

## **BAB II**

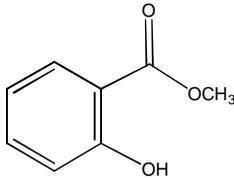
### **TINJAUAN PUSTAKA**

#### **2.1. Minyak Gandapura**

Gandapura atau *Gaultheria fragrantissima* (Auct.) Non Wall. merupakan anggota famili Ericaceae. Tanaman gandapura merupakan perdu setinggi 5 m memiliki batang tegak, berkayu, bulat licin dan berwarna cokelat. Daunnya tunggal berwarna hijau berbentuk lonjong dengan panjang 7,5-10 cm dan lebar 3-4 cm dengan ujung runcing, pangkal membulat, tepi bergerigi dang bertulang daun menyirip. Daun, akar dan batang gandapura mengandung saponin dan flavonoid. Daunnya juga mengandung tanin dan minyak atsiri, sedangkan akar dan bayangnya mengandung polifenol [15].

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan Nikolic *et al*, minyak gandapura dapat diketahui komponennya dengan analisis menggunakan instrumen kromatografi gas spektrometer massa (KGSM) dan diperoleh komponen utamanya adalah metil salisilat sebanyak 96,20 % dan sisanya merupakan hidrokarbon monoterpen siklis [16].

Metil salisilat merupakan salah satu komponen dari minyak gandapura yang memiliki nama kimia metil-o-hridoksibenzoat. Metil salisilat digunakan sebagai bahan aktif dalam pembuatan obat analgesik dan diproduksi secara alamipada berbagai tanaman khususnya pada spesies *Gaultheria*, *Betula* dan lain-lain. Selain digunakan sebagai bahan aktif dalam obat-obatan, metil salisilat juga dapat digunakan dalam produksi makanan dan minuman sebagai pemberi aroma dalam jumlah yang sangat sedikit. Pada bidang medis, metil salisilat juga digunakan sebagai obat luar untuk meredakan sakit dan iritasi [17]. Metil salisilat berwujud cairan, memiliki aroma yang menyengat dengan berat molekul 152,14 g/mol, mempunyai titik didih 223,3 °C dan titik leleh -8,6 °C. Berat jenis metil salisilat yaitu 1,184 g/mL. Metil salisilat sangat sedikit larut dalam air dingin [18].



**Gambar 2.1.** Struktur Metil Salisilat

## 2.2. Reaksi Hidrolisis

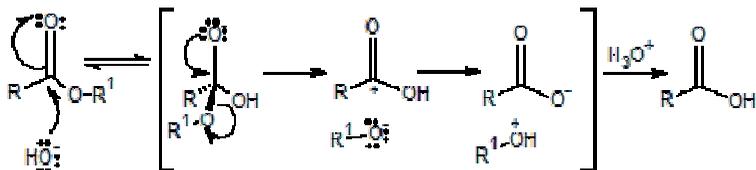
Hidrolisis merupakan reaksi perpindahan nukleofilik dimana nukleofil, spesi kaya elektron yang memiliki sepasang elektron bebas, menyerang atom elektrofilik, sebuah pusat reaksi yang kekurangan elektron [19].

Reaksi hidrolisis ester merupakan reaksi substitusi nukleofilik. Pada reaksi ini air berperan sebagai nukleofilik. Reaksi hidrolisis dapat berjalan lebih cepat tergantung reaktivitas nukleofil serta gugus karbonil [20]. Reaksi hidrolisis termasuk reaksi orde satu, karena air yang digunakan berlebih. Reaksi hidrolisis dipengaruhi oleh beberapa faktor yaitu pH, temperatur dan konsentrasi katalis yang digunakan. Reaksi hidrolisis merupakan reaksi endotermis yang memerlukan panas dari luar selama proses reaksi. Temperatur yang meningkat selama proses hidrolisis, dapat mempecepat proses hidrolisis. Namun temperatur terlalu tinggi juga dapat menyebabkan memperlambat proses reaksi hidrolisis karena katalis yang digunakan menguap [21].

