3 Identifikasi dengan kromatografi gas (KG)

Identifikasi senyawa 1-bromopropana dan 1-bromobutana hasil sintesis dilakukan dengan menggunakan kromatografi gas. Identifikasi senyawa dilakukan dengan menginjeksikan 1  $\mu\text{L}$  sampel ke dalam alat GC tipe HP 5890, dengan kondisi alat : kolom Porapak Q, detektor TCD (*Thermal Conductivity Detector*), temperatur injektor dan detektor 250  $^{\circ}\text{C}$ , temperatur awal kolom 125  $^{\circ}\text{C}$ , temperatur akhir kolom 250  $^{\circ}\text{C}$  dengan kenaikan temperatur 15  $^{\circ}\text{C}/\text{menit}$ , tipe injeksi split, gas pembawa He dengan kecepatan alir 30 mL/menit.

Analisis senyawa 1-butanol hasil sintesis dilakukan dengan diinjeksikan sebanyak 1  $\mu\text{L}$  sampel ke dalam alat GC tipe HP 5890, dengan kondisi alat : kolom (fasa diam) MS 5A (*Molecular Sieve 5A*), detektor TCD, temperatur detektor 250  $^{\circ}\text{C}$ , temperatur injektor 275  $^{\circ}\text{C}$ , temperatur awal kolom 125  $^{\circ}\text{C}$  dengan kenaikan 10  $^{\circ}\text{C}/\text{menit}$  dan temperatur akhir 250  $^{\circ}\text{C}$ , menggunakan tipe injeksi split, gas pembawa He dengan kecepatan alir 20 mL/menit.

## 3.8 Analisis Data

### 3.8.1 Analisis spektra FTIR

Spektra hasil FTIR dari 1-bromopropana dan 1-bromobutana diamati dengan memperhatikan serapan dari gugus fungsi-gugus fungsi yang mempunyai puncak-puncak yang spesifik. Adanya gugus bromida ditandai dengan munculnya pita serapan pada bilangan gelombang 600–500  $\text{cm}^{-1}$  akibat adanya vibrasi ulur dari ikatan C—Br. Gugus metil mempunyai serapan pada bilangan gelombang 2972–2952  $\text{cm}^{-1}$  akibat adanya vibrasi ulur dari ikatan C—H dan pada bilangan gelombang 1475–1450  $\text{cm}^{-1}$  akibat adanya vibrasi tekuk dari ikatan yang sama (Mohan, 2003).

Spektra hasil FTIR dari 1-butanol diamati dengan memperhatikan serapan yang muncul pada bilangan gelombang 3640  $\text{cm}^{-1}$  untuk vibrasi ulur dari ikatan O—H untuk alkohol primer, biasanya puncaknya berbentuk tajam dan melebar. Selain itu, pada bilangan gelombang 1250  $\text{cm}^{-1}$  akan timbul puncak yang menandakan adanya vibrasi tekuk pada ikatan O—H alkohol, dan

pada bilangan gelombang  $1050\text{ cm}^{-1}$  akan muncul puncak dari vibrasi ulur dari ikatan C—O dan vibrasi tekuk dari ikatan O—H (Mohan, 2003).

### 3.8.2 Analisis kromatogram KG

Kromatogram hasil KG diamati dengan memperhatikan waktu retensi dari 1-bromopropana, 1-butanol, dan 1-bromobutana. Hasil analisis data kromatogram KG digunakan untuk mengidentifikasi senyawa hasil sintesis baik secara kualitatif maupun secara kuantitatif. Secara kualitatif, senyawa hasil sintesis diasumsikan merupakan senyawa yang diinginkan jika waktu retensi pada kromatogram KG senyawa hasil sintesis relatif sama jika dibandingkan terhadap kromatogram KG senyawa standar. Analisis senyawa alkil halida (1-bromopropana dan 1-bromobutana) digunakan kolom Porapak Q yang merupakan kolom non polar. Berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh Castello (1987), dijelaskan bahwa penangkapan alkohol sangat sulit dilakukan dengan menggunakan tipe kolom Porapak Q, sehingga alkohol akan sampai lebih dulu ke detektor dari pada senyawa alkil halida. Sedangkan untuk mengidentifikasi senyawa 1-butanol digunakan kolom MS 5A yang merupakan kolom polar sehingga alkohol akan mempunyai waktu retensi ( $t_R$ ) yang besar. Analisis secara kuantitatif dilakukan dengan cara menghitung luas puncak pada  $t_R$  senyawa hasil sintesis dari kromatogram KG sehingga dapat diketahui persentase produk.

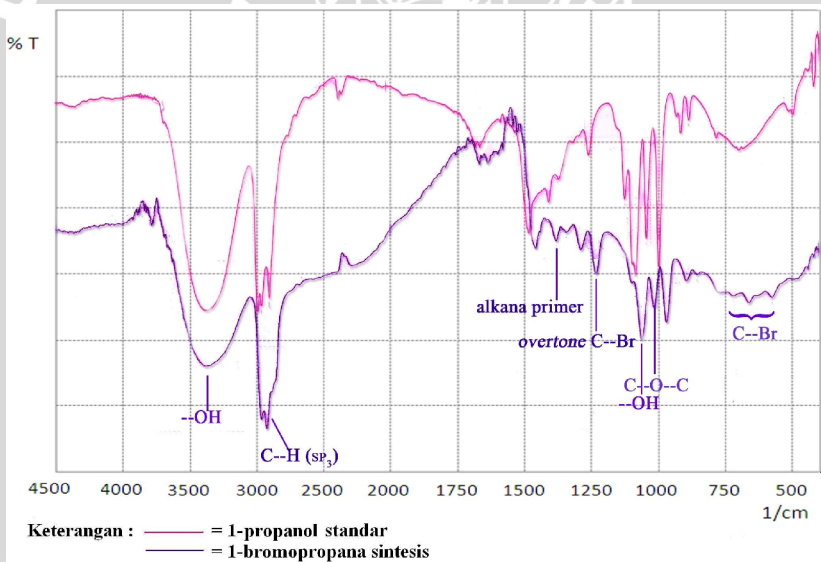


## BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

### 4.1 Sintesis 1-Bromopropana

Rangkaian sintesis 1-bromobutana diawali dengan sintesis 1-bromopropana. Sintesis 1-bromopropana dilakukan dengan mereaksikan HBr hasil preparasi (sub bab 3.4.1) dengan 1-propanol sebagai bahan dasar sintesis dan asam sulfat sebagai katalis. Larutan ini kemudian disonikasi untuk mempercepat reaksi sintesis.

Senyawa 1-bromopropana hasil sintesis dianalisis dengan menggunakan spektrofotometer FTIR untuk mengetahui gugus fungsinya. Spektra senyawa hasil sintesis kemudian dibandingkan dengan bahan dasar 1-propanol untuk mengetahui terjadinya perubahan gugus fungsi. Profil spektra 1-bromopropana hasil sintesis dengan 1-propanol standar ditunjukkan pada Gambar 4.1.



Gambar 4.1 Spektra FTIR 1-bromopropana

Berdasarkan spektra FTIR pada Gambar 4.1, dapat dilihat bahwa terdapat beberapa perbedaan serapan antara 1-propanol dengan 1-bromopropana hasil sintesis. Beberapa pita serapan utama yang terdapat pada spektra tersebut disajikan pada Tabel 4.1.



Tabel 4.1 Frekuensi absorpsi gugus fungsi dideteksi menggunakan FTIR pada 1-bromopropana

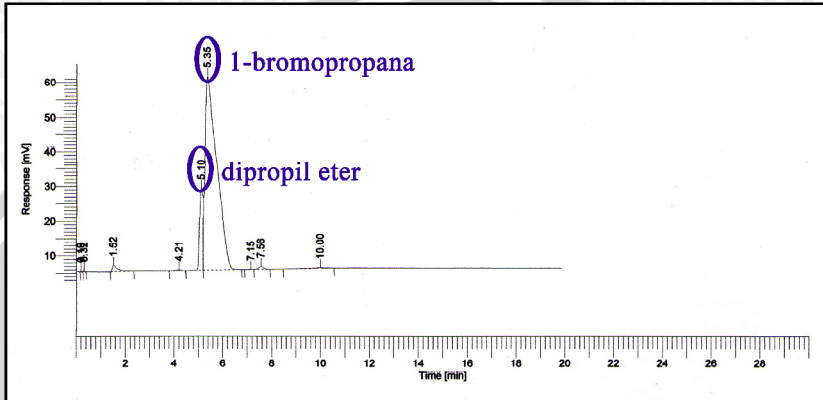
Kisaran Frekuensi ( $\text{cm}^{-1}$ )	Model Vibrasi
572,82	vibrasi ulur C—Br
1014,49	vibrasi ulur C—O—C
1059,81	vibrasi ulur C—O dan vibrasi tekuk O—H
1230,50	<i>overtone</i> C—Br
1379,01	vibrasi tekuk gugus propil (rantai primer)
1456,16	vibrasi tekuk gugus propil
2925,81 dan 2965,35	vibrasi ulur $\text{C}_{\text{sp}^3}$ —H gugus alkil
3377,12 - 3345,30	vibrasi ulur ikatan hidrogen O—H

Berdasarkan Tabel 4.1, dapat diketahui bahwa produk sintesis yang dianalisis mempunyai ikatan C—Br yang ditunjukkan oleh adanya pita serapan pada  $572,82 \text{ cm}^{-1}$ , adanya ikatan C—Br diperkuat dengan munculnya *overtone* pada bilangan gelombang  $1230,50 \text{ cm}^{-1}$ . Hal ini menunjukkan telah terjadinya reaksi brominasi alkohol yang ditunjang dengan kecilnya intensitas serapan O—H pada bilangan gelombang  $3377,12\text{-}3345,3 \text{ cm}^{-1}$ . Adanya gugus alkana primer ditunjukkan oleh adanya pita serapan pada bilangan gelombang  $2925,81 \text{ cm}^{-1}$  dan  $2965,35 \text{ cm}^{-1}$  yang menunjukkan adanya vibrasi ulur asimetris pada ikatan  $\text{CH}_3$ . Adanya gugus alkana primer diperkuat oleh adanya pita serapan pada daerah *finger print* pada bilangan gelombang  $1379,01 \text{ cm}^{-1}$  yang menunjukkan terjadinya vibrasi tekuk pada gugus propil.

Selain serapan-serapan yang menunjukkan adanya alkil halida primer yang terdapat pada produk hasil sintesis, terdapat serapan lain yang diduga merupakan produk samping dari reaksi sintesis 1-bromopropana. Pada bilangan gelombang  $1014,49 \text{ cm}^{-1}$  terdapat puncak serapan akibat adanya vibrasi ulur dari ikatan C—O—C yang menunjukkan adanya eter (dipropil eter) dalam produk hasil sintesis.

Analisis terhadap 1-bromopropana hasil sintesis dilanjutkan dengan menggunakan KG. Seperti halnya pada IR, analisis terhadap kromatogram KG dilakukan dengan membandingkan antara 1-bromopropana hasil sintesis dengan 1-propanol standar sebagai

bahan dasarnya. Kromatogram KG 1-bromopropana ditunjukkan pada Gambar 4.2.



Gambar 4.2 Kromatogram KG 1-bromopropana dengan waktu sonikasi 10 menit

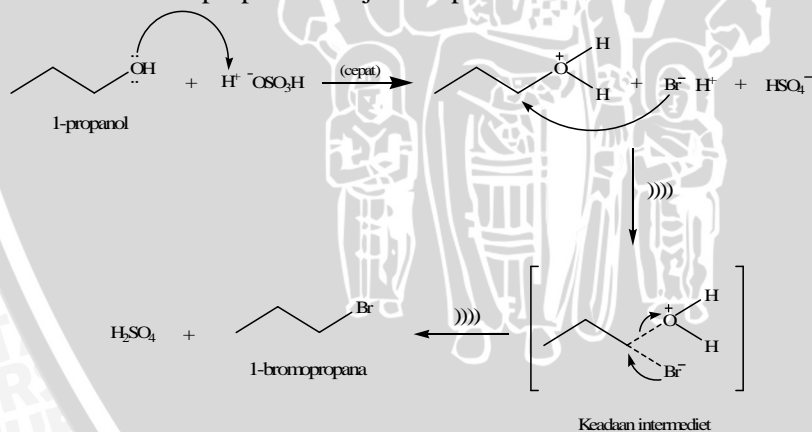
Analisis secara kualitatif terhadap kromatogram KG 1-bromopropana menunjukkan adanya perbedaan waktu retensi yang dihasilkan oleh 1-bromopropana dengan 1-propanol sebagai bahan dasarnya. Berdasarkan kromatogram KG pada Gambar 4.2, dapat diketahui bahwa 1-bromopropana yang dihasilkan mempunyai  $t_R$  antara 5,35 - 5,39 menit, sedangkan 1-propanol yang merupakan bahan dasar untuk pembuatan 1-bromopropana mempunyai  $t_R$  4,79 menit (Lampiran 2.1). Selain itu, adanya gugus eter ditunjukkan dengan munculnya puncak pada kromatogram KG pada  $t_R$  5,10 menit.

1-Bromopropana mempunyai  $t_R$  yang lebih lama apabila dibandingkan dengan 1-propanol dan dipropil eter, hal ini disebabkan karena pengaruh perbedaan polaritas antara ketiga senyawa tersebut serta pengaruh kolom yang digunakan pada alat KG. Senyawa 1-propanol mempunyai tingkat kepolaran yang lebih tinggi apabila dibandingkan dengan 1-bromopropana sehingga jika dialirkan melalui kolom porapak Q yang merupakan kolom non polar pada KG (Castello, 1987), maka senyawa yang lebih polar (1-propanol) akan sulit sekali ditangkap oleh fasa diam sehingga akan keluar lebih dulu dari kolom kromatografi menuju detektor. Sedangkan 1-bromopropana yang lebih non polar jika dibandingkan dengan 1-propanol dan dipropil eter, akan terikat lebih lama pada fasa diam karena mempunyai kepolaran yang hampir sama, baru

kemudian akan keluar dari kolom menuju detektor dengan waktu yang lebih lambat.

Mekanisme reaksi brominasi alkohol diawali dengan protonasi alkohol yang berlangsung cepat akibat adanya katalis asam sulfat. Terjadinya protonasi mengakibatkan terbentuknya ion oksonium dalam molekul 1-propanol. Terjadinya protonasi ini mengakibatkan gugus  $-OH$  pada propanol yang semula sulit dilepaskan berubah menjadi gugus oksonium yang sangat mudah untuk dilepaskan. Sehingga secara molekuler, karbon yang mengikat ion oksonium lebih bersifat parsial positif ( $\delta^+$ ) dibandingkan dengan karbon-karbon lain dan selanjutnya lebih mudah diserang oleh ion  $Br^-$  dari  $HBr$ .

