



**SINTESIS DAN KARAKTERISASI SENYAWA AZO DARI
P-AMINOFENOL DENGAN SULFANILAMIDA**

SKRIPSI

Oleh:

Yuliana

NIM. 111810301008

JURUSAN KIMIA

FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM

UNIVERSITAS JEMBER

2015



**SINTESIS DAN KARAKTERISASI SENYAWA AZO DARI
P-AMINOFENOL DENGAN SULFANILAMIDA**

SKRIPSI

diajukan guna melengkapi tugas akhir dan memenuhi salah satu syarat
untuk menyelesaikan Program Studi Kimia (S1)
dan mencapai gelar Sarjana Sains

Oleh
Yuliana
NIM. 111810301008

JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS JEMBER
2015

PERSEMBAHAN

Saya persembahkan tulisan ini kepada:
ibu Satriya, bapak Suryadi, dan keluarga besar yang telah sabar menanti kelulusanku,
dengan segala keterbatasan mereka yang tidak bisa kuliah, mereka sangat
mengharapkanku menjadi lebih sukses.

MOTTO

“Bertakwalah pada Allah maka Allah akan mengajarimu. Sesungguhnya Allah Maha Mengetahui segala sesuatu.”

(Terjemahan surat al-Baqarah ayat 282)*

“ Sesungguhnya bersama kesulitan itu ada kemudahan, maka apabila kamu selesai (dari suatu urusan), kerjakanlah dengan sungguh-sungguh (urusan) yang lain”

(Terjemahan surat Al-Insyiroh ayat 6-7)*

*Departemen agama Proyek Pengadaan Kitab Suci Al'Qur'an.1975. Al'Qur'an dan terjemahannya.Jakarta : PT. Bumi Restu.

PERNYATAAN

Saya yang bertanda tangan di bawah ini:

nama : Yuiana

NIM : 111810301008

menyatakan dengan sesungguhnya bahwa karya ilmiah yang berjudul “Sintesis dan Karakterisasi Senyawa Azo dari p-Aminofenol dengan Sulfanilamida” adalah benar-benar hasil karya sendiri, kecuali kutipan yang sudah saya sebutkan sumbernya, belum pernah diajukan pada institusi manapun, dan bukan karya jiplakan. Saya bertanggung jawab atas keabsahan dan kebenaran isinya sesuai dengan sikap ilmiah yang harus dijunjung tinggi.

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya, tanpa ada tekanan dan paksaan dari pihak mana pun serta bersedia mendapat sanksi akademik jika ternyata di kemudian hari pernyataan ini tidak benar.

Jember, 29 Oktober 2015
Yang menyatakan,

Yuiana
NIM111810301008

SKRIPSI

**SINTESIS DAN KARAKTERISASI SENYAWA AZO DARI
P-AMINOFENOL DENGAN SULFANILAMIDA**

Oleh
Yuliana
NIM 111810301008

Pembimbing

Dosen Pembimbing Utama : Ika Oktavianawati, S. Si., M. Sc.

Dosen Pembimbing Anggota : I Nyoman Adi Winata, S.Si., M. Si.

PENGESAHAN

Skripsi berjudul “Sintesis dan Karakterisasi Senyawa Azo dari p-Aminofenol dengan Sulfanilamida” telah diuji dan disahkan pada:

hari, tanggal :

tempat : Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Jember.

Tim Penguji;

Ketua (DPU),

Sekretaris (DPA),

Ika Oktavianawati, S. Si., M. Sc.
NIP.198010012003122001

I Nyoman Adi Winata, S.Si., M. Si.
NIP. 197105011998021002

Penguji I,

PengujiII,

Drs. Achmad Sjaifullah, M. Sc., Ph.D
NIP. 195910091986021001

Drs. Siswoyo, M. Sc., Ph.D
NIP. 196605291993031003

Mengesahkan,

Dekan Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Universitas Jember.

Prof. Drs. Kusno, DEA., Ph.D
NIP. 196101081986021001

RINGKASAN

Sintesis dan Karakterisasi Senyawa Azo dari p-Aminofenol dengan Sulfanilamida. Yuliana, 111810301008; 2015: 46 halaman; Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Jember.

Sintesis banyak dikembangkan sebagai jalur penemuan senyawa baru dan /atau duplikasi senyawa tertentu yang mahal dan sulit didapat. Sintesis senyawa azo banyak dikembangkan untuk aplikasi yang luas; sebagai pewarna, indikator, dan zat antibakteri. Senyawa azo memiliki gugus fungsi khas yaitu ikatan N=N. Senyawa azo disintesis melalui reaksi diazotisasi menghasilkan garam diazonium, selanjutnya dikopling dengan benzena aktif pada suhu 0-5⁰C.

Penelitian ini menggunakan p-aminofenol, salah satu amina primer sebagai prekursor, serta sulfanilamida sebagai pengkopling yang bersifat nukleofil kuat. p-aminofenol biasa digunakan sebagai prekursor obat parasetamol, sedangkan sulfanilamida sebagai zat antibakteri. Sintesis senyawa azo terjadi melalui reaksi substitusi aromatik elektrofilik, dimana nukleofil dari sulfanilamida akan menyerang elektrofil (garam diazonium). Reaksi kopling divariasikan selama 5, 15, 30, 60, dan 120 menit untuk mengetahui pengaruh waktu reaksi terhadap keberhasilan sintesis dengan rendemen yang tinggi.

Produk sintesis berupa *crude* berwarna coklat kemerahan yang berupa campuran sisa material awal. Pemurnian *crude* melalui Kromatografi Kolom Tekan menghasilkan padatan kuning dengan rendemen tertinggi 29,6% pada waktu kopling 60 menit. Produk sintesis berupa garam azo C₁₂H₁₁N₄SO₃⁻Na⁺ berdasarkan analisis spektroskopi IR (tidak ada serapan *broad* OH di sekitar 3300 cm⁻¹) dan ¹H-NMR (tidak ada serapan proton singlet OH di geseran kimia sekitar 5), serta analisis *flame photometri* yang menyatakan serapan Na sebesar 69,02 mg/g sampel (garam azo). Garam azo tersebut memiliki titik leleh 112–114 ⁰C, max pada 364 nm, serta larut dalam aseton, metanol, dan air.

PRAKATA

Alhamdulillah atas segala rahmat dan petunjuk-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan skripsi yang berjudul “Sintesis dan Karakterisasi Senyawa Azo dari p-Aminofenol dengan Sulfanilamida”. Terimakasih kepada berbagai pihak atas bantuannya dalam penyusunan skripsi ini guna memenuhi salah satu syarat menyelesaikan pendidikan strata satu (S1) di Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Jember:

1. Prof. Drs. Kusno, DEA., Ph.D, selaku Dekan Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Jember;
2. Dr. Bambang Piluharto, S.Si., M.Si, selaku ketua Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Jember;
3. Ika Oktavianawati, S. Si., M.Sc., selaku Dosen Pembimbing Utama yang telah meluangkan waktu, pikiran,dan dana dalam membimbing penulisan skripsi ini;
4. I Nyoman Adi Winata, S.Si., M.Si., selaku Dosen Pembimbing Anggota yang telah meluangkan waktu, pikiran, serta teknik preparatif dalam skripsi ini;
5. Drs. Achmad Sjaifullah, M.Sc.,Ph.D selaku penguji I dan Drs. Siswoyo, M.Sc., Ph.D selaku penguji II yang telah menguji, memberikan kritik dan saran demi kesempurnaan skripsi ini;
6. Ibu Satriya dan Bapak Suryadi malaikat hidupku, yang selalu memberikan dukungan, doa, nasehat, dan kasih sayang yang tiada henti;
7. partner se-organik (M & Irwan), serta teman-teman angkatan 2011“SOLVENT”, terima kasih atas semangat, bantuan, saran, dan kenangan yang telah diberikan.

Akhirnya penulis berharap, semoga setiap kalimat yang ada dalam skripsi ini dapat bermanfaat bagi perkembangan ilmu pengetahuan.

Jember, 29 Oktober 2015

Penulis

DAFTAR ISI

Halaman

HALAMAN JUDUL	i
HALAMAN PERSEMBAHAN	ii
HALAMAN MOTO	iii
HALAMAN PERNYATAAN.....	iv
HALAMAN PEMBIMBING	v
HALAMAN PENGESAHAN.....	vi
RINGKASAN	vii
PRAKATA.....	viii
DAFTAR ISI.....	ix
DAFTAR TABEL	xi
DAFTAR GAMBAR.....	xii
DAFTAR LAMPIRAN.....	xiv
BAB 1. PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Rumusan Masalah.....	4
1.3 Batasan Masalah	4
1.4 Tujuan	4
1.5 Manfaat	5
BAB 2. TINJAUAN PUSTAKA.....	6
2.1 Sintesis Senyawa Organik	6
2.2 Senyawa Azo.....	7
2.3 Sintesis Senyawa Azo	10
2.4 p-aminofenol	11
2.5Sulfanilamida.....	12
2.6KLT (Kromatografi Lapis Tipis).....	12

2.7Kromatografi Kolom	14
2.8Spektrofotometri	15
BAB 3. METODE PENELITIAN.....	19
3.1 Waktu dan Tempat Penelitian	19
3.2 Alat dan Bahan.....	19
3.3Diagram Alir Penelitian.....	20
3.4 Prosedur Penelitian.....	20
3.5Karakterisasi Senyawa	22
BAB 4. HASIL DAN PEMBAHASAN.....	24
4.1 Reaksi Diazotisasi.....	24
4.2 Reaksi Kopling Azo.....	25
4.3 Analisis dan Pemurnian Senyawa Hasil Sintesis.....	26
4.4Karakterisasi Senyawa Hasil Sintesis	29
4.4.1 Penentuan Karakteristik Senyawa Hasil Sintesis	30
4.4.2Analisis Spektroskopi UV-Visibel.....	31
4.4.3 Analisis Spektroskopi IR (<i>Infrared</i>)	31
4.4.4 Analisis Spektroskopi NMR (<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>)	33
BAB 5. PENUTUP.....	36
5.1 Kesimpulan	36
5.2 Saran	36
DAFTAR PUSTAKA	37
LAMPIRAN.....	40

DAFTAR TABEL

	Halaman
2.1 Data Frekuensi Stretching IR	17
2.2 Data Pergeseran Kimia $^1\text{H-NMR}$	18
4.1 Data Rendemen dan Sifat Fisik Senyawa Hasil Sintesis	30
4.2 Interpretasi Spektrum IR dari Senyawa Azo Hasil Sintesis.....	33
4.3 Interpretasi Spektrum $^1\text{H-NMR}$ dari Senyawa Azo Hasil Sintesis	34