Hidrolisis ester dapat terjadi dengan baik dalam suasana basa menghasilkan fragmen asam karboksilat dan alkohol. Reaksi hidrolisis ester dalam suasana basa disebut dengan saponifikasi. Selain itu, ester juga dapat terhidrolisis dalam suasana asam menghasilkan asam karboksilat dan alkohol. Hidrolisis ester dalam suasana asam merupakan kebalikan dari reaksi esterifikasi Fischer [22].

Hidrolisis ester yang dikatalisis basa terjadi karena  $\text{OH}^-$  merupakan nukleofil yang lebih reaktif daripada  $\text{H}_2\text{O}$ . Sehingga reaksi hidrolisis yang melibatkan serangan nukleofilik oleh  $\text{OH}^-$  akan

terjadi lebih cepat daripada yang melibatkan serangan nukleofilik oleh  $\text{H}_2\text{O}$  [19]. Mekanisme reaksi hidrolisis ester dengan katalis basa dapat dilihat pada **Gambar 2.2.** [22]:



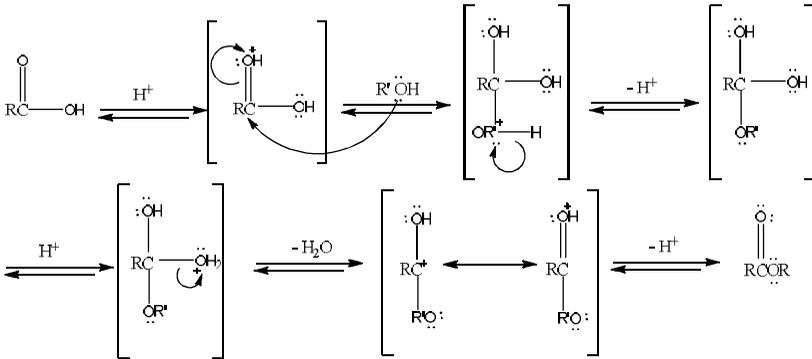
**Gambar 2.2.** Mekanisme reaksi hidrolisis dalam suasana basa

Adisi nukleofilik  $\text{OH}^-$  ke gugus karbonil ester, menghasilkan intermediet alkoksida tetrahedral. Proses tersebut menyebabkan keluarnya ion alkoksi menghasilkan asam karboksilat. Ion alkoksi menarik proton dari asam karboksilat menjadi ion karboksilat. Kemudian terjadi protonasi ion karboksilat oleh asam mineral menghasilkan asam karboksilat [22].

### 2.3. Reaksi Esterifikasi

Ester dari asam karboksilat merupakan suatu senyawa yang mengandung gugus  $-\text{CO}_2\text{R}$  dengan R yang dapat berupa suatu alkil atau aril. Ester merupakan salah satu senyawa organik yang sangat berguna. Pemanfaatan ester yang telah banyak digunakan adalah ester atsiri yang memiliki aroma dalam berbagai buah dan parfum. Salah satu metode dalam sintesis ester adalah mereaksikan asam karboksilat dengan alkohol. Esterifikasi asam karboksilat dengan suatu alkohol dengan katalis asam merupakan reaksi reversibel. Pada reaksi ini digunakan alkohol berlebih sehingga asam karboksilat dapat diesterifikasi. Penggunaan alkohol berlebih dimaksudkan agar kesetimbangan bergeser ke arah ester sehingga rendemen yang diperoleh dalam pembentukan ester tinggi. Esterifikasi suatu asam karboksilat dapat berlangsung melalui serangkaian tahap protonasi dan deprotonasi. Oksigen karbonil diprotonasi, alkohol nukleofilik

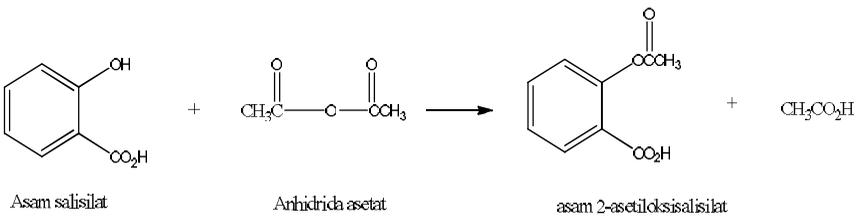
akan menyerang karbon positif, dan eliminasi air akan menghasilkan ester yang diinginkan [8].