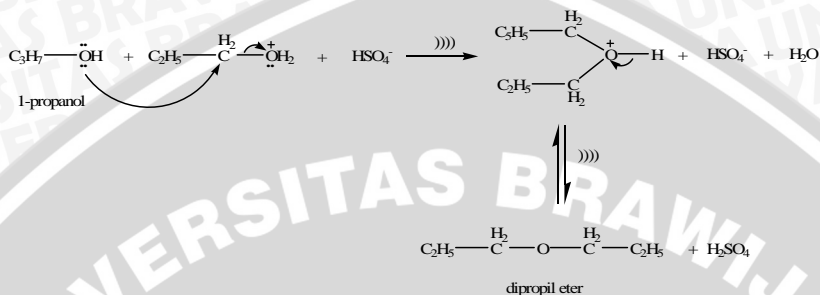
Pada sintesis 1-bromopropana, reaksi terjadi melalui mekanisme  $S_N2$ , dimana pada reaksi  $S_N2$  reaksi substitusi terjadi secara simultan. Rangkaian mekanisme sintesis 1-bromopropana diawali dengan protonasi 1-propanol oleh  $H^+$  dari  $H_2SO_4$  diikuti oleh penyerangan gugus  $Br^-$  yang disertai dengan pelepasan molekul air. Hasil reaksi brominasi sangat dipengaruhi oleh keseluruhan gugus alkil yang diikat oleh atom karbon yang mengalami substitusi nukleofilik. Semakin sederhana rantai alkil, maka  $Br^-$  makin mudah untuk melakukan substitusi terhadap  $-OH$ . Mekanisme reaksi sintesis 1-bromopropana ditunjukkan pada Gambar 4.3.



Gambar 4.3 Mekanisme reaksi brominasi 1-propanol

Dipropil eter terbentuk sebagai produk samping dari reaksi brominasi 1-propanol akibat terjadinya reaksi kondensasi alkohol. Reaksi kondensasi dapat terjadi akibat adanya kompetisi antara ion

Br<sup>-</sup> dengan 1-propanol yang belum terprotonasi. Mekanisme reaksi pembentukan dipropil eter ditunjukkan pada Gambar 4.4.



Gambar 4.4 Reaksi kondensasi 1-propanol

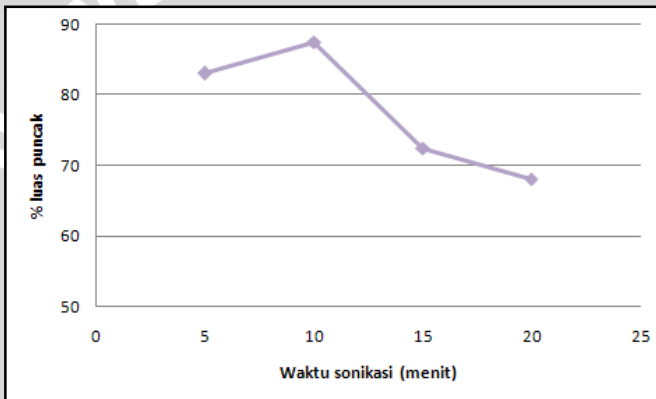
Gelombang ultrasonik diaplikasikan pada reaksi brominasi untuk mempercepat terjadinya pemutusan ikatan ion oksonium dari rantai alkilnya. Berdasarkan perhitungan energi yang dihitung pada Lampiran 6, energi yang diberikan oleh gelombang ultrasonik bertambah seiring dengan bertambahnya waktu sonikasi. Dengan semakin banyaknya energi yang diberikan oleh gelombang ultrasonik, maka pemutusan ikatan akan terjadi semakin cepat sehingga produk sintesis akan lebih cepat terbentuk.

Proses sonikasi dilakukan dengan melakukan variasi waktu yang digunakan untuk sintesis. Pada sintesis 1-bromopropana digunakan variasi waktu sonikasi selama 5, 10, 15, dan 20 menit untuk mengetahui waktu optimum sintesis. Penentuan waktu optimum sintesis 1-bromopropana dilakukan melalui analisis terhadap kromatogram KG. Analisis terhadap kromatogram hasil identifikasi 1-bromopropana dengan KG secara kuantitatif dapat dilakukan dengan membandingkan luas puncak yang dihasilkan oleh 1-bromopropana sintesis pada tiap variasi waktu sonikasi. Perbandingan persen luas puncak 1-bromopropana sintesis terhadap variasi waktu sonikasi ditunjukkan pada Tabel 4.2.

Tabel 4.2 Perbandingan persen luas puncak 1-bromopropana dengan variasi waktu sonikasi

No	Waktu Sonikasi (menit)	Luas Puncak (%)
1	5	83,08
2	10	87,46
3	15	72,4
4	20	68,05

Dari tabel diatas dapat dibuat grafik hubungan antara waktu sonikasi dengan persen luas puncak senyawa hasil sintesis (Gambar 4.5).



Gambar 4.5 Grafik hubungan antara waktu sonikasi dengan persen luas puncak 1-bromopropana sintesis

Berdasarkan Gambar 4.5 dapat diketahui bahwa sintesis 1-bromopropana mengalami peningkatan luas puncak dari 83,08% pada lama sonikasi 5 menit menjadi 87,46% pada lama sonikasi 10 menit. Analisis lebih lanjut menunjukkan adanya penurunan persen luas puncak seiring dengan penambahan waktu sonikasi. Persen luas puncak menurun dari 87,46% pada lama sonikasi 10 menit menjadi menjadi 72,40-68,05% pada lama sonikasi 15-20 menit. Berdasarkan data tersebut dapat diketahui bahwa waktu sintesis 1-bromopropana hingga didapatkan persen luas puncak optimal adalah dengan sonikasi selama 10 menit.

Persen hasil sintesis 1-bromopropana dapat dihitung berdasarkan pebandingan antara berat 1-bromopropana teoritis dengan berat 1-bromopropana hasil sintesis dikalikan dengan persen



luas puncak pada kromatogram KG. Perhitungan persen hasil sintesis pada Lampiran 3.1 menunjukkan bahwa persen hasil sintesis meningkat seiring dengan peningkatan persen luas puncak dan menurun lagi seiring dengan penurunan persen luas puncak pada kromatogram KG. Pada waktu sonikasi optimum (10 menit), persen hasil produk sintesis mencapai 86,23%. Hal ini menunjukkan bahwa energi dari gelombang ultrasonik mampu meningkatkan energi kinetik molekul sehingga energi potensial molekul meningkat dan mencapai energi aktivasinya dalam waktu yang lebih cepat. Tercapainya energi aktivasi dengan waktu yang lebih cepat memungkinkan untuk dapat meningkatkan persen hasil sintesis.

Selain dapat mempercepat berlangsungnya suatu reaksi, menurut Mason (1990), energi ultrasonik yang berlebihan pada sistem dapat menyebabkan menurunnya produk hasil sintesis misalnya dengan terbentuknya senyawa baru akibat pemutusan ikatan dan penyusunan ulang. Penurunan persen luas puncak 1-bromopropana tersebut disertai dengan meningkatnya persen luas puncak yang diduga merupakan senyawa dipropil eter. Puncak-puncak yang muncul pada kromatogram KG hasil sintesis ditunjukkan pada Tabel 4.3.

Tabel 4.3 Puncak-puncak yang timbul pada kromatogram KG 1-bromopropana dengan berbagai variasi waktu sonikasi

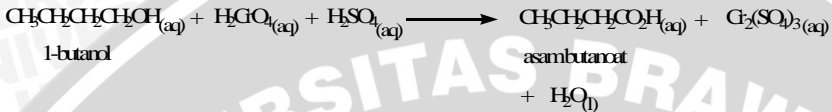
Waktu Sonikasi (menit)	Waktu Retensi (menit)	Luas Puncak (%)	Senyawa
5	5.084	14.25	dipropil eter
	5.373	83.08	1-bromopropana
10	5.104	10.19	dipropil eter
	5.351	87.46	1-bromopropana
15	4.988	23.45	dipropil eter
	5.37	72.4	1-bromopropana
20	4.971	27.41	dipropil eter
	5.39	68.05	1-bromopropana

## 4.2 Sintesis 1-Butanol

Langkah kedua dalam sintesis 1-bromobutana adalah sintesis 1-butanol. Untuk dapat melakukan sintesis 1-butanol dari bahan dasar 1-bromopropana, perlu dibuat reagen Grignard terlebih dahulu. Reagen Grignard tersebut kemudian direaksikan dengan formaldehid

untuk memperpanjang rantai alkil dari 1-bromopropana. Reaksi sintesis 1-butanol dipercepat dengan bantuan gelombang ultrasonik.

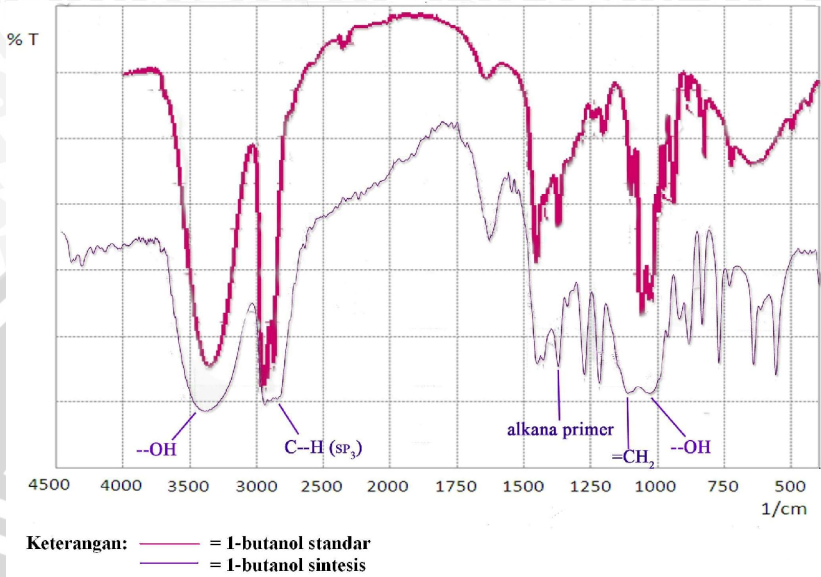
Identifikasi adanya 1-butanol pada produk hasil sintesis dilakukan dengan uji kromat. 1-Butanol dioksidasi dengan menggunakan asam kromat sehingga dihasilkan asam butanoat. Reaksi oksidasi alkohol ditunjukkan pada Gambar 4.6.



Gambar 4.6 Reaksi oksidasi 1-butanol dengan asam kromat

Oksidasi 1-butanol hasil sintesis dengan menggunakan asam kromat menunjukkan hasil positif. Hal ini ditunjukkan dengan terjadinya perubahan warna dari warna *orange* kemerahan yang merupakan warna asam kromat menjadi suspensi berwarna hijau kebiruan yang merupakan indikasi terbentuknya krom(III)sulfat.

Senyawa 1-butanol hasil sintesis dianalisis dengan menggunakan spektrofotometer FTIR untuk mengetahui gugus fungsinya. Spektra senyawa hasil sintesis kemudian dibandingkan dengan 1-butanol standar untuk mengetahui terjadinya perubahan gugus fungsi. Profil spektra 1-butanol hasil sintesis dengan 1-butanol standar ditunjukkan pada Gambar 4.7.



Gambar 4.7 Spektra FTIR 1-butanol

Berdasarkan spektra FTIR pada Gambar 4.7, dapat dilihat bahwa terdapat beberapa persamaan antara serapan 1-butanol standar dengan 1-butanol hasil sintesis. Beberapa pita serapan utama yang terdapat pada spektra tersebut disajikan pada Tabel 4.4.

Tabel 4.4 Frekuensi absorpsi gugus fungsi dideteksi menggunakan FTIR pada 1-butanol

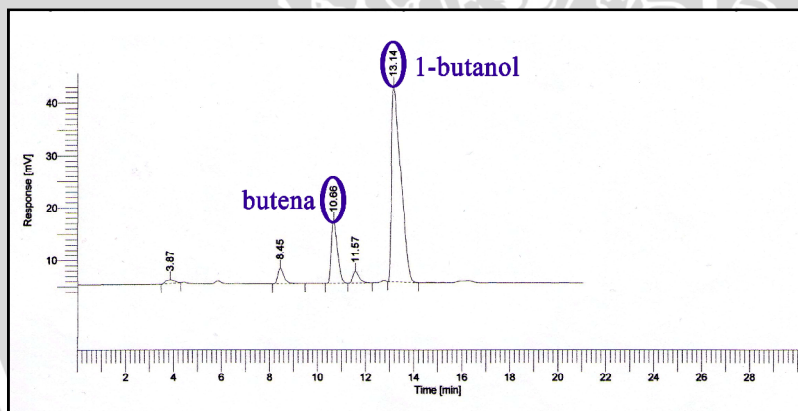
Kisaran Frekuensi ( $\text{cm}^{-1}$ )	Model Vibrasi
1036,67	vibrasi ulur C—O
1118,64	vibrasi ulur =CH <sub>2</sub>
1381,90	vibrasi tekuk gugus butil alkohol primer
1460,98	vibrasi tekuk gugus butil
2971,14 dan 2877,60	vibrasi ulur C <sub>sp<sup>3</sup></sub> —H gugus alkil
3434,02	vibrasi ulur ikatan hidrogen O—H

Berdasarkan spektra hasil analisis FTIR 1-butanol sintesis pada Tabel 4.4, dapat dilihat bahwa produk hasil sintesis mempunyai puncak serapan yang lebar pada bilangan gelombang 3434,02  $\text{cm}^{-1}$  dengan intensitas yang sangat besar. Hal ini menunjukkan adanya

vibrasi ulur dari ikatan hidrogen pada gugus O—H alkohol. Adanya alkohol diperkuat dengan munculnya serapan pada  $1036,67\text{ cm}^{-1}$  yang menunjukkan serapan akibat vibrasi ulur C—O. Rantai alkohol primer diperkuat dengan adanya serapan di daerah *finger print* pada bilangan gelombang  $1381,90\text{ cm}^{-1}$ .

Selain serapan-serapan yang menunjukkan adanya alkohol primer yang terdapat pada produk hasil sintesis, terdapat serapan lain yang diduga merupakan produk samping dari reaksi pembuatan 1-butanol. Pada bilangan gelombang  $1118,64\text{ cm}^{-1}$  terdapat puncak serapan akibat adanya vibrasi ulur dari ikatan  $=\text{CH}_2$  yang berarti dalam produk hasil sintesis terdapat butena sebagai produk samping dari reaksi sintesis.

