

**PERBANDINGAN AKTIVITAS KATALIS ASAM SULFAT
DAN H₅-NZA TERHADAP REAKSI METILEUGENOL
DENGAN ASAM FORMAT
PADA TEMPERATUR SISTEM 110°C**

SKRIPSI

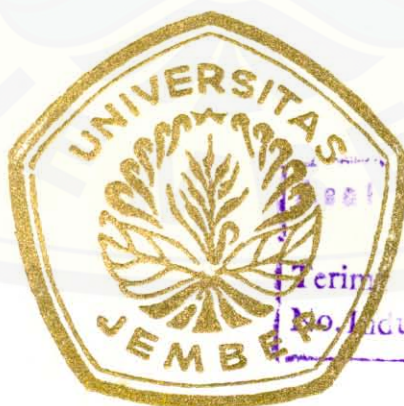


Diajukan untuk Memenuhi Persyaratan Penyelesaian Program Sarjana Sains
Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Universitas Jember

Oleh :

Agus Juaini

NIM: 971810301102



**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS JEMBER
September, 2003**

ABSTRAK

Perbandingan Aktivitas Katalis Asam Sulfat dan H₅-NZA terhadap Reaksi Metileugenol dengan Asam Format pada Temperatur Sistem 110⁰C, Agus Juaini, 971810301102, Skripsi, Juli 2003, Jurusan Kimia, Fakultas Matematika Dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Jember.

Telah dilakukan proses metilasi eugenol dan adisi metileugenol dengan asam format 98% pada temperatur sistem 110⁰C yang diperoleh dalam media penangas pasir dengan temperatur 225⁰C dan waktu refluks 4 jam. Metilasi eugenol menggunakan dimetilsulfat. Perbandingan mol eugenol : mol dimetilsulfat adalah 3 : 5. Hasil metilasi eugenol diisolasi dengan NaOH dan diekstraks dengan dietileter. Residu dianalisis menggunakan GC-MS dan diperoleh persen konsentrasi relatif senyawa metileugenol adalah 79,22%. Metileugenol direaksikan dengan asam format 98% dengan tiga perlakuan yaitu (i) dilakukan tanpa katalis, (ii) menggunakan katalis zeolit (jenis ZAAH), (iii) menggunakan katalis H⁺ (H₂SO₄). Perbandingan mol metileugenol : mol asam format adalah 1 : 49. Setelah direfluks, kelebihan asam dinetralkan dengan NaHCO₃ jenuh kemudian diekstraks dengan dietileter. Residu dianalisis menggunakan spektroskopi infra merah dan GC-MS. Spektrum infra merah menunjukkan daerah 1720,66 cm⁻¹ merupakan daerah yang khas dari senyawa ester. Kromatogram dan spektrum massa hasil reaksi metileugenol dengan asam format 98% dengan perlakuan tanpa katalis, katalis ZAAH, katalis asam sulfat menunjukkan senyawa 1-(3,4-dimetoksifenil)-2-propanil format dengan persen konsentrasi relatif secara berturut-turut sebesar 10,41%, 13,26% dan 17,05%.

Kata kunci: ester format, eugenol, katalis, metilasi.

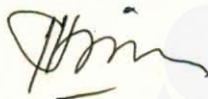
HALAMAN PENGESAHAN

Skripsi ini diterima oleh Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Jember pada:

Hari : SABTU
Tanggal : 18 OCT 2003
Tempat : Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam

Tim Penguji

Ketua



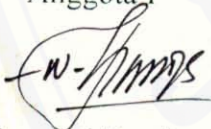
Drs. Busroni, MSi
NIP. 131 945 805

Sekretaris



D. Setyawan P.H. SSi, MSi
NIP. 132 085 807

Anggota I



drh. Wuryanti Handayani, MSi
NIP. 131 459 744

Anggota II




Dwi Indarti SSi, MSi
NIP. 132 257 934

Mengesahkan,

Dekan FMIPA UNEJ




Ir. Sumadi MS
NIP. 130 368 784

KATA PENGANTAR

Puji syukur penulis panjatkan kehadiran Allah SWT yang telah melimpahkan taufik dan hidayah-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan penelitian dan penulisan skripsi dengan judul **Perbandingan Aktivitas Katalis Asam Sulfat dan H_5-NZA terhadap Reaksi Metileugenol dengan Asam Format pada Temperatur Sistem 110^0C .**

Skripsi ini ditulis untuk melengkapi salah satu syarat untuk mencapai derajat Kesarjanaan pada Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Jember.

Pada kesempatan ini dengan tulus penulis menyampaikan penghargaan dan rasa terima kasih yang sebesar-besarnya kepada:

1. Bapak Ir. Sumadi, MS selaku Dekan Fakultas MIPA Universitas Jember,
2. Bapak Drs. Busroni, MSi selaku Dosen Pembimbing Utama dan Bapak D. Setyawan P.H., SSi, MSi selaku Dosen Pembimbing Anggota atas bantuan dan bimbingan selama penelitian dan penulisan skripsi ini,
3. Ibu drh. Wuryanti Handayani, MSi dan Ibu Dwi Indarti, SSi, MSi selaku Dosen Penguji atas saran dan bimbingannya dalam penulisan skripsi ini,
4. Pimpinan dan Staf Laboratorium Kimia Organik Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Jember atas bantuan fasilitas dan kesempatan yang diberikan selama penelitian
5. Keluarga Kembar Brother dan Mbah di Yogyakarta yang telah menunjukkan dan memberikan tempat untuk menginap selama analisis di Laboratorium Kimia Organik Universitas Gajah Mada.

Penulis menyadari dalam skripsi ini masih terdapat kekurangan, sehingga kritik dan saran sangat penulis harapkan. Akhirnya penulis berharap semoga skripsi ini dapat memberi manfaat bagi ilmu pengetahuan.

Jember, September 2003

Penulis

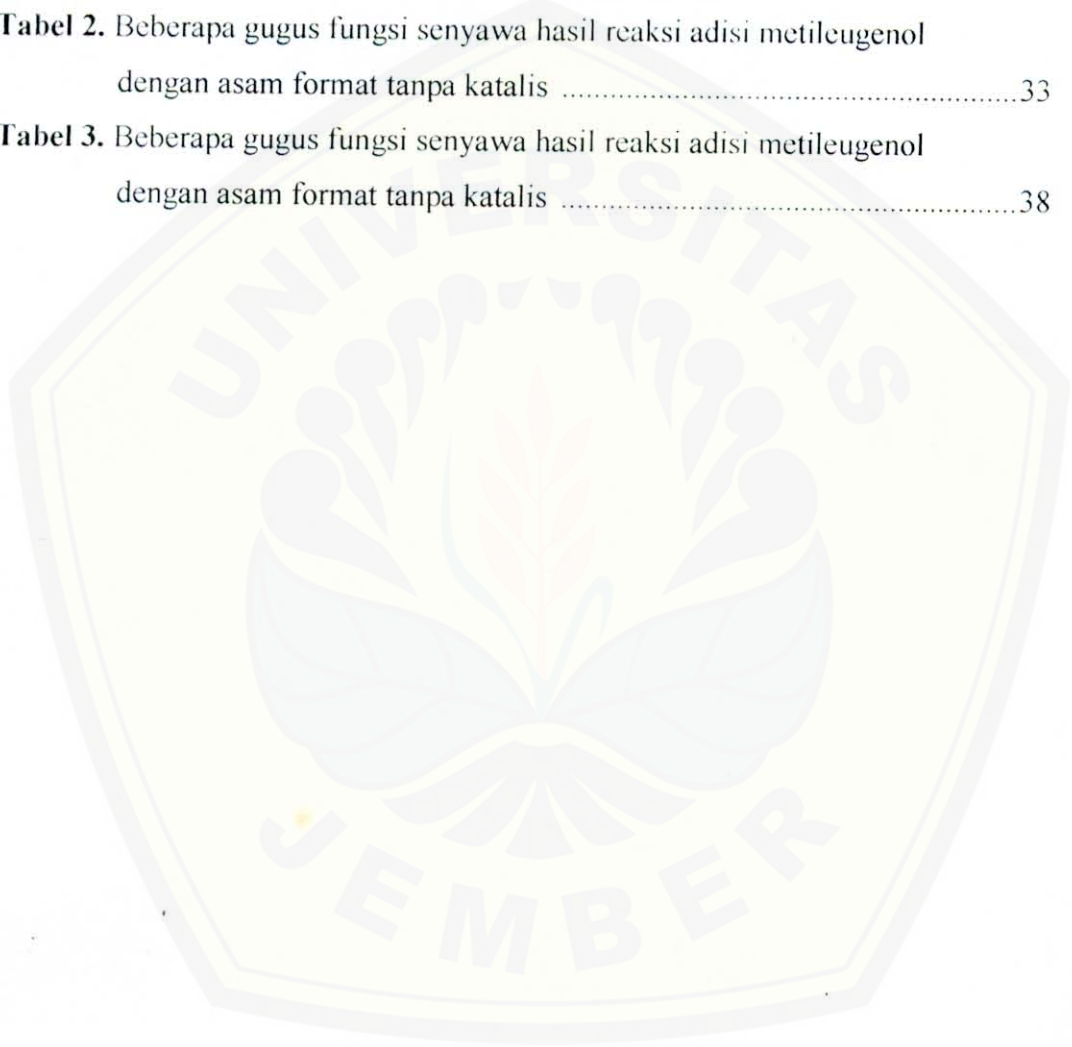
DAFTAR ISI

	Halaman
HALAMAN JUDUL	i
HALAMAN DEKLARASI	ii
HALAMAN ABSTRAK	iii
HALAMAN PENGESAHAN	iv
HALAMAN KATA PENGANTAR	v
HALAMAN DAFTAR ISI	vi
HALAMAN DAFTAR TABEL	viii
HALAMAN DAFTAR GAMBAR	ix
HALAMAN DAFTAR LAMPIRAN	x
I. PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah	2
1.3 Batasan Masalah	2
1.4 Tujuan Penelitian	3
1.5 Manfaat Penelitian	3
II. TINJAUAN PUSTAKA	4
2.1 Eugenol	4
2.2 Reaksi Metilasi Eugenol	4
2.3 Hidrasi pada Alkena	7
2.4 Reaksi Adisi Alkena	8
2.5 Esterifikasi	9
2.6 Hidrolisis oleh Asam Kuat	10
2.7 Katalis	11
2.7.1 Katalis Asam Sulfat	13
2.7.2 Katalis H ₃ -NZA	13
2.8 Kromatografi Gas-Spektrometri Massa	15
III. METODE PENELITIAN	17
3.1 Tempat dan Waktu Penelitian	17
3.2 Alat dan Bahan	17

3.2.1 Alat	17
3.2.2 Bahan	17
3.3 Pelaksanaan Penelitian	17
3.3.1 Metilasi Eugenol	17
3.3.2 Preparasi Larutan	18
3.3.2.1 Preparasi NaOH 20%	18
3.3.2.2 Preparasi NaOH 50%	18
3.3.2.3 Preparasi NaOH 80%	18
3.3.2.4 Preparasi NaOH 100%	18
3.3.3 Isolasi Metileugenol dari Hasil Metilasi	19
3.3.4 Reaksi Metileugenol dengan Asam Format Tanpa Katalis	20
3.3.5 Reaksi Metileugenol dengan Asam Format menggunakan Katalis Asam Sulfat	20
3.3.6 Reaksi Metileugenol dengan Asam Format menggunakan Katalis H ₅ -NZA	21
IV. HASIL DAN PEMBAHASAN	23
4.1 Reaksi Metilasi Eugenol	23
4.2 Isolasi Metileugenol dari Hasil Metilasi	25
4.3 Reaksi Metileugenol dengan Asam Format Tanpa katalis	27
4.4 Reaksi Metileugenol dengan Asam Format menggunakan Katalis Asam Sulfat	30
4.5 Reaksi Metileugenol dengan Asam Format menggunakan Katalis H ₅ -NZA	35
4.6 Perbandingan Reaksi Metileugenol dengan Asam Format Tanpa Katalis dan Menggunakan Katalis	40
V. KESIMPULAN DAN SARAN	43
5.1 Kesimpulan	43
5.2 Saran	43
DAFTAR PUSTAKA	44
LAMPIRAN-LAMPIRAN	

DAFTAR TABEL

	Halaman
Tabel 1. Beberapa gugus fungsi senyawa hasil reaksi adisi metileugenol dengan asam format tanpa katalis	29
Tabel 2. Beberapa gugus fungsi senyawa hasil reaksi adisi metileugenol dengan asam format tanpa katalis	33
Tabel 3. Beberapa gugus fungsi senyawa hasil reaksi adisi metileugenol dengan asam format tanpa katalis	38



DAFTAR GAMBAR

	Halaman
Gambar 1. Kurva perbandingan antara reaksi tanpa katalis dengan reaksi menggunakan katalis	12
Gambar 2. Perlakuan termal terhadap amonium zeolit sehingga diperoleh H-zeolit	15
Gambar 3. Diagram isolasi metileugenol dari hasil metilasi	19
Gambar 4. Kromatogram hasil metilasi eugenol	24
Gambar 5. Kromatogram dan spektrum massa isolasi metileugenol dari hasil metilasi eugenol	25
Gambar 6. Spektrum infra merah hasil adisi metileugenol dengan asam format tanpa katalis	29
Gambar 7. Kromatogram dan spektrum massa hasil adisi metileugenol dengan asam format tanpa katalis	30
Gambar 8. Spektrum infra merah hasil adisi metileugenol dengan asam format menggunakan katalis asam	33
Gambar 9. Kromatogram dan spektrum massa hasil adisi metileugenol dengan asam format menggunakan katalis asam	34
Gambar 10. Struktur zeolit alam asam hidrotermal (ZAAH)	35
Gambar 11. Spektrum infra merah hasil adisi metileugenol dengan asam format menggunakan katalis zeolit	38
Gambar 12. Kromatogram dan spektrum massa hasil adisi metileugenol dengan asam format menggunakan katalis zeolit	39
Gambar 13. Konsentrasi relatif ester format dalam sampel dengan berbagai katalis	41

DAFTAR LAMPIRAN

	Halaman
Lampiran 1. Gambar Alat Refluks dengan penangas pasir untuk Metilasi	46
Lampiran 2. Gambar Alat Refluks dengan penangas pasir untuk Esterifikasi ..	47
Lampiran 3. Hasil analisa GC senyawa metileugenol.....	48
Lampiran 4. Hasil analisa GC-MS dari hasil reaksi metilasi eugenol	49
Lampiran 5. Hasil analisa IR reaksi adisi metileugenol dengan asam format tanpa katalis	51
Lampiran 6. Hasil analisa GC-MS reaksi adisi metileugenol dengan asam format tanpa katalis	52
Lampiran 7. Hasil analisa IR reaksi adisi metileugenol dengan asam format katalis asam	54
Lampiran 8. Hasil analisa GC-MS reaksi adisi metileugenol dengan asam format katalis asam	55
Lampiran 9. Hasil analisa IR reaksi adisi metileugenol dengan asam format katalis zeolit	57
Lampiran 10. Hasil analisa GC-MS reaksi adisi metileugenol dengan asam format katalis zeolit	58
Lampiran 11. Perhitungan	60



I. PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Indonesia merupakan salah satu negara penghasil beberapa jenis minyak atsiri atau *essential oil* karena mudah menguap pada temperatur kamar, mempunyai rasa getir, berbau wangi sesuai dengan aroma tanaman yang menghasilkannya dan larut dalam pelarut organik (Busroni, 1998). Kegunaan minyak atsiri antara lain dalam industri kosmetik, industri makanan sebagai bahan penyedap atau penambah citarasa, industri parfum sebagai pewangi dan industri farmasi atau obat-obatan (Sugeng, 1986). Salah satu dari minyak atsiri tersebut adalah minyak cengkeh.

Minyak cengkeh mengandung komponen utama berupa senyawa fenolik yaitu eugenol yang kadarnya berkisar antara 70-90 %. Senyawa lain diantaranya berupa eugenol asetat dan kariofilin (Ketaren, 1985). Eugenol merupakan senyawa yang mengandung beberapa gugus fungsional yaitu olefin atau allil, fenol dan eter. Eugenol dapat dipisahkan dari senyawa organik lainnya yang terkandung dalam minyak cengkeh. Gugus fenolik yang terdapat pada eugenol dapat membentuk garam eugenolat yang tidak larut dalam pelarut organik sehingga dapat diisolasi dengan menggunakan cara ekstraksi pelarut.

Eugenol yang direaksikan dengan dimetilsulfat dalam suasana basa menghasilkan senyawa metileugenol. Penelitian yang dilakukan oleh Busroni (1998) adalah sintesis 1-(3,4-dimetoksifenil)-2-propanon melalui pembentukan senyawa ester format. Senyawa ester format diperoleh dari reaksi adisi metileugenol dengan asam format. Reaksi adisi metileugenol dengan asam format dilakukan tanpa menggunakan katalis. Perbandingan mol metileugenol : mol asam format adalah 1 : 27. Penelitian ini menggunakan perbandingan mol metileugenol : mol asam format adalah 1 : 49. Perbandingan mol yang besar bertujuan untuk mengurangi asam format yang hilang selama refluks sehingga reaksi berjalan lebih efektif dan dapat menghasilkan produk yang lebih banyak.

Pemakaian katalis berfungsi untuk mempercepat reaksi yang berlangsung selama proses esterifikasi atau menurunkan energi aktivasi dari reaktan sampai

terbentuknya produk. Proses esterifikasi dapat dilakukan menggunakan katalis asam dan merupakan reaksi yang reversibel (Fessenden, 1999). Katalis asam mempunyai situs asam Bronsted (H^+) yang dapat mengadisi gugus allil dari metileugenol. Katalis basa tidak dapat digunakan karena antara reaktan dengan basa mempunyai kelebihan elektron sehingga saling meniadakan. Proses esterifikasi dilakukan pada temperatur sistem $110^{\circ}C$ yang diperoleh dalam media penangas pasir dengan temperatur $225^{\circ}C$. Temperatur yang tinggi dapat meningkatkan energi kinetik dari reaktan. Bertambahnya energi kinetik menyebabkan semakin banyak tumbukan yang terjadi antar reaktan sehingga diperoleh produk yang bagus dan banyak.

