

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Minyak Cengkeh

Minyak bunga cengkeh mengandung bermacam-macam senyawa yang dapat dikelompokkan menjadi dua jenis yaitu senyawa fenolat dan non fenolat.⁽¹⁾ Eugenol merupakan senyawa fenolat. Minyak atsiri (mudah menguap) yang berasal dari bunga cengkeh (*Eugenia caryophyllata Thunb*) mempunyai komponen:⁽²⁾

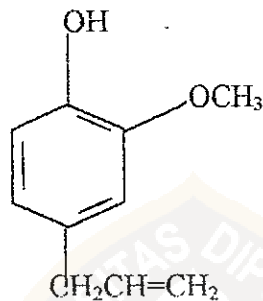
- Eugenol produk utama minyak cengkeh, sebesar 80%-85%.
- Eugenol asetat sebesar 10%-15%
- Kariofilena sebesar 5% - 12%.
- Asam benzoat, etil-n-heptil keton, metil-n-amil karbinol, metil salisilat metil .
- Vanilin aromatik aldehid dalam jumlah sedikit.

Minyak bunga cengkeh mempunyai tetapan fisik sebagai berikut: ^(1,4)

- Indeks bias pada 15°C : 1,532
- Putaran optik : 0,32' - 0, 25'
- Massa jenis pada 15 °C : 1,048 g/mL
- Titik didih : 243 °C /760 mmHg
- Kelarutan : larut dalam pelarut organik dan tidak larut dalam air

2.2 Eugenol

Eugenol merupakan komponen utama penyusun minyak cengkeh yang mempunyai rumus molekul $C_{10}H_{12}O_2$ dengan berat molekul 164,02. Penamaan eugenol secara IUPAC adalah 3- (4-hidroksi 3-fenil) propena. Nama lain dari eugenol adalah 4-hidroksi -3-metoksi -1-alil bezena. Adapun rumus strukturnya adalah: ^(1,2,4)



Gambar II.1 Struktur Eugenol

Kadar eugenol dalam minyak cengkeh 80%-85%, bersifat asam dan dalam suhu kamar berupa cairan tidak berwarna atau sedikit kekuningan, berbau khas dan apabila terkena kulit rasanya perih. Eugenol mempunyai sifat-sifat fisik sebagai berikut: ^(4,5,6,7)

- Indeks bias pada 20 °C : 1,535
- Putaran optik : 0,32
- Massa jenis pada 20 °C : 1,049 - 1,065 g/mL
- Titik didih : 255 °C /760 mmHg dan 102 -105°C /5 mmHg
- Titik lebur : 92 °C

- Kelarutan : larut dalam pelarut organik seperti eter dan larut dalam asam asetat

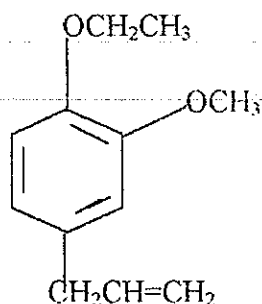
Tidak larut dalam air.

2.3 Etil Eugenol

Etil eugenol merupakan turunan dari eugenol berupa cairan kental dengan bau yang hampir sama dengan eugenol. Etil eugenol mempunyai sifat-sifat fisik sebagai berikut: ^(8,9)