Senyawa hasil sintesis kemudian diidentifikasi dengan KG. Analisis terhadap kromatogram hasil identifikasi 1-butanol dengan kromatografi gas secara kualitatif dilakukan dengan membandingkan  $t_R$  dari 1-butanol hasil sintesis dengan 1-butanol standar. Kromatogram KG 1-butanol ditunjukkan pada Gambar 4.8.



Gambar 4.8 Kromatogram KG 1-butanol dengan waktu sonikasi 20 menit

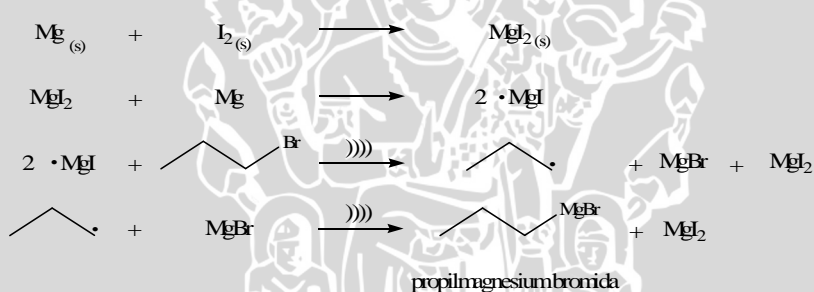
Kromatogram KG hasil identifikasi menunjukkan bahwa 1-butanol standar memiliki  $t_R$  13,622 menit (Lampiran 2.3), sedangkan berdasarkan kromatogram KG pada Gambar 4.8, 1-butanol yang dihasilkan dari sintesis dengan bantuan gelombang ultrasonik memiliki  $t_R$  antara 12,26–13,24 menit. Waktu retensi yang ditunjukkan antara kedua jenis kromatogram menunjukkan adanya 1-butanol pada senyawa hasil sintesis karena  $t_R$  dari kromatogram-



kromatogram tersebut hampir sama. Produk samping dari reaksi brominasi yang berupa butena muncul pada  $t_R$  10,55 menit, butena keluar dari kolom lebih dulu karena sifatnya yang lebih nonpolar jika dibandingkan dengan 1-butanol hasil sintesis.

1-Butanol memiliki waktu retensi yang besar jika dianalisis menggunakan jenis kolom MS 5A yang merupakan salah satu jenis kolom pak polar (Restek Corporation, 2007). Oleh sebab itu, 1-butanol yang merupakan senyawa polar akan memiliki  $t_R$  yang besar karena memiliki kepolaran yang sama dengan jenis kolom yang digunakan, 1-butanol akan terikat lebih kuat pada fasa diam dan membutuhkan waktu yang lebih lama untuk menuju detektor.

Reaksi sintesis 1-butanol diawali dengan pembentukan reagen Grignard. Reaksi pembentukan reagen Grignard merupakan reaksi eksotermis karena merupakan reaksi radikal bebas antara logam magnesium dengan 1-bromopropana. Proses terbentuknya reagen Grignard ditunjukkan pada Gambar 4.9.



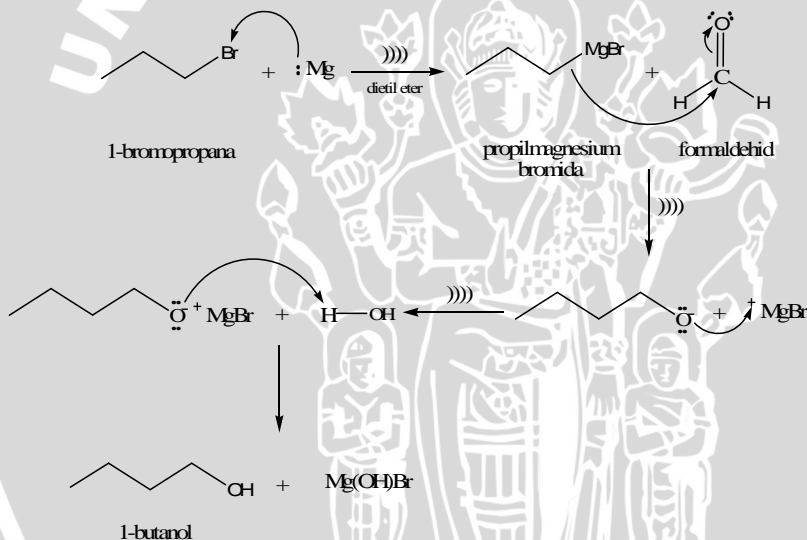
Gambar 4.9 Reaksi pembentukan reagen Grignard

Pembentukan reagen Grignard dipercepat dengan bantuan gelombang ultrasonik. Dengan demikian, reaksi akan berjalan dengan lebih cepat, menurut Mason (1990) reaksi transfer elektron tunggal yang terjadi antara logam Mg yang telah diinisiasi dengan  $\text{I}_2$  akan terjadi dengan lebih cepat akibat adanya rapatan gelombang dan efek perusakan pada permukaan logam akibat gelombang ultrasonik yang digunakan.

Reagen Grignard digunakan secara *in situ* (langsung) dalam reaksi pembuatan alkohol, sehingga begitu reagen Grignard telah terbentuk, dilakukan penambahan larutan formaldehid secara langsung untuk memperpanjang rantai karbon dari reagen Grignard.



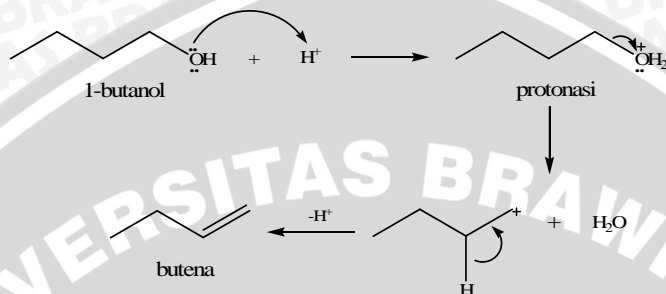
Reaksi antara reagen Grignard dengan formaldehid diawali dengan terjadinya penyerangan gugus karbonil formaldehid oleh atom C<sup>-</sup> yang terikat pada atom Mg. Atom C pada gugus karbonil formaldehid merupakan atom C parsial positif akibat adanya tarikan elektron dari atom O yang mempunyai keelektronegatifan tinggi sehingga kerapatan elektron pada atom C berkurang. Atom O pada C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OMgBr yang merupakan atom O<sup>-</sup> mengikat hidrogen asam dari H<sub>2</sub>O dan melepaskan kation <sup>+</sup>OMgBr sehingga terbentuk senyawa 1-butanol dan garam Mg(OH)Br (alkoksimagnesium bromida) yang berupa endapan putih di dasar tabung reaksi. Mekanisme reaksi antara formaldehid dengan reagen Grignard ditunjukkan pada Gambar 4.10.



Gambar 4.10 Reaksi formaldehid dengan reagen Grignard

Hidrolisis garam alkoksi magnesium bromida tidak dilakukan dengan menggunakan asam kuat. Penggunaan asam kuat akan mengakibatkan terjadinya reaksi dehidrasi alkohol sehingga akan terbentuk alkena. Atom O dari 1-butanol akan mengikat ion H<sup>+</sup> dari asam yang digunakan sehingga terbentuk ion oksonium. Karena gugus <sup>+</sup>OH<sub>2</sub> dari ion oksonium merupakan gugus pergi yang baik, maka gugus <sup>+</sup>OH<sub>2</sub> akan terlepas dari atom C yang mengikatnya. Akibatnya, atom C yang ditinggalkan oleh <sup>+</sup>OH<sub>2</sub> menjadi bermuatan

positif dan menjadi tidak stabil. Karbokation yang tidak stabil mengalami resonansi elektron untuk mestabilkan diri sehingga akan terbentuk butena (Gambar 4.11).



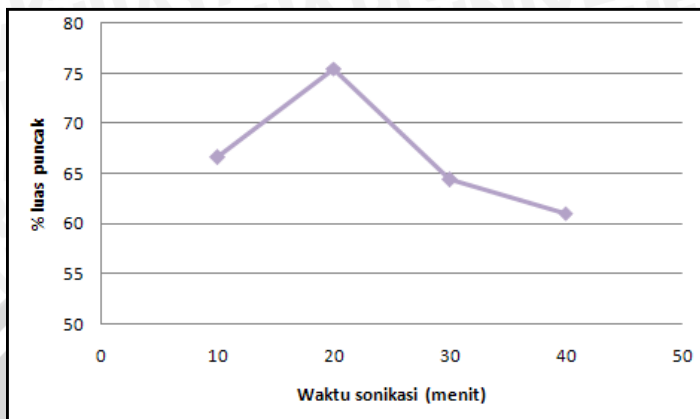
Gambar 4.11 Reaksi dehidrasi 1-butanol

Proses sonikasi dilakukan dengan melakukan variasi waktu yang digunakan untuk sintesis. Pada sintesis 1-butanol digunakan variasi waktu sonikasi selama 10, 15, 20, dan 25 menit untuk mengetahui waktu optimum sintesis. Penentuan waktu optimum sintesis 1-butanol dilakukan melalui analisis terhadap kromatogram KG. Analisis terhadap kromatogram hasil identifikasi 1-butanol dengan KG secara kuantitatif dapat dilakukan dengan membandingkan luas puncak yang dihasilkan oleh 1-butanol sintesis pada tiap variasi waktu sonikasi. Perbandingan persen luas puncak 1-butanol sintesis terhadap variasi waktu sonikasi ditunjukkan pada tabel 4.5.

Tabel 4.5 Perbandingan persen luas puncak 1-butanol dengan variasi waktu sonikasi

No	Waktu Sonikasi (menit)	Luas Puncak (%)
1	10	66,60
2	20	75,41
3	30	64,35
4	40	61,04

Dari tabel diatas dapat dibuat grafik hubungan antara waktu sonikasi dengan persen luas puncak senyawa hasil sintesis (Gambar 4.12).



Gambar 4.12 Grafik hubungan antara waktu sonikasi dengan persen luas puncak 1-butanol sintesis

Pada Gambar 4.12 dapat diketahui bahwa sintesis 1-butanol mengalami peningkatan persen luas puncak dari 66,60% pada lama sonikasi 10 menit menjadi 75,41% pada lama sonikasi 20 menit. Analisis lebih lanjut menunjukkan adanya penurunan persen luas puncak seiring dengan penambahan waktu sonikasi. Persen luas puncak menurun dari 75,41% pada lama sonikasi 10 menit menjadi 64,35% dan 61,04% pada lama sonikasi 30 menit dan 40 menit. Dari persen luas puncak kromatogram hasil analisis dengan KG dapat diketahui waktu optimum untuk sintesis 1-butanol yaitu dengan lama sonikasi 20 menit.

Persen hasil sintesis 1-butanol dapat dihitung berdasarkan persen luas puncak pada kromatogram KG. Perhitungan persen hasil sintesis pada Lampiran 3.2 menunjukkan bahwa persen hasil sintesis meningkat seiring dengan peningkatan persen luas puncak dan menurun lagi seiring dengan penurunan persen luas puncak pada kromatogram KG. Pada waktu sonikasi optimum (20 menit), persen hasil produk sintesis mencapai 73,54%. Pada lama waktu sonikasi 20 menit tersebut, sebagian besar molekul reaktan yang ada pada larutan mencapai energi aktivasinya sehingga persentase hasil sintesis mengalami peningkatan akibat banyaknya 1-butanol yang terbentuk.

Energi ultrasonik yang berlebihan pada sistem dapat menyebabkan menurunnya produk hasil sintesis. Penurunan persen luas puncak 1-butanol tersebut disertai dengan meningkatnya persen

luas puncak yang diduga merupakan senyawa butena. Tabel 4.6 menunjukkan munculnya puncak baru selain puncak yang dihasilkan oleh 1-butanol, dimana luas dari puncak-puncak tersebut semakin bertambah seiring dengan bertambahnya waktu sonikasi.

Tabel 4.6 Puncak-puncak yang timbul pada kromatogram KG 1-butanol dengan berbagai variasi waktu sonikasi

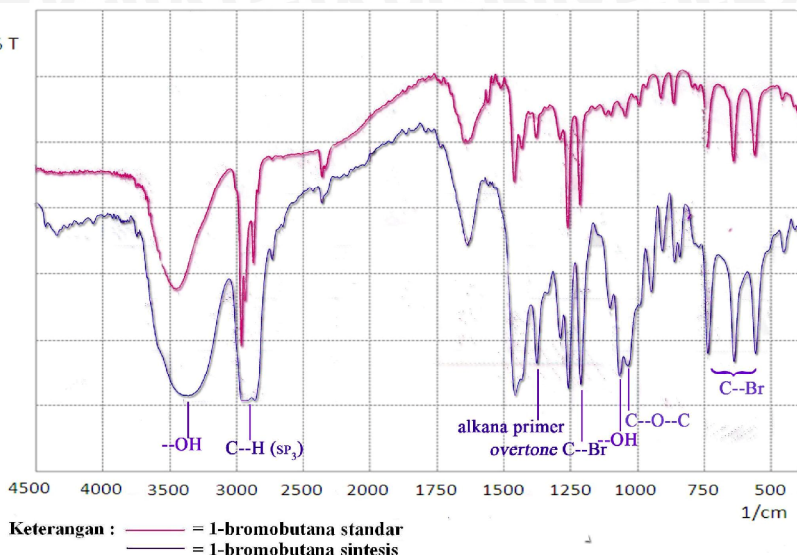
Waktu Sonikasi (menit)	Waktu Retensi (menit)	Luas Puncak (%)	Senyawa
10	10.721	5.23	butena
	12.26	66.6	1-butanol
20	10.656	16.09	butena
	13.144	75.41	1-butanol
30	10.719	12.26	butena
	13.241	64.35	1-butanol
40	10.559	26.74	butena
	13.224	61.04	1-butanol

### 4.3 Sintesis 1-Bromobutana

Tahapan terakhir dari rangkaian sintesis 1-bromobutana adalah reaksi brominasi 1-butanol menjadi 1-bromobutana. Brominasi dilakukan dengan mereaksikan HBr hasil preparasi (sub bab 3.4.1) dan 1-butanol dalam suasana asam. Sama halnya dengan sintesis 1-bromopropana, larutan campuran HBr, 1-butanol dan  $H_2SO_4$  ini disonikasi untuk mempercepat reaksi sintesisnya.

Senyawa 1-bromobutana hasil sintesis dianalisis dengan menggunakan spektrofotometer FTIR untuk mengetahui gugus fungsinya. Spektra senyawa hasil sintesis kemudian dibandingkan dengan 1-bromobutana standar untuk mengetahui terjadinya perubahan gugus fungsi. Profil spektra 1-bromobutana hasil sintesis dengan 1-bromobutana standar ditunjukkan pada Gambar 4.13.