Oleh karena itu, penelitian ini dilakukan dengan menggunakan katalis asam yaitu katalis H^+ (dari H_2SO_4) dan katalis zeolit (jenis H_5 -NZA). Kedua katalis mempunyai fase yang berbeda yaitu cairan dan padatan. Keduanya juga memiliki tingkat keasaman yang berbeda. Keasaman katalis menentukan aktivitas katalis terhadap produk dari reaksi adisi metileugenol dengan asam format yaitu senyawa 1-(3,4-dimetoksifenil)-2-propanil format.

1.2 Rumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang di atas, maka dapat diungkap permasalahan sebagai berikut:

- 1) Berapa hasil senyawa metileugenol pada temperatur sistem $110^{\circ}C$?
- 2) Membandingkan aktivitas katalis H^+ (dari H_2SO_4) dengan katalis zeolit (jenis H_5 -NZA) terhadap hasil yang diperoleh dari reaksi adisi metileugenol dengan asam format pada temperatur sistem $110^{\circ}C$?

1.3 Batasan Masalah

Berdasarkan permasalahan di atas, maka peneliti menentukan batasan-batasan permasalahan sebagai berikut:

- 1) Katalis yang digunakan adalah asam sulfat (H_2SO_4) dan zeolit alam (jenis H_5 -NZA),

- 2) Temperatur sistem yang dipakai untuk reaksi metilasi dan adisi metileugenol dengan asam format adalah 110°C yang diperoleh dalam media penangas pasir dengan temperatur 225°C dan waktu refluks 4 jam,
- 3) Perbandingan mol metileugenol : mol asam format adalah 1:49.

1.4 Tujuan Penelitian

Adapun tujuan dari penelitian ini adalah:

- 1) Mempelajari aktivitas katalis asam (H^+) dan zeolit alam terhadap reaksi metileugenol dengan asam format,
- 2) Mengetahui aktivitas katalis H^+ (H_2SO_4) dan zeolit alam (jenis $\text{H}_5\text{-NZA}$) dalam reaksi metileugenol dengan asam format untuk menghasilkan produk ester format.

1.5 Manfaat Penelitian

Manfaat dari penelitian ini adalah:

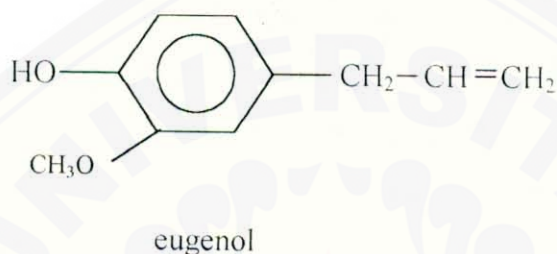
- 1) Dapat mensintesis senyawa ester format yang merupakan bahan dasar pembuatan α -metil DOPA (2-metil-3,4-dihidroksi fenil alanin),
- 2) Memberi sumbangan dan informasi bagi peneliti kimia organik tentang penggunaan katalis H_2SO_4 dan $\text{H}_5\text{-NZA}$ dalam proses esterifikasi.



II. TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Eugenol

Eugenol yang terdapat di dalam minyak cengkeh merupakan senyawa alam yang menarik karena mengandung beberapa gugus fungsional yaitu allil (alkena), fenol dan eter. Struktur eugenol adalah sebagai berikut:



Menurut Cornelia (1993), eugenol sebagai senyawa fenolik dapat dengan mudah dipisahkan dari senyawa nonfenolik, yaitu dengan larutan NaOH membentuk garam eugenolat yang larut dalam air. Eugenol dapat diperoleh kembali dengan pengasaman hingga pH = 2-3. Beberapa gugus fungsional yang dimiliki oleh eugenol seperti allil (alkena), fenol dan eter menyebabkan eugenol memiliki kemungkinan untuk diubah menjadi senyawa-senyawa turunannya. Metileugenol sebagai salah satu senyawa turunan eugenol dapat digunakan sebagai penarik lalat buah sehingga dapat digunakan dalam pengendalian hama terpadu. Senyawa ini juga banyak menarik perhatian para ahli toksikologi karena strukturnya mirip senyawa yang bersifat karsinogenik seperti estragol dan safrol (Miele, 2001).

2.2 Reaksi Metilasi Eugenol

Metileugenol merupakan salah satu turunan eugenol dan mempunyai nama lain yaitu eugenil metil eter. Metileugenol dapat disintesis dengan menggunakan metode Williamson. Sintesis Williamson dikenal sebagai metode umum untuk mengubah alkohol atau fenol menjadi eter. Sintesis ini mula-mula alkohol atau fenol diubah menjadi alkoksida atau fenoksida. Eter terbentuk melalui reaksi antara alkoksida atau fenoksida dengan alkil halida. Berdasarkan

reaksi-reaksi yang terjadi selama sintesis maka dapat dituliskan bahwa sintesis ini merupakan suatu reaksi S_N2 antara alkil halida dan suatu nukleofil ion alkoksida atau fenoksida.

Reaksi S_N2 merupakan reaksi substitusi nukleofilik bimolekuler. Reaksi S_N2 dapat berlangsung dengan cara molekul-molekul reaktan harus saling bertabrakan. Tabrakan antara molekul tersebut biasanya tidak mengakibatkan suatu reaksi. Molekul-molekul yang bertabrakan tersebut, supaya dapat bereaksi harus mengandung cukup energi potensial.

Nukleofil yang menabrak sisi belakang suatu atom karbon tetra hedral yang terikat pada sebuah halogen, maka akan terjadi dua peristiwa sekaligus yaitu:

- 1) suatu ikatan baru mulai terbentuk,
- 2) ikatan C-X patah.

Proses ini disebut proses setahap atau serentak, pereaksi yang diubah menjadi produk harus melewati keadaan antara/transisi yang memiliki energi potensial tinggi bila dibandingkan dengan energi pereaksi atau produk. Keadaan antara ini disebut sebagai keadaan transisi atau kompleks teraktifkan.

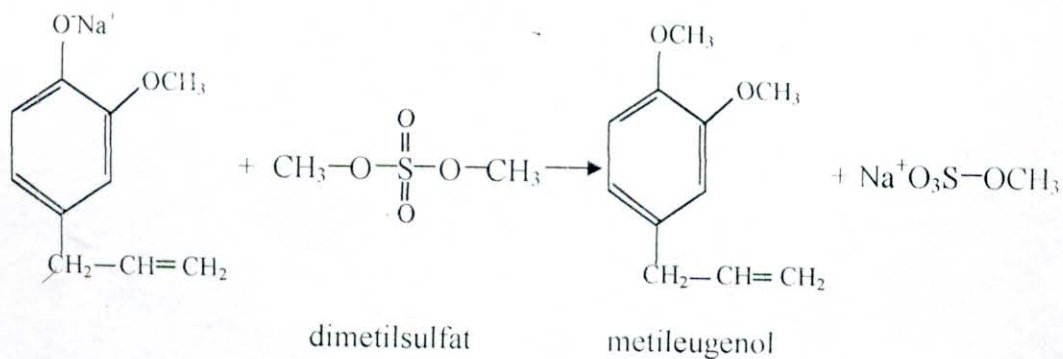
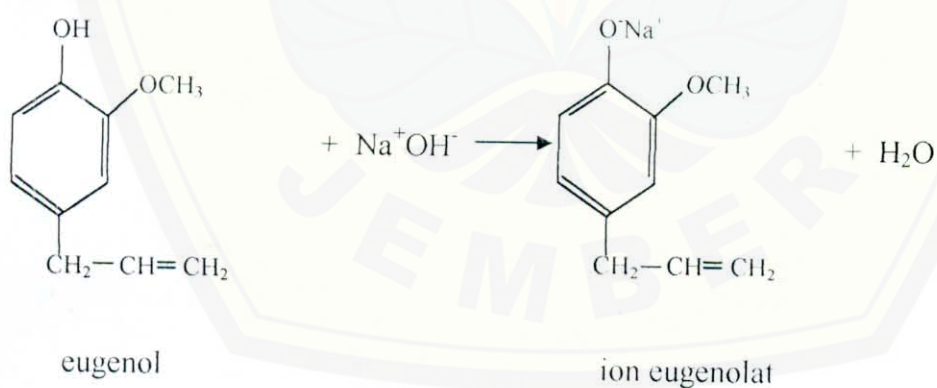
Keadaan transisi reaksi S_N2 meliputi suatu rehibridisasi sementara dari atom karbon ujung, dari sp^3 ke sp^2 dan akhirnya akan kembali ke sp^3 lagi. Nukleofil yang menyerang dari arah belakang molekul ketiga gugus yang terikat pada karbon berubah posisi menjadi rata dalam keadaan transisi, kemudian membalik ke sisi lain yang disebut dengan inversi konfigurasi.

Laju reaksi S_N2 bergantung pada banyak variabel, beberapa diantaranya dibuat konsentrasi untuk eksperimen tertentu. Konsentrasi berbanding lurus dengan laju reaksi (Fessenden, 1999).

Proses pembuatan metileugenol atau eugenil metil eter berdasarkan metode Williamson menggunakan dimetilsulfat, $(CH_3O)_2SO_2$. Dimetilsulfat digunakan sebagai sumber metil (sinton positif), sebagai ganti dari senyawa metil halida yang sangat mahal. Reaksi sintesis Williamson adalah sebagai berikut:



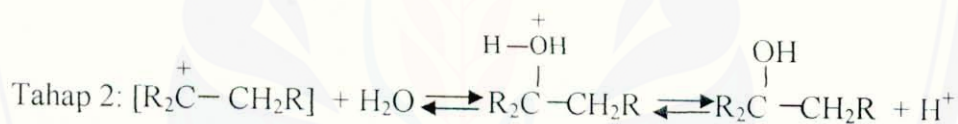
Menurut Cornelia (1993), metilasi pada eugenol dilakukan untuk melindungi gugus fungsional OH terhadap reaksi oksidasi. Reaksi metilasi eugenol dilakukan dengan jalan mereaksikan eugenol dengan dimetilsulfat dalam suasana basa. Eugenol yang mempunyai kemiripan dengan senyawa fenolik, bila direaksikan dengan basa kuat akan dihasilkan ion eugenolat yang apabila direaksikan dengan dimetilsulfat akan diperoleh hasil eugenil metil eter atau metileugenol.



2.3 Hidrasi pada Alkena

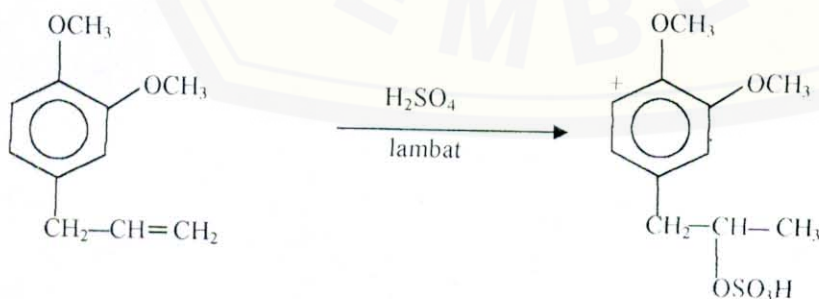
Alkena dapat mengalami reaksi hidrasi dalam suatu larutan asam kuat dan air. Air akan mengadisi ikatan rangkap dan menghasilkan suatu alkohol, dalam reaksi ini asam kuat berfungsi sebagai katalis. Asam yang digunakan sebagai katalis adalah asam sulfat.

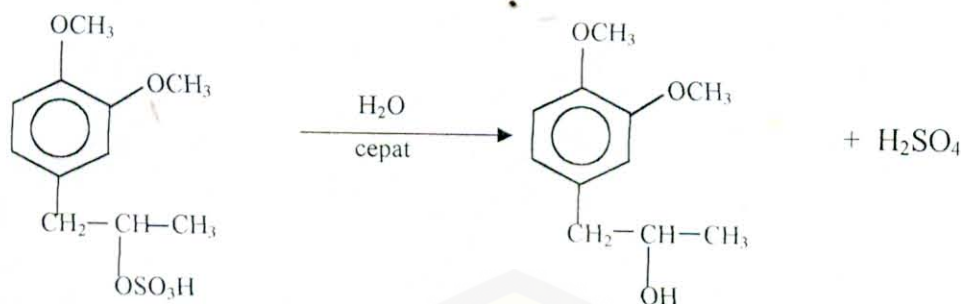
Reaksi hidrasi alkena ini berlangsung dalam dua tahap. Tahap pertama protonasi alkena yang akan menghasilkan suatu karbokation. Tahap kedua adisi suatu nukleofil ke karbokation tersebut. Reaksi hidrasi ini mengikuti hukum Markovnikov. Penataan ulang dapat terjadi pada karbokation yaitu dengan terjadinya pergeseran 1,2 dari atom H atau R untuk menghasilkan karbokation yang lebih stabil.



Reaksi hidrasi dengan katalis asam sulfat (H_2SO_4) dapat dilakukan pada metileugenol karena metileugenol mempunyai ikatan rangkap dua (gugus allil) dan akan menghasilkan produk alkohol yang mengikuti aturan Markovnikov.

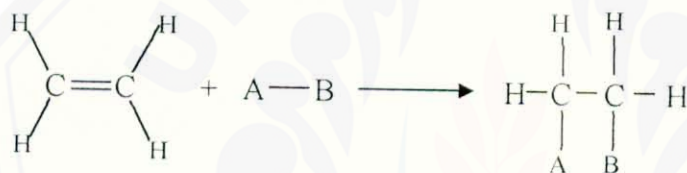
Reaksi hidrasi metileugenol dengan katalis H_2SO_4 pekat:





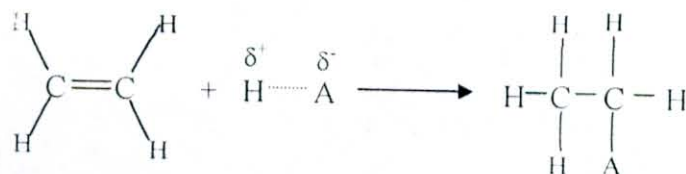
2.4 Reaksi Adisi Alkena

Menurut Fessenden (1999), reaksi yang umum terjadi pada senyawa tak jenuh atau alkena adalah reaksi adisi dari pereaksi terhadap ikatan-ikatan π .



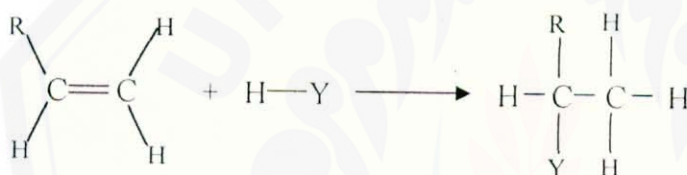
Reaksi adisi gugus A dari pereaksi A-B melekat pada salah satu karbon dari ikatan ganda dua, gugus B melekat pada karbon lainnya. Ikatan π pada alkena dipecah sedangkan ikatan σ tidak berubah. Sebaliknya, ikatan sigma dari pereaksi A-B akan terpecah, dan dua ikatan sigma terbentuk pada produk atau dengan kata lain satu ikatan π dan satu ikatan σ terpecah dan terbentuk dua ikatan σ . Ikatan σ lebih kuat dari pada ikatan π .

Berbagai macam asam beradisi pada ikatan ganda-dua alkena. Ion hidrogen (proton) beradisi pada satu karbon dan sisa molekul yang lain pada atom karbon yang satunya lagi.



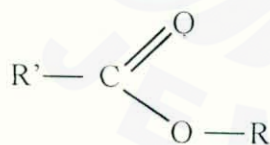
Asam yang beradisi dengan cara ini adalah hidrogen halida (HF, HCl, HBr, HI), asam sulfat (H-OSO₃H) dan asam karboksilat (RCOOH).

Menurut ahli kimia Rusia, Vladimir Markovnikov telah merumuskan sebagai berikut: *“jika pereaksi tak simetris beradisi pada alkena tak simetris, bagian elektropositif dari pereaksi-pereaksi beradisi pada karbon dari ikatan ganda-dua yang mempunyai atom hidrogen terbanyak”*. Hukum Markovnikov ini dapat dipelajari dari mekanisme reaksi adisi HX. Tahap I adalah pembentukan sebuah karbokation. Urutan kestabilan karbokation ialah tersier > sekunder > primer. Adisi suatu pereaksi ke dalam suatu alkena tak simetris berlangsung lewat karbokation yang lebih stabil. Hal ini yang menyebabkan dipakainya aturan Markovnikov. Reaksi yang terjadi menurut aturan Markovnikov dapat dituliskan sebagai berikut:



2.5 Esterifikasi

Ester adalah senyawa yang dikenal sebagai turunan asam karboksilat. Senyawa ester dapat dibuat dan dapat pula diubah kembali menjadi asam karboksilat. Gugus fungsional yang menjadi ciri khas senyawa ester adalah



dengan R dapat berbentuk alkil maupun aril. Suatu ester dapat dibuat dengan reaksi langsung antara asam karboksilat dengan alkohol. Reaksi ini disebut sebagai reaksi esterifikasi yang berkataliskan asam dan merupakan reaksi yang reversibel. Laju esterifikasi asam karboksilat bergantung pada halangan sterik dalam alkohol dan asam karboksilatnya. Kuat asam dari asam karboksilat hanya menaikkan peranan kecil dalam laju pembentukan ester (Fessenden, 1999).

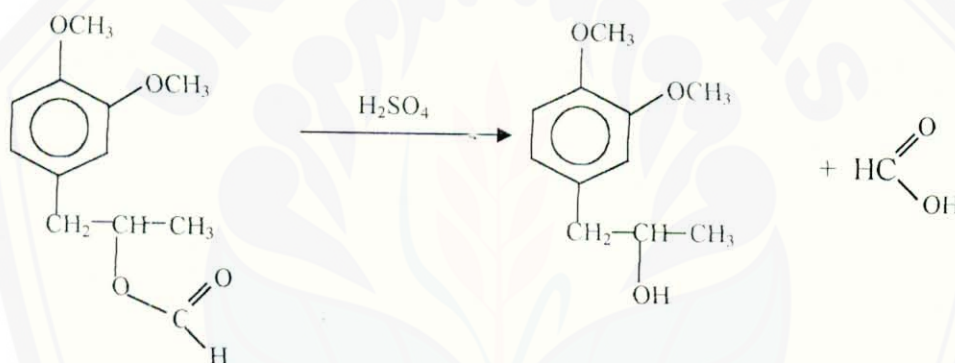
Senyawa ester pada umumnya sedikit larut dalam air dan memiliki titik didih yang lebih tinggi bila dibandingkan dengan senyawa alkana dengan berat molekul yang sama. Oleh karena itu pemisahan air sebagai produk sampingan dari

reaksi sintesis suatu ester dapat dilakukan dengan corong pisah. Reaksi kimia ester dapat diklasifikasikan sebagai berikut:

- 1) serangan karboksilat atau anion karboksilat yang bertindak sebagai nukleofil terhadap substrat,
- 2) serangan nukleofil terhadap atom C karbonil yang dari gugus karboksil,
- 3) serangan suatu basa pada atom C karbonil pada senyawa ester.

