

## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1. Metileugenol

Metileugenol merupakan suatu cairan berminyak berwarna kuning pucat yang dapat diekstrak dari minyak daun cengkeh. Metileugenol sangat sedikit larut di dalam air dan dapat larut di dalam bahan pelarut organik. Ia mempunyai bau yang khas dan rasa cengkeh. Metileugenol digunakan dalam produksi isoeugenol untuk pembuatan vanillin.

Metileugenol merupakan eter tidak simetris yang dapat disintesis dengan metode Williamson dalam sintesis eter. Sintesis ini melibatkan reaksi antara fenoksida dengan alkil halida dimana reaksi ini merupakan reaksi substitusi nukleofilik dengan mekanisme  $S_N2$  (Fessenden, 1997).

Reaksi ini dikerjakan dengan mengubah gugus fenol (eugenol) pada eugenol menjadi fenoksida (garam eugenolat) melalui penambahan NaOH kemudian direaksikan dengan bahan pengalkil yaitu alkil halida disertai dengan pemanasan (refluks). Mengingat alkil halida harganya relatif mahal maka dalam sintesis metileugenol bahan pengalkilasinya digunakan dimetil sulfat (Anwar, 1994).

Metileugenol juga dapat disintesis secara langsung dari minyak daun cengkeh tanpa mengisolasi eugenolnya. Prosedur ini lebih menguntungkan khususnya bila mengerjakan dalam jumlah banyak. Anwar (1994) telah melakukan metilasi eugenol dengan kedua cara tersebut dan berhasil mendapatkan metileugenol masing-masing 90,5%. Hasil metilasi eugenol

dari kedua cara tersebut tidak jauh berbeda, karena basa NaOH hanya menyerang gugus fenolat saja. Sifat fisik dan kimia metileugenol seperti tercantum pada tabel 2.2.1 di bawah ini:

**Tabel 2.2.1.** Sifat Fisik dan Kimia Metileugenol

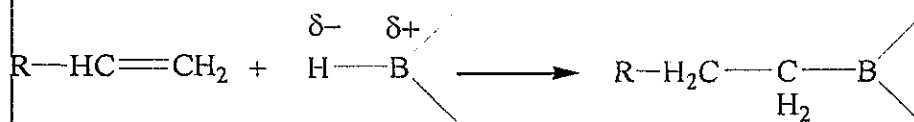
Sifat Fisik dan Kimia	Keterangan
Bentuk	Cairan berminyak kuning pucat
Titik lebur	- 4° C
Titik didih	128° - 130° C
Berat jenis	1,035 g/mL
Kelarutan dalam air	Tidak larut dalam air
Indek bias	1,532- 1,546
Titik nyala	117° C

## 2.2. Hidroborasi Alkena

Reaksi hidroborasi telah ditemukan oleh Professor Herbert C. Brown (*Purdue University*) pada tahun 1959. Hidroborasi meliputi reaksi adisi antara ikatan B-H pada  $BH_3$  dengan alkena. Ikatan B-H bersifat polar dengan hidrogen mengandung muatan parsial negatif dan boron mengandung muatan parsial positif (Hart, 1991).

Reaksi hidroborasi ini merupakan reaksi adisi borana ke atom karbon ikatan rangkap pada alkena membentuk trialkilborana. Pada saat reaksi berlangsung, boron akan diserang oleh elektron  $\pi$  pada atom karbon ikatan rangkap yang kurang tersubstitusi dan hidrogen akan berikatan dengan atom

karbon ikatan rangkap yang lebih tersubstitusi sehingga menghasilkan produk *anti-Markovnikov*.

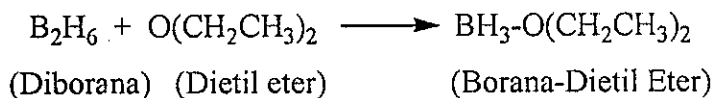


(Hart, 1991).

Stereoselektivitas dalam reaksi adisi ikatan rangkap tergantung pada orientasi dari atom atau gugus yang akan ditambahkan pada ikatan rangkap tersebut. Kedua gugus tersebut dapat menyerang pada sisi yang sama, ataupun berlawanan sehingga diperoleh produk *syn* atau *anti adisi* (Carey, 2003).