% T



Gambar 4.13 Spektra FTIR 1-bromobutana

Berdasarkan spektra FTIR pada Gambar 4.13, dapat dilihat bahwa terdapat beberapa persamaan antara serapan 1-bromobutana standar dengan 1-bromobutana hasil sintesis. Beberapa pita serapan utama yang terdapat pada spektra tersebut disajikan pada Tabel 4.7.

Tabel 4.7 Frekuensi absorpsi gugus fungsi dideteksi menggunakan FTIR pada 1-bromobutana

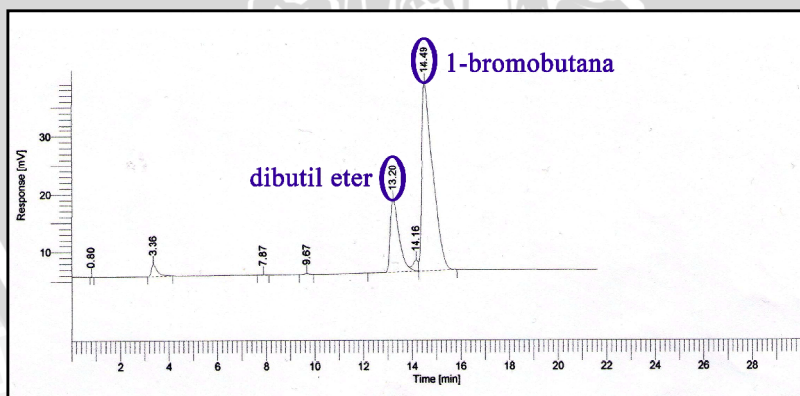
Kisaran Frekuensi ( $\text{cm}^{-1}$ )	Model Vibrasi
563,18	vibrasi ulur C—Br
1070,42	vibrasi ulur C—O dan vibrasi tekuk O—H
1039,56	vibrasi ulur C—O—C
1216,03	<i>overtone</i> C—Br
1379,97	vibrasi tekuk gugus butil (rantai primer)
1461,94	vibrasi tekuk gugus butil
2968,24 dan 2870,84	vibrasi ulur $\text{C}_{\text{sp}^3}$ —H gugus alkil
3401,23	vibrasi ulur ikatan hidrogen O—H



Hasil analisis spektra FTIR pada Tabel 4.7 menunjukkan bahwa produk sintesis yang dianalisis mempunyai ikatan C—Br yang mempunyai serapan pada bilangan gelombang 563,18  $\text{cm}^{-1}$  yang diperkuat dengan munculnya *overtone* C—Br pada bilangan gelombang 1216,03  $\text{cm}^{-1}$ . Hal ini menunjukkan telah terjadinya reaksi brominasi alkohol. Gugus alkana primer ditunjukkan oleh adanya pita serapan pada bilangan gelombang 2968,24 dan 2870,84  $\text{cm}^{-1}$  yang menunjukkan adanya vibrasi ulur asimetris pada ikatan  $\text{CH}_3$ . Adanya gugus alkana primer diperkuat oleh munculnya pita serapan di daerah *finger print* pada bilangan gelombang 1379,97  $\text{cm}^{-1}$  yang menunjukkan terjadinya vibrasi tekuk pada gugus butil.

Selain serapan-serapan yang menunjukkan adanya alkil halida primer yang terdapat pada produk hasil sintesis, terdapat serapan lain yang diduga merupakan produk samping dari reaksi sintesis 1-bromobutana. Pada bilangan gelombang 1039,56  $\text{cm}^{-1}$  terdapat puncak serapan akibat adanya vibrasi ulur dari ikatan C—O—C yang menunjukkan adanya eter (dibutil eter) dalam produk hasil sintesis.

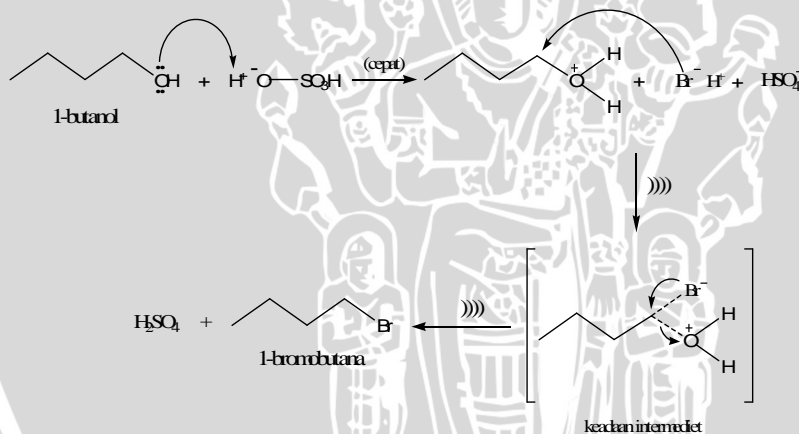
Analisis senyawa hasil sintesis dilanjutkan dengan melakukan kromatografi gas. Analisis secara kualitatif terhadap kromatogram hasil identifikasi 1-bromobutana dengan KG dapat dilakukan dengan membandingkan waktu retensi yang dihasilkan oleh 1-bromobutana standar dengan 1-bromobutana hasil sintesis. Kromatogram KG 1-bromobutana ditunjukkan pada Gambar 4.14.



Gambar 4.14 Kromatogram KG 1-bromobutana dengan waktu sonikasi 25 menit

Kromatogram KG hasil identifikasi menunjukkan bahwa 1-bromobutana standar memiliki  $t_R$  14,66 menit (Lampiran 2.5), sedangkan berdasarkan Gambar 4.14, 1-bromobutana yang dihasilkan dari sintesis dengan bantuan gelombang ultrasonik memiliki  $t_R$  antara 14,26–14,49 menit. Waktu retensi yang ditunjukkan antara kedua jenis kromatogram menunjukkan adanya 1-bromobutana pada senyawa hasil sintesis karena  $t_R$  dari kromatogram-kromatogram tersebut hampir sama. Produk samping dari reaksi brominasi yang berupa dibutil eter muncul pada  $t_R$  13,20 menit, dibutil eter keluar dari kolom lebih dulu karena sifatnya yang lebih polar jika dibandingkan dengan 1-bromobutana hasil sintesis.

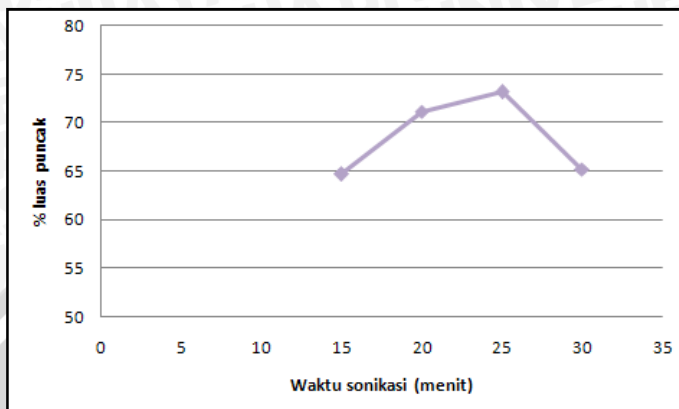
Reaksi pembuatan 1-bromobutana terjadi melalui mekanisme reaksi  $S_N2$ , dimana penggantian ion oksonium oleh ion  $Br^-$  terjadi secara simultan. Mekanisme reaksi brominasi 1-butanol ditunjukkan pada Gambar 4.15.



Gambar 4.15 Reaksi brominasi 1-butanol

Dalam reaksi brominasi 1-butanol terjadi pembentukan produk samping berupa dibutil eter. Dibutil eter terjadi melalui reaksi kondensasi 1-butanol yang tidak dapat terprotonasi meskipun lingkungannya asam. 1-Butanol tersebut kemudian akan berkompetisi dengan ion  $Br^-$  untuk menggantikan gugus oksonium pada 1-butanol yang terprotonasi. Reaksi kondensasi 1-butanol dapat dilihat pada Gambar 4.16.





Gambar 4.17 Grafik hubungan antara waktu sonikasi dengan persen luas puncak 1-bromobutana sintesis

Berdasarkan Gambar 4.17 dapat diketahui bahwa sintesis 1-bromobutana mengalami peningkatan persen luas puncak dari 71,14% pada lama sonikasi 20 menit menjadi 73,14% pada lama sonikasi 25 menit. Analisis lebih lanjut menunjukkan adanya penurunan persen luas puncak senyawa hasil sintesis seiring dengan penambahan waktu sonikasi. Persen luas puncak menurun dari 73,14% pada lama sonikasi 25 menit menjadi 65,20% pada lama sonikasi 30 menit yang menandakan terbentuknya senyawa lain akibat adanya penambahan waktu sonikasi. Dari persen luas puncak kromatogram hasil analisis dengan KG dapat diketahui waktu optimum untuk sintesis 1-bromobutana yaitu dengan lama sonikasi 25 menit.

Penurunan persen luas puncak senyawa hasil sintesis yang disertai dengan munculnya puncak-puncak lain ditandai dengan munculnya serapan-serapan lain pada kromatogram KG selain serapan 1-bromobutana hasil sintesis. Tabel 4.9 menunjukkan munculnya puncak baru selain puncak yang dihasilkan oleh 1-bromobutana, dimana luas dari puncak-puncak tersebut semakin bertambah seiring dengan bertambahnya waktu sonikasi.

Tabel 4.9 Pucak-puncak yang timbul pada kromatogram KG 1-bromobutana dengan berbagai variasi waktu sonikasi

Waktu Sonikasi (menit)	Waktu Retensi (menit)	Luas Puncak (%)	Senyawa
15	13.911	1.07	dibutil eter
	14.263	64.69	1-bromobutana
20	13.905	1.29	dibutil eter
	14.226	71.14	1-bromobutana
25	13.204	22.45	dibutil eter
	14.488	73.14	1-bromobutana
30	13.905	1.26	dibutil eter
	14.26	65.2	1-bromobutana

Persen hasil sintesis 1-bromobutana dapat dihitung berdasarkan persen luas puncak pada kromatogram KG. Perhitungan persen hasil sintesis pada Lampiran 3.3 menunjukkan bahwa persen hasil sintesis meningkat seiring dengan peningkatan persen luas puncak dan menurun lagi seiring dengan penurunan persen luas puncak pada kromatogram KG. Pada waktu sonikasi optimum (25 menit), persen hasil produk sintesis mencapai 62,08%.

Meskipun reaksi sintesis 1-bromobutana membutuhkan energi pemutusan ikatan yang sama dengan reaksi sintesis 1-bromopropana, tetapi reaksi ini pada kenyataannya membutuhkan waktu sonikasi yang lebih lama. Hal ini disebabkan oleh perbedaan panjang rantai alkil yang berakibat pada sterik yang ditimbulkan. Menurut Fessenden dan Fessenden (1982), semakin panjang rantai alkil maka akan semakin sulit pula reaksi substitusinya. Berdasarkan pernyataan tersebut, 1-butanol akan lebih sulit dibrominasi jika dibandingkan dengan 1-propanol sehingga sintesis 1-bromobutana akan membutuhkan waktu sonikasi yang lebih lama jika dibandingkan dengan waktu sonikasi pada sintesis 1-bromopropana.



## **BAB V**

### **KESIMPULAN DAN SARAN**

#### **5.1 Kesimpulan**

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa :

1. Penggunaan gelombang ultrasonik mampu mereduksi waktu pada setiap tahapan reaksi sintesis 1-bromobutana hingga kurang dari 30 menit.
2. Waktu optimum sonikasi sintesis 1-bromopropana dicapai pada lama sonikasi 10 menit dengan persen hasil 86,23%, pada sintesis 1-butanol dicapai pada lama sonikasi 20 menit dengan didapatkan persen hasil sebesar 73,54%, sedangkan sintesis 1-bromobutana, waktu optimum sonikasi dicapai pada lama sonikasi 25 menit dengan persen hasil 62,08%.

#### **5.2 Saran**

Pada setiap proses optimasi, sebaiknya dilakukan pengulangan untuk mengetahui reproduibilitas dari penelitian yang dilakukan. Selain itu, penelitian lebih lanjut mengenai metode alternatif untuk mempercepat berlangsungnya reaksi brominasi alkohol serta metode halogenasi yang lebih efektif sangat dibutuhkan sehingga dapat meningkatkan persen hasil sintesis.

## DAFTAR PUSTAKA

- AcheChemPack. 2009. **5A Molecular Sieve**. <http://www.restek.com>.  
Tanggal akses: 6 April 2009.
- Anonymous. 2008. **N-Butyl Bromide**.  
<http://chemicaland21.com/specialtychem/finechem/N-BUTYL%20BROMIDE.htm>. Tanggal akses: 28 September 2008.
- Ahluwalia, V.K. dan R. Anggarwal. 2006. **Organic Synthesis Special Techniques**. 2nd edition. Alpha Science International Ltd. Oxford. 145.
- Berthelot, J. Y. Bernard. dan B. Desmazières. 1995. **Action of Tetrabutylammonium Tri Bromide with Para-substituted Chalcones in Protic and Aprotic Media**. *Chan. J. Chem.* (73) : 1526 – 1530.
- Brady, J.E. dan F. Senese. 2004. **Chemistry Matter and Its Change**. 4<sup>th</sup> edition. John Willey and Sons Inc. New Jersey.
- Cameron, J.R. dan J.G. Skrofonick. 1978. **Medical Physics**. John Willey and Sons Inc. New York. 253-287.
- Casey, M. 2007. **Methods In Organic Synthesis: Retrosynthetic Analysis**.  
<http://www.ucd.ie/chem/casey/Lectures%201%20to%204%2007.pdf>. Tanggal akses : 7 Juni 2008.
- Castello, D. 1987. **Effect of Solute Polarity on the Performance of Porapak Type Porous Polymers**. *Cromatographia..* 23(11):839-843.
- Corey, E.J. 1988. **Retrosynthetic Thinking - Essentials and Examples**. *Chem. Soc. Rev.* (17): 111-133.
- Day, R.A. dan A.L. Underwood. 2001. **Analisis Kimia Kuantitatif**. Alih Bahasa : Iis Sopyan. Erlangga. Jakarta.
- Fessenden, R.J. dan S.J. Fessenden. 1982. **Kimia Organik**. Jilid 1. Edisi ketiga. Alih bahasa : Aloysius Hadyana Pudjaatmaka. Penerbit Erlangga. Jakarta.
- Furnish, B.S. A.J. Hannaford. dan V. Rogers. 1987. **Vogel's Text Book of Practical Organic Chemistry**. 4<sup>th</sup> edition. John Willey and Sons Inc. New York.
- Gritter, R. J. J.M. Babbitt dan A.E. Schwarting. 1991. **Pengantar Kromatografi**. Penerbit ITB. Bandung.