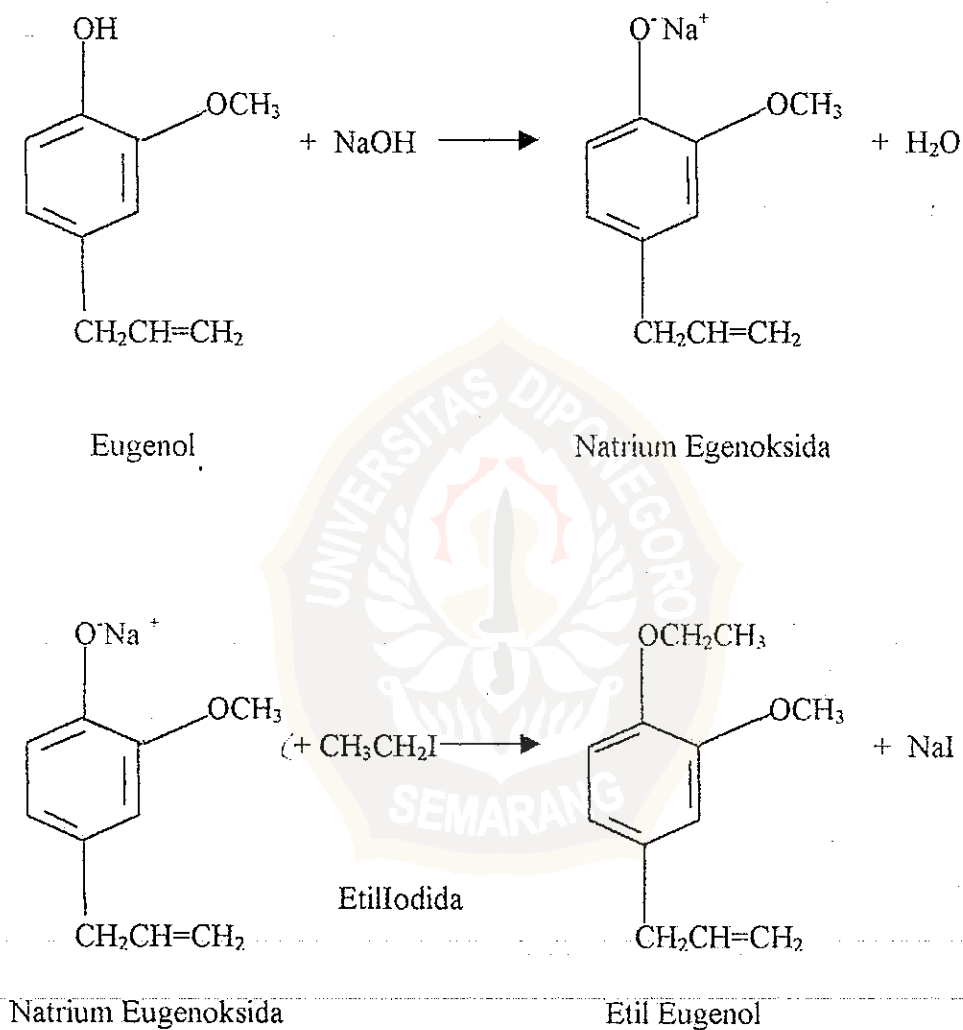
- Titik didih 122-125°C/12 mmHg
- Indeks bias pada 27 °C: 1,536
- Masa jenis pada 20 °C : 1,135 g/mL
- Kelarutan: larut dalam pelarut organik seperti eter, klorofom dan larut dalam alkohol. Tidak larut dalam air.

Etil eugenol digunakan juga sebagai komposisi parfum jenis "Carnation dan Bougets" juga telah diketahui bahwa etil eugenol dalam jumlah sedikit dapat sebagai penarik seks. Adapun struktur etil eugenol adalah sebagai berikut: ^(1,4,9)



Gambar II.2 Struktur Etil Eugenol

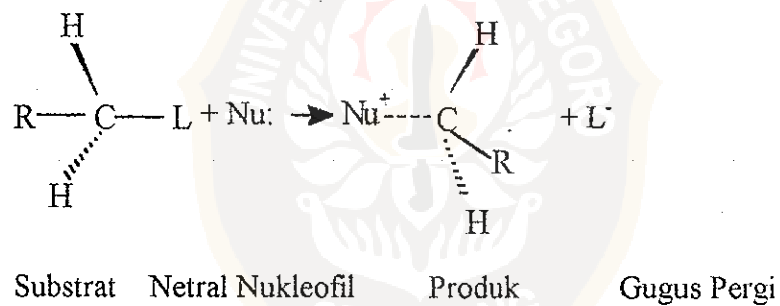
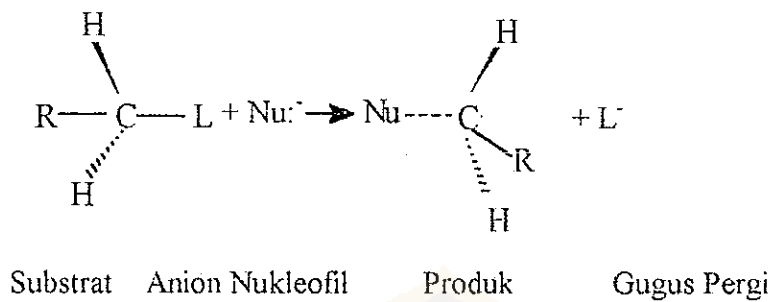
Etil eugenol dapat dibuat melalui sintesis Williamson yaitu reaksi antara eugenoksida dengan etilhalida atau dietilsulfat. Reaksi etilasi eugenol dapat dituliskan sebagai berikut: ^(1,4)