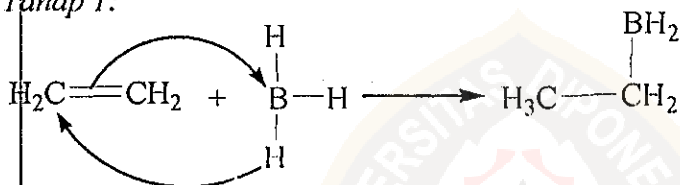
Reaksi hidroborasi dengan borana telah menjadi sesuatu yang sangat berharga dan memiliki aplikasi luas dalam sintesis organik. Sampai saat ini, reagen yang paling umum digunakan dalam reaksi hidroborasi adalah borana-tetrahidrofurana ( $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ ). Namun pengembangan metode dengan berbagai tinjauan baik dari segi ekonomi, keamanan, kemudahan dalam penggunaan maupun reagen dengan selektivitas yang tinggi masih menjadi pokok bahasan dalam penelitian reaksi hidroborasi. Reagen hidroborasi secara umum tidak dalam siap tersedia (Huang, 2001). Borana ( $\text{BH}_3$ ) murni berada pada kesetimbangan dalam bentuk dimernya yaitu gas diborana ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ), dimana gas tersebut dapat dibuat secara insitu dari reaksi antara  $\text{NaBH}_4$  dan  $\text{AlCl}_3$  atau  $\text{BF}_3$  dan akan terdisosiasi dalam eter menghasilkan monomer yaitu  $\text{BH}_3$ .

Reaksi:



Borana bereaksi dengan cepat dan kuantitatif dengan alkena, membentuk organoborana ( $\text{R}_3\text{B}$ ). Reaksi keseluruhan merupakan hasil tiga tahap reaksi yang terpisah. Dalam tiap tahap, satu gugus alkil ditambahkan pada borana sampai ketiga-tiga atom hidrogen digantikan oleh gugus alkil. Deretan reaksi ini disebut hidroborasi.

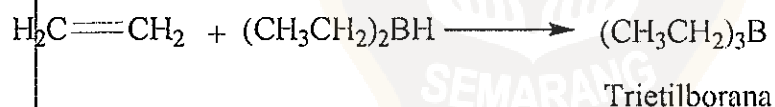
Tahap 1:



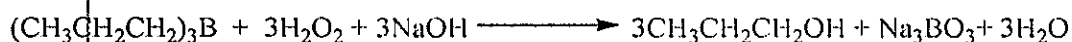
Tahap 2:



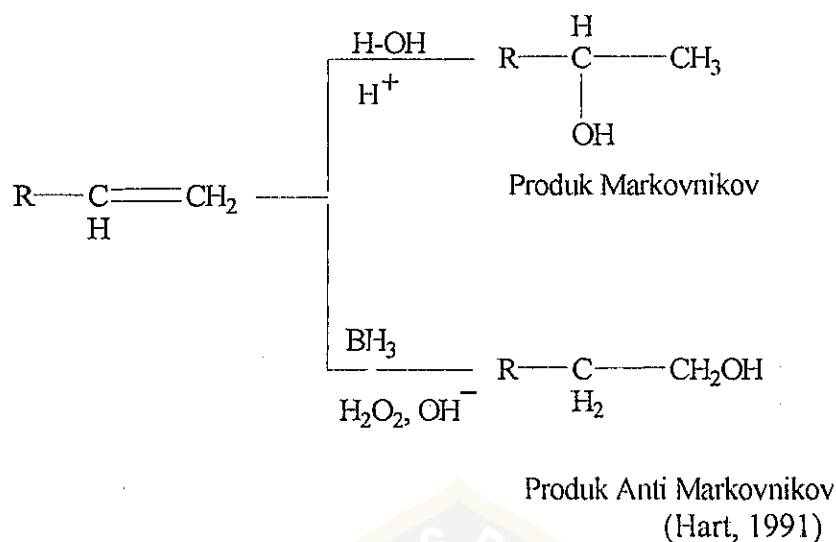
Tahap 3:



Dalam satu molekul  $\text{BH}_3$  terdapat tiga ikatan B-H maka borana dapat bereaksi dengan tiga molekul alkena. Trialkilborana yang terbentuk biasanya tidak diisolasi terlebih dahulu tetapi diperlakukan dengan reagen yang lain untuk memperoleh hasil akhirnya. Sebagai contohnya, trialkilborana dapat dioksidasi dengan hidrogen peroksida yang diikuti hidrolisis dalam suasana basa untuk membentuk suatu alkohol.