- Gunawardena, N.E. dan U.K. Bandarage. 1994. **4-Methyl-5-Nonanol (Ferrugineol) as an Agregation Pheromone of The Coconut Pest, Rhynchophorus Ferrugineus F. (Coleoptera Curculionidae): Shynthesis and Use in A Preliminary Field Assay.** *J. Natn. Sci. Coun.* Sri Lanka. 23 (2) : 71-79.
- Hendayana, S. 2006. **Kimia Pemisahan.** PT Remaja Rosdakarya. Bandung.
- Hsu, S. 2008. **Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry.** Mallinckrodt Inc. 247-253.
- Januri, A. 2004. **Analisis Serapan Susu Sapi Terhadap Gelombang Ultrasonik dengan Frekuensi 40 kHz.** Universitas Brawijaya. Malang.
- Kane, W. 1988. **Fisika.** Edisi ke tiga. ITB. Bandung. 5-6.
- Mason, T.J. 1990. **Chemistry With Ultrasound.** Elsevier Science Publishing Co. Inc. New York.
- Mason, T.J. 1997. **Sonochemistry.** Oxford University Press. New York.
- McMurry, J. 2008 **Organic Chemistry.** 7<sup>th</sup> edition. Thomson Learning. Inc. Belmont.
- Mohan, J. 2003. **Organic Analytical Chemistry Theory and Practice.** Alpha Science International Ltd. India. 212-230.
- Morisson, R.T. dan R.N. Boyd. 1992. **Organic Chemistry.** 6<sup>th</sup> edition. Prentice-Hall Inc. New Jersey.
- Norman, R.O.C. dan J.M. Coxon. 1993. **Principles of Organic Synthesis.** 3<sup>rd</sup> edition. Blackie Academic and Proffessional. Glasgow.
- Oxtoby, D.W. N.H. Natchrieb. dan W.A. Freeman. 1994. **Chemistry Science of Change.** 2<sup>nd</sup> edition. Saunders College Publishing. Philadelphia. 416-417.
- Pauling, L. 1960. **The Nature of Chemical Bond.** 3<sup>rd</sup> edition. Cornell University Press. New York.
- Pine, S.H. J.B. Henrikson. Cram dan D.J. Hammound. 1987. **Organic Chemistry.** 4<sup>th</sup> edition. Mc Graw Hill Company Inc. New York.
- Pitto, E.V. J. Eiblmaier. H. Kraut. H. Saller. dan P. Loew. 2006. **Novel Approach to Retrosynthesis Automatic Generation of Transform Libraries.**

- <http://www.infonortics.com/chemical/ch06/slides/pitto.pdf>.  
Tanggal akses: 30 November 2008.
- Poestema, M. 2003. **The Grignard and Related Reaction in Synthesis**. Departemen of Chemistry Wayne University. Michigan.
- Putmer, A. 1998. **Ultrasonic Density Sensor for Liquid**. Shaker Verlag. Jerman.
- Resnick, R. dan D. Halliday. 1992. **Fisika**. Jilid 1. Alih Bahasa: Pantur Silaban dan Erwin Sucipto. Erlangga. Jakarta.
- Sahala, S. 2005. **Pengendalian Hama Belalang Kembara (*Locusta migratoria*) Dengan Menggunakan Gelombang Ultrasonik Di Kalimantan Barat**, <http://www.damandiri.or.id/file/stepanussahalaunairbab2.pdf>. Tanggal akses : 28 November 2008.
- Sarpong, R. 2003. **Sonochemistry: Ultrasound Applications In Organic Synthesis**.  
[http://stoltz.caltech.edu/litmtg/2003/sarpong-lit-3\\_13\\_03.pdf](http://stoltz.caltech.edu/litmtg/2003/sarpong-lit-3_13_03.pdf). Tanggal akses : 08 April 2008.
- Sastrohamidjojo. 2002. **Kromatografi**. Edisi II. Penerbit Liberty. Yogyakarta.
- Schoffstall, A.M. B.A. Gaddis. dan M.L. Druelinger. 2004. **Microscale and Miniscale Organic Chemistry Laboratory Experiments**. 2<sup>nd</sup> edition. Mc Grawhill. New York. 351-352.
- Sears, F.W. dan M.W Zemansky. 1985. **Mekanika, Panas dan Bunyi**. Alih Bahasa: Sudarjana. Binacipta. Jakarta.
- Singh, V. P.K. Kanwal. K. Anupam dan G.L. Kad. 1998. **Ultrasound : A Boon in the Synthesis of Organic Compounds**. J. Department of Chemistry Panjab University. Chandigarh.
- Smith, M.B. 2001. **Organic Synthesis**. Second edition. Mc Graw Hill. New York.
- Warren, S. 1994. **Sintesis Organik Pendekatan Diskoneksi**. Penerjemah: Prof. Dr. Moch. Samhoedi Reksohadiprodojo Apt. Gadjah Mada University Press. Yogyakarta. hal. 93.
- Wenxiang, Hu dan J. Wang. 2001. **Combinatorial Catalysis with Physical, Chemical and Biological Methodologies**.

<http://www.chemistrymag.org/cji/2001/0390441e.htm>.

Tanggal akses: 02 Mei 2008.