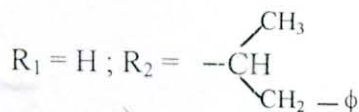
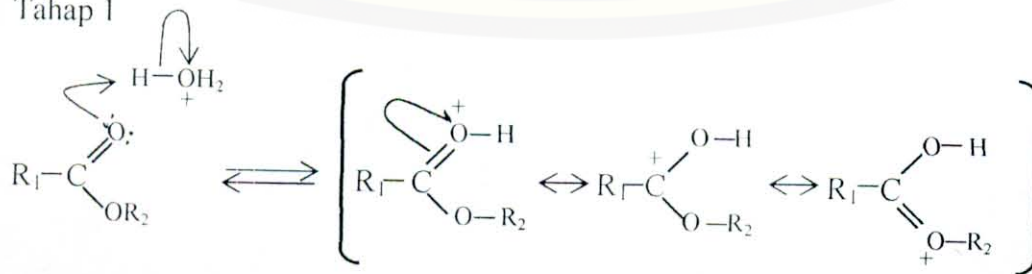
2.6 Hidrolisis oleh Asam Kuat

Menurut Busroni (1998), ester yang diperoleh dari reaksi adisi metileugenol dengan asam format dapat dihidrolisis dengan katalis asam kuat.

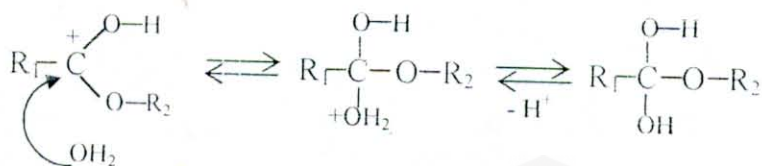


Ester format dapat dihidrolisis oleh pengaruh asam kuat atau basa kuat menghasilkan asam karboksilat dan alkohol. Hidrolisis ester umumnya dilakukan dalam pelarut organik. Mekanisme hidrolisis ester format dengan katalis asam adalah sebagai berikut:

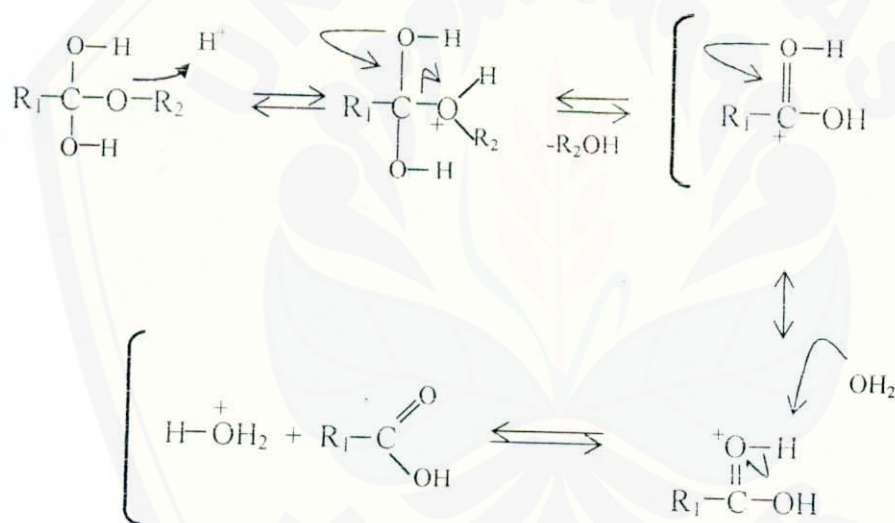
Tahap 1



Tahap 2



Tahap 3



(Laudon, 1988)

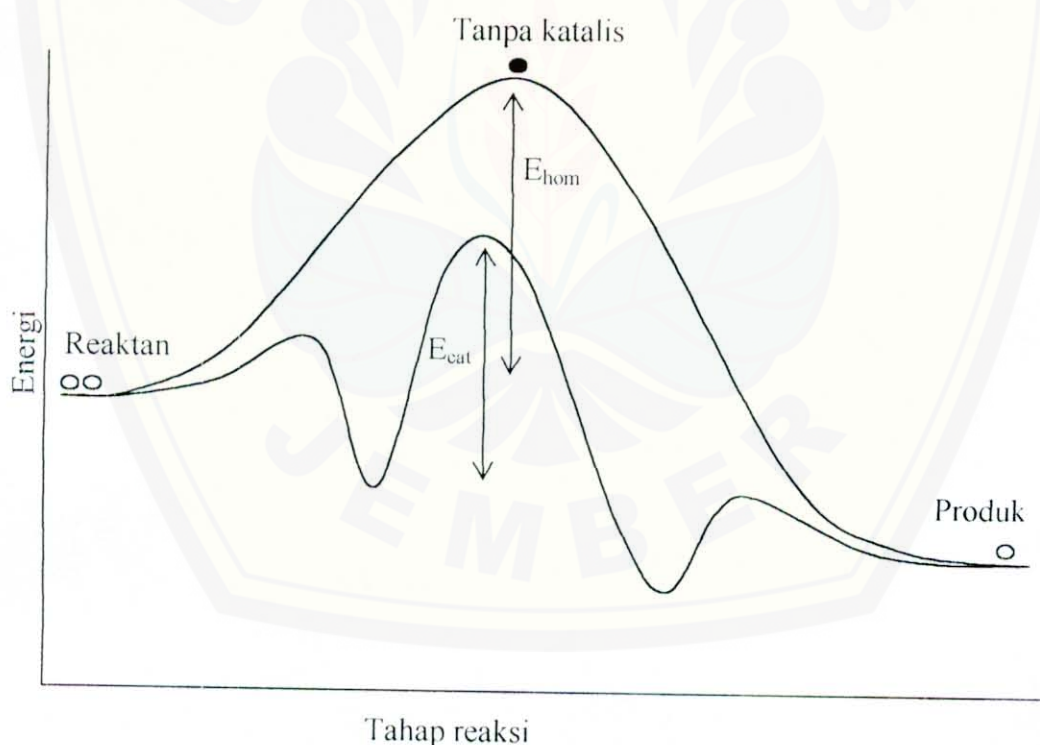
Keberadaan asam kuat menyebabkan atom oksigen karbonil terprotonasi. Protonasi ini menghasilkan atom karbonil berkarakter karbokation. Langkah ini segera diikuti oleh serangan air sebagai basa lemah pada atom C yang bermuatan parsial positif. Tahap berikutnya adalah transfer proton dan pembebasan alkohol dan juga dihasilkan asam karboksilat.

2.7 Katalis

Menurut Satterfield (1980), pengertian dasar katalis adalah suatu substansi dalam jumlah yang sangat sedikit tetapi mengakibatkan perubahan laju reaksi

yang sangat besar dalam menghasilkan produk. Keadaan ini tidak diikuti perubahan stoikiometri atau konstanta kesetimbangan reaksi. Jadi katalis adalah substansi yang dapat mengubah kecepatan reaksi tanpa ikut muncul dalam produk akhir.

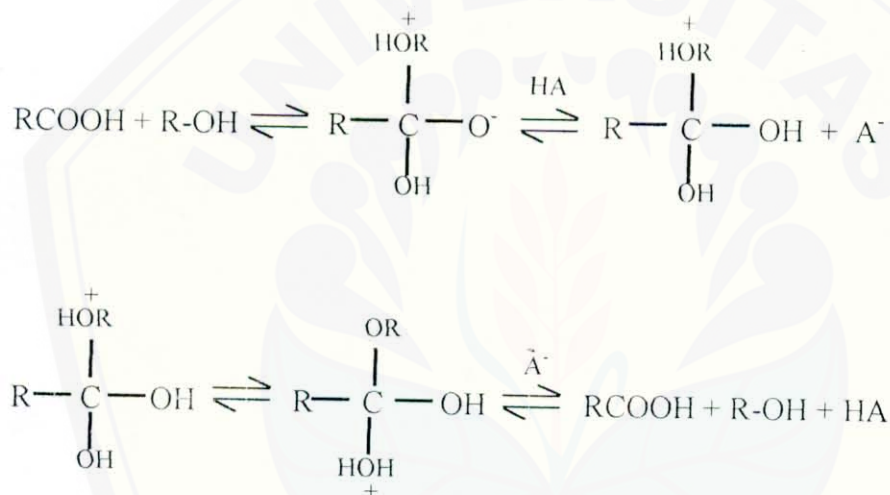
Katalis turut berperan aktif dalam proses reaksi akan tetapi tidak ikut terbentuk dalam produknya. Katalis akan bekerja melalui proses fisorpsi dan kemisorpsi. Interaksi antara katalis dengan reaktan dapat menghasilkan senyawa yang lebih aktif sebagai intermediet yang meningkatkan kecepatan, kerapatan dan tumbukan yang terjadi akibat dari lokalisasi reaktan. Akibat yang ditimbulkan dari kondisi ini adalah energi pengaktifan dari reaksi akan lebih rendah. Oleh karena itu, secara kinetika kimia energi pengaktifan dipengaruhi oleh adanya katalis. Hal ini dapat dijelaskan dari gambar berikut:



Gambar 1. Kurva perbandingan antara reaksi tanpa katalis dengan reaksi menggunakan katalis.

2.7.1 Katalis Asam Sulfat

Katalis yang digunakan dalam penelitian ini adalah asam sulfat. Asam sulfat merupakan asam kuat yang dapat membantu mempercepat reaksi yang terjadi pada proses esterifikasi yaitu antara metileugenol dengan asam format. Setelah terbentuk ester format, keberadaan asam kuat dapat menyebabkan ester tersebut mengalami hidrolisis sehingga diperoleh kembali asam karboksilat dan alkohol. Mekanisme reaksi esterifikasi dengan menggunakan katalis asam dapat dituliskan sebagai berikut:



2.7.2 Katalis H₅-NZA

Katalis yang digunakan dalam penelitian ini adalah zeolit alam. Zeolit alam merupakan mineral yang secara tiga dimensi tersusun atas kristal alumina silikat terhidrasi yang mengandung kation alkali atau alkali tanah. Kation-kation ini dapat dipertukarkan secara "ion exchange" (Setyawan, D., 2001). Menurut Hamdan (1992), rumus zeolit secara umum dapat dituliskan sebagai berikut:



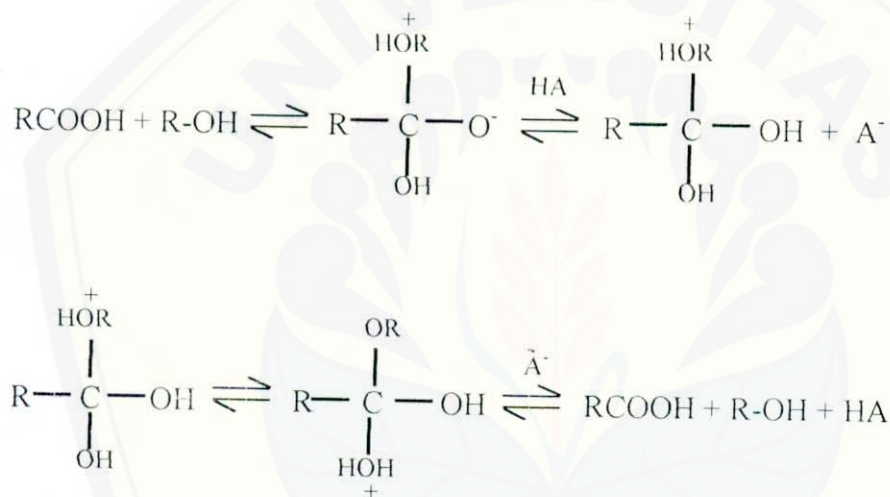
dengan M = kation bermuatan positif n yang dapat dipertukarkan

x = jumlah Al

y = jumlah Si

2.7.1 Katalis Asam Sulfat

Katalis yang digunakan dalam penelitian ini adalah asam sulfat. Asam sulfat merupakan asam kuat yang dapat membantu mempercepat reaksi yang terjadi pada proses esterifikasi yaitu antara metileugenol dengan asam format. Setelah terbentuk ester format, keberadaan asam kuat dapat menyebabkan ester tersebut mengalami hidrolisis sehingga diperoleh kembali asam karboksilat dan alkohol. Mekanisme reaksi esterifikasi dengan menggunakan katalis asam dapat dituliskan sebagai berikut:



2.7.2 Katalis H₅-NZA

Katalis yang digunakan dalam penelitian ini adalah zeolit alam. Zeolit alam merupakan mineral yang secara tiga dimensi tersusun atas kristal alumina silikat terhidrasi yang mengandung kation alkali atau alkali tanah. Kation-kation ini dapat dipertukarkan secara "ion exchange" (Setyawan, D., 2001). Menurut Hamdan (1992), rumus zeolit secara umum dapat dituliskan sebagai berikut:



dengan M = kation bermuatan positif n yang dapat dipertukarkan

x = jumlah Al

y = jumlah Si

p = jumlah air kristal

y/x = 1 sampai 6

p/x = 1 sampai 4

{ } = kerangka alumina silika.

Struktur dasar zeolit alam terdiri dari unit-unit tetrahedral AlO_4^{5-} dan SiO_4^{4-} yang saling berhubungan melalui atom O. Struktur bagian dalam Si^{4+} dapat digantikan dengan Al^{3+} . Ikatan Al – O – Si membentuk struktur kristal, sedangkan logam alkali atau alkali tanah merupakan sumber kation yang dapat dipertukarkan (Sutarti, 1994).

Zeolit sebagai katalis merupakan padatan yang mempunyai pori dan luas permukaan. Pori-pori pada permukaan katalis merupakan bagian yang penting untuk aktivitas katalis. Semakin luas permukaan katalis maka semakin banyak molekul pereaksi yang dapat teradsorpsi pada permukaan dan akan bereaksi sehingga menghasilkan produk dalam waktu yang cepat. Selain itu, zeolit dapat digunakan sebagai katalis didasarkan pada produksi situs asam Bronsted dan situs asam Lewis yang terdapat dalam pori zeolit. Situs asam Bronsted adalah zat yang memiliki kecenderungan untuk melepaskan proton (H^+), sehingga keasaman pada padatan merupakan kemampuan suatu padatan untuk memberikan proton. Situs asam Lewis merupakan zat (padatan zeolit) yang memiliki kemampuan untuk menerima pasangan elektron (Setyawan, D., 2001).

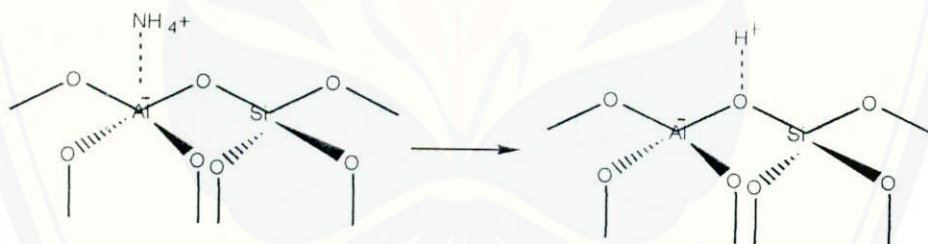
Menurut Ato'urohman (2003), cara mengaktivasi zeolit alam adalah dengan merendam zeolit alam dalam aquades sambil diaduk selama 1 jam pada temperatur kamar. Kemudian disaring, endapan yang bersih dioven pada temperatur $100^{\circ}C$ selama 3 jam. Kemudian digerus dan dikalsinasi dengan dialiri gas nitrogen pada temperatur $500^{\circ}C$ selama 4 jam, lalu dioksidasi dengan oksigen pada temperatur $400^{\circ}C$ selama 1,5 jam.

Zeolit alam yang telah aktif direndam dalam larutan HF 1 % dengan perbandingan 1:2 selama 10 menit pada suhu kamar. Kemudian disaring dan dicuci dengan aquades sampai $pH = 6$ lalu dilanjutkan dengan refluks menggunakan HCl 6 M selama 30 menit pada temperatur $90^{\circ}C$. Setelah itu dilanjutkan dengan penyaringan dan pencucian dengan aquades. Kemudian

dikeringkan dengan pengovenan 100°C dan digerus sehingga diperoleh katalis ZAA.

Katalis ZAA kemudian dikeringkan dengan oven selama 3 jam pada temperatur 130°C . Kemudian ZAA dan NH_4Cl 0,1 M dipanaskan pada temperatur 90°C selama 3 jam setiap hari selama satu minggu. Kemudian zeolit disaring dan dicuci dalam aquades sampai $\text{pH} = 6$ dan dikeringkan dalam oven pada temperatur 120 hingga 130°C . Selanjutnya ZAA dikalsinasi selama 4 jam pada temperatur 500°C dalam *Muffle Furnace* (kalsinasi tanpa gas nitrogen). Setelah itu dilanjutkan dengan proses hidrotermal selama 5 jam pada temperatur 500°C . Hasil didinginkan dan dikalsinasi dengan gas nitrogen selama 3 jam pada temperatur 500°C . Setelah dingin, kemudian dioksidasi dengan gas oksigen selama 1,5 jam pada temperatur 400°C dan diperoleh katalis ZAAH ($\text{H}_5\text{-NZA}$).

Berikut ini merupakan gambar struktur zeolit alam yang telah teraktivasi dan digunakan sebagai katalis, yaitu:



Gambar 2. Perlakuan termal terhadap amonium zeolit sehingga diperoleh H-zeolite.

2.8 Kromatografi Gas-Spektrometri Massa

Pemisahan secara kromatografi gas didasarkan pada penyebaran cuplikan diantara dua fase. Salah satu fase adalah fase diam yang berupa cairan dengan titik didih tinggi (tidak mudah menguap) yang terikat pada zat padat penunjang. Fase yang lain adalah fase gerak berupa gas yang mengelusi fase diam. Hasil yang diketahui dari pemisahan secara kromatografi gas didasarkan waktu retensi pada kolom saat dielusikan dengan gas pembawa He , N_2 , H_2 , Ar dan detektor

konduktifitas termal pada detektor akan mencatat sinyal yang muncul akibat perubahan konsentrasi dan laju elusi.