DAFTAR GAMBAR

	Halaman
1.1 Hipotesis reaksi sintesis azo dari p-aminofenol dengan sulfanilamida.....	3
2.1 Struktur sinton dan senyawa sinton retrosintesis parfum.....	6
2.2 Struktur metil jingga dan pewarna kuning mentega.	8
2.3 Reaksi pembentukan ion nitrosonium.....	10
2.4 Pembentukan ion diazonium dari amina primer	10
2.5 Reaksi sintesis senyawa azo 3-bromo-4-hidroksiazobenzena.....	11
2.6 Struktur p-aminofenol.	11
2.7 Struktur Sulfanilamida	12
2.8 Noda hasil pemisahan senyawa pada plat KLT	13
2.9 Diagram pemisahan komponen senyawa pada kromatografi kolom.	15
4.1 Perubahan warna larutan dari material awal (a) natrium nitrit dan (b) p-aminofenol menjadi (c) garam diazonium.	24
4.2 (a) <i>Crude</i> azo (produk kopling), (b) endapan, (c) filtrat.	25
4.3 (a) endapan dengan pencucian, (b) endapan tanpa pencucian.	26
4.4 <i>Spot</i> pemisahan KLT dari: 1) p-aminofenol; 2) sulfanilamide; 3,4,5) produk azo pada waktu kopling 5, 15, 30 menit; 6, 7) produk azo pada waktu kopling 60 dan 120 menit.....	27
4.5 <i>Spot</i> pemisahan KLT dari <i>crude</i> azo yang direkristalisasi dengan pelarut: 1) etanol, 2) metanol, 3) heksana, 4) kloroform, 5) petroleum eter, 6) etanol:kloroform, 7) metanol:kloroform, 8) sulfanilamida	28
4.6 <i>Spot</i> pemisahan KLT dari fraksi kolom dibandingkan dengan <i>crude</i> azo (<i>spot</i> paling kanan pada setiap plat).....	29
4.7 Konsistensi kemurnian fraksi kolom menggunakan pelarut berbeda: a) aseton:heksana(3:7); b)metanol:kloroform (1:9); c)aseton:heksana:kloroform (3:3:4)	29

4.8	Pola Spektrum UV – Visibel Senyawa Azo Hasil Sintesis	31
4.9	Spektrum IR Senyawa Azo Hasil Sintesis	32
4.10	Struktur Perkiraan Senyawa Azo Hasil Sintesis berupa garam 4-amino-3- [(E)-4-hidroksifenilazo]benzenasulfonamida	34
4.11	Grafik Kurva Kalibrasi Standar Na.....	35



DAFTAR LAMPIRAN

Halaman

Lampiran A. Profil KLT Hasil Optimasi Eluen	40
Lampiran B. Data Kelarutan <i>Crude</i> Azo dalam Berbagai Pelarut	41
Lampiran C. Perhitungan Rendemen Hasil Sintesis Senyawa Azo	42
Lampiran D. Luas Area Senyawa Azo dari Hasil Uji KLT–Densitometri	43
Lampiran E. Data Scanning Panjang Gelombang melalui UV-Vis.	44
Lampiran F. Penentuan Massa Na per gram Sampel	46

BAB 1. PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Sintesis adalah penyusunan senyawa kimia yang lebih kompleks dari senyawa yang lebih sederhana. Sintesis senyawa organik merupakan jalur penting untuk mencari senyawa baru yang memiliki kegunaan lebih luas daripada material awalnya. Sintesis juga bertujuan untuk menemukan jalur sintesis yang efisien dengan rendemen yang tinggi (McMurry, 1992). Teknik sintesis dilakukan melalui penggabungan molekul dengan reagen, interkoneksi gugus fungsi, dan proteksi gugus fungsi tertentu dari material awal (Warren, 1982).

Sintesis yang banyak dikembangkan beberapa tahun terakhir adalah senyawa azo, senyawa yang memiliki gugus azo ($-N=N-$). Senyawa azo aromatik bersifat stabil dan cenderung berwarna. Hal ini akibat dari perpanjangan konjugasi elektron pada cincin aromatik yang menyerap panjang gelombang sinar tampak. Warna senyawa azo bervariasi bergantung pada jenis substituen dari agen pengkopling dan pH larutan (Wade, 2006).

Senyawa azo banyak diaplikasikan dalam berbagai bidang. Sekitar 60-70% senyawa azo digunakan sebagai pewarna dan pigmen, sehingga produksinya mencapai 1 juta ton per tahun di seluruh dunia (Pandey, 2007). Senyawa azo banyak digunakan pada industri pencelupan tekstil karena intensitas warnanya tinggi, tahan terhadap luntur cahaya, pelarut, dan air (Christie, 2001). Pewarna makanan seperti tartrazin, kuning mentega, dan *sunset yellow* juga tergolong senyawa azo. Senyawa azo aromatik di bidang kimia analitik digunakan sebagai indikator titrasi asam basa (Purwono and Maharani, 2009; Suirta, 2010), redoks ataupun kompleksometri. Senyawa azo juga memiliki aktivitas biologis seperti antibiotik, antibakteri, dan antijamur karena terlibat dalam penghambatan sintesis DNA, RNA, dan protein pada bakteri (Piste *et al.*, 2012; Malar and Reji, 2012). Aktivitas antibakteri meningkat

60% akibat hadirnya gugus azo pada senyawa azo 2-naftol dibandingkan dengan 2-naftol (Mkpenie *et al.*, 2008).

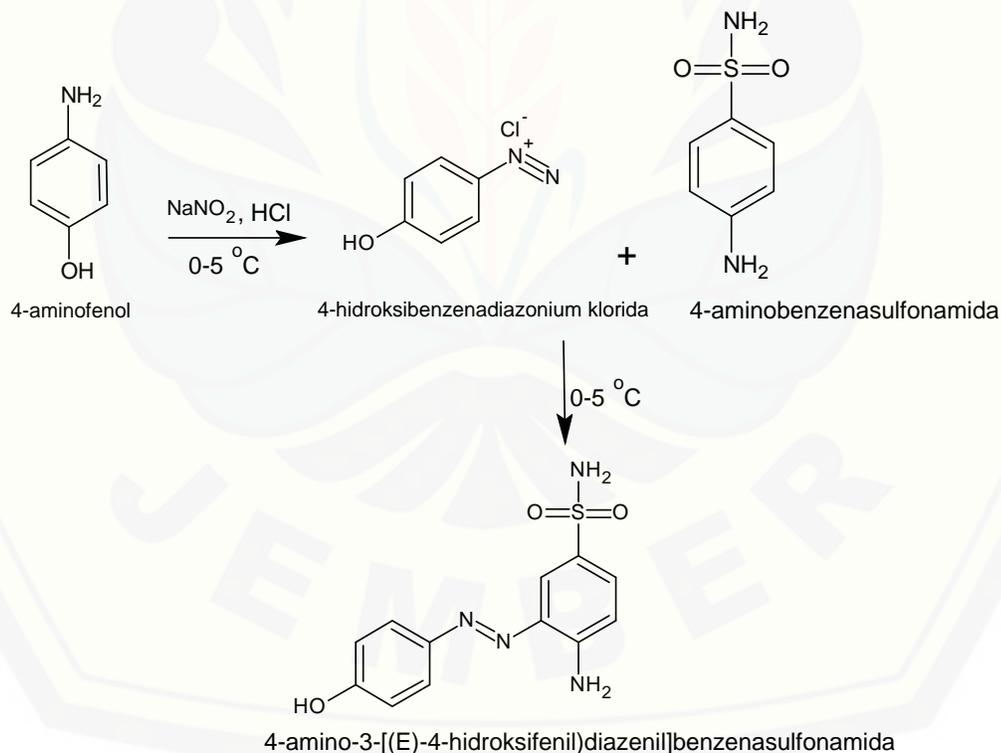
Senyawa azo disintesis melalui reaksi diazotisasi yang dilanjutkan dengan reaksi kopling azo. Reaksi diazotisasi akan menghasilkan garam diazonium dari amina primer dengan natrium nitrit dalam larutan HCl. Garam diazonium dibentuk pada suhu 0–5⁰C untuk mempertahankan gugus azo yang cenderung hilang sebagai N₂ (gas nitrogen). Garam diazonium yang terbentuk dapat digunakan langsung tanpa proses isolasi dan sesegera mungkin direaksikan dengan pengkopling (Bruice, 2004).

Senyawa amina primer dapat digunakan sebagai sumber ion diazonium (garamnya). Senyawa amina primer telah digunakan sebagai prekursor sintesis senyawa azo seperti anilin (Suirta, 2010; Dhahir *et al.*, 2012; Malar and Reji, 2012, dan Ajani *et al.*, 2013), p-nitroanilin (Chopde *et al.*, 2010), p-toluidin (Mkpenie *et al.*, 2008), dan p-aminofenol (Otutu *et al.*, 2007). Senyawa p-aminofenol bersifat analgesik kuat dan anti inflamasi yang bersifat toksik. Pengurangan toksisitas dan peningkatan aktivitas p-aminofenol dilakukan melalui modifikasi molekul pada gugus amino, hidroksi, ataupun kedua gugus fungsi (Willette, 1982). Salah satu modifikasi p-aminofenol yaitu untuk pembentukan senyawa azo. Selain aplikasinya di bidang farmasi sebagai prekursor obat parasetamol, senyawa azo dari p-aminofenol telah digunakan sebagai pewarna yang baik untuk poliester dan nilon (Otutu *et al.*, 2007).

Agen pengkopling harus memiliki karakteristik sebagai pendorong elektron (nukleofil) kuat, biasanya berupa cincin benzena aktif. Sulfanilamida (4-aminobenzena sulfonamida) merupakan salah satu cincin benzena aktif sebagai zat antibakteri melalui reaksi inhibisi kompetitif (Siswandono, 1995). Senyawa azo dari sulfanilamida menunjukkan kinerja baik pada pencelupan wol dan serat nilon serta tahan terhadap luncur cahaya (Patel *et al.*, 2013). Reagen analisis kolorimetri untuk sulfanilamida dalam darah dan urin juga dipreparasi dari senyawa azo sulfanilamida (Adegoke, 2012). Sulfanilamida memiliki substituen gugus sulfonamida (–SO₂NH₂) dan gugus amino (–NH₂) pada posisi para. Sulfanilamida akan bertindak sebagai

nukleofil yang menyerang garam diazonium (elektrofil lemah) dalam reaksi substitusi aromatik elektrofilik untuk membentuk senyawa azo (Bruice, 2004).