**Gambar 2.3.** Mekanisme reaksi esterifikasi asam karboksilat dengan alkohol dalam suasana asam

Pada reaksi tersebut, ikatan yang terputus adalah ikatan C-O dari asam karboksilat dan bukan ikatan O-H dari asam atau ikatan C-O dari alkohol [8].

Reaksi anhidrida asetat dengan asam salisilat atau asam o-hidroksibenzoat digunakan dalam sintesis aspirin. Pada reaksi ini gugus hidroksi fenol akan mengalami asetilasi yang mengubah alkohol menjadi ester asetatnya [23]



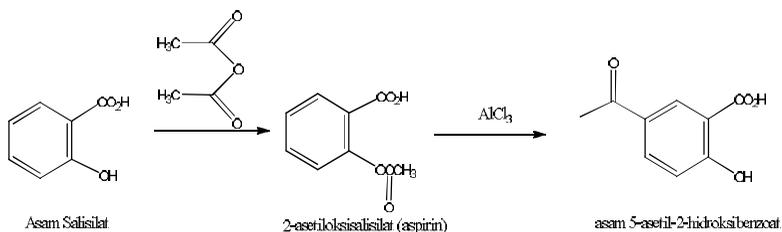
**Gambar 2.4.** Reaksi Pembentukan Ester dari Asam Salisilat

## 2.4. Reaksi Asetilasi Friedel-Craft

Reaksi Friedel-Craft pertama kali dikemukakan oleh Charles Friedel dan James Mason Crafts pada tahun 1877 [23]. Reaksi Friedel-Craft merupakan reaksi yang terjadi pada senyawa aromatis. Reaksi ini dibagi menjadi dua berdasarkan gugus elektrofil yang akan tersubstitusi dalam senyawa aromatis yaitu reaksi alkilasi dan asilasi [24]. Pada reaksi alkilasi, elektrofil dari karbokation dapat dibentuk dengan melepaskan suatu ion halida dari sebuah alkil halida dengan katalis asam Lewis, contohnya alumunium klorida ( $\text{AlCl}_3$ ) atau dengan menambahkan proton pada alkena. Mekanisme reaksi asilasi juga sama seperti reaksi alkilasi. Elektrofilnya merupakan suatu kation asil dari turunan asam, biasanya adalah asil halida [23]

Elektrofil yang reaktif merupakan suatu kation asil terstabilisasi oleh resonansi yang terbentuk dari reaksi antara asil klorida dengan  $\text{AlCl}_3$ . Kation asil dapat distabilisasi dari interaksi antara orbital kosong dari karbon dengan pasangan elektron bebas dari atom oksigen dekat dengan karbon. Karena stabilisasi ini, maka tidak terjadi penata-ulangan karbokation pada reaksi asilasi [24].

Sintesis asam 5-asetil-2-hidroksibenzoat dapat dilakukan melalui reaksi asetilasi Friedel-Craft. Reaksi ini dilakukan dengan membuat ester fenolat dan menata ulangnya dengan  $\text{AlCl}_3$  [9].