Gambar II.3 Reaksi Etilasi Eugenol

2.4 Reaksi Substitusi Nukleofilik

Suatu nukleofil adalah reagen yang dapat memberikan pasangan elektron untuk membuat ikatan kovalen.⁽¹⁰⁾ Secara umum reaksi substitusi nukleofilik dapat digambarkan⁽¹¹⁾



Gambar II.4 Reaksi Substitusi

Persamaan reaksi pada gambar II.4 ini dapat dijelaskan dengan pemutusan dan pembentukan ikatan heterolitik. Gugus pergi (L) mempunyai orbital isi dan atom karbon yang terikat gugus pergi (R-C) mempunyai orbital kosong. Kemudian proses ini dilanjutkan dengan tumpang tindih antara orbital kosong atom karbon (R-C) dengan orbital isi dari nukleofil. Nukleofil bisa berupa spesi netral atau bermuatan negatif.⁽¹⁰⁾

Pada prinsipnya reaksi seperti pada persamaan diatas dapat balik (reversibel) karena adanya gugus pergi yang merupakan nukleofil. Gugus pergi (L) mempunyai pasangan elektron yang dapat digunakan untuk membentuk ikatan kovalen. Untuk mendorong reaksi berlangsung dapat digunakan berbagai metode yaitu menggunakan nukleofil lebih kuat daripada gugus pergi dan mengubah kesetimbangan dengan menggunakan sisa reagen atau mengambil salah satu produk yang terbentuk. Karbon yang terikat pada gugus pergi (R-C) rentan terhadap serangan nukleofil, anion dan spesi lain yang mempunyai sepasang elektron menyendiri di kulit luarnya. Reaksi substitusi ini dapat berjalan secara simultan.⁽¹²⁾

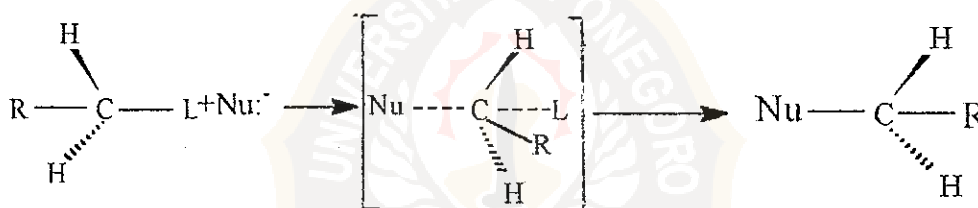
2.5 Mekanisme Substitusi Nukleofilik

Mekanisme suatu reaksi merupakan gambaran alur yang terinci dari tahap demi tahap yang menunjukkan bahwa zat pereaksi diubah menjadi hasil reaksi. Gambaran itu harus meliputi gerakan elektron yang mengakibatkan terbentuknya dan terputusnya

ikatan serta hubungan keruangan atom selama terjadi reaksi. Suatu mekanisme harus menerangkan perubahan struktur serta energi yang terjadi pada semua tahap reaksi. Mekanisme reaksi substitusi nukleofilik tergantung pada struktur nukleofil, substrat, pelarut, temperatur reaksi dan faktor sterik. Reaksi substitusi nukleofilik dapat berjalan dengan dua macam mekanisme yaitu mekanisme substitusi nukleofilik unimolekuler atau S_N1 dan mekanisme substitusi bimolekuler atau S_N2 .^(11,13)

2.5.1 Mekanisme S_N2

Mekanisme reaksi S_N2 dapat dijelaskan dengan reaksi sebagai berikut:



Gambar II.5 Reaksi Substitusi S_N2

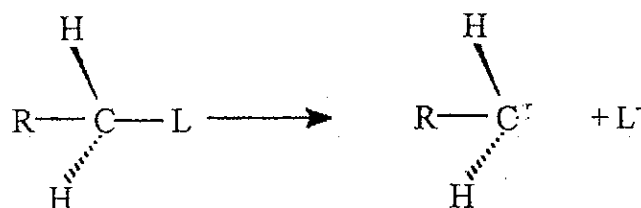
Dari persamaan nukleofil (Nu:^-) menyerang atom C pada gugus alkil, pada saat transisi terjadi pemutusan gugus pergi (L) dan pembentukan ikatan antara nukleofil dengan gugus alkil. Keadaan ini menggambarkan pembentukan atau pemutusan ikatan secara serempak atau keadaan transisinya melibatkan dua komponen yaitu nukleofilik dan substrat S_N2 .

Reaksi dari S_N2 akan ditandai dengan pembalikan konfigurasi (inversi). Untuk reaksi S_N2 ini mencakup suatu rehibridisasi sementara atom karbon ujung dari sp^3 ke sp^2 dan akhirnya kembali ke sp^3 . Dalam keadaan transisi itu atom karbon tersebut mempunyai ikatan sp^2 datar ditambah dengan dua kali setengah ikatan yang menggunakan orbital p. Ketika nukleofil menyerang dari belakang molekul C--X gugus yang terikat pada karbon akan berubah posisi menjadi rata dalam keadaan transisi kemudian membalik kesisi lain.^(11,13)

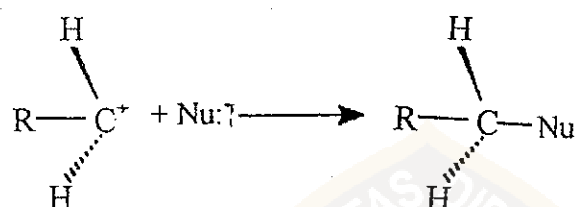
Substrat dengan atom karbon metil dan karbon primer akan mengalami substitusi cepat lebih daripada sekunder. Reaktifitas mekanisme S_N2 yaitu sisi depan karbon dimana tempat terjadi penggantian gugus, atom karbon pusat akan berinteraksi dengan lima pasangan elektron lain (faktor sterik). Kecepatan reaksi sangat tergantung pada konsentrasi nukleofil dan substrat. Bila konsentrasi nukleofil dinaikkan dua kali maka kecepatan reaksi akan lebih cepat dua kali sama halnya jika konsentrasi substrat yang dinaikkan.⁽¹²⁾

2.5.2. Mekanisme S_N1

Mekanisme S_N1 berlangsung melalui dua tahap yaitu pertama saat terjadinya pemutusan ikatan secara heterolitik berjalan lambat.



Tahap kedua melibatkan pembentukan ikatan secara heterolitik (berjalan cepat).



Gambar II.7 Reaksi Substitusi S_N1

Tahap pertama yang berjalan lambat dikatakan sebagai tahap penentu laju (kecepatan reaksi). Terlihat bahwa kecepatan reaksi hanya bergantung substrat saja, karena itu dinamakan mekanisme reaksi unimolekuler (S_N1). Produknya berupa campuran rasemat yang tidak memutar bidang polarisasi.⁽¹²⁾

2.6 Sintesis Eter Williamson

Reaksi pembentukan etil eugenol merupakan reaksi yang dikenal sebagai reaksi eter Williamson. Secara umum reaksi ini melibatkan penggantian halogen dengan

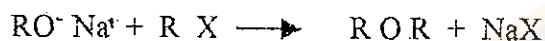
suatu nukleofil, ion alkoksida atau fenoksida. Reaksi ini dikerjakan dengan meng-ubah fenol menjadi ion fenoksida melalui penambahan larutan natrium hidroksida. Ion fenoksida yang dihasilkan ini larut dalam air sedangkan alkil halida yang ditambahkan merupakan senyawa yang kurang larut dalam air.⁽¹³⁾