Senyawa azo telah disintesis dari p-aminofenol dan p-toluidin (Mohammed and Mustapha, 2010), p-aminofenol dengan asam p-aminobenzoat, serta turunan benzena (3-nitrofenol, 2-kloroanilin, asam 2-hidroksibenzoat (Otutu *et al.*, 2008). Senyawa azo dari sulfanilamida dengan N-(1-naftil) etilendiamina (Adegoke, 2012) dan turunan sulfanilamida dengan asam salisilat (Patel *et al.*, 2013) juga pernah disintesis. Hasil studi literatur menunjukkan bahwa sintesis senyawa azo dari p-aminofenol dengan sulfanilamida belum pernah dilaporkan. Senyawa p-aminofenol dengan sulfanilamida kemungkinan bereaksi menghasilkan senyawa azo (lihat Gambar 1.1). Reaksi kopling antara ion diazonium dengan sulfanilamida terjadi pada atom C nomor 3, posisi orto dari gugus amina ($-\text{NH}_2$) dan posisi meta dari gugus sulfonamida ($-\text{SO}_2\text{NH}_2$) dalam reaksi substitusi aromatik elektrofilik (Bruice, 2004).



Gambar 1.1 Hipotesis reaksi sintesis azo dari p-aminofenol dengan sulfanilamida.

Berdasarkan uraian di atas, penelitian ini perlu dilakukan untuk mempelajari sintesis dan karakterisasi senyawa azo dari p-aminofenol dengan sulfanilamida. Reaksi kopling divariasi selama 5,15,30,60, dan 120 menit untuk mengetahui pengaruh waktu reaksi terhadap keberhasilan sintesis dengan rendemen yang tinggi. Hasil sintesis dianalisis dengan KLT dan dikarakterisasi titik leleh, kelarutan, dan spektroskopi (UV-Vis, IR, ¹H-NMR, dan *flame photometri*).

1.2 Rumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang yang diuraikan di atas, maka perumusan masalah dalam penelitian ini antara lain:

1. Apakah sintesis senyawa azo dari p-aminofenol dengan sulfanilamida dapat dilakukan?
2. Berapa lama waktu reaksi kopling yang optimum dalam sintesis senyawa azo dari p-aminofenol dengan sulfanilamida?

1.3 Batasan Masalah

Batasan masalah dalam penelitian ini adalah:

1. Penggunaan mol reagen secara stoikiometri yaitu p-aminofenol : sulfanilamida (1 : 1) (Fierz *et al.*, 1949).
2. Proses sintesis dilakukan dalam wadah tertutup (tanpa diukur tekanannya) dan terlindung dari cahaya serta panas (Kar, 2004).
3. Lama waktu reaksi kopling optimum dilihat dari jumlah rendemen tertinggi dengan pemisahan KLT yang baik.

1.4 Tujuan Penelitian

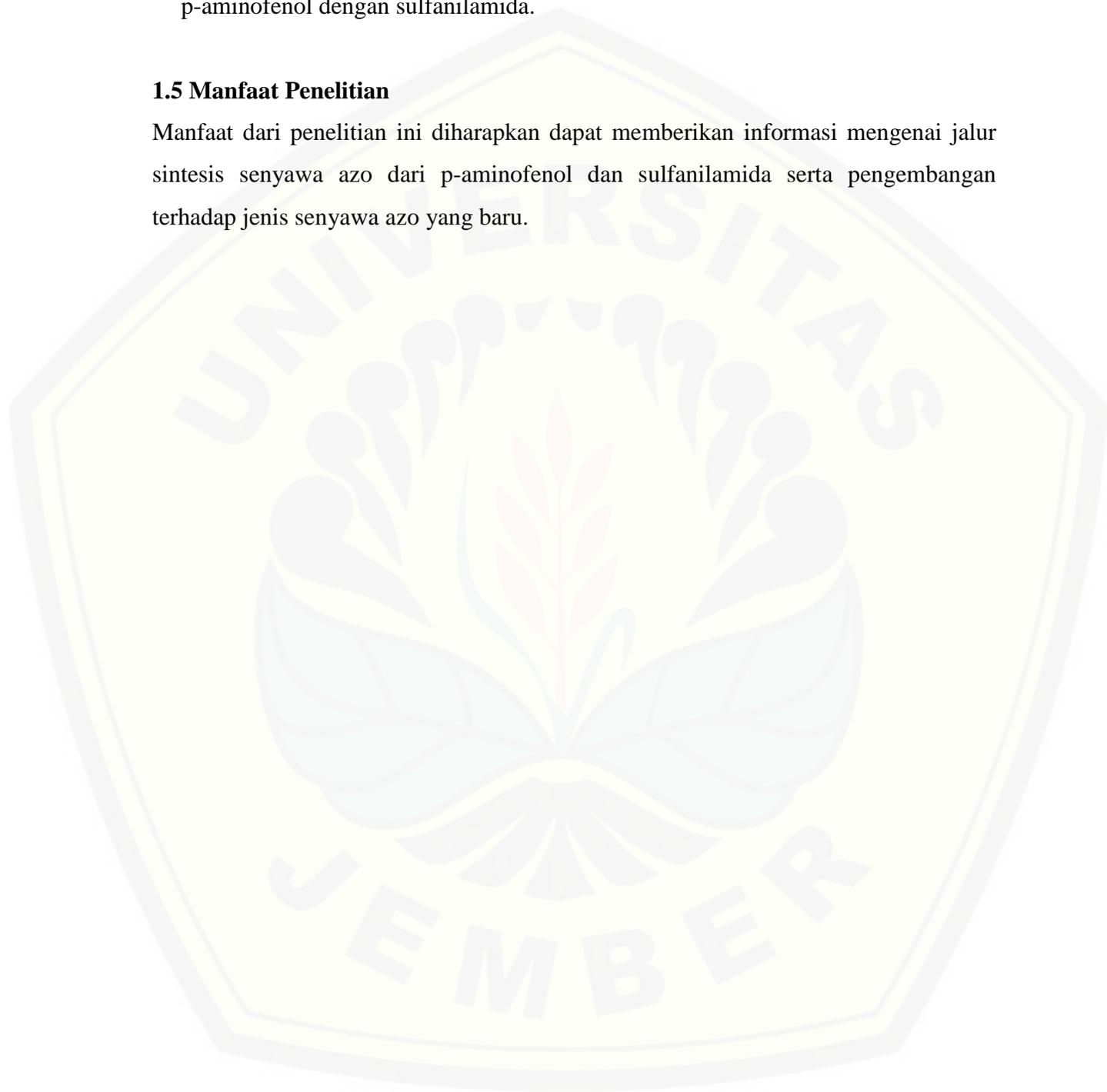
Tujuan dari penelitian ini adalah:

1. Mengetahui apakah sintesis senyawa azo dari p-aminofenol dengan sulfanilamida dapat dilakukan atau tidak.

2. Mengetahui lama waktu reaksi kopling optimum dalam sintesis senyawa azo dari p-aminofenol dengan sulfanilamida.

1.5 Manfaat Penelitian

Manfaat dari penelitian ini diharapkan dapat memberikan informasi mengenai jalur sintesis senyawa azo dari p-aminofenol dan sulfanilamida serta pengembangan terhadap jenis senyawa azo yang baru.



Menurut Wade (2006), beberapa pertimbangan diskoneksi untuk menyederhanakan reaksi diantaranya:

1) diskoneksi dilakukan ditengah-tengah atau pada titik percabangan molekul target, 2) memanfaatkan simetri dari molekul target, 3) memilih diskoneksi yang memberikan rendemen tinggi, 4) menggunakan material awal yang sederhana dan mudah didapat. Sedangkan pertimbangan gugus terikat (y) untuk diskoneksi benzena yaitu:

- 1) bila y merupakan gugus yang dapat terikat pada benzena melalui substitusi elektrofilik, maka diskoneksi dilakukan pada ikatan c – y
- 2) bila y merupakan gugus yang tidak dapat terikat pada benzena melalui substitusi elektrofilik, maka dilakukan IGF (melalui oksidasi, reduksi, substitusi)
- 3) bila y merupakan gugus yang tidak dapat terikat pada benzena melalui substitusi elektrofilik atau IGF, dilakukan substitusi nukleofilik (diazonium atau halida).

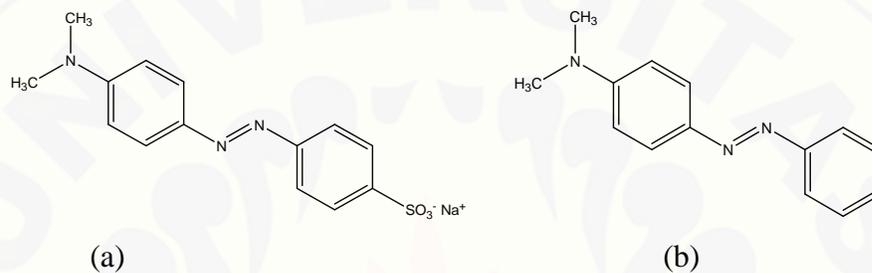
Reaksi substitusi aromatik elektrofilik dapat terjadi melalui gugus aktif pengarah reaksi pada cincin benzena, meliputi:

- a) gugus aktivator (pengarah orto, para) terdiri dari amina (-NH₂, -NHR, NR₂), alkohol (-OH), eter (-OR), amida (-NHCOR), dan alkil (-R)
- b) gugus deaktivator (pengarah orto, para) terdiri dari halida (-F, -Cl, -Br, I)
- c) gugus deaktivator (pengarah meta) meliputi amina quartener (-NR₃), nitro (-NO₂), sulfonat (-SO₃H), sianida (-CN), karboksilat (-COOH), ester (-COOR), keton (-COR) dan aldehida (-CHO).