**Gambar 2.5.** Reaksi pembentukan asam 5-asetil-2-hidroksibenzoat

## 2.5. Antioksidan

Antioksidan merupakan senyawa yang mampu menahan pembentukan oksigen reaktif serta pembentukan radikal bebas di

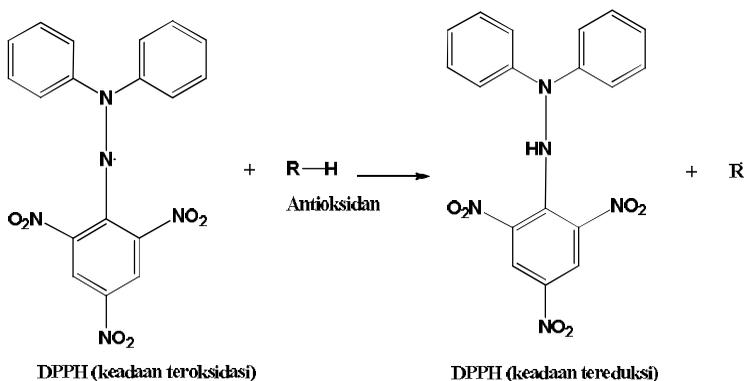
dalam tubuh. Radikal bebas memiliki elektron yang tidak berpasangan pada orbital luarnya sehingga sangat reaktif untuk mendapatkan pasangan elektron dengan mengikat sel tubuh. Secara terus menerus radikal bebas di dalam tubuh dapat menyebabkan kerusakan hingga kematian sel. Antioksidan memiliki fungsi untuk memperkecil terjadinya oksidasi lemak dan minyak, memperpanjang masa pemakaian makanan, serta meningkatkan stabilitas lemak dalam makanan [13].

Berdasarkan mekanisme kerja, antioksidan dibagi menjadi dua jenis yaitu antioksidan primer dan antioksidan sekunder. Antioksidan primer umumnya dapat menyumbang satu atom hidrogen pada radikal lemak dan mengubahnya menjadi produk yang lebih stabil, sehingga antioksidan primer dapat menghambat proses oksidasi lemak. Antioksidan primer yang sering digunakan yaitu BHA, BHT, profil galat, serta senyawa fenolik yang merupakan salah satu senyawa antioksidan primer terbaik. Antioksidan sekunder merupakan antioksidan yang dapat mengurangi kecepatan reaksi pada tahap inisiasi dari reaksi oksidasi [25].

Berdasarkan sumbernya, antioksidan dapat berupa antioksidan alami dan antioksidan sintetis. Penggunaan antioksidan sintetis mulai dibatasi karena hasil penelitian menyebutkan bahwa antioksidan sintesis bersifat karsinogenik serta meracuni hewan percobaan. Antioksidan sintesis yang sering digunakan yaitu *butylated hydroxytoluen* (BHT), *butylated hydroxyanisole* (BHA), *tertbutylhydroxyquinone* (TBHQ). Sehingga industri makanan dan obat-obatan beralih mengembangkan antioksidan alami serta mencari sumber antioksidan alami baru. Antioksidan alami bersumber dari tumbuhan dan umumnya merupakan senyawa fenolik yang terdapat di seluruh bagian tumbuhan baik di kayu, biji, daun, buah, akar, bunga maupun serbuk sari. Senyawa fenolik atau polifenolik dapat berupa golongan flavonoid [26].

## 2.6. Metode Penangkapan Radikal Bebas oleh 1,1-difenil-2-pikrihidazil (DPPH).

Radikal bebas yang biasa digunakan sebagai model dalam mengukur daya penangkapan radikal bebas adalah 1,1-difenil-2-pikrihidazil (DPPH). DPPH merupakan senyawa radikal bebas yang stabil sehingga apabila digunakan sebagai pereaksi dalam uji penangkapan radikal bebas cukup dilarutkan dan bila disimpan dalam keadaan kering dengan kondisi penyimpanan yang baik dan stabil selama bertahun-tahun. Nilai absorbansi DPPH berkisar antara 515-520 nm. Metode peredaman radikal bebas DPPH didasarkan pada reduksi dari larutan methanol radikal bebas DPPH yang berwarna oleh penghambatan radikal bebas. Ketika larutan DPPH yang berwarna ungu bertemu dengan bahan pendonor elektron maka DPPH akan tereduksi, menyebabkan warna ungu akan memudar dan digantikan warna kuning yang berasal dari gugus pikril [27]