Keuntungan pemisahan secara kromatografi gas adalah:

1) Kecepatan

Semua analisis dapat diselesaikan dalam waktu beberapa menit. Pemakaian gas sebagai fase gerak mempunyai keuntungan yaitu cepat tercapainya kesetimbangan antara fase gerak dan fase diam.

2) Analisis Kualitatif

Waktu retensi adalah waktu sejak penyuntikan sampai maksimum puncak. Sifat ini merupakan ciri khas cuplikan dan fase cair pada suhu tertentu. Beberapa senyawa mungkin mempunyai waktu retensi yang sama atau berdekatan, tetapi tiap senyawa hanya mempunyai satu waktu retensi saja. Waktu retensi ini tidak terpengaruh oleh adanya komponen lain.

3) Analisis Kuantitatif

Luas puncak berbanding lurus dengan konsentrasi puncak tersebut. Hasil dapat digunakan untuk menentukan konsentrasi yang tepat dari setiap komponen (McNair, 1988).

Menurut Khopkar (1990), kelemahan metode ini adalah terbatas pada zat yang mudah menguap.

Metode kromatografi gas telah banyak digunakan dalam penelitian untuk menentukan secara kuantitatif senyawa organik, anorganik dan logam dalam bentuk kelat yang mudah menguap. Persyaratan yang harus dipenuhi dalam kromatografi gas adalah tekanan uap yang cukup pada suhu kerja, sedangkan detektor yang digunakan pada GC-MS adalah detektor MS.



III. METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Tempat dan Waktu Penelitian

Penelitian dilakukan di Laboratorium Kimia Organik Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Jember, Laboratorium Kimia Organik Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Negeri Malang, Laboratorium Dasar Bersama Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Airlangga, Laboratorium Kimia Organik Universitas Gajah Mada, pada bulan Januari hingga bulan Juli 2003.

3.2 Alat dan Bahan

3.2.1 Alat

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah sebagai berikut: alat Kromatografi Gas-Spektroskopi Massa (GC-MS) merk Shimadzu QP-5000, alat kromatografi gas (GC) merk Shimadzu Class 10A, alat Spektroskopi Infra Red (IR) merk JASCO 5300, neraca analitik, penangas pasir, erlenmeyer (100 mL dan 150 mL), beaker gelas (50 mL, 100 mL dan 150 mL), pipet volum (5 mL dan 10 mL), pipet tetes, pengaduk magnet dan anak magnet (kecil dan sedang), labu ukur (10 mL), botol semprot, hot plate, termometer (150°C dan 250°C), kertas lakmus (merah dan biru), oven.

3.2.2 Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah sebagai berikut: akuades, eugenol, dimetilsulfat p.a, NaOH p.a, dietileter p.a, asam format 98% p.a, H_2SO_4 95 – 97% p.a, $\text{H}_5\text{-NZA}$, natrium sulfat anhidrous p.a.

3.3 Pelaksanaan Penelitian

3.3.1 Metilasi Eugenol

Sebanyak 19,68 gram eugenol (0,12 mol) dimasukkan ke dalam labu leher tiga yang dilengkapi dengan pendingin bola, corong pisah, termometer dan pengaduk magnet. Kemudian ditambahkan 5 gram Natrium Hidroksida (NaOH)

dalam 10 mL akuades (0,125 mol), campuran ini diaduk dengan menggunakan pengaduk magnet sampai homogen. Dengan menggunakan corong pisah, ditambahkan 25,2 gram dimetil sulfat/DMS (0,2 mol) bertetes-tetes sambil terus dilakukan pengadukan. Pengadukan dilakukan selama 60 menit. Kemudian campuran ini direfluks pada temperatur sistem 110°C dalam media penangas pasir dengan temperatur 225°C selama 4 jam.

Hasil refluks didinginkan dan ditambahkan 20 mL akuades dan 5 mL dietileter secara bertahap sampai larutan netral (lapisan bawah sebagai fraksi polar tidak berwarna/bening). Hasil metilasi eugenol ditambahkan dengan natrium sulfat anhidrat. Hasil metilasi eugenol dianalisis dengan kromatografi gas (GC).

3.3.2 Preparasi Larutan

3.3.2.1 Preparasi NaOH 20%

Menimbang 2 gram NaOH didalam beaker gelas lalu dimasukkan ke dalam labu ukur 10 mL yang sudah diberi akuades sedikit. Kemudian ditambahkan akuades hingga 10 mL sambil dikocok. Perlakuan ini diulang 3 kali.

3.3.2.2 Preparasi NaOH 50%

Menimbang 5 gram NaOH didalam beaker gelas lalu dimasukkan ke dalam labu ukur 10 mL yang sudah diberi akuades sedikit. Kemudian ditambahkan akuades hingga 10 mL sambil dikocok. Perlakuan ini diulang 3 kali.

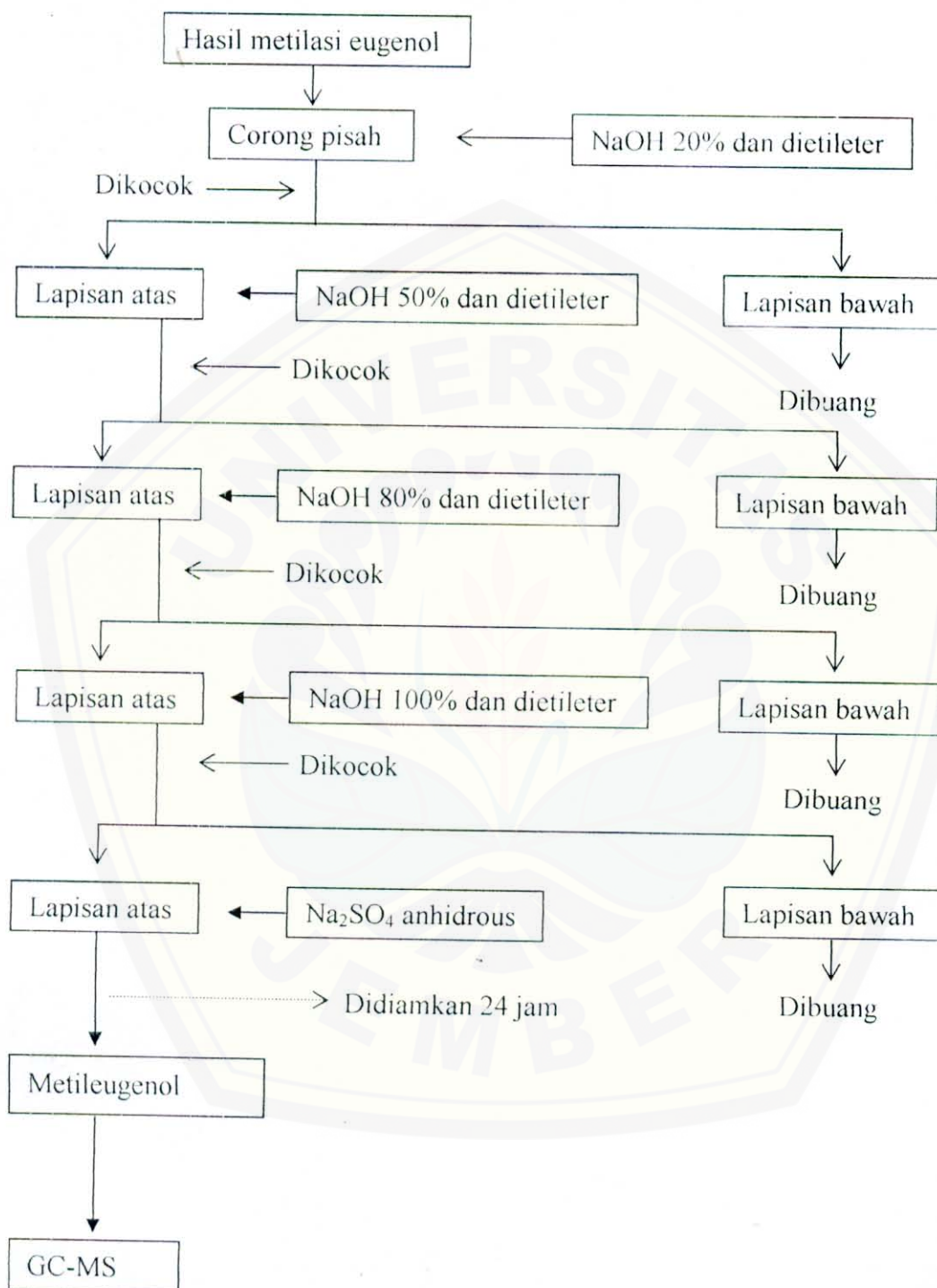
3.3.2.3 Preparasi NaOH 80%

Menimbang 8 gram NaOH didalam beaker gelas lalu dimasukkan ke dalam labu ukur 10 mL yang sudah diberi akuades sedikit. Kemudian ditambahkan akuades hingga 10 mL sambil dikocok. Perlakuan ini diulang 3 kali.

3.3.2.4 Preparasi NaOH 100%

Menimbang 10 gram NaOH didalam beaker gelas lalu dimasukkan ke dalam labu ukur 10 mL yang sudah diberi akuades sedikit. Kemudian ditambahkan akuades hingga 10 mL sambil dikocok. Perlakuan ini diulang 3 kali.

3.3.3 Isolasi Metileugenol dari Hasil Metilasi



Gambar 3. Diagram isolasi metileugenol dari hasil metilasi

3.3.4 Reaksi Metileugenol dengan Asam Format Tanpa Katalis

Metileugenol 0,792 gram (0,004 mol) dimasukkan ke dalam labu leher tiga kapasitas 250 mL, kemudian ditambahkan asam format 98% sebanyak 9,016 gram (0,196 mol) lewat corong pisah secara bertetes-tetes sambil terus dilakukan pengadukan. Pengadukan dilakukan selama 60 menit. Setelah selesai penambahan asam format, larutan campuran ini direfluks pada temperatur sistem 110⁰C dalam media penangas pasir dengan temperatur 225⁰C selama 4 jam.

Setelah refluks selesai, larutan ditambah 20 mL akuades dan dimasukkan ke dalam corong pisah. Kemudian ditambahkan larutan NaHCO₃ jenuh dan dicuci dengan akuades secara berulang-ulang sampai netral (menghilangkan sisa asam). Lapisan atas yang merupakan fraksi non polar (ester format) dipisahkan dari lapisan bawah (sisa asam yang telah dinetralkan) dengan menambahkan dietileter sebanyak 5 mL. Kemudian lapisan bawah dibuang, sedangkan lapisan atas ditambahkan natrium sulfat anhidrous untuk mengikat air yang ada dalam larutan. Pelarut dietileter diuapkan dengan cara didiamkan. Residu dianalisis menggunakan spektroskopi infra merah (IR) dan GC-MS.

3.3.5 Reaksi Adisi Metileugenol dengan Asam Format menggunakan Katalis Asam Sulfat

Metileugenol 0,792 gram (0,004 mol) dimasukkan ke dalam labu leher tiga kapasitas 250 mL, kemudian ditambahkan katalis asam yaitu menggunakan asam sulfat (H₂SO₄) sebanyak 0,3 gram dan selanjutnya ditambahkan asam format 98% sebanyak 9,016 gram (0,196 mol) lewat corong pisah secara bertetes-tetes sambil terus dilakukan pengadukan. Pengadukan dilakukan selama 60 menit. Setelah selesai penambahan asam format, larutan campuran ini direfluks pada temperatur sistem 110⁰C dalam media penangas pasir dengan temperatur 225⁰C selama 4 jam.

Setelah refluks selesai, larutan ditambah 20 mL akuades dan dimasukkan ke dalam corong pisah. Kemudian ditambahkan larutan NaHCO₃ jenuh dan dicuci dengan akuades secara berulang-ulang sampai netral (menghilangkan sisa asam). Lapisan atas yang merupakan fraksi non polar (ester format) dipisahkan dari

lapisan bawah (sisa asam yang telah dinetralkan) dengan menambahkan dietileter sebanyak 5 mL. Kemudian lapisan bawah dibuang, sedangkan lapisan atas ditambahkan natrium sulfat anhidrous untuk mengikat air yang ada dalam larutan. Pelarut dietileter diuapkan dengan cara didiamkan. Residu dianalisis menggunakan spektroskopi infra merah (IR) dan GC-MS.

3.3.6 Reaksi Adisi Metileugenol dengan Asam Format menggunakan Katalis H_5 -NZA

Metileugenol 0,792 gram (0,004 mol) dimasukkan ke dalam labu leher tiga kapasitas 250 mL, kemudian ditambahkan katalis H_5 -NZA sebanyak 0,3 gram dan selanjutnya ditambahkan asam format 98% sebanyak 9,016 gram (0,196 mol) lewat corong pisah secara bertetes-tetes sambil terus dilakukan pengadukan. Pengadukan dilakukan selama 60 menit. Setelah selesai penambahan asam format, larutan campuran ini direfluks pada temperatur sistem 110°C dalam media penangas pasir dengan temperatur 225°C selama 4 jam.

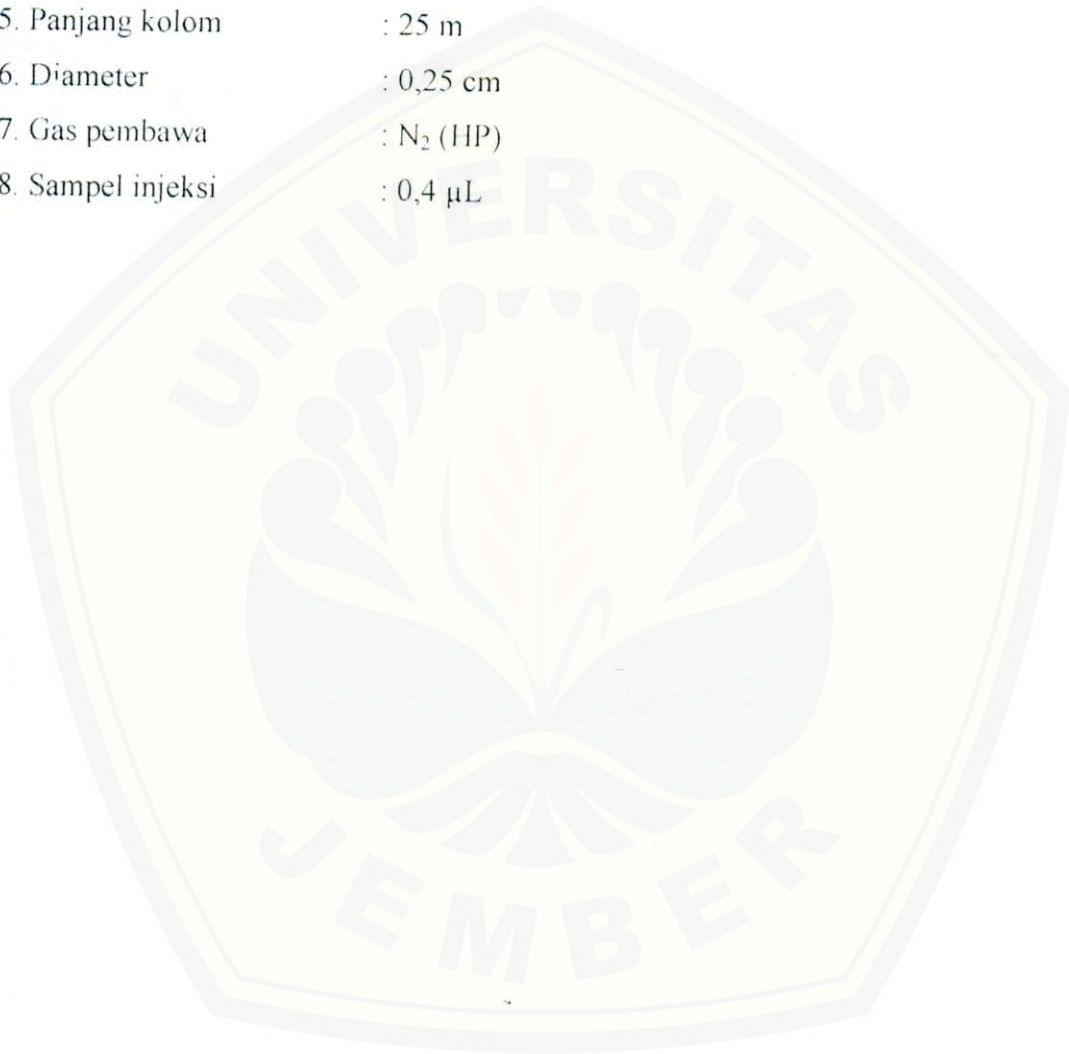
Setelah refluks selesai, larutan ditambah 20 mL akuades dan dimasukkan ke dalam corong pisah. Kemudian ditambahkan larutan NaHCO_3 jenuh dan dicuci dengan akuades secara berulang-ulang sampai netral (menghilangkan sisa asam). Lapisan atas yang merupakan fraksi non polar (ester format) dipisahkan dari lapisan bawah (sisa asam yang telah dinetralkan) dengan menambahkan dietileter sebanyak 5 mL. Kemudian lapisan bawah dibuang, sedangkan lapisan atas ditambahkan natrium sulfat anhidrous untuk mengikat air yang ada dalam larutan. Pelarut dietileter diuapkan dengan cara didiamkan. Residu dianalisis menggunakan spektroskopi infra merah (IR) dan GC-MS.