Salah satu keuntungan reaksi hidroborasi adalah produk hasil reaksi merupakan produk Anti Markovnikov.



### 2.3. Spektroskopi Infra Merah (IR)

Spektrofotometer infra merah merupakan alat yang digunakan untuk mendeteksi gugus fungsional. Inti-inti atom yang terikat oleh ikatan kovalen mengalami getaran (vibrasi) atau osilasi dengan cara yang serupa dengan dua bola yang terikat dengan pegas. Bila molekul menyerap radiasi infra merah, energi yang diserap menyebabkan kenaikan dalam amplitudo getaran atom-atom yang terikat. Jadi molekul berada dalam keadaan vibrasi tereksitasi. Energi yang diserap akan dibuang dalam bentuk panas bila molekul itu kembali dalam keadaan dasar.

Keadaan vibrasi dari ikatan terjadi pada keadaan tetap atau terkuantitasi pada tingkat-tingkat energi. Panjang gelombang eksak dari absorpsi oleh suatu ikatan tertentu tergantung pada macam getaran dari ikatan-

ikatan tersebut. Oleh karena itu, tipe ikatan yang berlainan akan menyerap radiasi infra merah pada panjang gelombang karakteristik yang berlainan ( Silverstein, 1986; Fessenden, 1997).

Daerah spektrum infra merah yang banyak terjadi getaran vibrasi dapat dibagi dalam tiga bagian:

1. Daerah infra merah dekat daerah yang meliputi daerah bilangan gelombang 1250-4000  $\text{cm}^{-1}$  (panjang gelombang 1,8-2,5  $\mu\text{m}$ ).
2. Daerah infra merah dasar yang meliputi daerah bilangan gelombang 4000-677  $\text{cm}^{-1}$  (panjang gelombang 2,5-15  $\mu\text{m}$ )
3. Daerah infra merah jauh meliputi daerah bilangan gelombang 677-50  $\text{cm}^{-1}$ .

Daerah infra merah dasar dibagi dua bagian, yaitu daerah frekuensi gugus pada daerah bilangan gelombang 4000-2000  $\text{cm}^{-1}$  (2,5- 5,0  $\mu\text{m}$ ) dan daerah sidik jari pada daerah bilangan gelombang 2000-650  $\text{cm}^{-1}$  ( 5,0-15,4  $\mu\text{m}$ ) (Louis, F).

Daerah sidik jari spektra kebanyakan terdiri atas vibrasi ulur ikatan tunggal dan vibrasi tekuk dari sistem molekul di mana gerakan vibrasi atom atau ikatan kovalen yang membentuk kerangka molekul sangat peka saling mempengaruhi. Daerah tersebut dinamakan daerah sidik jari karena pada daerah itu setiap molekul mempunyai spektra yang berbeda dan spesifik. Pada daerah ini, dengan perbedaan kecil dalam kerapatan elektron, konstituen atau struktur molekul akan memberikan perbedaan spektra yang mencolok pada distribusi puncak-puncak serapannya. Oleh karena itu bila spektra mempunyai penyesuaian yang tepat (close match) di daerah ini (serta daerah frekuensi

gugus ) maka hal ini merupakan bukti yang kuat bahwa senyawa yang memberikan kedua spektra ini adalah identik.

Bentuk spektra pada daerah sidik jari biasanya rumit, sehingga sulit untuk dilakukan interpretasi spektra yang tepat di daerah ini, tetapi justru kerumitannya itu yang menjadikan daerah ini khas untuk identifikasi senyawa. Kebanyakan spektrum infra merah merekam bilangan gelombang versus %T. Bentuk spektrum pada spektroskopi infra merah dapat diperoleh dengan mengalurkan prosen transmitan (%) terhadap perubahan bilangan gelombang (Silverstein, 1986).