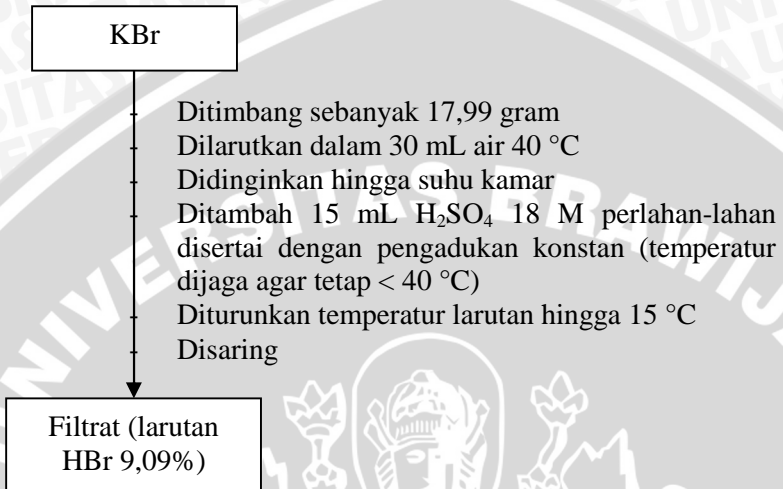
UNIVERSITAS BRAWIJAYA



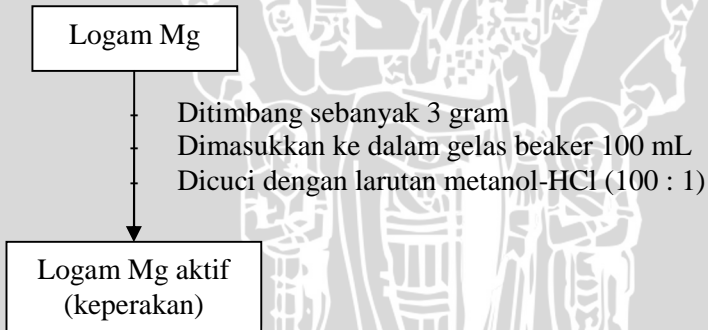


## Lampiran 1. Diagram Alir Penelitian

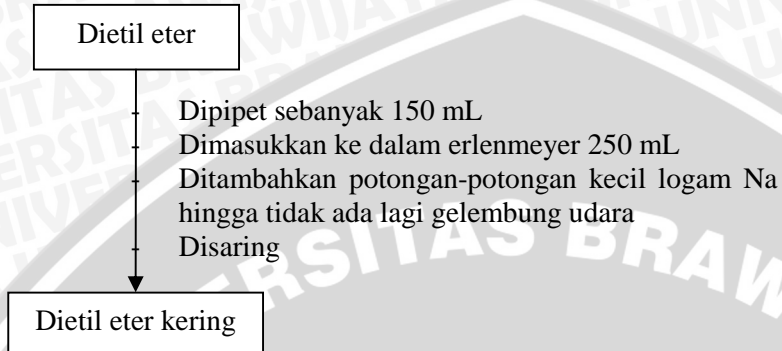
### L.1.1 Preparasi HBr



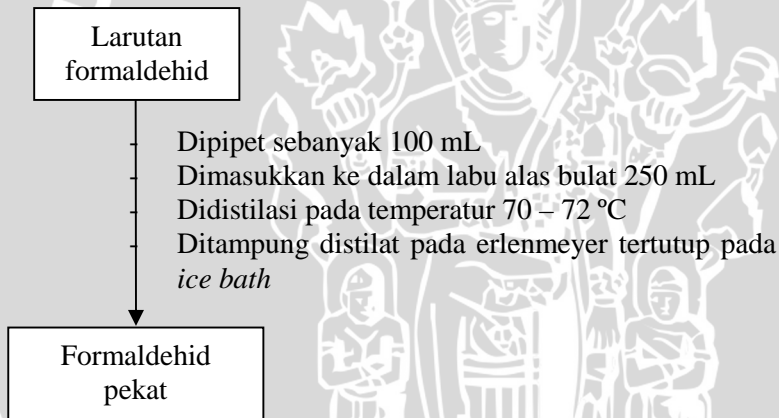
### L.1.2 Preparasi logam Mg



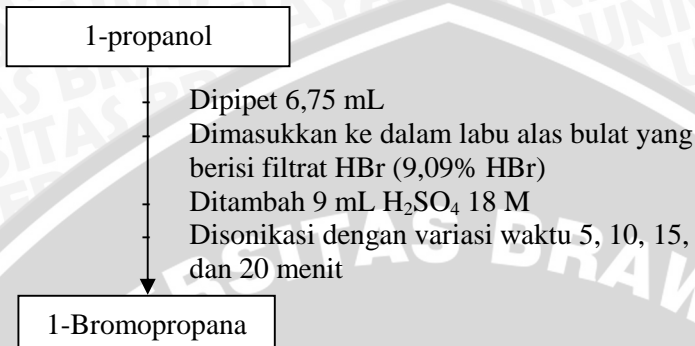
### L.1.3 Preparasi dietil eter kering



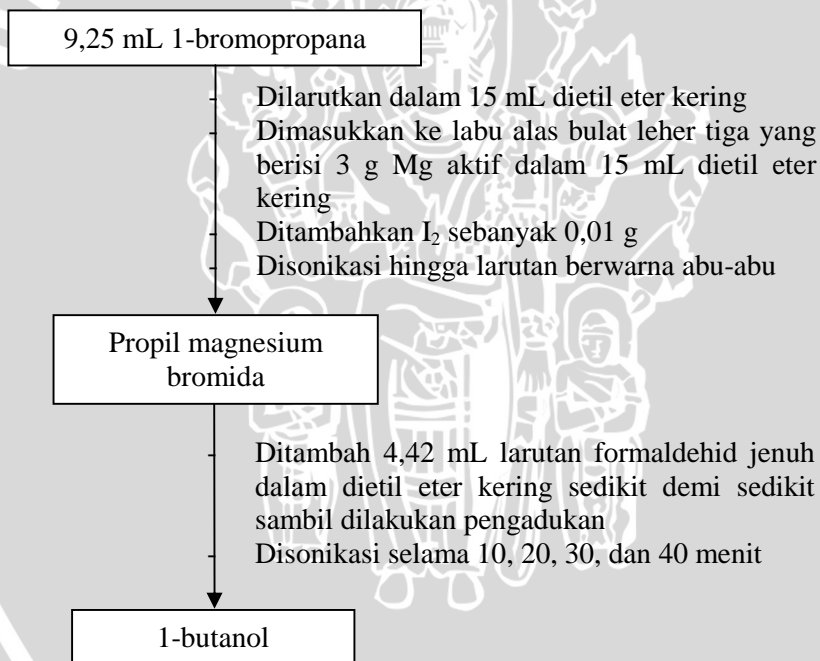
### L.1.4 Preparasi larutan formaldehid



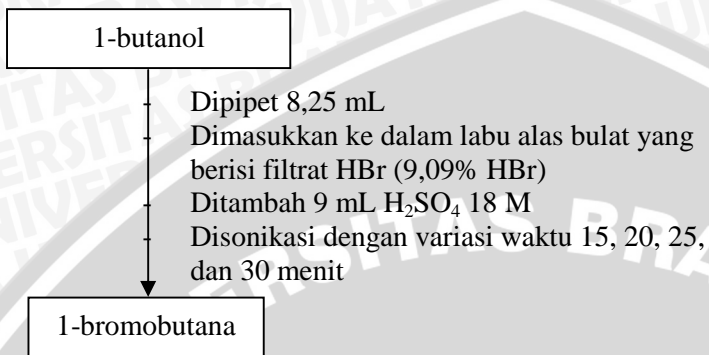
### L.1.5 Sintesis 1-bromopropana



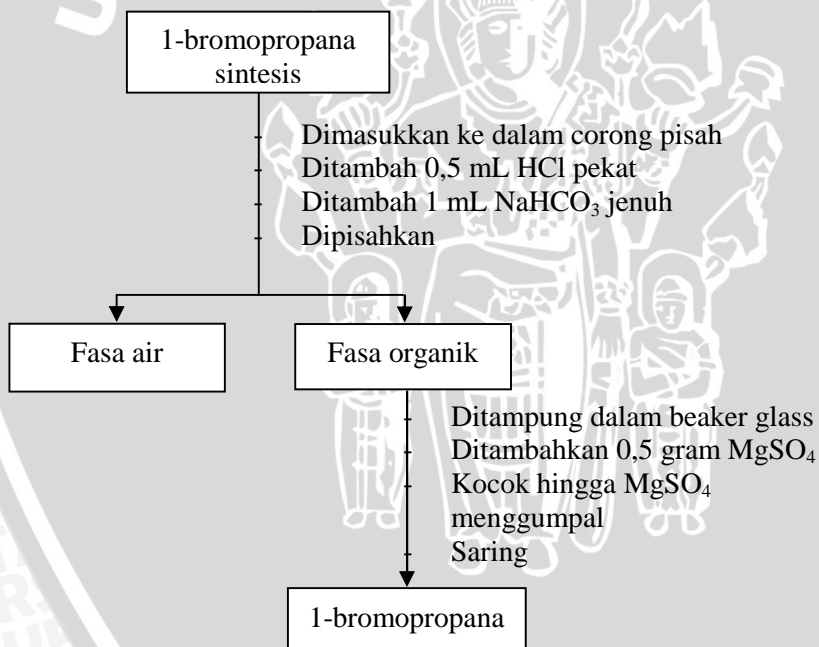
### L.1.6 Sintesis 1-butanol



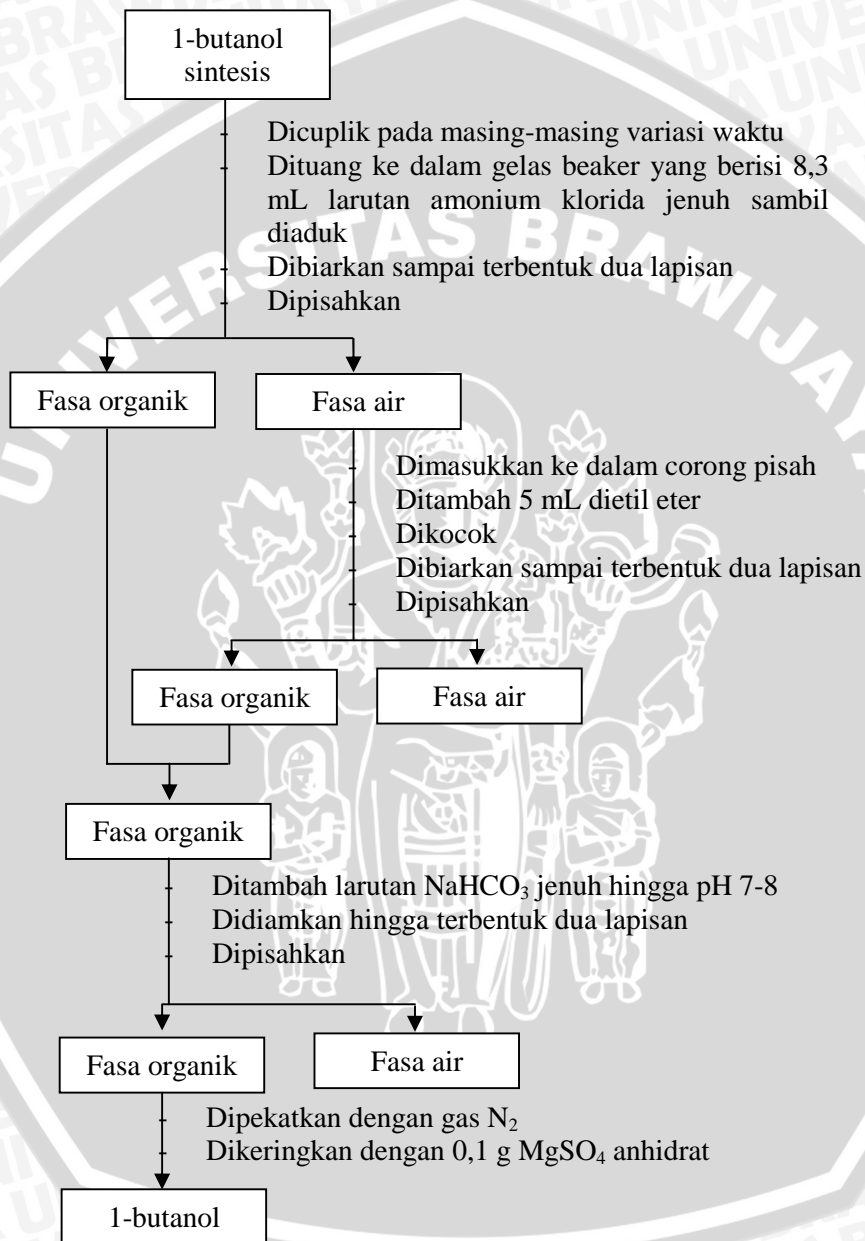
### L.1.7 Sintesis 1-bromobutana



### L.1.8 Pemisahan 1-bromopropana hasil sintesis

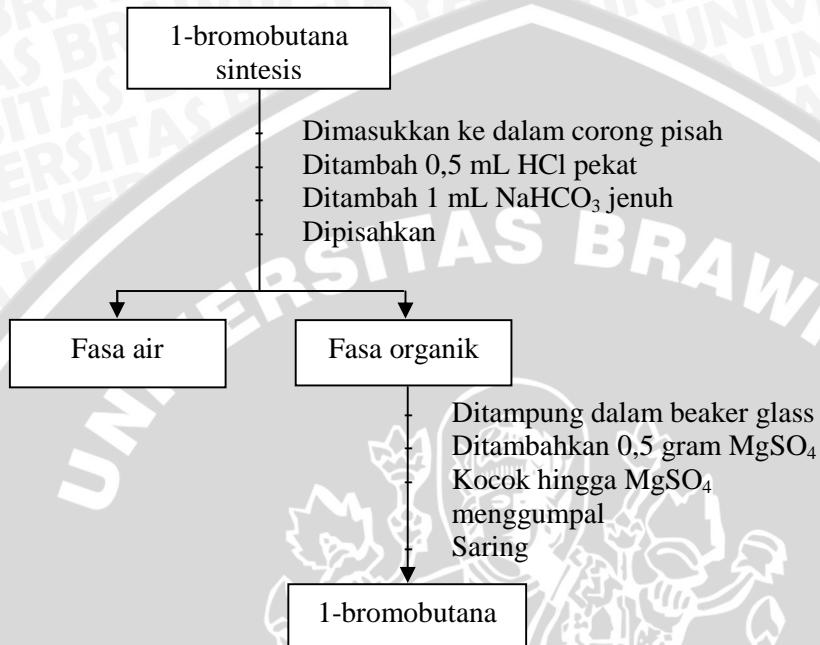


### L.1.9 Pemisahan 1-butanol hasil sintesis



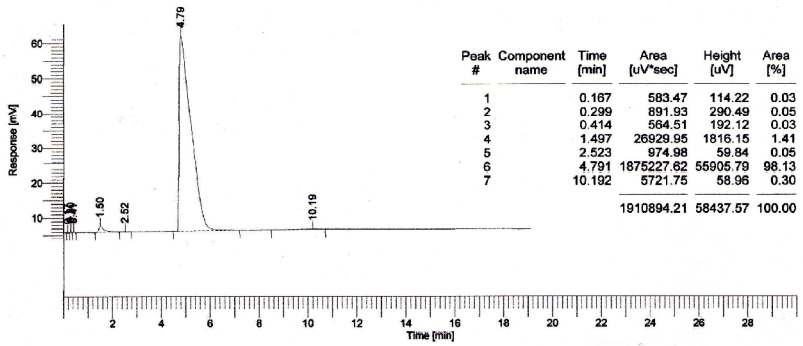


### L.1.10 Pemisahan 1-bromobutana hasil sintesis

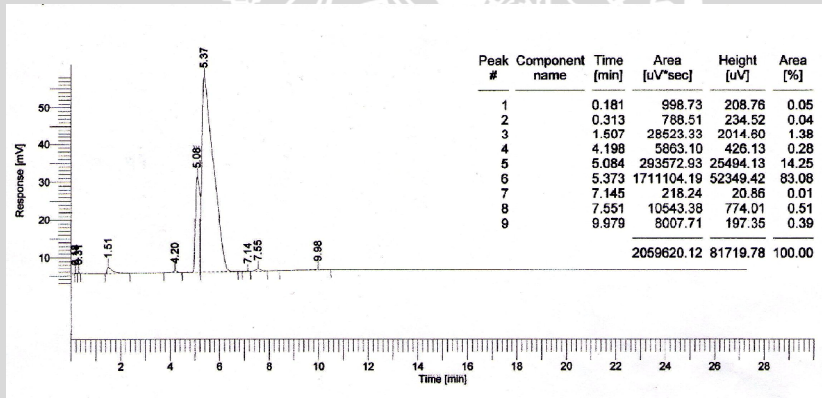


## Lampiran 2. Kromatogram KG

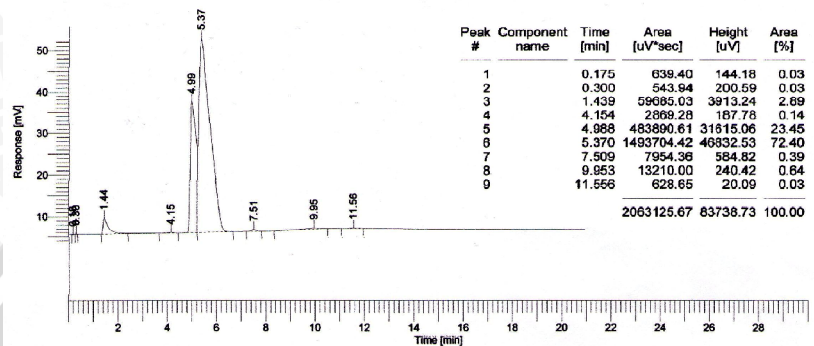
### L.2.1 Kromatogram KG 1-propanol (bahan dasar)



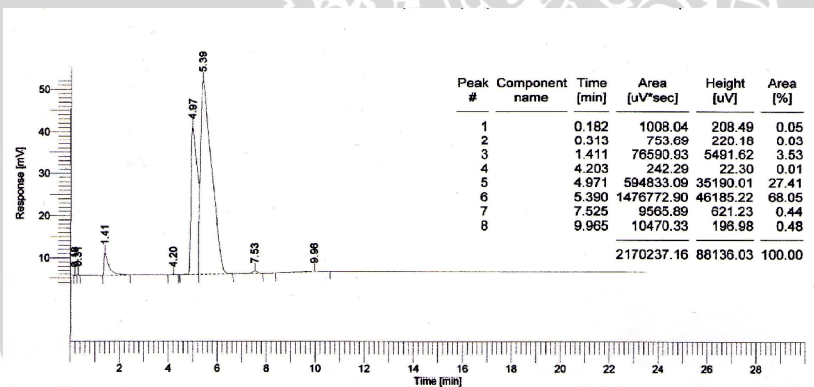
### L.2.2 Kromatogram KG 1-bromopropana hasil sintesis Kromatogram KG 1-bromopropana dengan sonikasi 5 menit



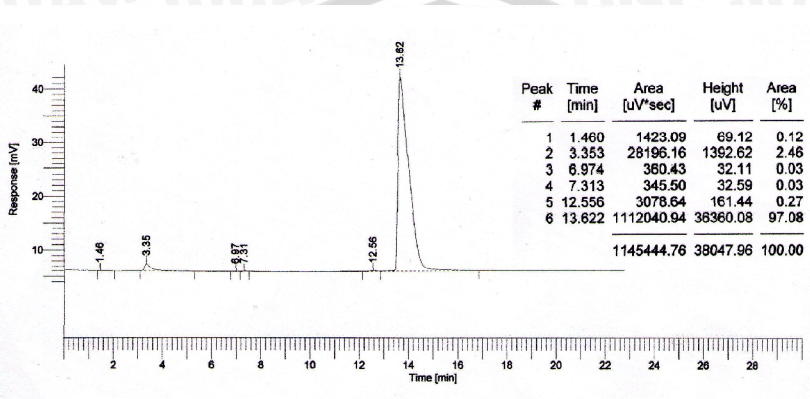
## Kromatogram KG 1-bromopropana dengan sonikasi 15 menit



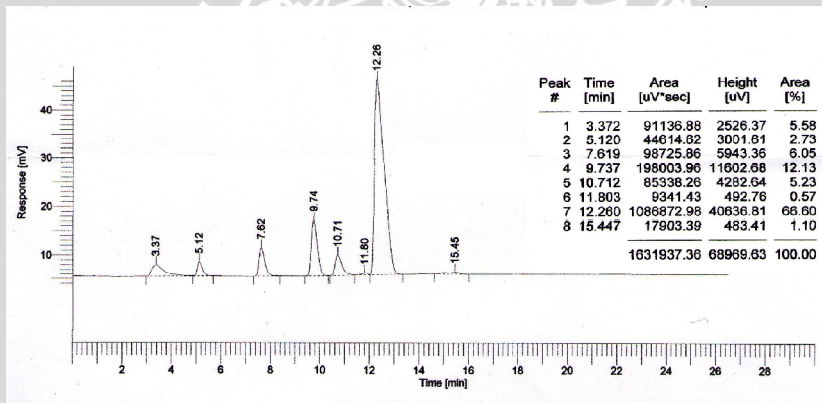
## Kromatogram KG 1-bromopropana dengan sonikasi 20 menit



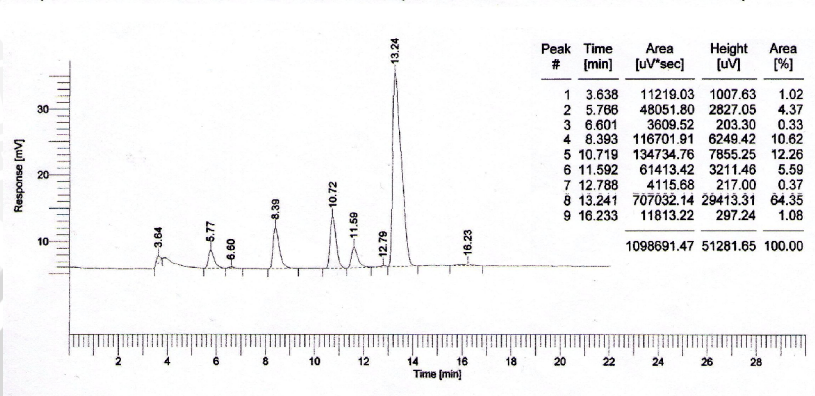
### L.2.3 Kromatogram KG 1-butanol standar



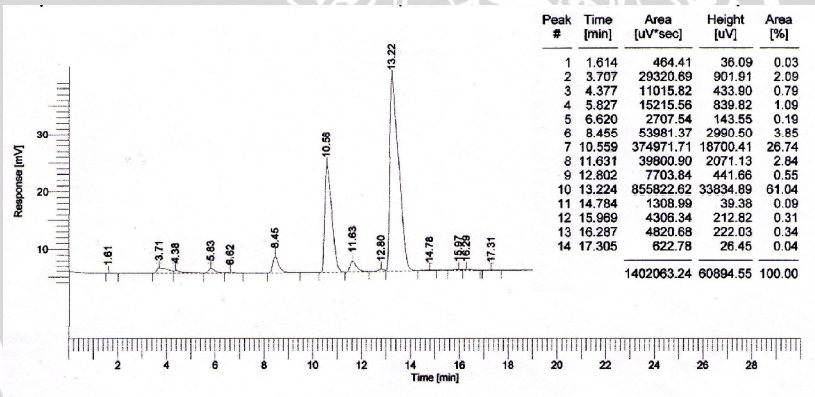
### L.2.4 Kromatogram KG 1-butanol hasil sintesis Kromatogram KG 1-butanol dengan sonikasi 10 menit