Kondisi operasi alat GC-MS adalah sebagai berikut:

1. Jenis pengion : EI (Elektron Impack)
2. Jenis kolom : CP Sil. CB Panjang 25 meter
3. Temperatur kolom : 90°C ($5^{\circ}/10^{\circ}/\text{menit}$) s/d 280°C
4. Gas pembawa : Helium 10 Kpa
5. Injektor mode : Split 1 : 80 Temperatur 290°C
6. Temperatur detektor : 290°C

Kondisi operasi alat GC adalah sebagai berikut:

1. Suhu injektor : 250⁰C
2. Suhu kolom : 130⁰C/menit – 225⁰C (10⁰C/menit)
3. Suhu detektor : 260⁰C
4. Kolom : CBP-20
5. Panjang kolom : 25 m
6. Diameter : 0,25 cm
7. Gas pembawa : N₂ (HP)
8. Sampel injeksi : 0,4 μL



V. KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 KESIMPULAN

Dari hasil penelitian yang telah dilakukan dan pembahasan dapat ditarik kesimpulan sebagai berikut:

- 1) Hasil analisa GC metilasi eugenol menunjukkan metileugenol diperoleh pada $t_R = 4,812$ menit dengan persen konsentrasi relatif 46,015%. Setelah hasil metilasi eugenol diisolasi dan dilakukan analisis GC-MS menunjukkan bahwa pembuatan metileugenol pada temperatur sistem 110°C dalam media penangas pasir dengan temperatur 225°C diperoleh persen konsentrasi relatif metileugenol sebesar 79,22%.
- 2) Hasil analisa GC-MS menunjukkan bahwa persen konsentrasi relatif senyawa 1-(3,4-dimetoksifenil)-2-propanil format yang diperoleh dengan perlakuan tanpa katalis adalah 10,41%, katalis $\text{H}_5\text{-NZA}$ 13,26% dan katalis asam 17,05%. Semakin besar tingkat keasaman katalis yang digunakan maka semakin besar pula hasil senyawa 1-(3,4-dimetoksifenil)-2-propanil format yang diperoleh. Hal ini berarti katalis asam sulfat lebih aktif daripada katalis $\text{H}_5\text{-NZA}$.

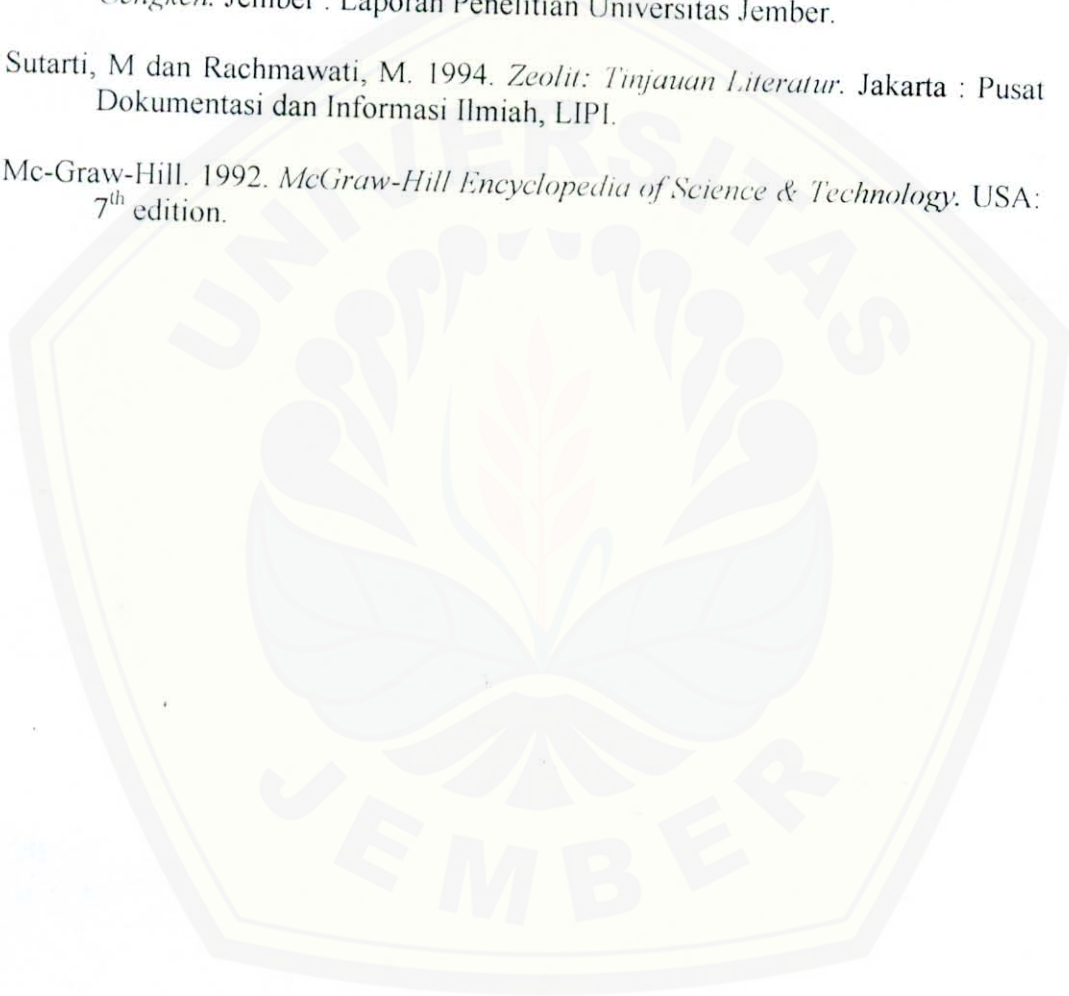
5.2 SARAN

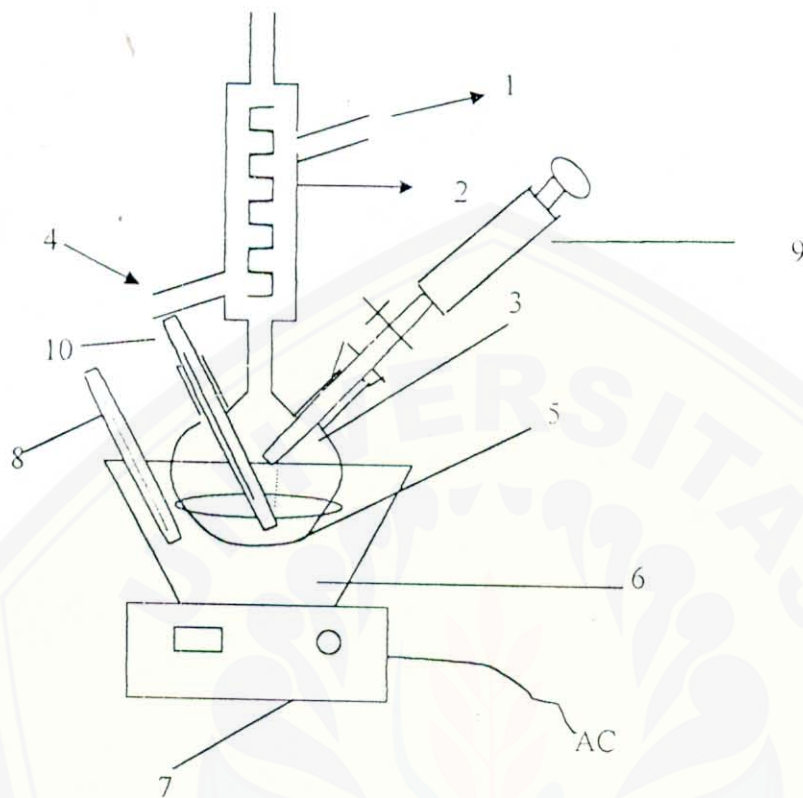
- 1) Perlu dilakukan penelitian lanjutan tentang reaksi adisi metil eugenol dengan asam format atau jenis karboksilat lainnya dan menggunakan katalis yang berbeda pada kondisi yang sama.
- 2) Perlu dilakukan penelitian lanjutan reaksi adisi metil eugenol dengan asam format pada temperatur yang lebih tinggi dan waktu refluks yang lebih lama.

DAFTAR PUSTAKA

- Anwar, C. 1994. *The Inversion of Eugenol Into More Valuable Substances*. Yogyakarta : Universitas Gajah Mada.
- Atkins, P.W. 1997. *Kimia Fisika*. Jakarta : Erlangga, jilid 2, edisi keempat.
- Ato'urohman. 2003. *Preparasi Katalis NiO/Cr₂O₃ Zeolit dan Uji Katalisnya pada Perengkahan Pelumas Bekas Refining menjadi Fraksi Bahan Bakar*. Jember : Skripsi Universitas Jember.
- Busroni. 1998. *Tesis Sintesis 1-(3,4-dimetoksifenil)-2-propanon Melalui Pembentukan Senyawa Ester Format*. Yogyakarta : Universitas Gajah Mada.
- Fessenden, Ralph J., Joan S. Fessenden. 1999. *Kimia Organik*. Alih Bahasa oleh A.H Pudjaatmaka dari Organic Chemistry. Jakarta : Erlangga, jilid I dan II, edisi ketiga.
- Hamdan, H. 1992. *Introduction to Zeolites: Synthesis, Characterization, and Modification*. Malaysia : Universiti Teknologi Malaysia.
- Hendayana, S., dkk. 1994. *Kimia Analitik Instrumen*. Semarang : IKIP Semarang Press, edisi kesatu.
- Ketaren, S. 1985. *Pengantar Teknologi Minyak Atsiri*. Jakarta : Balai Pustaka.
- Khopkar, S.M. 1990. *Konsep Dasar Kimia Analitik*. Diterjemahkan oleh A. Saptoraharjo. Jakarta : UI-Press.
- Loudon, G.M. 1988. *Organic Chemistry*. California : The Benjamin Cummings Publishing Company, Inc.
- Miele, Mariangela. 2001. Methyl Eugenol in *Ocimum basilium* L. cv, *Jurnal Agricultural Food Chemistry*. Volume 49, hal. 517-521.
- Nair, H.M., Mc. & E.J. Bonelli. 1988. *Dasar Kromatografi Gas*. Bandung : Institut Teknologi Bandung.
- Petrucci, Ralph.H. 1992. *Kimia Dasar, Prinsip dan Terapan Modern*. Diterjemahkan oleh Suminar. Jakarta : Erlangga, edisi keempat, jilid 2.
- Satterfield, C.N. 1980. *Heterogenous Catalysis in Practice*. New York : McGraw Hill Inc., 1st edition.

- Setyawan, D. 2001. *Tesis Modifikasi Zeolit Alam dan Karakterisasinya sebagai Katalis Perengkahan Asap Cair Kayu Bengkirai*. Yogyakarta : Program Pasca Sarjana Universitas Gajah Mada.
- Soelistyowati, Retno, D. 1999. *Fenil-2-Propanon dari Oksidasi Selektif Hasil Adisi Eugenol*. Yogyakarta : Laporan Penelitian, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Gajah Mada.
- Sugeng. 1986. *Usaha-usaha Mempercepat Pembentukan Akar pada Setek Cengkeh*. Jember : Laporan Penelitian Universitas Jember.
- Sutarti, M dan Rachmawati, M. 1994. *Zeolit: Tinjauan Literatur*. Jakarta : Pusat Dokumentasi dan Informasi Ilmiah, LIPI.
- Mc-Graw-Hill. 1992. *McGraw-Hill Encyclopedia of Science & Technology*. USA: 7th edition.



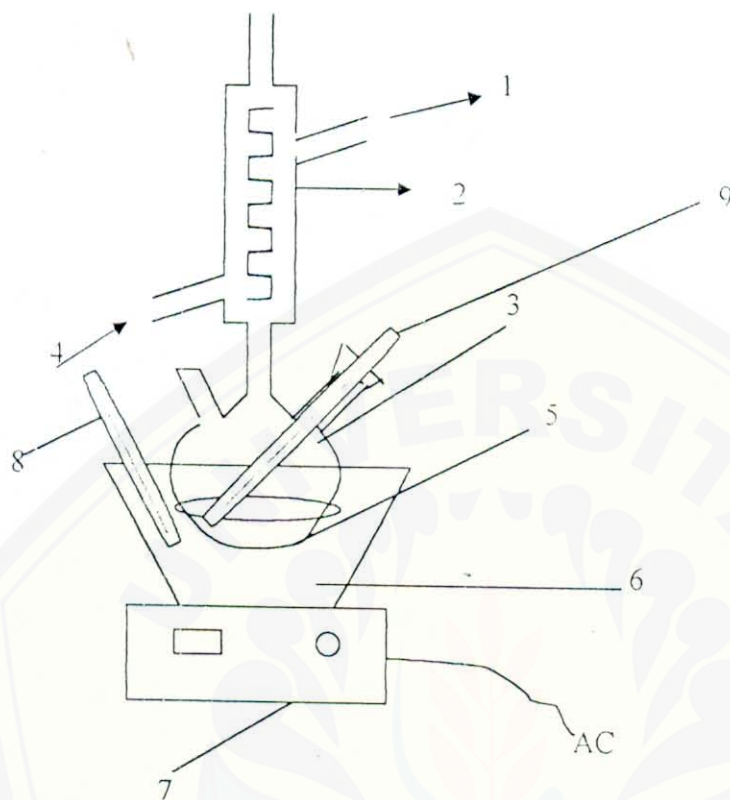
Lampiran 1. Gambar Alat Refluks dengan penangas pasir untuk Metilasi

Gambar 1. set alat refluks dengan penangas pasir

Keterangan:

1. Air keluar
2. Kondensor/pendingin bola
3. Labu leher tiga
4. Air masuk
5. Larutan
6. Penangas pasir
7. Mantel pemanas
8. Termometer 1
9. Corong pisah
10. Termometer 2

Lampiran 2. Gambar Alat Refluks dengan penangas pasir untuk Esterifikasi



Gambar 2. set alat refluks dengan penangas pasir

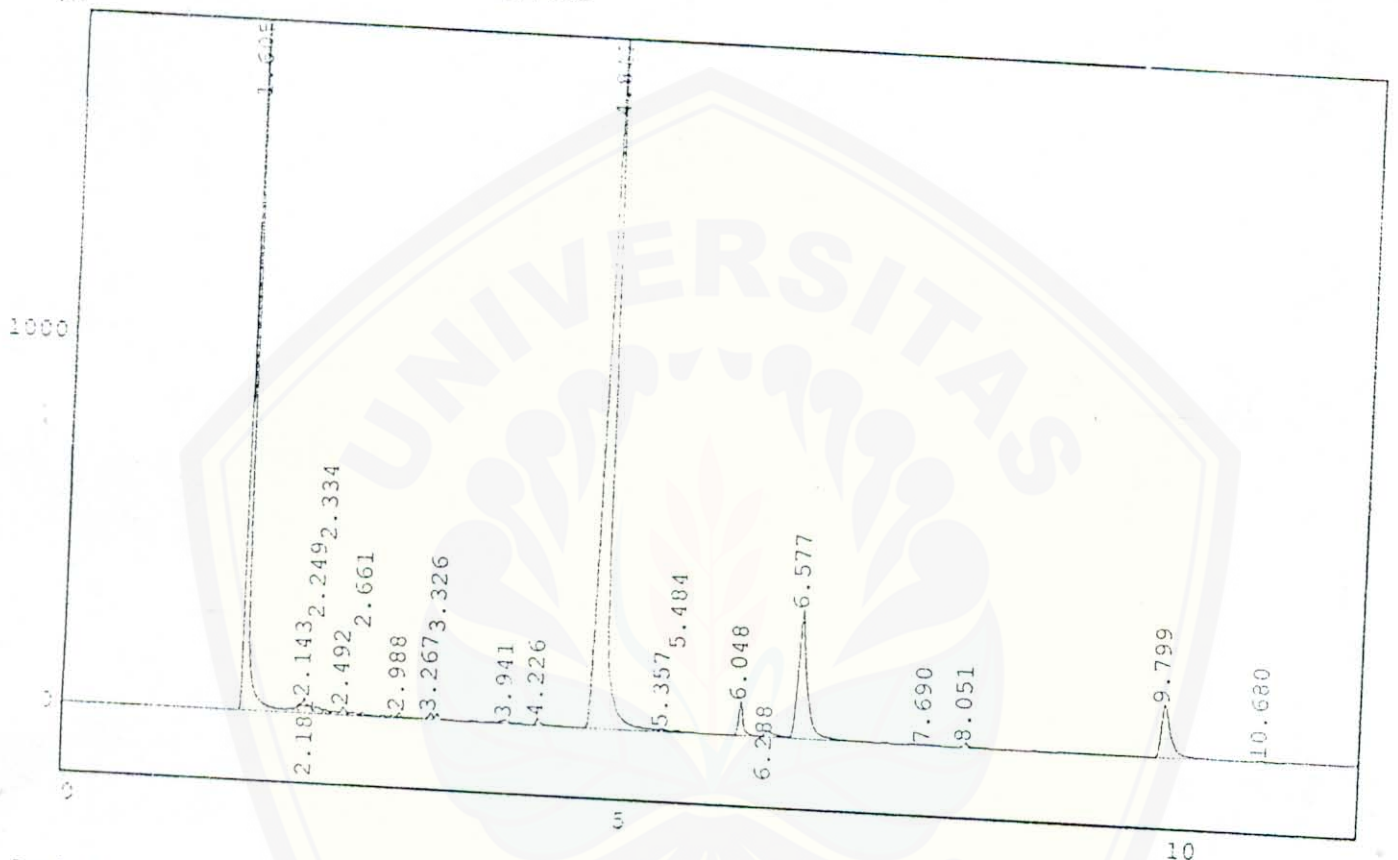
Keterangan:

1. Air keluar
2. Kondensor/pendingin bola
3. Labu leher tiga
4. Air masuk
5. Larutan
6. Penangas pasir
7. Mantel pemanas
8. Termometer 1
9. Termometer 2

Lampiran 3. Hasil analisa GC senyawa metilasi eugenol

CLASS-GC10 Ver.=1.61 SYS=1 Ch=1 REPORT.NO=5 DATA=M-IV.D01 03/04/30 09:14:04
 Sample ID : Eugenol-Unej
 Dilution Factor: 1
 Type : Unknown
 Detector : WFID
 Operator : PARLAN