Metode Williamson dapat digunakan untuk membuat eter asimetrik. Prosesnya terdiri dari dua langkah:⁽¹¹⁾

a. Reaksi antara alkohol dengan logam natrium



b. Reaksi antara alkoksida dengan alkil halida



2.7 Identifikasi dan Analisis

2.7.1 Kromatografi Gas (GC)

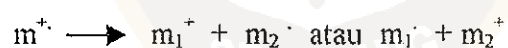
Kromatografi gas adalah suatu alat untuk memisahkan senyawa dengan cara melewatkan gas sebagai fasa bergerak melalui fasa diam baik padat maupun cair. Prinsip kerja dari kromatografi gas cair adalah sebagai berikut: cuplikan diinjeksikan kedalam injektor, aliran gas pembawa akan mengangkut cuplikan yang telah ter-uapkan masuk ke dalam kolom. Kolom akan memisahkan komponen-komponen dari cuplikan, kemudian komponen tersebut dideteksi oleh detektor dan hasil sinyal dalam bentuk puncak-puncak, yang akan dipartisikan sesuai dengan hukum Nernst

$$K = \frac{\text{konsentrasi senyawa dalam fasa diam}}{\text{konsentrasi senyawa dalam fasa gerak}}$$

Analisis kualitatif pada GC yaitu dengan membandingkan waktu retensi atau waktu yang dibutuhkan untuk mengelusikan senyawa setelah diinjeksikan. Waktu retensi dapat diulang dengan hasil yang sama.⁽¹⁵⁾

2.7.2 Kromatografi gas –Massa Spektroskopi (GC-MS)

Pada Instrumen GC-MS setelah komponen-komponen dalam cuplikan terpisah-kan oleh kromatografi gas selanjutnya hasil pemisahan dianalisis oleh spektrometri massa. Dalam spektrometri massa molekul-molekul organik ditembak dengan berkas elektron dan diubah menjadi ion-ion bermuatan positif (ion-ion molekuler) yang dapat dipecah lagi menjadi ion yang lebih kecil. Pemecahan ini dapat dinyatakan sebagai berikut:



Dimana m^+ adalah molekuler, m_1^+ ion pecahan dan m_2^+ adalah radikal. Selanjutnya ion-ion akan menimbulkan arus ion pada kolektor yang sebanding dengan kelimpahan relatif mereka. Spektrum massa merupakan gambar antara limpahan awan perbandingan massa per muatan.

2.7.3 Spektroskopi Infra Merah (IR)

Bila sinar infra merah dilewatkan pada cuplikan senyawa organik maka sejumlah energi cahaya diserap sedangkan energi cahaya yang lain diteruskan atau ditransmisikan tanpa diserap. Jika kita menggambar antara persen transmitansi lawan frekuensi maka akan dihasilkan suatu spektrum. Tipe penyerapan energi dalam infra merah yaitu molekul akan tereksitasi ke tingkat energi yang lebih tinggi. Penyerapan radiasi infra merah merupakan proses kuantisasi. Penyerapan radiasi infra merah sesuai dengan perubahan energi yang memiliki orde dari 2 sampai dengan 10 Kkal/mol. Radiasi energi dengan kisaran ini sesuai dengan kisaran frekuensi vibrasi rentangan (stretching) dan vibrasi bengkokan, sebagai contoh setiap serapan dalam kisaran 3000 cm^{-1} ($3,3 \mu$) hampir selalu disebabkan adanya ikatan C-H dalam molekul⁽¹⁸⁾.

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \left[\frac{f M_x M_y}{M_x + M_y} \right]^{1/2}$$

Dimana: F = konstanta

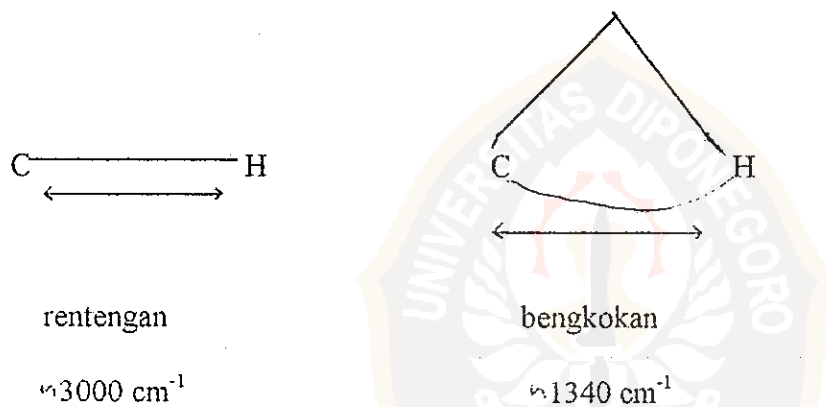
ν = frekuensi (cm^{-1})

c = kecepatan cahaya (cm/ det)