**Gambar 2.6.** Reaksi DPPH dengan Senyawa Antioksidan

Nilai konsentrasi efektif merupakan bilangan yang menunjukkan konsentrasi sampel yang mampu menghambat 50% oksidasi. Perhitungan nilai konsentrasi efektif atau  $IC_{50}$  menggunakan persamaan 2.1 [27]:

$$\% \text{ Antioksidan} = \frac{A_c - A}{A_c} \times 100\% \quad (2.1)$$

Keterangan:

$A_c$  : nilai absorbansi kontrol

$A$  : nilai absorbansi sampel

Suatu senyawa dikatakan sebagai antioksidan sangat kuat jika nilai  $IC_{50}$  kurang dari 50, kuat (50-100), sedang (100-150), dan lemah (151-200). Semakin kecil nilai  $IC_{50}$  semakin tinggi aktivitas antioksidan [27].

## 2.7. Spektrofotometer FTIR

Spektrofotometer infra merah merupakan instrumen yang digunakan dalam menentukan spektrum suatu senyawa. Spektrofotometer menentukan kekuatan dan kedudukan relatif dari semua serapan dalam daerah inframerah dan melukiskannya pada kertas grafik yang telah dikalibrasi. Setiap molekul yang menyerap radiasi inframerah dapat tereksitasi ke tingkat energi yang lebih tinggi. penyerapan radiasi inframerah merupakan suatu proses kuantisasi. Hanya frekuensi tertentu dari radiasi inframerah akan diserap oleh molekul. Radiasi inframerah ini sesuai dengan kisaran frekuensi vibrasi rentangan (stretching) dan vibrasi bengkokan (bending) dari ikatan kovalen dalam kebanyakan molekul. Dalam proses penyerapan maka energi yang diserap akan menaikkan amplitudo gerakan vibrasi ikatan dalam molekul [28].

Sinar inframerah mempunyai bilangan gelombang antara 600-4000  $cm^{-1}$ . Setiap ikatan mempunyai bilangan gelombang yang spesifik sehingga spektra IR dapat digunakan untuk mengidentifikasi gugus fungsional suatu molekul. Dengan demikian setiap molekul mempunyai spektra IR yang spesifik atau sidik jari (*fingerprint*) pada 1200-500  $cm^{-1}$ [29]. Tabel daerah serapan gugus fungsi beserta jenis vibrasinya disajikan pada **Tabel 2.1** [30].

**Tabel 2.1.** Daerah serapan gugus fungsi

Gugus Fungsi	Frekuensi vibrasi (cm <sup>-1</sup> )	Jenis vibrasi
C-H (alkana)	3000-2840	C-H <i>stretching</i> sp <sup>3</sup>
	1375	C-H symmetrical bending
	1450	C-H asymmetrical bending
C-H (aromatik)	3100-3000	=C-H <i>stretching</i> sp <sup>2</sup>
	900-675	=C-H bending sp <sup>2</sup>
C-C (aromatik)	1600-1585, 1400	C-C <i>stretching</i> dalam cincin
	1500-	
	1667-1640	C=C <i>stretching</i>
O-H (fenol)	3550-3200	O-H <i>stretching</i>
C-O (fenol)	1260-1000	C-O <i>stretching</i>
-C=O (ester)	1750-1735	-C=O <i>stretching</i>
C-O (ester)	1300-1000	C-O <i>stretching</i>
-C=O (asam karboksilat)	1725-1700	-C=O <i>stretching</i>
C-O (asam karboksilat)	1330-1210	C-O <i>stretching</i>
O-H (asam karboksilat)	3300-2860	O-H <i>stretching</i>
	1440-1300	O-H bending
NO <sub>2</sub> (aromatik)	1550-1500	Asymmetrical NO <sub>2</sub>
	1360-1290	Symmetrical NO <sub>2</sub>