*** Chromatogram *** Filename:M-IV.D01
 mV



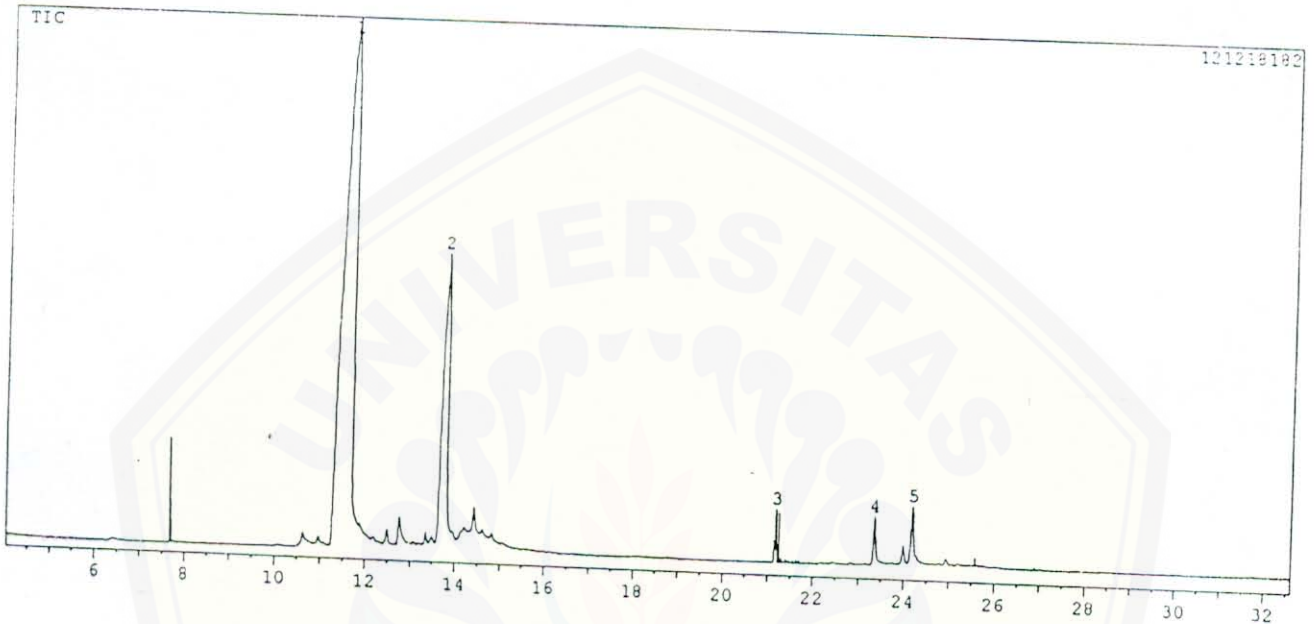
Peak Report ***

TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC	NAME
1.605	7505073	7193072	S			
2.143	132116	35252	TV		35.9697	
2.181	32625	16810	TV		0.6332	
2.249	52804	12291	TV		0.1564	
2.334	23679	7996	TV		0.2531	
2.492	40536	16926	TV		0.1135	
2.661	19216	8570	TV		0.1943	
2.988	24341	13675	TV		0.0921	
3.267	37921	17135	TV		0.1167	
3.326	38140	15992	TV		0.1817	
3.941	47715	9643	TV		0.1828	
4.226	52520	19710	TV		0.2287	
4.612	9601109	1952085	S		0.2517	
5.357	14127	4938	T		46.0153	
5.484	10561	3274	TV		0.0677	
6.048	252888	91196	T		0.0506	
6.288	91633	17898	T		1.2120	
6.577	1983952	347186	SV		0.4392	
7.690	13860	963	T		9.5085	
8.051	32324	11687	T		0.0664	
9.799	839540	142094	S		0.1549	
10.680	18336	2806			4.0237	
					0.0879	

20865022 9941199 100.0000

Lampiran 4. Hasil analisa GC-MS dari hasil reaksi metilasi eugenol

CLASS-5000 *** Report No. = 1 Data : JUANI.D02 03/07/10 12:05:50
 Sample : ME 1, AGUS JUANI
 Operator : POY
 Method File Name : JUANI.MET



Data : JUANI.D02 03/07/10 12:05:50
 Sample : ME 1, AGUS JUANI
 Operator : POY
 Method File Name : JUANI.MET

**** Peak Report ****

PKNO	R.Time	I.Time	F.Time	Area	Height	A/H(sec)	MK	%Total	Name
1	11.659	11.233	11.758	2000142474	117607852	17.007		79.22	
2	13.775	11.758	13.883	438232258	61191111	7.162	V	17.36	
3	21.195	21.133	21.225	24653113	11472134	2.149		0.98	
4	23.355	23.308	23.425	29060065	9511942	3.055		1.15	
5	24.192	24.142	24.258	32555324	10199592	3.192		1.29	
Total				2524643234				100.00	

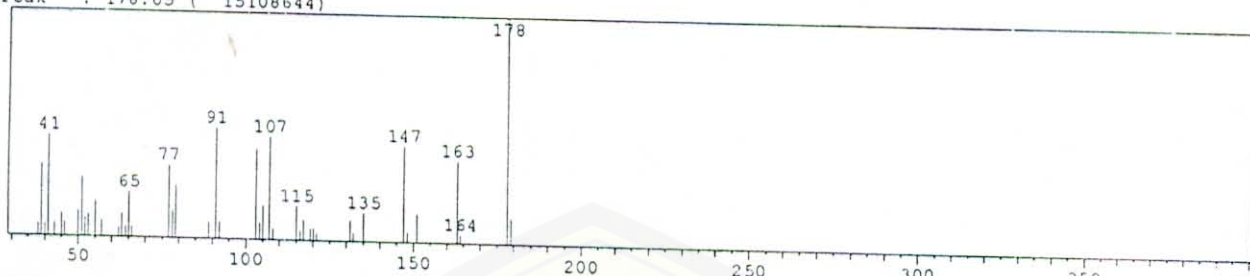
<Unknown Spectrum>

Data : JUANI.D02

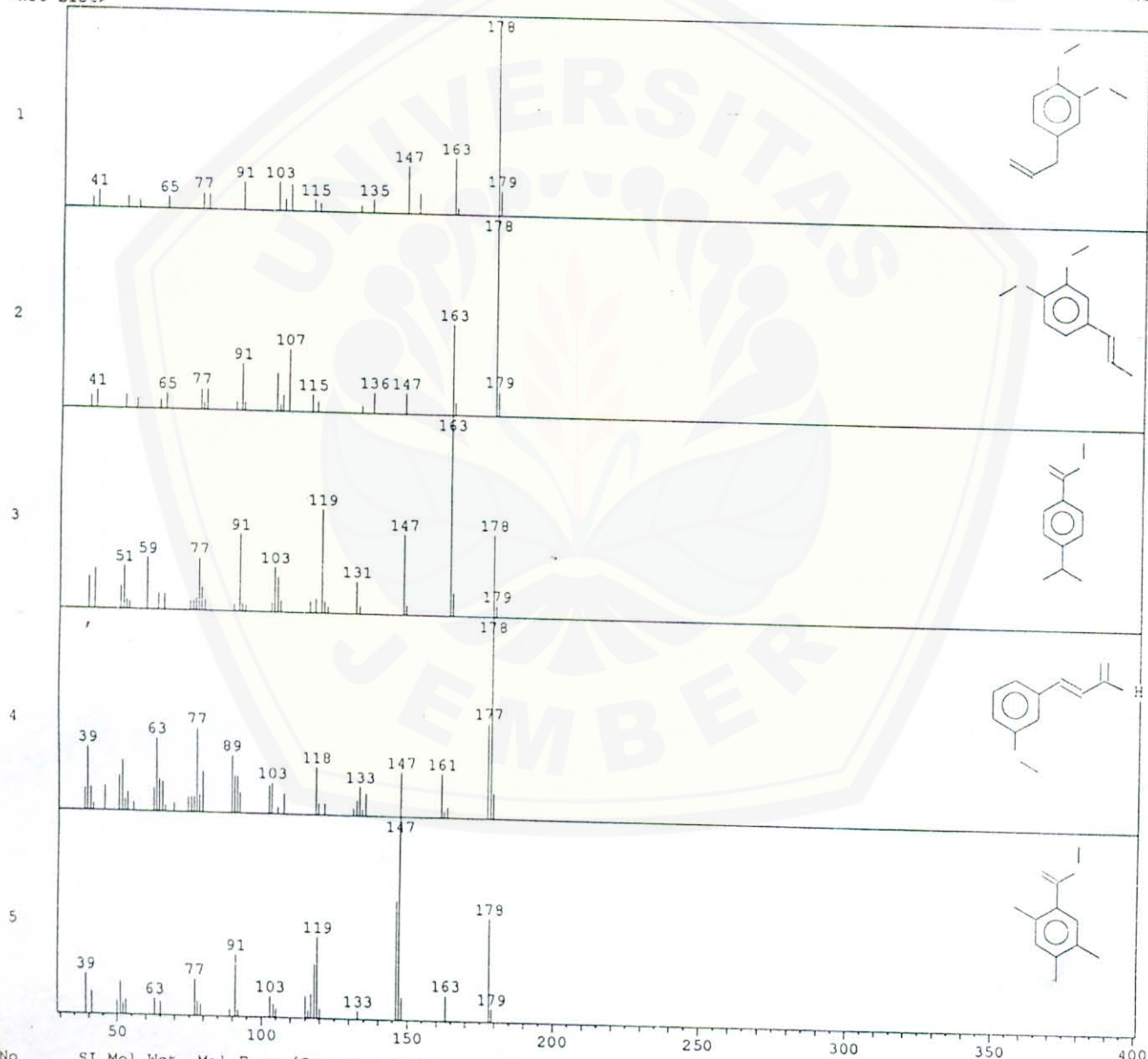
Mass Peak # : 45 Ret. Time : 11.667

Scan # : 1041 B.G. Scan # : 1633

Base Peak : 178.05 (15108644)



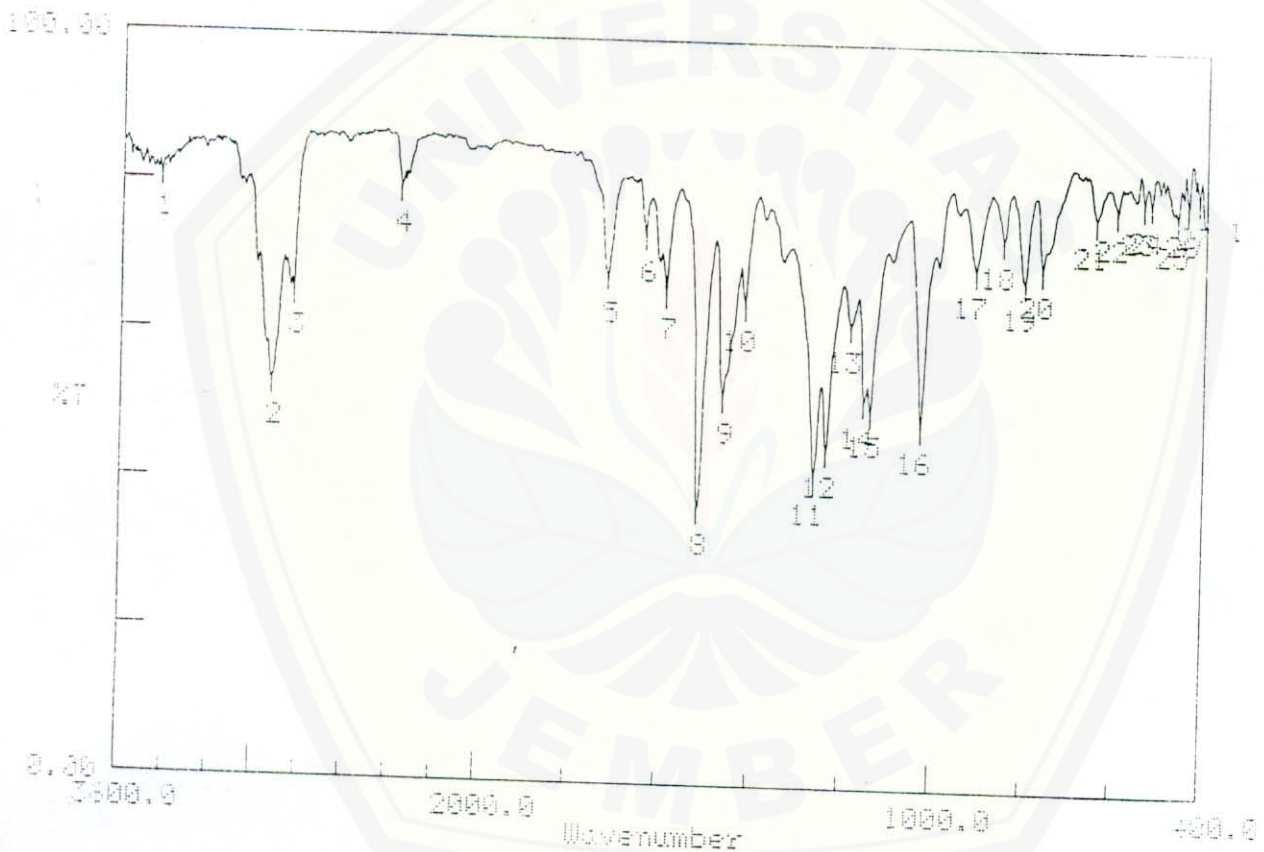
<Hit List>



No	SI	Mol. Wgt.	Mol. Form./Compound Name	CAS No.	Entry	LIB#
1	78	178	C ₁₁ H ₁₄ O ₂ Benzene, 1,2-dimethoxy-4-(2-propenyl)-	93-15-2	17255	1
2	78	178	C ₁₁ H ₁₄ O ₂ Benzene, 1,2-dimethoxy-4-(1-propenyl)-	93-16-3	17258	1
3	73	178	C ₁₁ H ₁₄ O ₂ Benzoic acid, 4-(1-methylethyl)-, methyl ester	20185-55-1	17248	1
4	71	178	C ₁₀ H ₁₀ O ₃ 3-Methoxycinnamic acid	6099-04-3	17151	1
5	68	178	C ₁₁ H ₁₄ O ₂ Benzoic acid, 2,4,5-trimethyl-, methyl ester	51664-96-1	17220	1

Lampiran 5. Hasil analisa IR reaksi adisi metileugenol dengan asam format tanpa katalis

JASCO FT/IR-5300
 Date : 03/08/09 09:34
 File Name :
 Sample Name: ETK
 Resolution : 4
 Scans : 16
 Gain : 5
 Apodization: CS



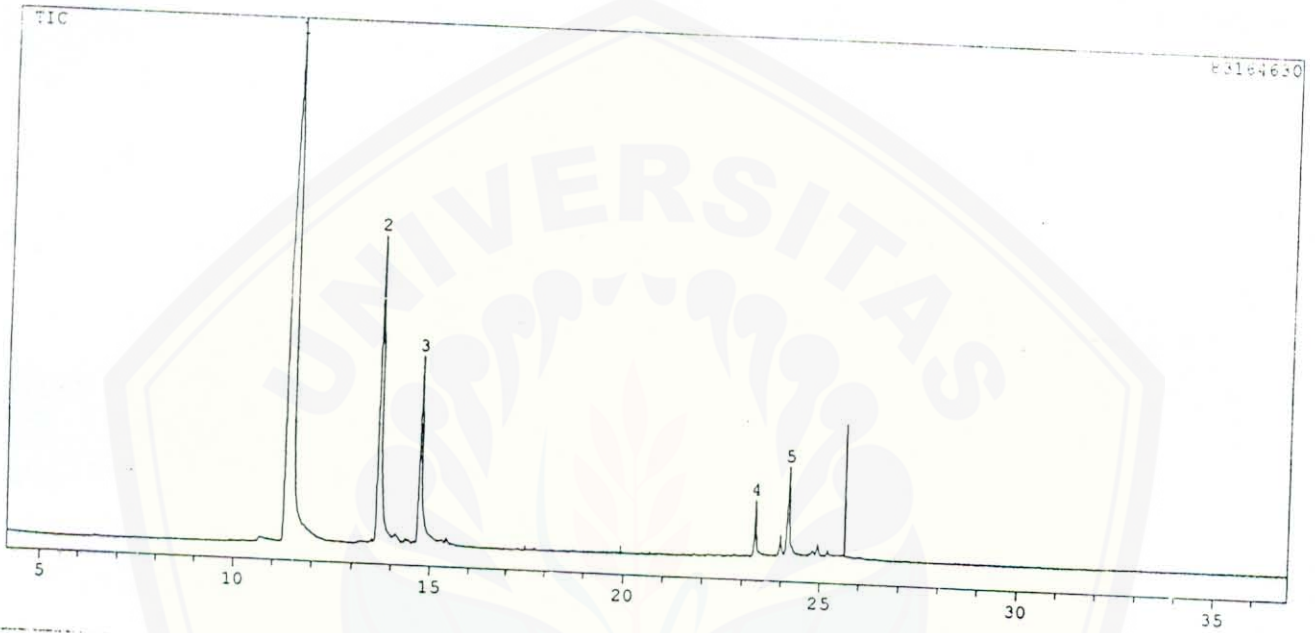
Condition
 upper 100.00 lower 0.00 depth 2.00

Peak table

1:	3431.67(81.0)	2:	2928.21(53.3)	3:	2835.61(65.6)
4:	2363.01(79.8)	5:	1728.66(68.3)	6:	1637.71(74.1)
7:	1591.42(66.4)	8:	1516.19(37.4)	9:	1464.18(52.5)
10:	1417.81(65.0)	11:	1261.56(41.8)	12:	1236.48(45.6)
13:	1186.33(62.5)	14:	1155.46(52.3)	15:	1141.96(51.2)
16:	1038.08(49.1)	17:	912.41(70.4)	18:	852.61(74.4)
19:	804.39(68.9)	20:	765.81(70.6)	21:	646.21(77.6)
22:	599.92(78.6)	23:	548.12(79.7)	24:	524.69(79.9)
25:	464.89(78.0)	26:	441.74(79.6)	27:	416.66(80.8)

Lampiran 6. Hasil analisa GC-MS dari reaksi adisi metileugenol dengan asam format tanpa katalis

*** CLASS-5000 *** Report No. = 1 Date : JUANI3.D01 03/07/10 13:32:01
 Sample : ETK, AGUS JUANI
 Operator : POY
 Method File Name : JUANI.MET

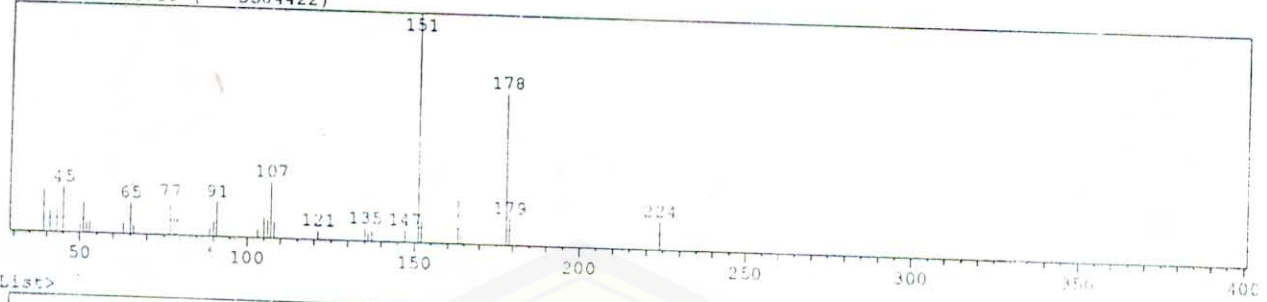


Data : JUANI3.D01 03/07/10 13:32:01
 Sample : ETK, AGUS JUANI
 Operator : POY
 Method File Name : JUANI.MET