2.2 Senyawa Azo

Senyawa azo merupakan senyawa organik yang memiliki ikatan azo (N N). Senyawa azo dapat berupa senyawa alifatik atau aromatik. Pada senyawa azo alifatik, kenaikan suhu atau iradiasi selama reaksi mengakibatkan ikatan C N pecah secara simultan melepaskan gas nitrogen dan radikal (digunakan sebagai inisiator radikal) (Fessenden dan Fessenden, 1984). Sedangkan senyawa azo aromatik lebih stabil akibat perpanjangan konjugasi atom N dengan elektron benzena,

mempunyai warna menyala, dan sulit terdegradasi (Adegoke, 2012). Sistem perpanjangan terkonjugasi dan gugus kromofor senyawa azo mampu menyerap spektrum cahaya tampak sehingga cenderung menimbulkan warna. Substituen berbeda pada sistem terkonjugasi dapat menghasilkan warna yang berbeda pula (lihat Gambar 2.2). Perbedaan warna pada mentega (pewarna kuning) dan metil jingga (indikator asam-basa) diakibatkan oleh kehadiran gugus SO_3^- dan Na^+ pada metil jingga yang tidak terdapat dalam struktur pewarna kuning mentega (Bruice, 2004).



Gambar 2.2 (a) struktur metil jingga dan (b) struktur pewarna kuning mentega.

Sintesis azo banyak dikembangkan beberapa tahun terakhir terkait modifikasi dan penggunaannya yang luas. Mohammed and Mustapha (2010), menggunakan katalis P_2O_5 untuk menurunkan suhu reaksi sintesis azo dari maleat anhidrida dengan p-aminofenol dan p-toluidin dari 150-300 $^{\circ}\text{C}$ menjadi 20-70 $^{\circ}\text{C}$. Sedangkan turunan fenolik azo dari 9-aminoantrasena digunakan sebagai material semikonduktor karena menghasilkan tahanan listrik 10^{-2} - 10^9 cm pada suhu kamar (Bawa *et al.*, 2014).

Sekitar 60-70 % senyawa azo digunakan sebagai pewarna dan pigmen, sehingga produksinya mencapai 1 juta ton per tahun di seluruh dunia (Pandey, 2007). Sebagian besar senyawa azo digunakan dalam industri tekstil, plastik berwarna, senyawaan obat, dan sintesis organik. Pewarna azo memiliki warna dengan intensitas tinggi serta sifat teknis yang baik termasuk tahan luntur cuaca, pelarut, dan air (Christie, 2001). Kelarutan senyawa azo dalam air menjadi parameter untuk memprediksi kekuatan interaksi pewarna dengan kain tertentu dalam uji kualitas pewarnaan (Carey, 2000). Azoimina sebagai pewarna dan pigmen telah disintesis dari

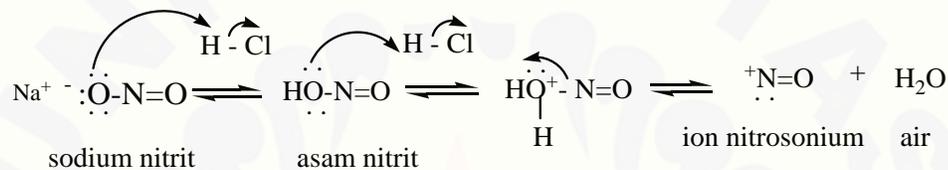
p-nitroanilin dan 6-bromonaftalen-2-ol yang dikondensasi dengan benzaldehida (Chopde *et al.*, 2010).

Senyawa azo di bidang kimia analitik digunakan sebagai indikator titrasi asam-basa atau titrasi kompleksometri. Karakteristik senyawa organik yang digunakan sebagai indikator titrasi biasanya memberikan perubahan warna terhadap perubahan pH larutan. Perubahan warna terjadi melalui proses kesetimbangan bentuk molekul dan ion dari senyawa indikator (Purwono and Maharani, 2009). Sintesis senyawa orto-fenilazo-2-naftol dari anilin dan 2-naftol digunakan sebagai indikator titrasi basa lemah oleh asam kuat (nilai $pK_{\text{Hin}} = 3,16$) dengan kesalahan titrasi 0,17% pada titik ekuivalen di pH 5 (Suirta, 2010).

Senyawa azo juga memiliki aktivitas biologis seperti antiseptik, antibiotik (Willette, 1982), antibakteri, antikanker, dan antitumor karena terlibat dalam penghambatan sintesis DNA, RNA, dan protein pada bakteri. Senyawa azo turunan anilin tersubstitusi dan parasetamol mampu menghambat *Staphilococcus aureus* namun belum mampu menghambat bakteri *Escherichia coli* (Dhahir *et al.*, 2012). Senyawa azo dari p-aminoazobenzena dan *thymol* memiliki aktivitas antibakteri secara in vitro terhadap *Bacillus subtilis*, *S.aureus*, dan *E.coli* (Piste *et al.*, 2012). Senyawa azo turunan anilin dan benzimidazol mampu menghambat metabolisme *E.coli* (-bacilli), *S.aureus* (+cocci), *Streptococcus* (+cocci), *Candida albicans*, *Candida glabrata* dengan respon berbeda tergantung sifat substituen cincin aromatik (Malar and Reji, 2012). Mkpenie *et al.* (2008), menemukan aktivitas antibakteri meningkat 60% dengan adanya gugus azo pada senyawa azo 2-naftol dibandingkan dengan 2-naftol. Senyawa azo-2-naftol yang dibentuk dari p-toluidin dan 2-naftol diketahui mampu menghambat *S.aureus*, *E.coli*, *B.subtilis*, *Pseudomonas aeruginosa* dan *S.faecalis*. Pewarna azo dari turunan anilin tersubstitusi dengan 2-naftol dan fenol dikaji aktivitasnya berdasarkan perbedaan struktur substituen untuk pengembangan senyawa obat (Ajani *et al.*, 2013).

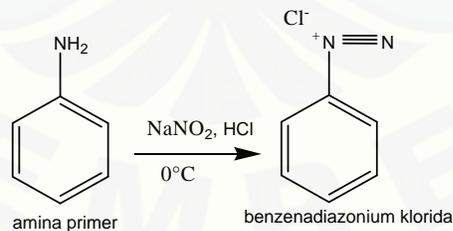
2.3 Sintesis Senyawa Azo

Menurut Wade (2006), senyawa azo dapat disintesis melalui reaksi diazotisasi yang dilanjutkan dengan reaksi kopling azo. Senyawa amina primer digunakan sebagai sumber ion diazonium untuk menghasilkan garam diazonium ($-N^+ N^-$) melalui perlakuan asam nitrit (HNO_2) sebagai pendonor gugus N. Namun, asam nitrit tidak stabil dan sangat volatil sehingga digunakan natrium nitrit ($NaNO_2$) dingin dalam larutan HCl (sebagai penghidrolisis) membentuk ion nitrosonium ($^+N=O$) dan air (lihat Gambar 2.3).



Gambar 2.3 Reaksi pembentukan ion nitrosonium

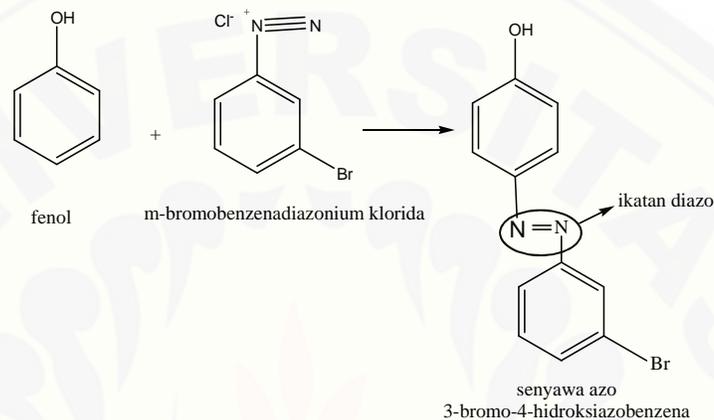
Garam diazonium merupakan intermediet reaksi yang dapat digunakan langsung tanpa proses isolasi. Pada suhu di atas 5°C , gugus azo ($-N^+ N^-$) dari garam diazonium cenderung hilang sebagai gas N_2 (gugus pergi yang baik). Hanya senyawa amina primer yang digunakan sebagai prekursor pembentukan ion diazonium (lihat Gambar 2.4). sedangkan amina sekunder hanya membentuk nitrosamin karena tidak ada proton kedua yang dilepas, begitupula amina tersier yang tidak memiliki proton untuk membentuk ion diazonium.



Gambar 2.4 Pembentukan ion diazonium dari amina primer

Gugus N pada ujung ion diazonium (sebagai elektrofil) akan diserang oleh agen pengkopling (nukleofil) dalam reaksi substitusi aromatik elektrofilik di bawah

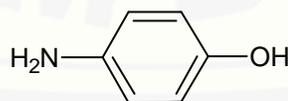
suhu ruang. Hanya cincin benzena aktif seperti fenol, anilina, dan N-alkilanilina yang mengalami reaksi kopling dengan elektrofil (ion diazonium) membentuk senyawa azo (lihat Gambar 2.5). Reaksi kopling azo dilakukan pada suasana basa sehingga terjadi deprotonasi agen pengkopling untuk mengaktifkan cincin aromatik terhadap reaksi substitusi aromatik elektrofilik (Wade, 2006).



Gambar 2.5 Reaksi sintesis senyawa azo 3-bromo-4-hidroksiazobenzena.

2.4 p-Aminofenol

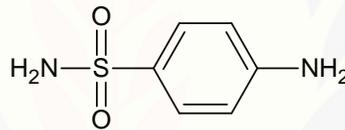
p-aminofenol (C_6H_7NO , IUPAC 4-aminofenol) berbentuk kristal, berwarna ungu, berat molekul 109,13 g/mol, titik lebur $190^{\circ}C$, titik didih $284^{\circ}C$, densitas $1,13 g/cm^3$, larut dalam air dan metanol (www.sciencelab.com). Senyawa p-aminofenol termasuk amina aromatik primer (lihat Gambar 2.6) yang dapat digunakan sebagai sumber ion diazonium. p-aminofenol bersifat analgesik kuat dan anti inflamasi lemah yang toksik. Pengurangan toksisitas dan peningkatan aktivitas p-aminofenol dilakukan melalui modifikasi molekul pada gugus amino, gugus hidroksi fenol, atau keduanya (Willette, 1982). Salah satu pewarna dis-azo yang baik untuk bahan poliester dan nilon telah dipreparasi dari p-aminofenol (Otutu *et al.*, 2007).



Gambar 2.6 Struktur p-aminofenol.