M_x dan M_y = masaa

Bilangan Gelombang dalam cm^{-1}

4000	3500	2000	1800	1650	1550	650
O-H		sangat	C=O	C=C		C-C
C-H	C≡C	sedikit		C=N		C-O
N-H	C≡N	serapan		N=O		C-N
	X=C=Y					
	(C,N,S)					
2,5	4	5	5,5	6,1	6,5	15



Bila atom yang diikat oleh karbon massanya naik, hingga besarnya μ naik maka frekuensi vibrasinya turun. Demikian juga, gerakan bengkokan cenderung lebih rendah bila dibandingkan dengan gerakan rentangan dan tetapan gaya lebih kecil.⁽¹⁶⁾

2.7.4 Spektroskopi Resonansi Magnetik Inti (NMR)

Suatu interaksi yang menarik antar materi dan gaya elektromagnetik dapat teramati dengan meletakkan suatu sampel pada dua medan magnet sekaligus, yang satu

stasioner sedang yang lain bervariasi tetapi pada frekuensi radio yang sama. Pada medan optimum energi absorpsi oleh sampel, dan absorpsi dapat teramati sehubungan dengan perubahan sinyal yang diterima oleh detektor frekuensi dan penguat (amplifier). Energi absorpsi ditimbulkan oleh sifat magnet dwikutub dari inti yang berputar pada sumbunya sendiri (spining).⁽¹⁸⁾

Penyerapan energi adalah proses kuantisasi dari energi yang diserap harus sama dengan perbedaan energi antara dua kedudukan yang terlibat. Makin besar medan magnet yang digunakan makin besar energi antara kedudukan spin yang ada. Besarnya pemisahan energi juga tergantung pada inti yang terlibat:

$$\Delta E = \frac{\gamma h}{2\pi} H_0 = h \nu$$

Dimana: ΔE = energi

γ = rasio perbandingan Kuat magnet

h = tetapan Plank: $6,625 \times 10^{-24}$

ν = frekuensi

H_0 = kekuatan medan magnet

Jika harga γ untuk proton dimasukkan pada persamaan maka diperoleh bahwa proton yang tak terlindungi akan menyerap radiasi pada frekuensi 42,6 Mhz. Spektrum

^1H NMR akan tampak sebagai kelompok puncak yang terdiri dari:

Hidrogen equivalen	Pergeseran dengan n+1	Nama	Rasio puncak relatif
0	1	singlet (s)	1
1	2	doublet (d)	1: 1
2	3	triplet (t)	1: 2: 2:1
3	4	quartet	1: 3: 3:1
4	5	quintet	1: 4: 6:4:1
5	6	sextet	1:5:10:10:5: 1
6	7	septet	1:6:15:20:15:6:1

Tinggi rendah munculnya puncak disebabkan kerapatan elektron, dengan kata lain atom-atom lain yang menjadi pasangannya atau tetangga akan mempengaruhi letak puncak pada spektrum.

$$\text{Pergeseran kimia } (\delta) = \frac{\text{pergeseran sinyal dalam Hz}}{\text{frekuensi NMR dalam MHz}}$$

Dalam menginterpretasikan spektrum NMR, ada beberapa cara yaitu:⁽¹⁶⁾

1. Jumlah sinyal yang menerangkan ada beberapa perbedaan dari proton yang terdapat dalam molekul.
2. Kedudukan sinyal yang menerangkan ada sesuatu tentang lingkungan elektronik setiap macam proton.
3. Intensitas sinyal yang menerangkan ada berapa banyak proton dari setiap macam proton yang ada.