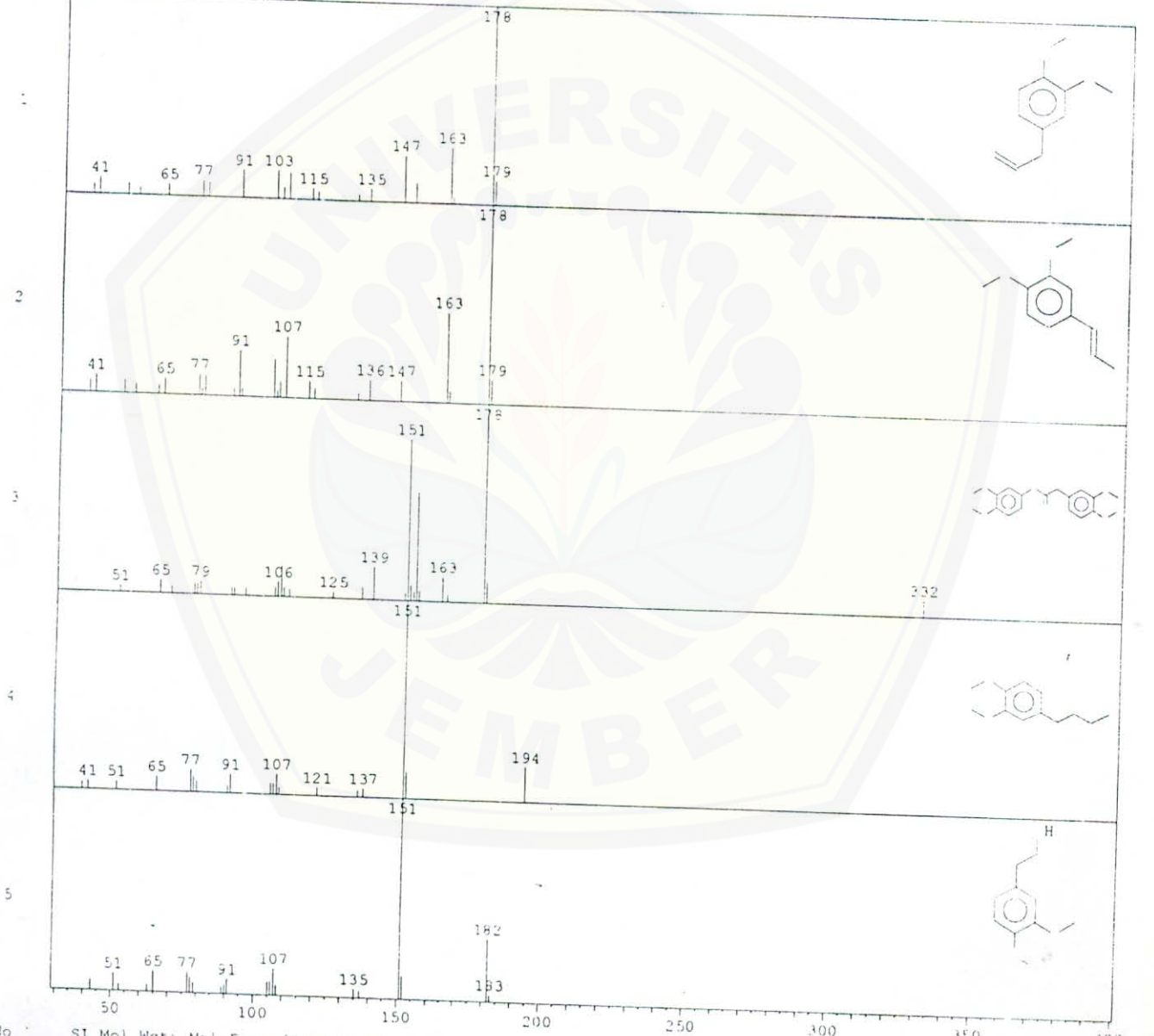
**** Peak Report ****

PKNO	R.Time	I.Time	F.Time	Area	Height	A/H(sec)	MK	%Total	Name
1	11.497	11.233	11.650	813968644	78543780	10.363		64.32	
2	13.691	13.575	13.842	249975131	45816519	5.450		19.75	
3	14.735	14.633	14.883	131738705	27610264	4.771		10.41	
4	23.340	23.283	23.417	25334053	7987282	3.172		2.00	
5	24.188	24.108	24.258	44458218	12525339	3.549		3.51	
Total				1265474754				100.00	

<Unknown Spectrum>
 Data : JUANI3.D01
 Mass Peak # : 34 Ret. Time : 14.742
 Scan # : 1410 B.G. Scan # : 1945
 Base Peak : 151.10 (5584422)



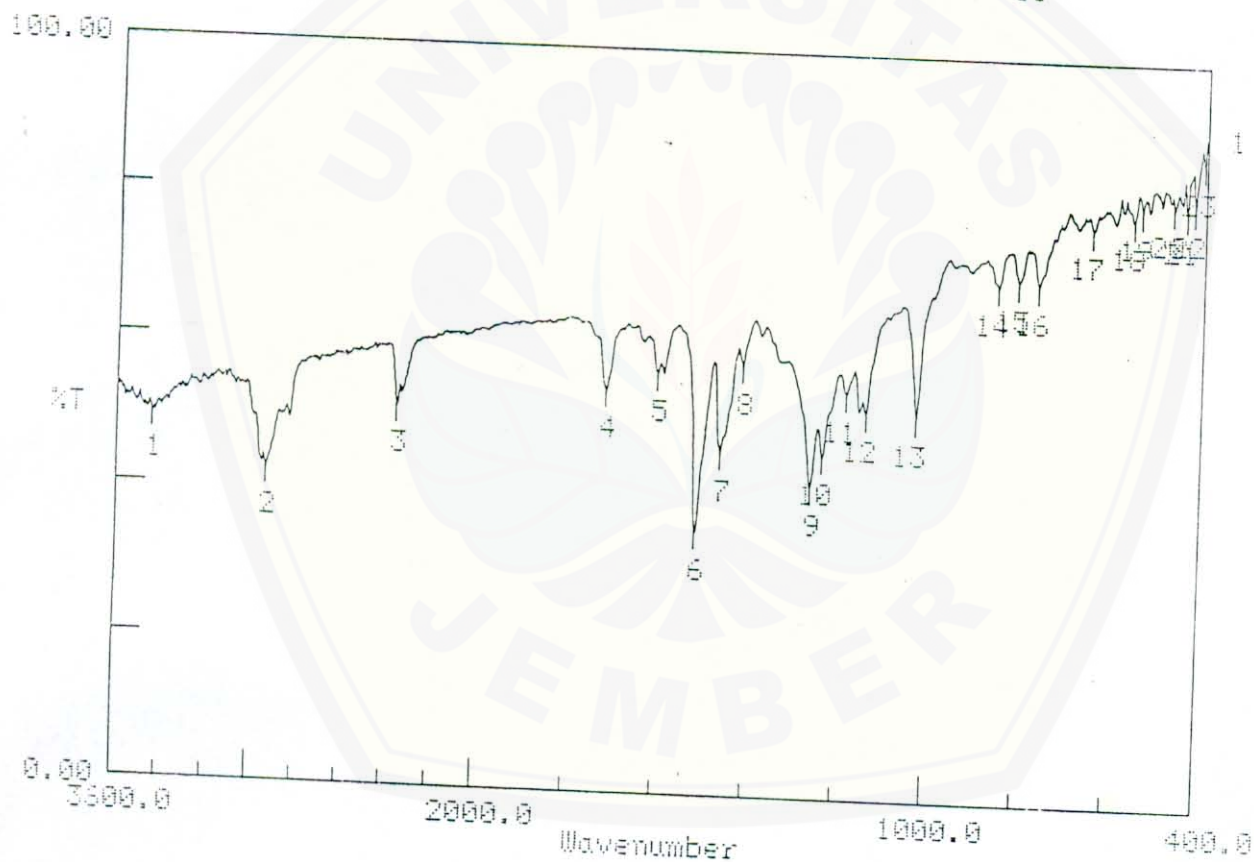
<Hit List>



No	SI	Mol. Wgt	Mol. Form./Compound Name	CAS No.	Entry	LIB#
1	72	178	C ₁₁ H ₁₄ O ₂ Benzene, 1,2-dimethoxy-4-(2-propenyl)-	93-15-2	17255	1
2	71	178	C ₁₁ H ₁₄ O ₂ Benzene, 4-allyl-1,2-dimethoxy-	93-16-3	17258	1
3	69	332	C ₁₈ H ₂₀ O ₆ Benzeneacetic acid, 3,4-dimethoxy-, 3,4-dimethoxyphenyl ester	-	47151	1
4	68	194	C ₁₂ H ₁₈ O ₂ Benzene, 4-butyl-1,2-dimethoxy-	59056-76-7	21329	1
5	67	182	C ₁₀ H ₁₄ O ₃ 3,4-Dimethoxyphenethyl alcohol	7417-21-2	18340	1

Lampiran 7. Hasil analisa IR dari reaksi adisi metileugenol dengan asam format katalis asam

JASCO FT/IR-5300
 Date : 03/06/09 09:54
 File Name :
 Sample Name: EKA
 Resolution : 4
 Scans : 16
 Gain : 5
 Apodization: CS



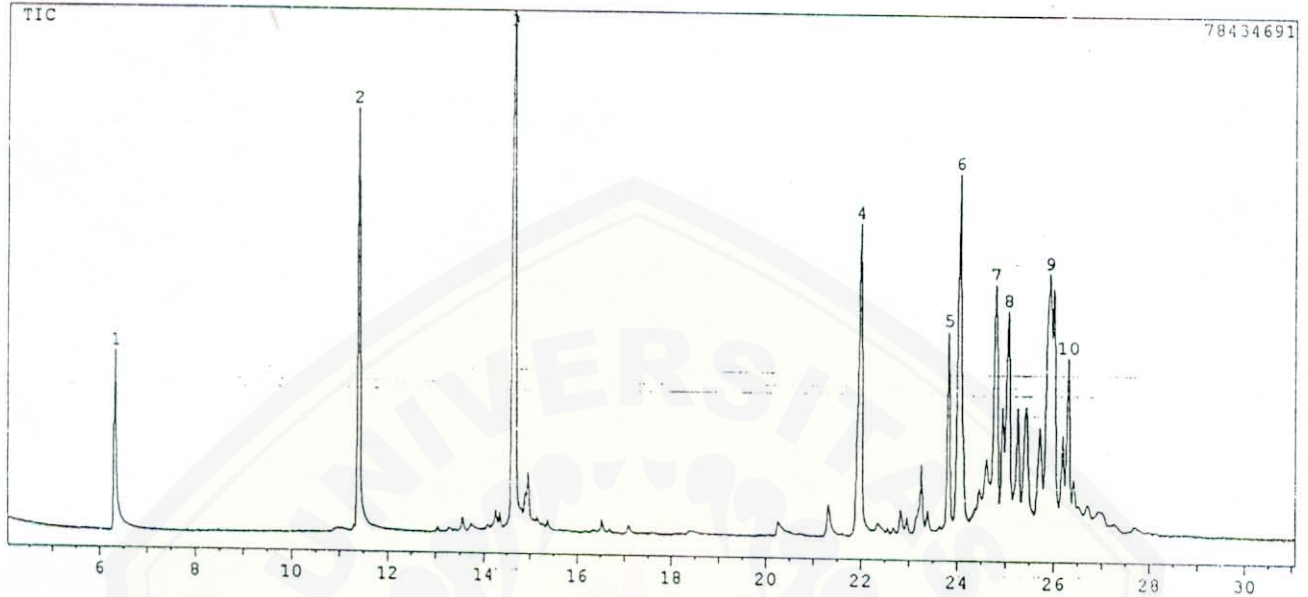
Condition
 upper 100.00 lower 0.00 depth 2.00

Peak table

1:	3443.25(49.2)	2:	2935.92(42.3)	3:	2363.91(51.1)
4:	1728.86(54.1)	5:	1606.85(56.5)	6:	1516.19(35.7)
7:	1464.10(46.2)	8:	1417.81(57.9)	9:	1261.56(42.0)
10:	1236.48(46.2)	11:	1186.33(54.6)	12:	1141.96(52.2)
13:	1030.08(51.7)	14:	854.54(69.7)	15:	810.18(70.4)
16:	765.81(70.0)	17:	648.14(77.8)	18:	557.48(79.2)
19:	540.12(80.4)	20:	470.67(81.1)	21:	441.74(80.3)

Lampiran 8. Hasil analisa GC-MS dari reaksi adisi merleugenol dengan asam format katalis asam

CLASS-9000 Report No. 1 Data : JUANI4.D01 03/07/11 09:33:24
 Sample : EKA, AGUS JUANI
 Operator : POY
 Method File Name : JUANI.MET

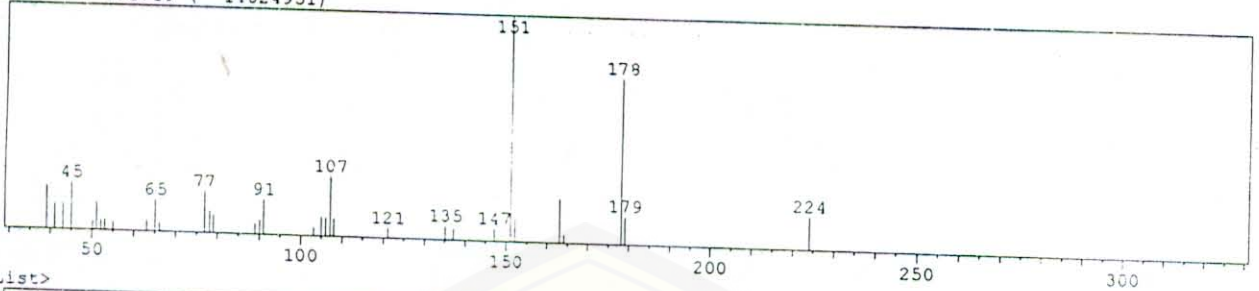


Data : JUANI4.D01 03/07/11 09:33:24
 Sample : EKA, AGUS JUANI
 Operator : POY
 Method File Name : JUANI.MET

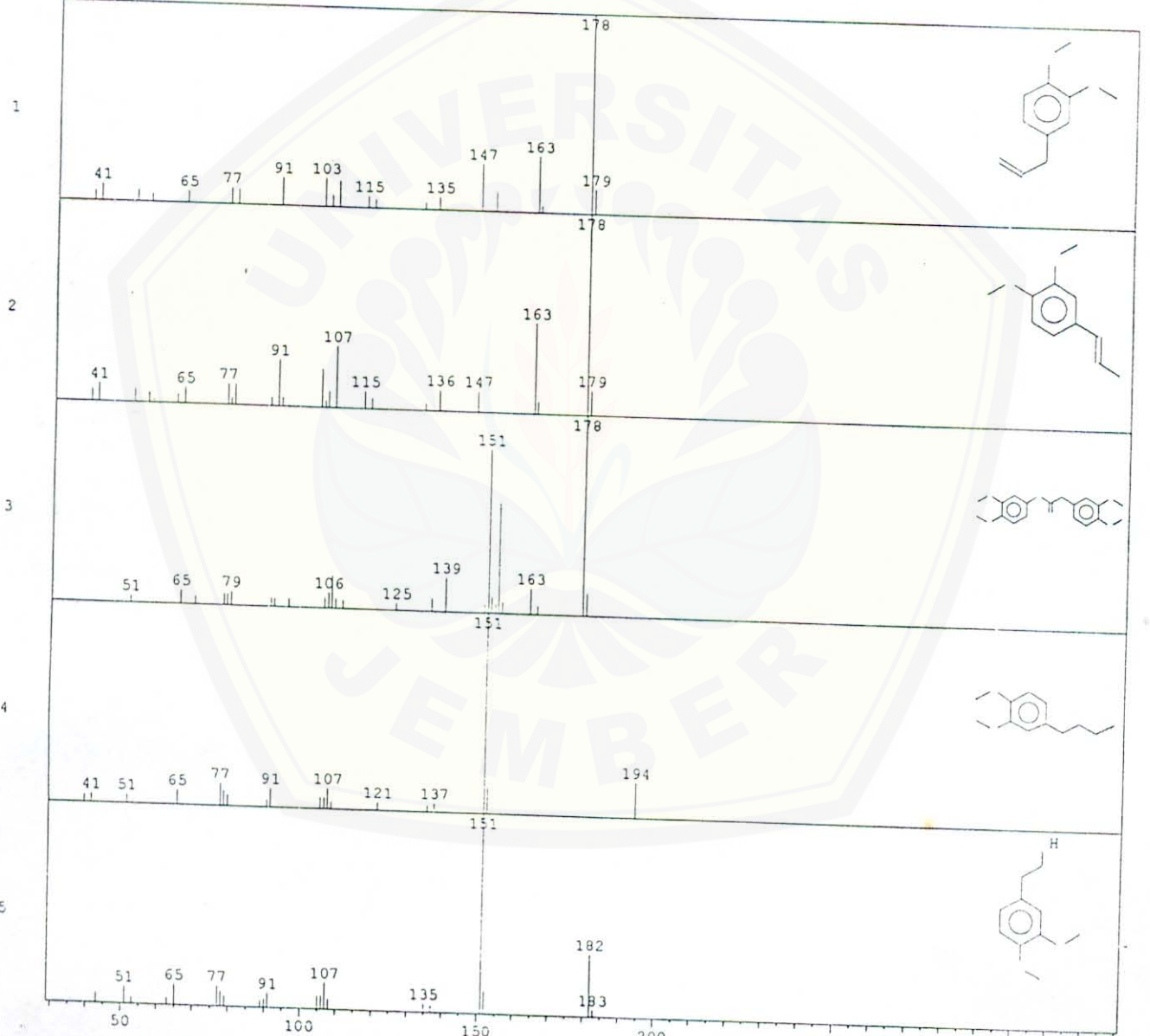
**** Peak Report ****

PKNO	R.Time	I.Time	F.Time	Area	Height	A/H(sec)	MK	%Total	Name
1	6.328	6.267	6.408	80582757	34162126	3.335		3.43	
2	11.404	11.325	11.475	209584913	55039418	3.611		8.91	
3	14.678	14.542	14.750	400951265	72110716	5.560		17.05	
4	22.010	21.933	22.075	129935629	35476430	3.663		5.53	
5	23.830	23.767	23.900	95113543	26537387	3.584		4.05	
6	24.070	23.900	24.192	276931559	45900830	5.675		11.78	
7	24.817	24.192	24.883	256114161	32517753	7.876	V	10.89	
8	25.083	24.883	25.150	208129236	27781757	7.492	V	8.85	
9	25.930	25.150	26.092	574143637	33129915	17.330	V	24.42	
10	26.311	26.092	26.375	119521632	20663231	5.784	V	5.08	
Total				2351008371				100.00	