#### **2.4. Kromatografi Gas-Spektroskopi Massa**

Dalam kromatografi gas fase Bergeraknya adalah gas dan zat terlarut terpisah sebagai uap. Pemisahan sampel tercapai dengan partisi sampel antara fase gas bergerak dan fase diam berupa cairan dengan titik didih tinggi (tidak mudah menguap) yang terikat pada zat padat penunjangnya. Sedangkan dalam kromatografi padat-gas digunakan suatu zat padat sebagai penyerap. Pemakaian zat cair sebagai fasa diam ternyata lebih meluas dibandingkan zat padat sehingga teknik ini kadang kala dikenal sebagai kromatografi gas-cair. Instrumen pada kromatografi gas terdiri dari regulator tekanan, sistem injeksi sampel, kolom penunjang fasa diam, fase diam, detektor dan pencatat signal rekorder (Khopkar, 1990).

Senyawa yang tidak volatil dan tidak stabil pada suhu tinggi tidak dapat dianalisis dengan kromatografi gas (Anderson, 1991). Tetapi senyawa

tersebut dapat dibuat lebih volatil dan diturunkan menjadi senyawa yang stabil pada suhu tinggi dengan penambahan reagen tertentu. Asam karboksilat mempunyai viskositas rendah dan sebaiknya ditransformasi ke bentuk senyawa yang lebih volatil (Khopkar, 1990).

Ada beberapa kelebihan kromatografi gas, diantaranya kita dapat menggunakan kolom lebih panjang untuk menghasilkan efisiensi pemisahan yang tinggi. Gas dan uap mempunyai viskositas yang rendah, demikian juga kesetimbangan partisi antara gas dan cairan berlangsung cepat, sehingga analisis relatif cepat dan sensitivitas tinggi. Fase gas dibandingkan sebagian besar fase cair tidak bersifat reaktif terhadap fase diam dan zat-zat terlarut. Kelemahan teknik ini adalah terbatas untuk zat yang mudah menguap (Khopkar, 1990).

Spektrometer massa adalah suatu instrumen yang dapat menyeleksi ion molekul atau fragmen ionik bermuatan positif berdasarkan massa atau beratnya. Umumnya spektrum masa diperoleh dengan mengubah senyawa suatu sampel menjadi ion-ion yang bergerak cepat yang dipisahkan berdasarkan perbandingan masa terhadap muatan ( $m/z$ ). Proses ionisasi menghasilkan partikel-partikel bermuatan positif, dimana partikel yang terdistribusi adalah spesifik terhadap senyawa induk. Selain untuk penentuan struktur molekul, spektrum massa dipakai untuk penentuan analisis kualitatif. Biasanya sampel ditembaki dengan berkas elektron yang menghasilkan suatu ion molekul atau fragmen ionik. Fragmen-fragmen bermuatan ini dapat dipisahkan berdasarkan massanya.



Menurut Creswell (1982) pada spektrometer massa, ion-ion positif akan terlontar oleh lempeng pemercepat dan dibelokkan berbeda-beda oleh medan magnet tergantung pada perbandingan massa terhadap muatan. Ion-ion tersebut akan menumbuk lempeng pengumpul dan menerima elektron yang menetralkan muatan positifnya. Suatu aliran arus terjadi pada rangkaian pengumpul diperkuat, dan direkam sebagai fungsi perbandingan massa terhadap muatan.

Spektrometer massa minimal terdiri dari tempat menginjeksikan sampel, ruangan pengion, pengumpul ion, penguat sinyal dan pencatat. Prinsip dari spektrometri massa adalah penembakan molekul organik dengan elektron berenergi tinggi (Fessenden, 1990). Ion hasil penembakan ini tidak stabil dan pecah menjadi fragmen-fragmen kecil berbentuk radikal bebas maupun ion-ion lain, seperti ion positif, ion negatif dan netral.

Spektrum massa merupakan rangkaian puncak-puncak yang berbeda-beda tingginya. Bentuk spektrumnya tergantung dari sifat molekul, potensial ionisasi, mudah tidaknya sampel itu menguap dan konstruksi alat. Spektroskopi massa memungkinkan kita untuk mengidentifikasi suatu senyawa yang tidak diketahui, dengan cara membandingkan dengan spektrogram senyawa yang telah dikenal. Jadi spektrum massa dipakai untuk menentukan berat molekul atau rumus molekul atau mengidentifikasi senyawa berdasarkan pola fragmentasinya (Khopkar, 1990).