2.5 Sulfanilamida

Sulfanilamida ($C_6H_8N_2O_2S$, IUPAC 4-aminobenzenasulfonamida) berupa bubuk, berwarna putih, berat molekul 172,21 g/mol, titik lebur $165,5\text{ }^{\circ}C$, densitas $1,08\text{ g/cm}^3$, dan sangat sedikit larut dalam air dingin (www.sciencelab.com). Sulfanilamida digunakan untuk pengobatan infeksi akibat bakteri gram positif dan gram negatif tertentu melalui reaksi inhibisi kompetitif (Siswandono, 1995). Pewarna azo dari sulfanilamida berfungsi sebagai reagen untuk analisis sulfanilamida dalam darah dan urin (Adegoke, 2012). Selain itu juga memiliki kinerja yang baik pada pencelupan wol dan serat nilon, serta tahan terhadap luncur cahaya (Patel *et al.*, 2013). Sulfanilamida memiliki substituen berupa gugus amino ($-NH_2$) yang terletak pada posisi para terhadap gugus sulfonamida ($-SO_2NH_2$) (lihat Gambar 2.7). Gugus amino ($-NH_2$) sebagai pendorong elektron (nukleofil) yang kuat dapat bereaksi dengan garam diazonium membentuk senyawa azo.



Gambar 2.7 Struktur Sulfanilamida

2.6 KLT (Kromatografi Lapis Tipis)

Kromatografi merupakan teknik pemisahan berdasarkan perbedaan kecepatan merambat komponen dalam medium yang berbeda. Setiap komponen yang larut dalam fase gerak bila melewati fase diam akan teradsorpsi dengan afinitas berbeda sehingga terjadi pemisahan komponen dari campurannya. Kromatografi lapis tipis (KLT) merupakan salah satu jenis kromatografi (Rohman, 2009).

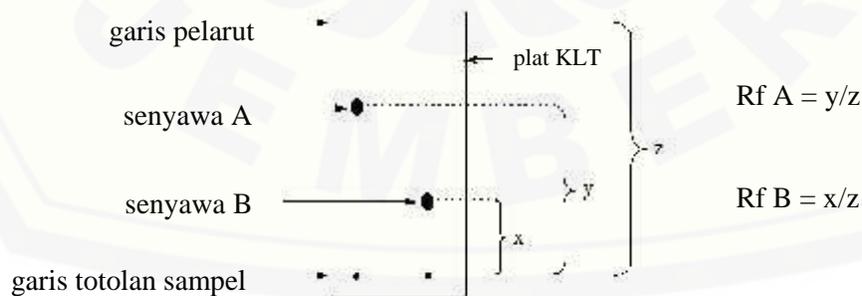
Metode pemisahan KLT didasarkan pada perbedaan adsorpsi dan distribusi sampel oleh fase diam di bawah gerakan fase geraknya. Masing-masing komponen campuran akan bergerak secara menaik (*ascending*) dengan kecepatan berbeda sehingga terjadi pemisahan. Fase diam harus berupa lapisan seragam (plat tipis silika gel atau alumina) agar menghasilkan pemisahan yang baik, serta laju alir fase gerak

yang cepat dan merata. Sedangkan fase geraknya berupa pelarut tunggal atau campuran pelarut (Gandjar dan Rohman, 2007). Pemilihan fase gerak dipengaruhi oleh jenis dan polaritas zat yang ingin dipisahkan. Senyawa polar lebih mudah terelusi oleh fase gerak polar dan sebaliknya (Gritter *et al.*, 1991).

Teknik pemisahan KLT sangat sensitif, cepat, dan relatif murah. Identifikasi hasil pemisahan komponen dilakukan dengan pereaksi warna, fluoresensi, dan radiasi lampu *ultraviolet* (UV). Pemisahan yang baik akan menghasilkan noda (*spot*) yang bulat pada kromatogram. Sedangkan noda berekor disebabkan oleh ketidakjenuhan *chamber* dan ketidaktepatan pemilihan fase gerak. Kecepatan migrasi analit melewati fase diam ditentukan oleh perbandingan distribusi (D) zat. Nilai D dipengaruhi oleh afinitas relatif analit diantara fase diam dan fase gerak. Semakin besar nilai D, maka komponen akan mudah dan cepat dipisahkan (Rohman, 2009). Analisis kualitatif senyawa pada KLT dinyatakan dengan nilai R_f (faktor retardasi) yang didefenisikan sebagai:

$$R_f = \frac{j}{j} \frac{y}{y} \frac{dt}{dt} \frac{ns}{nf} \frac{g}{g} \dots \dots \dots (2.1)$$

Nilai R_f memiliki rentang dari 0-1, namun nilai R_f yang baik antara 0,2 – 0,8. Jarak R_f yang berbeda menunjukkan senyawa berbeda dan kepolaran yang berbeda. Pemisahan optimal pada KLT diperoleh jika sampel ditotolkan dengan ukuran yang kecil dan sempit, serta bejana dijenuhkan terlebih dulu dengan uap fase geraknya sebelum plat dielusi (Rohman, 2009). Hasil pemisahan KLT dapat dilihat pada kromatogram yang tertera pada Gambar 2.8.



Gambar 2.8 Noda hasil pemisahan senyawa pada plat KLT.

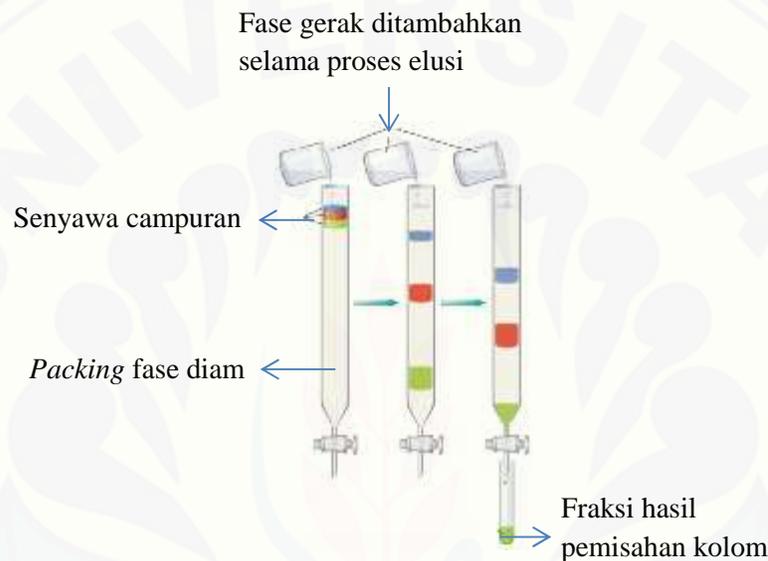
2.7 KKT (Kromatografi Kolom Tekan)

Kromatografi kolom merupakan metode pemisahan campuran berdasarkan interaksi komponen zat diantara fase diam dan fase geraknya. Kromatografi kolom cukup baik untuk memisahkan sampel lebih dari 1 gram. Fase diam yang digunakan biasanya silika gel (SiO_2) atau alumina. Sedangkan fase geraknya berupa eluen KLT yang menghasilkan pemisahan yang baik. Pada kromatografi kolom, fase diam dihomogenkan dengan eluen di dalam kolom gelas (disebut *packing* kolom). Sebelum dilakukan *packing*, ujung kolom kromatografi (tempat keluarnya fase diam) di atas keran diletakkan gelas wool (tidak perlu ditekan kuat). Eluen terus dialirkan hingga keluar dari dasar kolom saat keran dibuka (Gritter, 1991).

Ada dua cara *packing* kolom yaitu cara basah dan cara kering. *Packing* kolom dengan cara basa lebih mudah dilakukan untuk menghasilkan pemisahan yang baik. Cara basa dilakukan dengan melarutkan fase diam ke dalam eluen hingga membentuk bubuk. Selanjutnya bubuk fase diam dimasukkan ke dalam kolom dengan bantuan batang pengaduk. Sambil diketuk-ketuk butir-butir fase diam akan turun dan tersusun rapi di dalam kolom. Sedangkan *packing* dengan cara kering dilakukan dengan memasukkan fase diam (padatan) ke dalam kolom sambil ditekan dengan karet/alat penekan atau dihisap, sehingga dihasilkan *packing* kolom yang mampat. Di atas fase diam diletakkan kertas saring untuk mempertahankan permukaan kolom yang rata saat ditambahkan eluen ke dalam kolom. *Packing* kolom dijaga agar tidak kering dengan mempertahankan selapis eluen diatas fase diam (Hostettmann *et al*, 1995).

Preparasi sampel dilakukan dengan menimbang sampel sesuai ukuran kolom yang digunakan. Sampel yang larut terhadap eluen dapat langsung ditempatkan sebagai padatan di atas *packing* kolom. Sedangkan pelarut sampel yang berbeda dengan eluen harus diimpregnasi terlebih dahulu terhadap fase diamnya. Sampel kering ditempatkan sebagai lapisan terpisah diatas fase diamnya dan siap dielusi. Selama proses elusi, eluen terus dialirkan dari atas kolom, mengalir karena gaya gravitasi atau ditekan. Komponen sampel akan terpisah selama bergerak terbawa eluen di dalam kolom (fase diam). Komponen yang paling tidak tertahan oleh fase

diam akan keluar lebih dahulu (sebagai fraksi) dan diikuti oleh komponen lain (lihat Gambar 2.9) (Rohman, 2009). Volume fraksi yang ditampung disesuaikan dengan besar sampel (kolom). Proses elusi dihentikan setelah tidak ada komponen sampel yang terbawa oleh eluen. Kemurnian fraksi-fraksi kolom diuji KLT yang ditunjukkan oleh *spot* tunggal yang bulat. Fraksi-fraksi yang mempunyai *spot* dan nilai R_f yang sama pada uji KLT digabungkan menjadi satu fraksi.



Gambar 2.9 Diagram pemisahan komponen senyawa pada kromatografi kolom.