### Kromatogram KG 1-butanol dengan sonikasi 30 menit

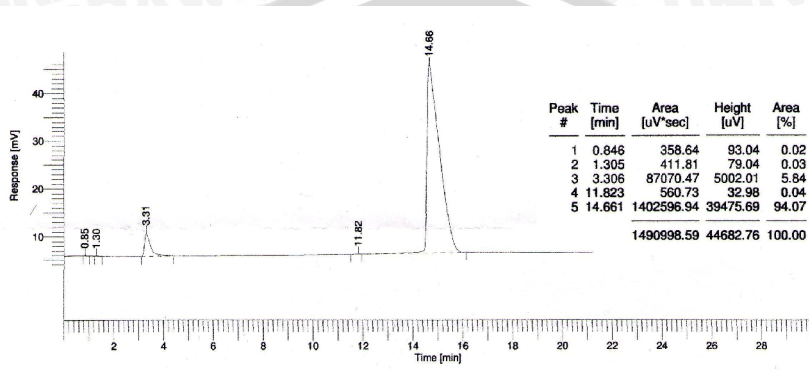


### Kromatogram KG 1-butanol dengan sonikasi 40 menit

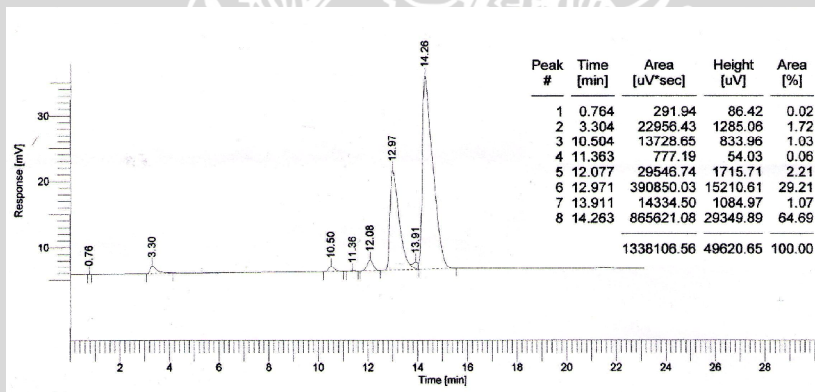




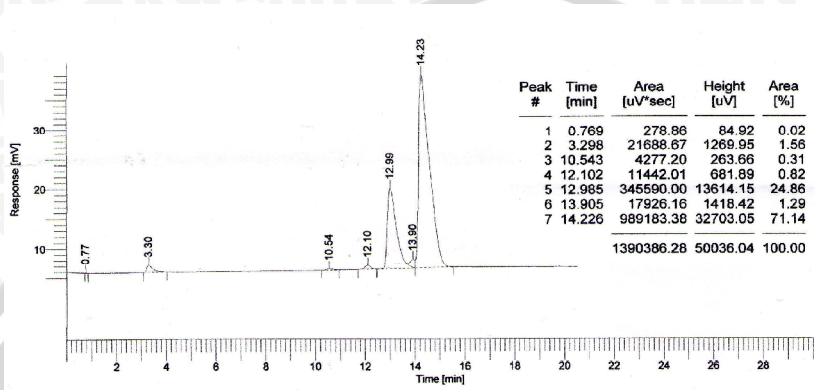
## L.2.5 Kromatogram KG 1-bromobutana standar



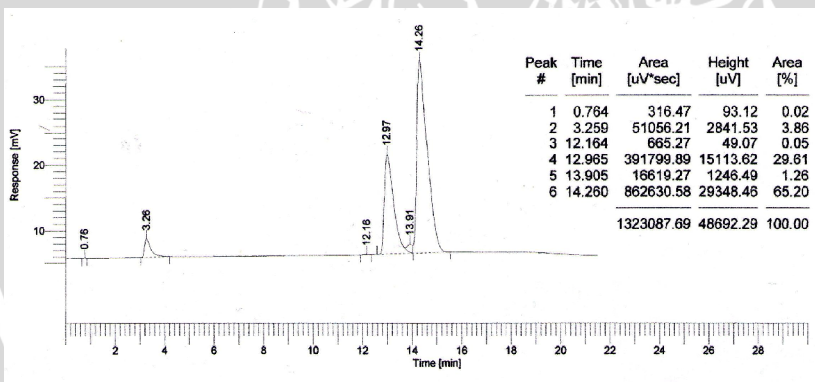
## L.2.6 Kromatogram KG 1-bromobutana hasil sintesis Kromatogram KG 1-bromobutana dengan sonikasi 15 menit



## Kromatogram KG 1-bromobutana dengan sonikasi 20 menit



## Kromatogram KG 1-bromobutana dengan sonikasi 30 menit



### Lampiran 3. Perhitungan Persen Hasil Sintesis

#### L.3.1 Sintesis 1-bromopropana



$$n \text{ C}_3\text{H}_7\text{OH} = 0,0903 \text{ mol}$$

$$n \text{ C}_3\text{H}_7\text{Br} = n \text{ C}_3\text{H}_7\text{OH} = 0,0903 \text{ mol}$$

$$\text{Mr C}_3\text{H}_7\text{Br} = 136,99 \text{ g/mol}$$

$$\text{C}_3\text{H}_7\text{Br} = 1,3537 \text{ g/mL}$$

$$\begin{aligned} m \text{ C}_3\text{H}_7\text{Br teoritis} &= n \text{ C}_3\text{H}_7\text{Br} \times \text{Mr C}_3\text{H}_7\text{Br} \\ &= 0,0903 \text{ mol} \times 122,99 \text{ g/mol} \\ &= 11,106 \text{ gram} \end{aligned}$$

#### Persen hasil 1-bromopropana dengan waktu sonikasi 5 menit

$$m \text{ C}_3\text{H}_7\text{Br} = 1,65 \text{ gram}$$

$$V \text{ total larutan} = 45 \text{ mL}$$

$$V \text{ pencuplikan} = 9 \text{ mL}$$

$$\% \text{ area GC} = 83,08\%$$

$$\begin{aligned} \% \text{ hasil sintesis} &= \frac{m \text{ C}_3\text{H}_7\text{Br} \times (V_{\text{total Larutan}}/V_{\text{pencuplikan}})}{m \text{ C}_3\text{H}_7\text{Br teoritis}} \times \\ &0,8308 \times 100\% \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \% \text{ hasil sintesis} &= \frac{1,65 \text{ gram} \times (45 \text{ mL}/9 \text{ mL})}{11,106 \text{ gram}} \times 0,8308 \times 100\% \\ &= 61,72\% \end{aligned}$$

#### Persen hasil 1-bromopropana dengan waktu sonikasi 10 menit

$$m \text{ C}_3\text{H}_7\text{Br} = 2,19 \text{ gram}$$

$$V \text{ total larutan} = 45 \text{ mL}$$

$$V \text{ pencuplikan} = 9 \text{ mL}$$

$$\% \text{ area GC} = 87,46\%$$

$$\% \text{ hasil sintesis} = \frac{m_{C_3H_7Br} \times (V_{total} \text{ Larutan} / V_{pencuplikan})}{m_{C_3H_7Br} \text{ teoritis}} \times 0,8746 \times 100\%$$

$$\% \text{ hasil sintesis} = \frac{2,19 \text{ gram} \times (45 \text{ mL} / 9 \text{ mL})}{11,106 \text{ gram}} \times 0,8746 \times 100\% = 86,23\%$$

### **Persen hasil 1-bromopropana dengan waktu sonikasi 15 menit**

$$m_{C_3H_7Br} = 1,4 \text{ gram}$$

$$V_{total} \text{ larutan} = 45 \text{ mL}$$

$$V_{pencuplikan} = 9 \text{ mL}$$

$$\% \text{ area GC} = 72,40\%$$

$$\% \text{ hasil sintesis} = \frac{m_{C_3H_7Br} \times (V_{total} \text{ Larutan} / V_{pencuplikan})}{m_{C_3H_7Br} \text{ teoritis}} \times 0,7240 \times 100\%$$

$$\% \text{ hasil sintesis} = \frac{1,4 \text{ gram} \times (45 \text{ mL} / 9 \text{ mL})}{11,106 \text{ gram}} \times 0,7240 \times 100\% = 45,63\%$$

### **Persen hasil 1-bromopropana dengan waktu sonikasi 20 menit**

$$m_{C_3H_7Br} = 1,35 \text{ gram}$$

$$V_{total} \text{ larutan} = 45 \text{ mL}$$

$$V_{pencuplikan} = 9 \text{ mL}$$

$$\% \text{ area GC} = 68,05\%$$

$$\% \text{ hasil sintesis} = \frac{m_{C_3H_7Br} \times (V_{total} \text{ Larutan} / V_{pencuplikan})}{m_{C_3H_7Br} \text{ teoritis}} \times 100\%$$

$$= 0,6805 \times 100\%$$

$$\% \text{ hasil sintesis} = \frac{1,35 \text{ gram} \times (45 \text{ mL} / 9 \text{ mL})}{11,106 \text{ gram}} \times 0,6805 \times 100\%$$

$$= 41,36\%$$

### L.3.2 Sintesis 1-butanol



$$n_{C_3H_7Br} = 0,102 \text{ mol}$$

$$n_{C_4H_9OH} = n_{C_3H_7Br} = 0,102 \text{ mol}$$

$$Mr_{C_4H_9OH} = 74,124 \text{ g/mol}$$

$$C_4H_9OH = 0,8109 \text{ g/mL}$$

$$m_{C_4H_9OH} \text{ teoritis} = n_{C_4H_9OH} \times Mr_{C_4H_9OH}$$

$$= 0,102 \text{ mol} \times 74,124 \text{ g/mol}$$

$$= 7,56 \text{ gram}$$

### Persen hasil 1-butanol dengan waktu sonikasi 10 menit

$$m_{C_4H_9OH} = 1,22 \text{ gram}$$

$$V_{total} \text{ larutan} = 43,67 \text{ mL}$$

$$V_{pencuplikan} = 9 \text{ mL}$$

$$\% \text{ area GC} = 66,60 \%$$

$$\% \text{ hasil sintesis} = \frac{m_{C_4H_9OH} \times (V_{total} \text{ Larutan} / V_{pencuplikan})}{m_{C_4H_9OH} \text{ teoritis}} \times 100\%$$

$$0,6660 \times 100\%$$



$$\begin{aligned} \% \text{ hasil sintesis} &= \frac{1,22 \text{ gram} \times (43,67 \text{ mL}/9\text{mL})}{7,56 \text{ gram}} \times 0,6660 \times 100\% \\ &= 52,13 \% \end{aligned}$$

### Persen hasil 1-butanol dengan waktu sonikasi 20 menit

$$\begin{aligned} m \text{ C}_4\text{H}_9\text{OH} &= 1,52 \text{ gram} \\ V \text{ total larutan} &= 43,67 \text{ mL} \\ V \text{ pencuplikan} &= 9 \text{ mL} \\ \% \text{ area GC} &= 75,41 \% \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \% \text{ hasil sintesis} &= \frac{m \text{ C}_4\text{H}_9\text{OH} \times (V_{\text{total Larutan}}/V_{\text{pencuplikan}})}{m \text{ C}_4\text{H}_9\text{OH teoritis}} \times \\ &0,7541 \times 100\% \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \% \text{ hasil sintesis} &= \frac{1,52 \text{ gram} \times (43,67 \text{ mL}/9\text{mL})}{7,56 \text{ gram}} \times 0,7541 \times 100\% \\ &= 73,54 \% \end{aligned}$$

### Persen hasil 1-butanol dengan waktu sonikasi 30 menit

$$\begin{aligned} m \text{ C}_4\text{H}_9\text{OH} &= 0,9 \text{ gram} \\ V \text{ total larutan} &= 43,67 \text{ mL} \\ V \text{ pencuplikan} &= 9 \text{ mL} \\ \% \text{ area GC} &= 64,35 \% \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \% \text{ hasil sintesis} &= \frac{m \text{ C}_4\text{H}_9\text{OH} \times (V_{\text{total Larutan}}/V_{\text{pencuplikan}})}{m \text{ C}_4\text{H}_9\text{OH teoritis}} \times \\ &0,6435 \times 100\% \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \% \text{ hasil sintesis} &= \frac{0,9 \text{ gram} \times (43,67 \text{ mL}/9\text{mL})}{7,56 \text{ gram}} \times 0,6435 \times 100\% \\ &= 37,15 \% \end{aligned}$$

### Persen hasil 1-butanol dengan waktu sonikasi 40 menit

$m \text{ C}_4\text{H}_9\text{OH}$	= 0,77 gram
$V$ total larutan	= 43,67 mL
$V$ pencuplikan	= 9 mL
% area GC	= 61,04 %

$$\% \text{ hasil sintesis} = \frac{m \text{ C}_4\text{H}_9\text{OH} \times (V_{\text{total}} \text{ Larutan} / V_{\text{pencuplikan}})}{m \text{ C}_4\text{H}_9\text{OH teoritis}} \times 0,6104 \times 100\%$$

$$\% \text{ hasil sintesis} = \frac{0,77 \text{ gram} \times (43,67 \text{ mL} / 9 \text{ mL})}{7,56 \text{ gram}} \times 0,6104 \times 100\%$$
$$= 30,15 \%$$

### L.3.3 Sintesis 1-bromobutana



$n \text{ C}_4\text{H}_9\text{OH}$	= 0,0903 mol
$n \text{ C}_4\text{H}_9\text{Br}$	= mol $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ = 0,0903 mol
$\text{Mr } \text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$	= 137,01 g/mol
$\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$	= 1,279 g/mL
$m \text{ C}_4\text{H}_9\text{Br}$ teoritis	= $n \text{ C}_4\text{H}_9\text{Br} \times \text{Mr } \text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$
	= 0,0903 mol x 137,01 g/mol
	= 12,37 gram