<Unknown Spectrum>
 Data : JUANI4.D01
 Mass Peak # : 34 Ret. Time : 14.683
 Scan # : 1403 B.G. Scan # : 1704
 Base Peak : 151.10 (14024951)



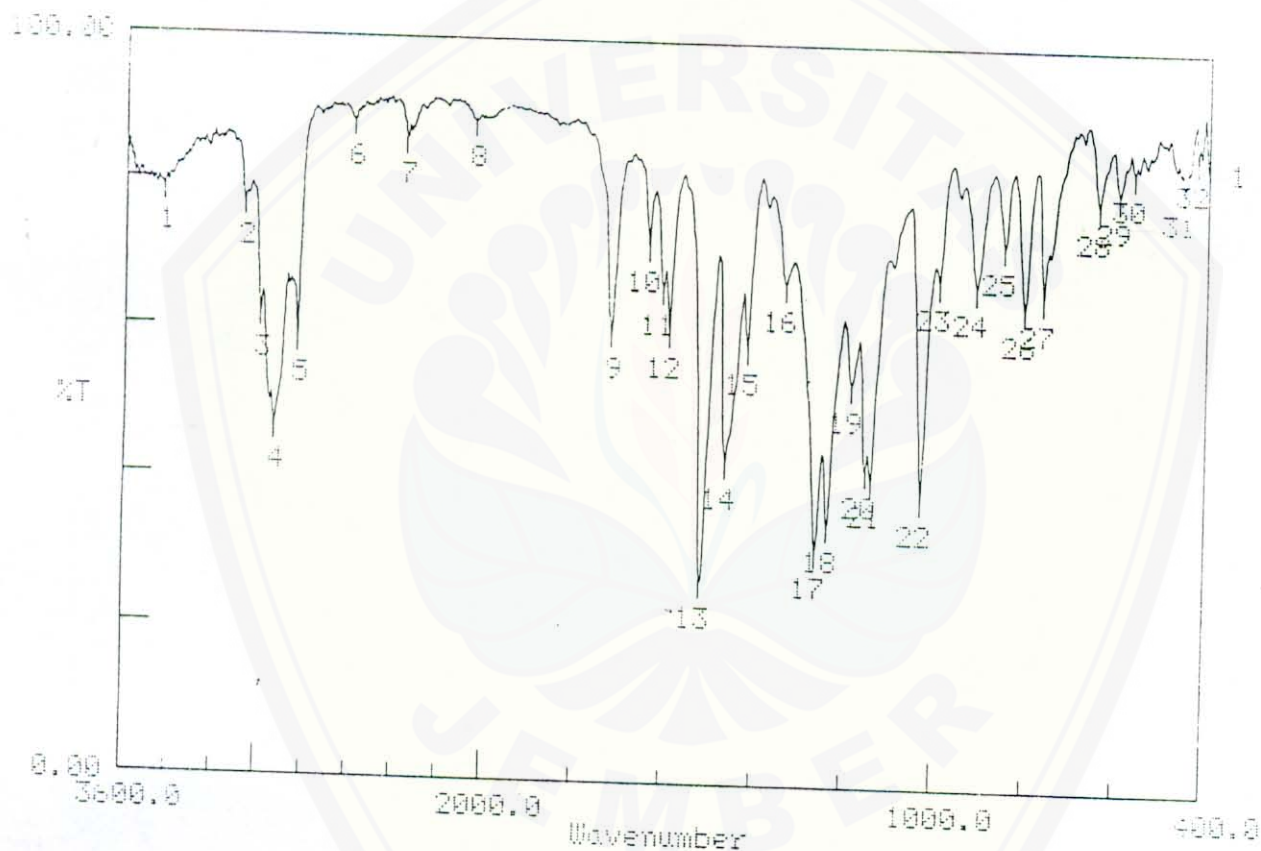
<Hit List>



No	SI	Mol. Wgt.	Mol. Form./Compound Name	CAS No.	Entry	LIB#
1	73	178	C ₁₁ H ₁₄ O ₂ Benzene, 1,2-dimethoxy-4-(2-propenyl)-	93-15-2	17255	1
2	71	178	C ₁₁ H ₁₄ O ₂ Benzene, 1,2-dimethoxy-4-(1-propenyl)-	93-16-3	17258	1
3	69	332	C ₁₈ H ₂₀ O ₆ Benzeneacetic acid, 3,4-dimethoxy-, 3,4-dimethoxyphenyl ester	59056-76-7	21329	1
4	67	194	C ₁₂ H ₁₈ O ₂ Benzene, 4-butyl-1,2-dimethoxy-	7417-21-2	18340	1
5	67	182	C ₁₀ H ₁₄ O ₃ 3,4-Dimethoxyphenethyl alcohol	2-(3,4-Dimethoxyphenyl)ethanol		3

Lampiran 9. Hasil analisa IR dari reaksi adisi metileugenol dengan asam format katalis zeolit

JASCO FT/IR-5300
 Date : 03/06/09 09:17
 File Name :
 Sample Name: EKZ
 Resolution : 4
 Scans : 16
 Gain : 5
 Apodization: CS



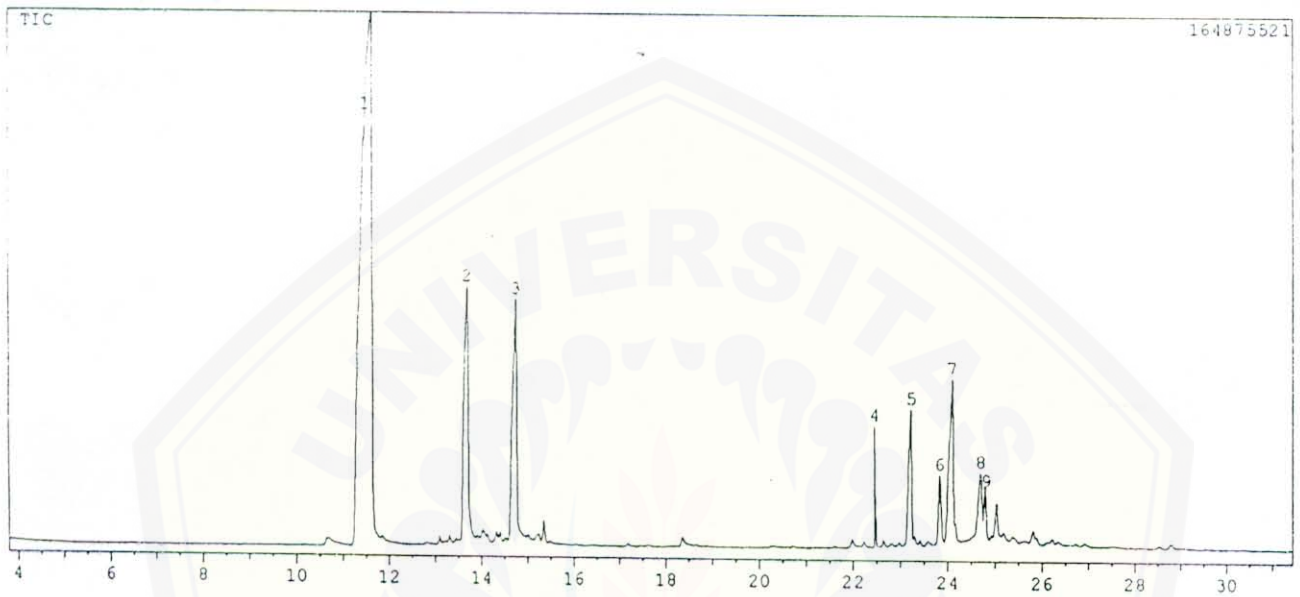
Condition
 upper 100.00 lower 0.00 depth 2.00

Peak table

1: 3433.60(78.8)	2: 3076.74(77.1)	3: 2999.58(61.9)
4: 2934.00(47.0)	5: 2833.69(58.7)	6: 2594.49(88.4)
7: 2363.01(86.1)	8: 2056.30(88.6)	9: 1720.66(60.2)
10: 1637.71(72.0)	11: 1606.85(66.3)	12: 1591.42(60.5)
13: 1516.19(27.0)	14: 1464.10(43.1)	15: 1417.81(58.5)
16: 1334.06(67.2)	17: 1261.56(31.5)	18: 1206.48(35.0)
19: 1186.33(53.9)	20: 1153.54(42.5)	21: 1141.96(41.2)
22: 1030.08(38.9)	23: 995.36(68.0)	24: 914.34(67.4)
25: 852.61(73.1)	26: 806.32(64.5)	27: 765.81(66.1)
28: 644.28(78.8)	29: 599.92(80.4)	30: 567.12(83.6)

Lampiran 10. Hasil analisa GC-MS dari reaksi metileugenol dengan asam format katalis zeolit

*** CLASS-5000 *** Report No. = 1 Data : JUANIS.D01 03/07/11 10:38:23
 Sample : EKZ, AGUS JUANI
 Operator : POY
 Method File Name : JUANI.MET



Data : JUANIS.D01 03/07/11 10:38:23
 Sample : EKZ, AGUS JUANI
 Operator : POY
 Method File Name : JUANI.MET

**** Peak Report ****

PKNO	R.Time	I.Time	F.Time	Area	Height	A/H(sec)	MK	%Total	Name
1	11.475	11.217	11.700	2414937485	130697426	18.479	E	52.79	
2	13.701	11.700	13.792	618004197	77692287	7.955	V	13.51	
3	14.754	13.792	14.817	606726759	73842930	8.216	V	13.26	
4	22.450	14.817	22.517	167340057	35733379	4.683	V	3.66	
5	23.218	22.517	23.275	199006619	39913696	4.986	V	4.35	
6	23.832	23.275	23.908	84668599	20123170	4.208	V	1.85	
7	24.102	23.908	24.150	295174519	47932278	6.158	V	6.45	
8	24.717	24.150	24.750	133424569	18823949	7.088	V	2.92	
9	24.817	24.750	24.858	55503562	11574953	4.795	V	1.21	
Total				4574786356				100.00	

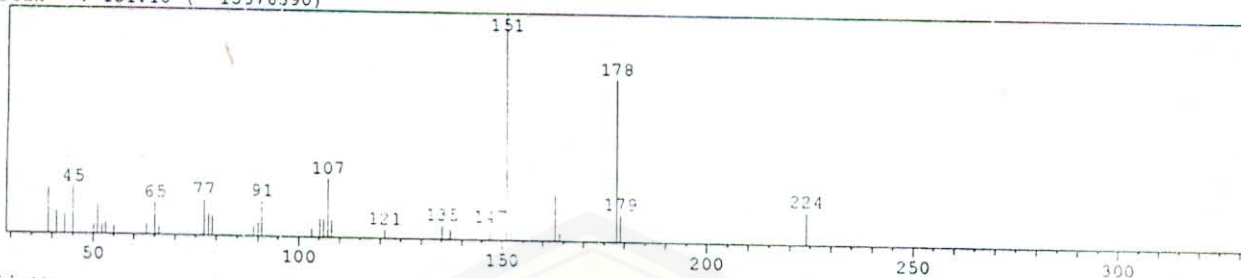
<Unknown Spectrum>

Data : JUANIS.D01

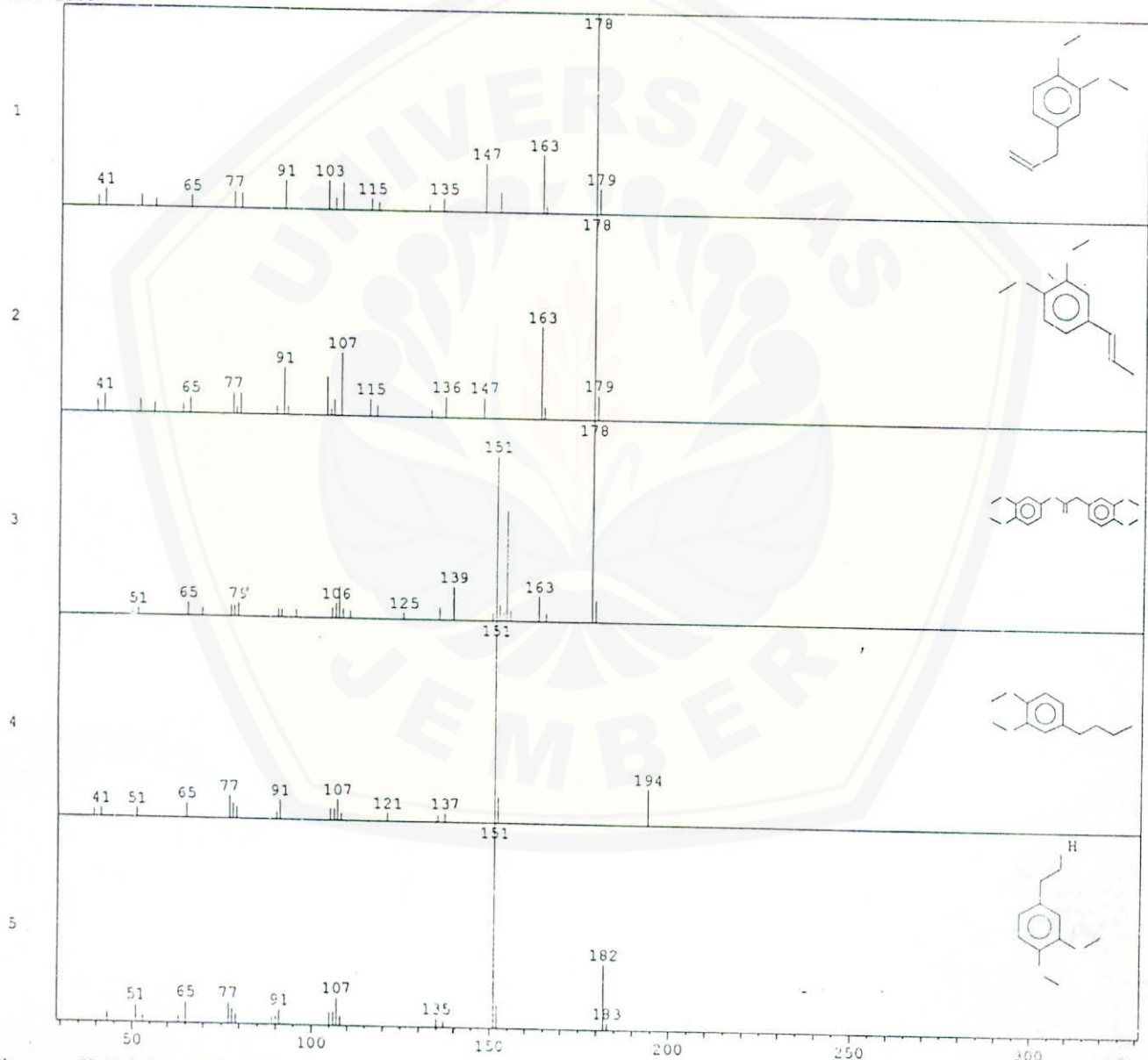
Mass Peak # : 34 Ret. Time : 14.758

Scan # : 1412 B.G. Scan # : 1844

Base Peak : 151.10 (13376390)



<Hit List>



No	SI	Mol. Wgt.	Mol. Form./Compound Name	CAS No.	Entry	LIB#
1	73	178	C ₁₁ H ₁₄ O ₂ Benzene, 1,2-dimethoxy-4-(2-propenyl)-	93-15-2	17255	1
2	71	178	C ₁₁ H ₁₄ O ₂ Benzene, 1,2-dimethoxy-4-(1-propenyl)-	93-16-3	17258	1
3	69	332	C ₁₈ H ₂₀ O ₆ Benzeneacetic acid, 3,4-dimethoxy-, 3,4-dimethoxyphenyl ester	- -0	47151	1
4	67	194	C ₁₂ H ₁₈ O ₂ Benzene, 4-butyl-1,2-dimethoxy-	59056-76-7	21329	1
5	67	182	C ₁₀ H ₁₄ O ₃ 3,4-Dimethoxyphenethyl alcohol	7417-21-2	18340	1

Library Name

Lampiran 11. Perhitungan

Tabel 1. Berat percobaan hasil adisi metilugenol dengan asam format.

Perlakuan	Berat (gram)	Persen konsentrasi relatif (%)
Tanpa katalis	3,2	10,41
Katalis H ₅ -NZA	2,9	13,26
Katalis Asam sulfat	3,1	17,05



mol metileugenol = mol ester format yaitu 0,004 mol

Berat teori ester format = mol ester format x Mr ester format

$$= 0,004 \text{ mol} \times 224 \text{ gram/mol} = 0,896 \text{ gram}$$

Perhitungan rendemen:

1. Perlakuan tanpa katalis

$$\frac{10,41\%}{100\%} \times 3,2 \text{ g} = 0,333 \text{ g}$$

$$\text{rendemen} = \frac{0,333 \text{ g}}{0,896 \text{ g}} \times 100\% = 37,165\%$$

2. Perlakuan dengan katalis H₅-NZA

$$\frac{13,26\%}{100\%} \times 2,9 \text{ g} = 0,385 \text{ g}$$

$$\text{rendemen} = \frac{0,385 \text{ g}}{0,896 \text{ g}} \times 100\% = 42,969\%$$

3. Perlakuan dengan katalis asam sulfat

$$\frac{17,05\%}{100\%} \times 3,2 \text{ g} = 0,529 \text{ g}$$

$$\text{rendemen} = \frac{0,529 \text{ g}}{0,896 \text{ g}} \times 100\% = 59,040\%$$



Milik UPT Perpustakaan
UNIVERSITAS JEMBER