2.8 Spektrofotometri

Spektrofotometri merupakan metode analisis kimia berdasarkan pengukuran jumlah radiasi elektromagnetik (foton) yang berinteraksi dengan analit (Skoog *et al.*, 2004). Interaksi tersebut dapat berupa absorpsi, emisi, luminesensi, dan hamburan. Suatu foton memiliki energi tertentu yang menyebabkan transisi tingkat energi suatu atom atau molekul (Day dan Underwood, 2001). Beberapa jenis spektrofotometri serapan meliputi:

2.8.1 Spektrofotometri UV-Vis

Analisis sampel menggunakan spektrofotometri UV-Vis didasarkan pada penyerapan energi radiasi di daerah ultraviolet (190-380 nm) dan sinar tampak (380-

780 nm). Penyerapan energi menyebabkan transisi elektronik suatu elektron dalam atom atau molekul ke tingkat energi elektronik yang lebih tinggi. Jumlah energi yang diserap memungkinkan pengukuran jumlah zat penyerap dalam larutan. Secara kuantitatif nilai absorpsi (A) sebanding dengan konsentrasi zat (c) dan ketebalan sel (b) menurut Hukum Lambert-Beer dalam persamaan:

$$A = \log (P_0/P) = abc \dots\dots\dots (2.2)$$

P_0 (intensitas sinar), P (intensitas sinar diteruskan), dan a (absorptivitas molar). Analisis kualitatif dilakukan melalui *scanning* pada interval tertentu hingga diperoleh absorbansi max. Syarat utama analit yaitu harus larut sempurna (homogen), serta tidak ada partikel koloid dan suspensi untuk memaksimalkan absorpsi sinar oleh molekul zat (Khopkar, 1990).

Suatu larutan mengandung gugus molekul yang dapat mengabsorpsi cahaya (disebut kromofor). Molekul dengan dua gugus kromofor atau lebih mengabsorpsi cahaya pada panjang gelombang hampir sama dengan satu kromofor, tapi intensitas absorpsinya lebih tinggi. Sedangkan satu kromofor pada molekul dapat mengalami perubahan panjang gelombang. Data pita absorpsi elektronik gugus kromofor yaitu: nitril (-C N-) 160 nm, asetanilida (-C C-) 175–180 nm, ester (-COOR) 205 nm, karboksilat (-COOH) 200–210 nm, aldehida (-COH) 210 nm, azo (-N=N-) 285–400 nm, dan nitroso (-N=O-) 302 nm (Skoog *et al.*, 2004).

2.8.2 Spektrofotometri Infrared (IR)

Analisis sampel menggunakan spektrofotometri IR didasarkan pada pengukuran absorpsi sinar inframerah oleh molekul zat. Syaratnya frekuensi radiasi IR harus sesuai dengan frekuensi vibrasi molekul sampel dan perubahan momen dipol selama bervibrasi. Panjang gelombang di sekitar 2.5-1000 μm tidak mampu mengeksitasi elektron ke orbital yang lebih tinggi, namun elektron ikatan dapat bervibrasi ke tingkat vibrasi yang lebih tinggi (Harjono, 1992). Spektrum serapan IR mempunyai pola yang khas (muncul pada frekuensi berbeda sesuai serapan vibrasi gugus fungsi) terutama di daerah *finger print*. Oleh sebab itu, identifikasi struktur senyawa mudah dilakukan melalui gugus-gugus fungsional utama dalam sampel.

Sejumlah frekuensi radiasi memberikan informasi penting terkait gugus fungsional suatu molekul (lihat Tabel 2.1).

Tabel 2.1 Data Frekuensi Stretching IR

Jenis ikatan	Frekuensi (cm^{-1})	Gugus fungsi
C–H	3000-2850	Alkana jenuh
=C–H	3100-3000	Alkana tak jenuh /aromatik
O=C–H	2700-2800	Aldehida, dua puncak lemah
O–H	3400-3000	Alkohol, air, fenol
N–H	3450-3100	Amina
C=O	1840-1800 dan 1780-1740	Anhidrida
C=O	1750-1715	Ester
C=O	1740-1680	Aldehida
C=O	1725-1665	Asam karboksilat
C=O	1690-1630	Amida
C=C	1675-1600	Karbon rangkap 2 /aromatik
C=N	1690-1630	Sianida
N=O	1650-1510 dan 1370-1330	Nitro
C C	2260-2120	Karbon rangkap 3
C N	2260-2220	Nitril

Sumber: Wade, 2006.

2.8.3 Spektrofotometri NMR (Resonansi Magnetik Nuklir)

Analisis sampel menggunakan spektrofotometri NMR didasarkan pada absorpsi gelombang radio (4-600 MHz, $\lambda = 75-0,5$ m) oleh inti-inti atom yang berputar di medan magnet. Menurut Bruice (2004), spektrum NMR menerangkan beberapa hal meliputi:

- jumlah sinyal (banyaknya proton-proton ekuivalen dalam molekul)
- kedudukan sinyal (jenis proton-proton dalam molekul (aromatik, alifatik, primer, sekunder, benzil, vinil, asitilen, atau proton di dekat halogen)
- intensitas sinyal (banyaknya proton dari setiap macam proton yang ada)
- pemecahan atau *splitting* (menerangkan lingkungan dari proton-proton yang menyerap proton berdekatan).

Pelarut deuterium (seperti asetonD₆ dan CDCl₃) digunakan untuk melarutkan senyawa azo. Sedikit TMS (tetrametilsilan) ditambahkan sebagai senyawa standar karena proton-proton dari gugus metil jauh lebih terlindungi. Produk azo dimasukkan ke wadah sampel dan diputar di sumbu magnet dengan frekuensi tertentu. Frekuensi resonansi setiap proton dalam sampel diukur relatif terhadap frekuensi resonansi proton-proton senyawa standar (dalam Hz) yang muncul sebagai geseran kimia (Skoog *et al.*, 2004).

Tabel 2.2 Data Pergeseran Kimia ¹H-NMR

Jenis Proton	u (ppm)	Jenis Proton	u (ppm)
R-CH ₃	0.8 – 1.0	R-CO-CH ₃	2.1 – 2.6
R-CH ₂ R	1.2 – 1.4	R-CHO	9.5 – 9.6
R ₃ CH	1.4 – 1.7	R ₂ C=CH ₂	4.6 – 5.0
R ₂ C=CR-CH ₃	1.6 – 1.9	R ₂ C=CR-H	5.2 – 5.7
Ar-CH ₃	2.2 – 2.5	Ar-H	6.0 – 9.5
R-CH ₂ -Cl	3.6 – 3.8	R-C ≡ CH	2.5 – 3.1
R-CH ₂ -Br	3.4 – 3.6	R-OH	0.5 – 6.0 ^a
R-CH ₂ -I	3.1 – 3.3	R-COOH	10 – 13 ^a
R-O-CH ₂ -R	3.3 – 3.9	Ar-OH	4.5 – 7.7 ^a
R-CH ₂ -OH	3.3 – 4.0	R-NH ₂	1.0 – 5.0 ^a

a (geseran kimia bervariasi tergantung pelarut, suhu, dan konsentrasi).

BAB 3. METODE PENELITIAN

3.1 Tempat dan Waktu Penelitian

Penelitian ini dilaksanakan pada bulan Maret hingga September 2015 di Laboratorium Kimia Organik Jurusan Kimia Fakultas MIPA, Universitas Jember.

3.2 Alat dan Bahan Penelitian

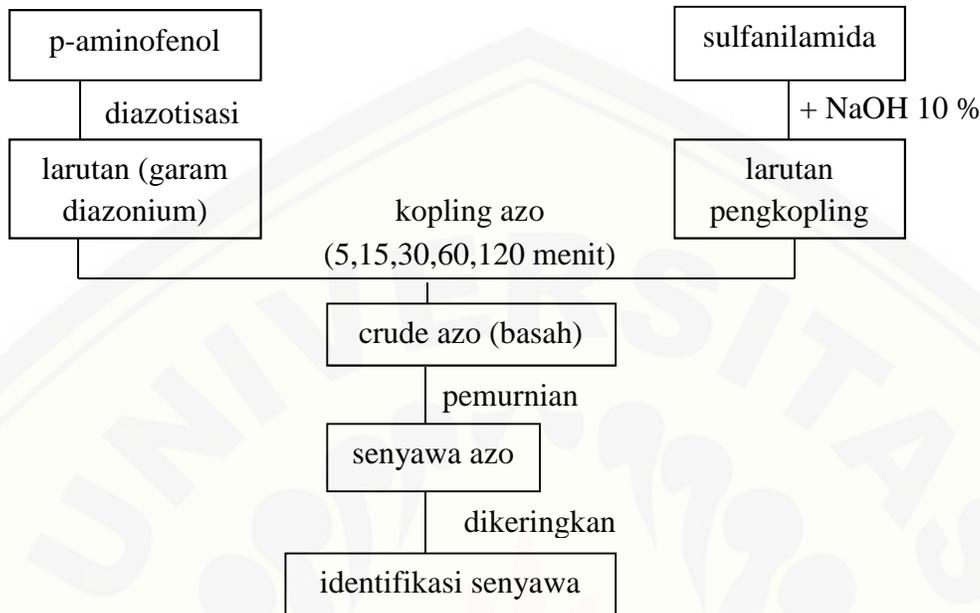
3.2.1 Alat

Alat – alat yang digunakan pada penelitian ini antara lain: gelas beker, labu ukur, erlenmeyer, pipet volume 10 mL, pipet tetes, neraca analitik, corong buchner, corong kaca, *hot plate*, *stirrer*, kolom kromatografi tekan, pipa kapiler; bejana eluen, gelas arloji, dan spektrometer (UV-Vis, FT-IR ATR, $^1\text{H-NMR}$), *flame photometer*.

3.2.2 Bahan

Bahan – bahan yang digunakan pada penelitian ini yaitu: p-aminofenol (Merck), natrium nitrit (Merck), asam klorida (Merck), sulfanilamida (Merck), akuades, natrium hidroksida (Merck), metanol (Merck), etanol (Merck), kloroform (Merck), aseton (Sigma-Aldrich), Petroleum Eter (Merck), heksana (Merck), aluminium foil, dan plat tipis silika gel F₂₅₄.

3.3 Diagram Alir Penelitian



3.4 Prosedur Penelitian

3.4.1 Preparasi Larutan 10% NaOH

Natrium hidroksida padat ditimbang sebanyak 10 g, kemudian diencerkan dengan 90 gram akuades ke dalam labu ukur.

3.4.2 Reaksi diazotisasi (pembentukan garam diazonium)

Serbuk p-aminfenol sebanyak 1,1 gram (0,01 mol) dilarutkan ke dalam 5 mL HCl pekat, kemudian diencerkan dengan 5 mL akuades sambil dipanaskan hingga larut, kemudian didinginkan di dalam penangas es (suhu 0-5⁰C). Sementara itu, 1,0 gram NaNO₂ dilarutkan ke dalam 5 mL akuades dan didinginkan pula di dalam penangas es (suhu 0-5⁰C). Kondisikan kedua larutan tetap dingin, kemudian larutan NaNO₂ ditambahkan perlahan ke dalam larutan p-aminfenol dengan pengadukan selama 15 menit. Sebanyak 10-15 gram es ditambahkan selama reaksi diazotisasi (Kar, 2004).