### Persen hasil 1-bromobutana dengan waktu sonikasi 15 menit

$m \text{ C}_4\text{H}_9\text{Br}$	= 1,42 gram
$V$ total larutan	= 46,5 mL
$V$ pencuplikan	= 9 mL
% area GC	= 64,69%

$$\% \text{ hasil sintesis} = \frac{m_{C_4H_9Br} \times (V_{total} \text{ Larutan} / V_{pencuplikan})}{m_{C_4H_9Br} \text{ teoritis}} \times$$

$$0,6469 \times 100\%$$

$$\% \text{ hasil sintesis} = \frac{1,42 \text{ gram} \times (45 \text{ mL} / 9 \text{ mL})}{12,37 \text{ gram}} \times 0,6469 \times 100\%$$

$$= 37,13 \%$$

**Persen hasil 1-bromobutana dengan waktu sonikasi 20 menit**

$$m_{C_4H_9Br} = 1,4 \text{ gram}$$

$$V_{total} \text{ larutan} = 46,5 \text{ mL}$$

$$V_{pencuplikan} = 9 \text{ mL}$$

$$\% \text{ area GC} = 71,14 \%$$

$$\% \text{ hasil sintesis} = \frac{m_{C_4H_9Br} \times (V_{total} \text{ Larutan} / V_{pencuplikan})}{m_{C_4H_9Br} \text{ teoritis}} \times$$

$$0,7114 \times 100\%$$

$$\% \text{ hasil sintesis} = \frac{1,4 \text{ gram} \times (45 \text{ mL} / 9 \text{ mL})}{12,37 \text{ gram}} \times 0,7114 \times 100\%$$

$$= 40,26 \%$$

**Persen hasil 1-bromobutana dengan waktu sonikasi 25 menit**

$$m_{C_4H_9Br} = 2,1 \text{ gram}$$

$$V_{total} \text{ larutan} = 46,5 \text{ mL}$$

$$V_{pencuplikan} = 9 \text{ mL}$$

$$\% \text{ area GC} = 73,14 \%$$

$$\% \text{ hasil sintesis} = \frac{m_{C_4H_9Br} \times (V_{total} \text{ Larutan} / V_{pencuplikan})}{m_{C_4H_9Br} \text{ teoritis}} \times$$

$$0,7314 \times 100\%$$

$$\begin{aligned} \% \text{ hasil sintesis} &= \frac{2,1 \text{ gram} \times (45 \text{ mL}/9\text{mL})}{12,37 \text{ gram}} \times 0,7314 \times 100\% \\ &= 62,08 \% \end{aligned}$$

**Persen hasil 1-bromobutana dengan waktu sonikasi 30 menit**

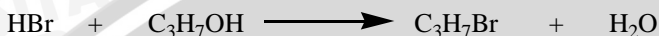
$$\begin{aligned} m \text{ C}_4\text{H}_9\text{Br} &= 1,52 \text{ gram} \\ V \text{ total larutan} &= 46,5 \text{ mL} \\ V \text{ pencuplikan} &= 9 \text{ mL} \\ \% \text{ area GC} &= 65,20 \% \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \% \text{ hasil sintesis} &= \frac{m \text{ C}_4\text{H}_9\text{Br} \times (V_{\text{total Larutan}}/V_{\text{pencuplikan}})}{m \text{ C}_4\text{H}_9\text{Br teoritis}} \times \\ &0,6520 \times 100\% \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \% \text{ hasil sintesis} &= \frac{1,52 \text{ gram} \times (45 \text{ mL}/9\text{mL})}{12,37 \text{ gram}} \times 0,6520 \times 100\% \\ &= 40,06\% \end{aligned}$$

## Lampiran 4. Perhitungan Energi Reaksi Sintesis

### L.4.1 Sintesis 1-bromopropana



$$n \text{ HBr} = 0,102 \text{ mol}$$

$$H \text{ ikatan H—Br} = 366 \text{ kJ/mol}$$

$$H \text{ pemutusan ikatan H—Br} = 366 \text{ kJ/mol} \times 0,102 \text{ mol} \\ = 37,332 \text{ kJ}$$

$$n \text{ C}_3\text{H}_7\text{OH} = 0,0903 \text{ mol}$$

$$H \text{ ikatan C—O} = 351 \text{ kJ/mol}$$

$$H \text{ pemutusan ikatan C—O} = 351 \text{ kJ/mol} \times 0,0903 \text{ mol} \\ = 31,695 \text{ kJ}$$

$$n \text{ C}_3\text{H}_7\text{OH} = 0,0903 \text{ mol}$$

$$H \text{ ikatan C—Br} = 276 \text{ kJ/mol}$$

$$H \text{ pembentukan ikatan C—Br} = 276 \text{ kJ/mol} \times 0,0903 \text{ mol} \\ = 24,923 \text{ kJ}$$

$$n \text{ C}_3\text{H}_7\text{OH} = 0,0903 \text{ mol}$$

$$H \text{ ikatan O—H} = 463 \text{ kJ/mol}$$

$$H \text{ pembentukan ikatan O—H} = 463 \text{ kJ/mol} \times 0,0903 \text{ mol} \\ = 41,809 \text{ kJ}$$

$$H \text{ reaksi} = H_{\text{produk}} - H_{\text{reaktan}} \\ = (24,923 \text{ kJ} + 41,809 \text{ kJ}) - (37,332 \text{ kJ} + 31,695 \text{ kJ}) \\ = 66,732 \text{ kJ} - 69,027 \text{ kJ} \\ = - 2,295 \text{ kJ}$$

$$H \text{ reaksi} = \text{Energi reaksi}$$

$$\text{Energi reaksi} = - 2,295 \text{ kJ}$$



#### L.4.2 Sintesis 1-bromobutana



$$n \text{ HBr} = 0,102 \text{ mol}$$

$$H \text{ ikatan H—Br} = 366 \text{ kJ/mol}$$

$$H \text{ pemutusan ikatan H—Br} = 366 \text{ kJ/mol} \times 0,102 \text{ mol} \\ = 37,332 \text{ kJ}$$

$$n \text{ C}_4\text{H}_9\text{OH} = 0,0903 \text{ mol}$$

$$H \text{ ikatan C—O} = 351 \text{ kJ/mol}$$

$$H \text{ pemutusan ikatan C—O} = 351 \text{ kJ/mol} \times 0,0903 \text{ mol} \\ = 31,695 \text{ kJ}$$

$$n \text{ C}_4\text{H}_9\text{OH} = 0,0903 \text{ mol}$$

$$H \text{ ikatan C—Br} = 276 \text{ kJ/mol}$$

$$H \text{ pembentukan ikatan C—Br} = 276 \text{ kJ/mol} \times 0,0903 \text{ mol} \\ = 24,923 \text{ kJ}$$

$$n \text{ C}_4\text{H}_9\text{OH} = 0,0903 \text{ mol}$$

$$H \text{ ikatan O—H} = 463 \text{ kJ/mol}$$

$$H \text{ pembentukan ikatan O—H} = 463 \text{ kJ/mol} \times 0,0903 \text{ mol} \\ = 41,809 \text{ kJ}$$

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

$$= (24,923 \text{ kJ} + 41,809 \text{ kJ}) - (37,332 \text{ kJ} + 31,695 \text{ kJ})$$

$$= 66,732 \text{ kJ} - 69,027 \text{ kJ}$$

$$= - 2,295 \text{ kJ}$$

$$H \text{ reaksi} = \text{Energi reaksi}$$

$$\text{Energi reaksi} = - 2,295 \text{ kJ}$$

## Lampiran 5. Perhitungan Energi Ultrasonik pada Reaksi Sintesis

$$\begin{aligned}
 \text{Daya maksimal} &= 234 \text{ Watt} \\
 S &= 0,14 \text{ m} \times 0,1 \text{ m} \\
 &= 0,014 \text{ m}^2 \\
 v \text{ Bunyi pada medium air } 20^\circ\text{C, } 1 \text{ atm} &= 1440 \text{ m/s} \\
 \text{air } 20^\circ\text{C} &= 1 \text{ mPa.s} \\
 x &= 0,05 \text{ m}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 I_0 &= \frac{P}{S} = \frac{234 \text{ Watt}}{0,014 \text{ m}^2} \\
 &= \frac{234 \text{ J/s}}{0,014 \text{ m}^2} \\
 &= 16714,29 \text{ Js}^{-1}\text{m}^{-2}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{\omega^2}{2\rho c^3} \cdot (\eta_{\text{air}}) \\
 &= \frac{(2\pi f)^2}{2\rho c^3} \cdot (\eta_{\text{air}}) \\
 &= \frac{(2 \times 3,14 \times 47.000 \text{ s}^{-1})^2}{2 \times \frac{1.10^3 \text{ kg}}{\text{m}^3} \times (1440 \text{ m/s})^3} \cdot 0,000891 \text{ kg/m.s} \\
 &= \frac{8,71 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-2}}{5,97 \cdot 10^{12} \text{ kg/s}^3} \cdot 0,000891 \text{ kg/m.s} \\
 &= 1,1337 \times 10^{-5} \text{ m}^{-1}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 I &= I_0 \cdot e^{-x} \\
 &= 16714,29 \text{ Js}^{-1}\text{m}^{-2} \cdot 2,718^{-1,1337 \times 10^{-5} \text{ m} \times 0,05 \text{ m}} \\
 &= 16714,29 \text{ Js}^{-1}\text{m}^{-2} \cdot 2,718^{-5,6685 \times 10^{-7}} \\
 &= 16714,29 \text{ Js}^{-1}\text{m}^{-2}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 A &= \frac{1}{\pi \cdot f} \times \sqrt{\frac{I}{2 \cdot \rho \cdot v}} \\
 &= \frac{1}{3,14 \times 47.000 \text{ s}^{-1}} \times \sqrt{\frac{16.714,29 \text{ Js}^{-1}\text{m}^{-2}}{2 \times 1.10^3 \text{ kgm}^{-3} \times 1440 \text{ ms}^{-1}}} \\
 &= 6,78 \cdot 10^{-6} \text{ s} \times 0,076 \text{ ms}^{-1} \\
 &= 5,16 \cdot 10^{-7} \text{ m} \\
 A^2 &= 2,66 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2
 \end{aligned}$$

Daya yang dipancarkan gelombang ultrasonik :

$$\begin{aligned}
 P &= 2 \cdot \pi^2 \cdot \dots \cdot v \cdot f^2 \cdot A^2 \\
 &= 2 \times 3,14^2 \times 1.10^3 \text{ kg.m}^{-3} \times 0.014 \text{ m}^2 \times 1440 \text{ m/s} \times \\
 &\quad (47000 \text{ s}^{-1})^2 \times 2,66 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \\
 &= 233,59 \text{ J/s}
 \end{aligned}$$

Lama waktu sonikasi teoritis yang dibutuhkan untuk melakukan pemutusan ikatan pada reaksi pembentukan 1-bromopropana dan 1-bromobutana adalah :

$$\begin{aligned}
 t &= \frac{E \text{ untuk memutuskan ikatan H-Br dan C-O}}{P \text{ ultrasonik}} \\
 &= \frac{69.027 \text{ J}}{233,59 \text{ J/s}} \\
 &= 295,51 \text{ sekon} \\
 &= 4,93 \text{ menit}
 \end{aligned}$$

### L.5.1 Sintesis 1-bromopropana

#### Energi ultrasonik pada lama waktu sintesis 5 menit

$$\begin{aligned}
 E &= P \text{ ultrasonik} \times \text{waktu sonikasi (detik)} \\
 E &= 233,59 \text{ J/s} \times 300 \text{ s} \\
 &= 70.077 \text{ J} \\
 &= 70,077 \text{ kJ}
 \end{aligned}$$

### **Energi ultrasonik pada lama waktu sintesis 10 menit**

$$\begin{aligned} E &= P \text{ ultrasonik} \times \text{waktu sonikasi (detik)} \\ E &= 233,59 \text{ J/s} \times 600 \text{ s} \\ &= 140.154 \text{ J} \\ &= 140,154 \text{ kJ} \end{aligned}$$

### **Energi ultrasonik pada lama waktu sintesis 15 menit**

$$\begin{aligned} E &= P \text{ ultrasonik} \times \text{waktu sonikasi (detik)} \\ E &= 233,59 \text{ J/s} \times 900 \text{ s} \\ &= 210.231 \text{ J} \\ &= 210,231 \text{ kJ} \end{aligned}$$

### **Energi ultrasonik pada lama waktu sintesis 20 menit**

$$\begin{aligned} E &= P \text{ ultrasonik} \times \text{waktu sonikasi (detik)} \\ E &= 233,59 \text{ J/s} \times 1200 \text{ s} \\ &= 280.308 \text{ J} \\ &= 280,308 \text{ kJ} \end{aligned}$$

## **L.5.2 Sintesis 1-butanol**

### **Energi ultrasonik pada lama waktu sintesis 10 menit**

$$\begin{aligned} E &= P \text{ ultrasonik} \times \text{waktu sonikasi (detik)} \\ E &= 233,59 \text{ J/s} \times 600 \text{ s} \\ &= 140.154 \text{ J} \\ &= 140,154 \text{ kJ} \end{aligned}$$

### **Energi ultrasonik pada lama waktu sintesis 20 menit**

$$\begin{aligned} E &= P \text{ ultrasonik} \times \text{waktu sonikasi (detik)} \\ E &= 233,59 \text{ J/s} \times 1200 \text{ s} \\ &= 280.308 \text{ J} \\ &= 280,308 \text{ kJ} \end{aligned}$$

### **Energi ultrasonik pada lama waktu sintesis 30 menit**

$$\begin{aligned} E &= P \text{ ultrasonik} \times \text{waktu sonikasi (detik)} \\ E &= 233,59 \text{ J/s} \times 1800 \text{ s} \\ &= 420,462 \text{ J} \\ &= 420,462 \text{ kJ} \end{aligned}$$

### **Energi ultrasonik pada lama waktu sintesis 40 menit**

$$\begin{aligned} E &= P \text{ ultrasonik} \times \text{waktu sonikasi (detik)} \\ E &= 233,59 \text{ J/s} \times 2400 \text{ s} \\ &= 560,616 \text{ J} \\ &= 560,616 \text{ kJ} \end{aligned}$$

### **L.5.3 Sintesis 1-bromobutana**

#### **Energi ultrasonik pada lama waktu sintesis 15 menit**

$$\begin{aligned} E &= P \text{ ultrasonik} \times \text{waktu sonikasi (detik)} \\ E &= 233,59 \text{ J/s} \times 900 \text{ s} \\ &= 210,231 \text{ J} \\ &= 210,231 \text{ kJ} \end{aligned}$$

#### **Energi ultrasonik pada lama waktu sintesis 20 menit**

$$\begin{aligned} E &= P \text{ ultrasonik} \times \text{waktu sonikasi (detik)} \\ E &= 233,59 \text{ J/s} \times 1200 \text{ s} \\ &= 280,308 \text{ J} \\ &= 280,308 \text{ kJ} \end{aligned}$$

#### **Energi ultrasonik pada lama waktu sintesis 25 menit**

$$\begin{aligned} E &= P \text{ ultrasonik} \times \text{waktu sonikasi (detik)} \\ E &= 233,59 \text{ J/s} \times 1500 \text{ s} \\ &= 350,385 \text{ J} \\ &= 350,385 \text{ kJ} \end{aligned}$$



## Energi ultrasonik pada lama waktu sintesis 30 menit

$E$  =  $P$  ultrasonik x waktu sonikasi (detik)

$E$  = 233,59 J/s x 1800 s

= 420.462 J

= 420,462 kJ

UNIVERSITAS BRAWIJAYA