3.4.3 Reaksi kopling (pembentukan senyawa azo)

Serbuk sulfanilamida sebanyak 1,72 gram (0,01 mol) dilarutkan ke dalam 10 mL NaOH 10% (larutan pengkopling), didinginkan di dalam penangas es (suhu 0-

5⁰C) sebelum reaksi diazotisasi dihentikan. Larutan pengkopling kemudian dituangkan ke dalam larutan garam diazonium (prosedur 3.4.2) dalam erlenmeyer 150 mL tertutup aluminium foil di dinding luarnya. Reaksi dilakukan di penangas es (suhu 0-5 ⁰C) sambil diaduk selama 5 menit. Pengadukan juga dilakukan selama 15, 30, 60, dan 120 menit untuk mengetahui pengaruh waktu kopling terhadap rendemen sintesis. Endapan dari *crude* azo dipisahkan dengan corong buchner (Kar, 2004).

3.4.4 Pemurnian dan Analisis Senyawa Azo

a. Rekrystalisasi

Crude azo dilarutkan ke dalam berbagai pelarut dan diamati kelarutannya pada suhu ruang maupun kondisi panas. Prinsip pemisahan dengan rekrystalisasi didasarkan pada perbedaan kelarutan zat yang ingin dimurnikan dengan zat pengotornya dalam pelarut tertentu. Jika zat yang diinginkan larut, maka diambil filtratnya kemudian dikristalkan pada suhu rendah hingga diperoleh padatan. Sebaliknya, jika zat pengotor larut maka diambil endapan di atas kertas saring setelah proses filtrasi. Padatan dikeringkan pada suhu ruang dan diuji kemurniannya melalui KLT dengan hasil pemisahan berupa spot tunggal yang bulat. Padatan yang lebih murni ditimbang beratnya, kemudian dihitung jumlah rendemennya.

b. Kromatografi Kolom Tekan (KKT)

Pemisahan senyawa dengan KKT dilakukan jika rekrystalisasi tidak dapat memurnikan *crude* azo. *Packing* kolom dibuat dengan cara kering menggunakan silika gel 60 sebagai fase diam dan fase geraknya dioptimasi berdasarkan uji KLT yang menghasilkan pemisahan yang baik. Pada dasar kolom diletakkan kaca masir kemudian bubuk kering silika gel dimasukkan ke dalam kolom berdiameter 30 mm. Selanjutnya fase gerak dialirkan melalui dinding kolom hingga 1 cm di atas fase diamnya. Pemampatan kolom dibantu dengan tekanan vakum hingga dihasilkan *packing* kolom yang mampat untuk pemisahan sampel yang baik dengan laju alir yang seragam.

Preparasi sampel dilakukan dengan menimbang sejumlah *crude* azo sebagai padatan yang diletakkan di atas fase diam. Kertas saring diletakkan di atas sampel

agar tidak merusak permukaannya yang rata saat fase gerak ditambahkan ke dalam kolom. Komponen-komponen sampel akan membentuk pita berwarna yang dapat diamati saat proses elusi berlangsung. Pemberian tekanan vakum akan mempercepat laju alir pemisahan sampel sehingga mempersingkat waktu pemisahan dan menghemat jumlah pelarut, terutama pelarut yang volatil. Eluat yang keluar dari dasar kolom ditampung per 20 mL sebagai fraksi, kemudian diuji kemurnian setiap fraksi dengan uji KLT.

c. Analisis KLT

Plat KLT F₂₅₄ dipotong sesuai keperluan, kemudian di oven pada suhu 100 °C selama 1 jam. Eluen dijenuhkan terlebih dulu dengan fase uapnya dengan menutup bejana eluen selama 10 menit. Padatan senyawa azo dilarutkan dalam aseton dan ditotolkan membentang pada satu plat. Titik totolan berjarak 1 cm dari tepi bawah, 0,5 cm dari tepi atas, kiri dan kanan plat, dan jarak antar totolan 0,5 cm. Plat dielusi secara *ascending* (menaik) dalam bejana eluen hingga batas atas plat yang telah ditentukan. Selanjutnya plat dikeringkan sehingga *spot* pemisahan terlihat jelas, sedangkan *spot* tidak berwarna dilihat di bawah lampu UV 254 nm. Analisis kualitatif dilakukan dengan membandingkan nilai R_f senyawa azo hasil sintesis dengan material awal sintesis.

3.5 Karakterisasi Senyawa

Karakterisasi senyawa hasil sintesis bertujuan untuk menentukan sifat fisik dan sifat kimia, serta menentukan struktur senyawa hasil sintesis. Struktur yang diperoleh dapat dibandingkan dengan struktur perkiraan hasil mekanisme reaksi. Karakterisasi senyawa azo hasil sintesis meliputi:

3.5.1 Penentuan Titik Leleh

Uji titik leleh dilakukan menggunakan pipa kapiler. Senyawa azo dimasukkan ke dalam pipa kapiler dan dipanaskan ke dalam *melting point apparatus*. Temperatur leleh dicatat saat padatan mulai meleleh hingga seluruhnya meleleh.

3.5.2 Analisis spektrofotometri

Produk sintesis dianalisis secara kualitatif menggunakan spektrofotometri UV-Vis untuk menentukan panjang gelombang absorpsi maksimum (λ_{max}). Padatan dilarutkan dalam metanol, kemudian *discanning* pada panjang gelombang 200-800 nm dengan interval 4 nm. Data yang diperoleh berupa spektrum dengan puncak tertinggi sebagai λ_{max} suatu kromofor.

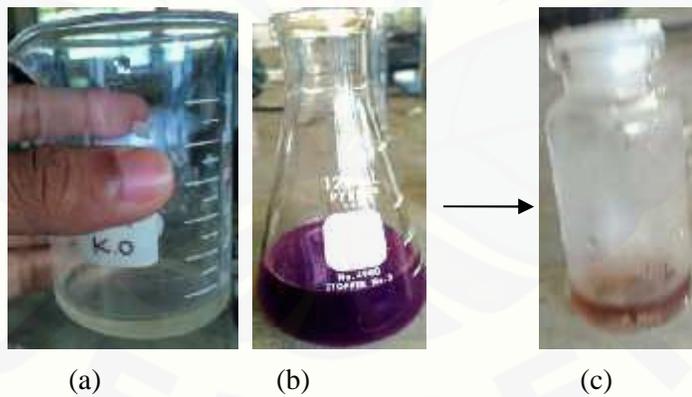
Analisis spektrofotometri IR dilakukan menggunakan FTIR-ATR. Produk sintesis langsung dianalisis tanpa preparasi. Data yang diperoleh berupa spektra IR dengan frekuensi tertentu yang menyatakan serapan gugus fungsi dalam senyawa.

Analisis spektrofotometri $^1\text{H-NMR}$ dilakukan untuk membantu perkiraan struktur senyawa hasil sintesis. Produk sintesis dilarutkan ke dalam CDCl_3 dan ditambah sedikit TMS (tetrametilsilan) sebagai standar. Selanjutnya sampel dimasukkan ke wadah dan diputar pada sumbu magnet 500 MHz. Data yang diperoleh berupa geseran kimia dan integrasi puncak dari serapan proton yang menyatakan jumlah, jenis, dan lingkungan proton dalam senyawa hasil sintesis.

BAB 4. HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Reaksi Diazotisasi

Reaksi diazotisasi adalah pembentukan garam diazonium ($R-N^+ N$) dari senyawa amina primer dengan natrium nitrit pada suasana asam. Garam diazonium termasuk intermediet yang stabil di bawah suhu $5^{\circ}C$. Oleh sebab itu, reaksi ini dilakukan pada suhu $0-5^{\circ}C$ agar gugus azo ($-N^+ N$) tidak hilang sebagai gas N_2 (gugus pergi yang baik). Penelitian ini menggunakan p-aminofenol (berbentuk kristal ungu), senyawa amina aromatik primer, yang dilarutkan ke dalam asam klorida melalui pemanasan. Sebelum direaksikan, larutan p-aminofenol dan natrium nitrit didinginkan pada wadah terpisah di dalam penangas es. Selanjutnya, kedua larutan direaksikan selama 15 menit disertai pengadukan. Perubahan warna dari p-aminofenol (larutan ungu) dan natrium nitrit (tidak berwarna) menjadi garam diazonium (larutan coklat) menunjukkan terjadinya reaksi kimia (lihat Gambar 4.1). Pada umumnya, garam diazonium dapat digunakan langsung tanpa proses isolasi dan sesegera mungkin direaksikan dengan agen pengkopling (Kar, 2004).

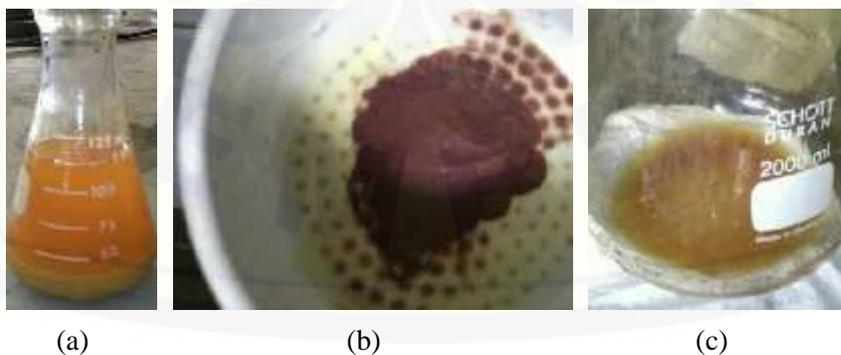


Gambar 4.1 Perubahan warna larutan dari material awal (a) natrium nitrit dan (b) p-aminofenol menjadi (c) garam diazonium.

4.2 Reaksi Kopling Azo

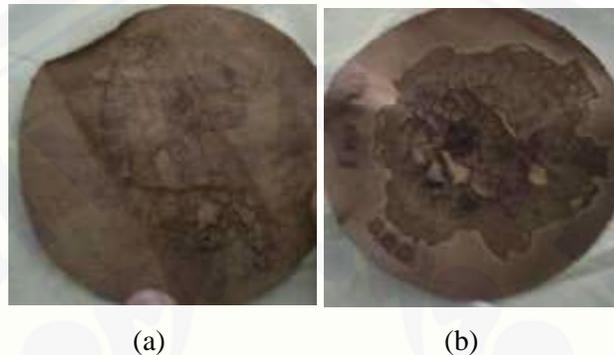
Reaksi kopling azo adalah penggabungan garam diazonium dengan agen pengkopling membentuk senyawa azo. Agen pengkopling memiliki karakteristik sebagai nukleofil kuat agar dapat bereaksi dengan garam diazonium (elektrofil lemah). Reaksi kopling serupa dengan reaksi substitusi aromatik elektrofilik, dimana nukleofil akan menyerang elektrofil. Penelitian ini menggunakan sulfanilamida (berbentuk serbuk putih) sebagai nukleofil. Adanya gugus amino ($-\text{NH}_2$) yang bersifat sebagai pendorong elektron kuat dapat meningkatkan nukleofilitas sulfanilamida. Selama reaksi kopling berlangsung, permukaan luar wadah ditutup aluminium foil untuk menghindari pengaruh cahaya terhadap pembentukan warna senyawa hasil sintesis. Reaksi kopling juga dikondisikan dingin untuk menghindari dekomposisi senyawa azo akibat panas yang dihasilkan dari reaksi kopling. Namun, pendinginan kuat hingga larutan sulfanilamida membeku tidak baik digunakan karena reaksi kopling berlangsung sangat lambat pada suhu rendah (Fierz and Blangey, 1948). Oleh sebab itu, sulfanilamida dipreparasi di dalam larutan NaOH 10% pada suhu $0-5^{\circ}\text{C}$. Suasana basa dapat membantu deprotonasi sulfanilamida menjadi lebih nukleofilik sehingga reaktif terhadap reaksi kopling.

Produk kasar (*crude*) dari reaksi kopling berupa endapan coklat dalam larutan yang berwarna oranye. *Crude* azo dipisahkan menggunakan corong buchner sehingga diperoleh endapan berwarna coklat kemerahan dan filtrat berwarna coklat (lihat Gambar 4.2).



Gambar 4.2 (a) *Crude* azo (produk kopling), (b) endapan, (c) filtrat.

Ada perbedaan wujud endapan yang selanjutnya dicuci dengan akuades dan endapan yang tidak dicuci. Setelah dikeringkan, endapan yang dicuci akuades berupa padatan halus berwarna coklat sedangkan endapan tanpa pencucian berupa padatan lengket berwarna coklat kemerahan (lihat Gambar 4.3).



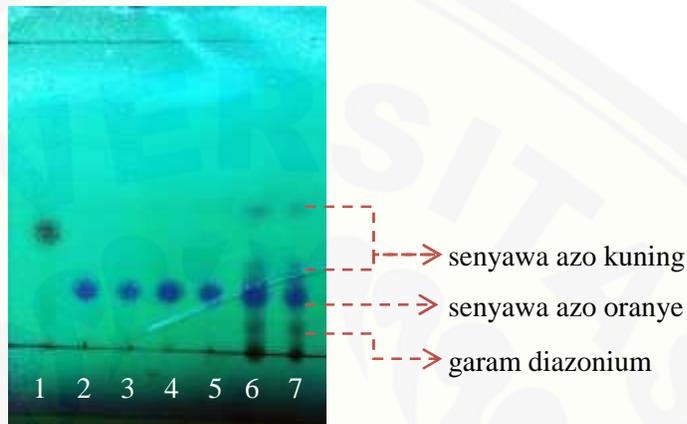
Gambar 4.3 (a) endapan dengan pencucian, (b) endapan tanpa pencucian.

Pada kondisi ini, reaksi kopling masih belum optimum ditandai oleh banyaknya sulfanilamida terlarut (nampak bergerlip) pada filtrat. Hal ini diakibatkan oleh gugus sulfonamida ($-SO_2NH_2$) sebagai gugus penarik elektron yang mengurangi nukleofilitas cincin aromatik, sehingga kemampuan sulfanilamida sebagai agen pengkopling berkurang. Adanya gugus penarik dan pendorong elektron sekaligus pada sulfanilamida berkompetisi untuk menentukan nukleofilitasnya sebagai agen pengkopling. Sifat nukleofilik yang kuat terjadi jika gugus pendorong elektron berperan lebih dominan daripada gugus penarik elektron, sehingga reaksi kopling berlangsung lebih cepat. Oleh karena itu, reaksi kopling dilakukan dengan variasi waktu 5, 15, 30, 60, dan 120 menit untuk mengetahui pengaruh waktu reaksi terhadap jumlah produk yang dihasilkan.

4.3 Analisis dan Pemurnian Senyawa Hasil Sintesis

Keberhasilan pembentukan senyawa azo dianalisis melalui KLT secara kualitatif dengan membandingkan bentuk dan nilai Rf antara material awal (p-aminofenol dan sulfanilamida) dengan senyawa hasil sintesis. Material awal dan

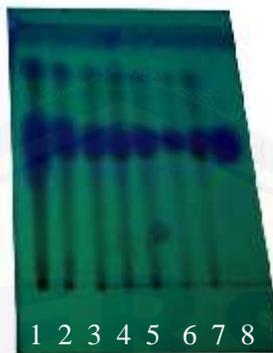
produk sintesis ditotolkan membentang dalam satu plat, kemudian dielusi dengan aseton: heksana (3:7) sebagai fase gerak optimum yang menghasilkan pemisahan yang baik (Lampiran A). *Spot* pemisahan KLT dari material awal dan produk sintesis tertera pada Gambar 4.4.



Gambar 4.4 *Spot* pemisahan KLT dari: 1) p-aminofenol; 2) sulfanilamide; 3,4,5) produk azo pada waktu kopling 5, 15, 30 menit; 6, 7) produk azo pada waktu kopling 60 dan 120 menit.

Hasil KLT menunjukkan bahwa sintesis yang dilakukan pada waktu kopling 5, 15, dan 30 menit menghasilkan produk sintesis dengan *spot* tunggal, namun nilai R_f nya sama dengan sulfanilamida (0,22). Sedangkan pada waktu kopling 60 dan 120 menit diperoleh produk sintesis yang menghasilkan *spot* baru (0,51 dan 0,31) yang berbeda nilai R_f nya dengan material awal (p-aminofenol 0,43; sulfanilamida 0,22; garam diazonium 0,11). Berdasarkan hasil tersebut, diduga telah terbentuk senyawa baru berupa senyawa azo.

Hasil uji KLT menunjukkan bahwa *crude* azo masih mengandung pengotor dari material awal yang tidak habis bereaksi. Oleh sebab itu, *crude* azo dimurnikan melalui rekristalisasi menggunakan pelarut yang sesuai. Data kelarutan menunjukkan bahwa *crude* azo larut dalam aseton; sebagian larut dalam metanol dan etanol; serta tidak larut dalam kloroform, heksana, petroleum eter, dan akuades (Lampiran B). Uji KLT terhadap hasil rekristalisasi belum menunjukkan *spot* tunggal, melainkan masih mengandung banyak *spot* pengotor seperti tertera pada Gambar 4.5.



Gambar 4.5 *Spot* pemisahan KLT dari *crude* azo yang direkristalisasi dengan pelarut: 1) etanol, 2) metanol, 3) heksana, 4) kloroform, 5) petroleum eter, 6) etanol:kloroform, 7) metanol:kloroform dibandingkan dengan 8) sulfanilamida.

Sebagian besar spot diduga mewakili sulfanilamida yang tidak habis bereaksi. Oleh sebab itu, pemurnian *crude* azo dilakukan melalui alternatif pemurnian lain yaitu Kromatografi Kolom Tekan (KKT). Prinsip pemisahan menggunakan kromatografi kolom didasarkan pada interaksi antara komponen-komponen campuran dengan fasa diam dan fase geraknya. Pemurnian *crude* azo dengan KKT menggunakan fase diam yaitu silika gel 60 berukuran 0.063–0.200 mm, sedangkan fase geraknya menggunakan aseton:heksana (1:3). Pemilihan fase gerak berdasarkan pada uji KLT yang menghasilkan pemisahan *crude* azo yang baik dengan nilai $R_f < 0,3$. Fase gerak yang cenderung nonpolar akan mengelusi (membawa) komponen yang lebih nonpolar untuk keluar kolom terlebih dahulu. Sedangkan komponen yang lebih polar berinteraksi lebih kuat dengan fase diam yang cenderung polar sehingga keluar kolom lebih lama.

Crude azo sebanyak 0,36 gram dilarutkan ke dalam aseton, kemudian diimpregnasi terhadap silika gel sebagai sampel yang diletakkan di atas fase diam yang telah *dipacking*. Langkah impregnasi dilakukan karena penggunaan jenis pelarut sampel yang berbeda dengan fase gerak dalam KKT. Fase gerak terus ditambahkan untuk mengelusi sampel hingga diperoleh eluat (hasil elusi yang keluar dari dasar kolom). Eluat ditampung per 20 mL sebagai fraksi, kemudian setiap fraksi diuji KLT.

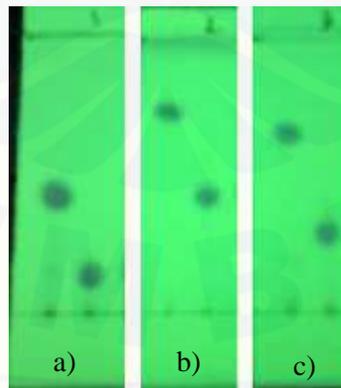
Fraksi yang memiliki bentuk *spot* dan nilai Rf yang sama dikumpulkan menjadi satu fraksi. Hasil pemisahan *crude azo* dengan KKT diperoleh dua fraksi tunggal yaitu fraksi a) 4-11 dan fraksi b) 24-27 dengan nilai Rf masing-masing 0,51 dan 0,22 (lihat Gambar 4.6).



Gambar 4.6 *Spot* pemisahan KLT dari fraksi kolom dibandingkan dengan *crude azo* (*spot* paling kanan pada setiap plat).

4.4 Karakterisasi Senyawa Hasil Sintesis

Kemurnian kedua fraksi hasil pemisahan KKT diuji KLT menggunakan tiga jenis eluen yang berbeda. Berdasarkan data KLT, kedua fraksi memiliki *spot* tunggal yang bulat (tidak berekor) dengan warna seragam yang menunjukkan kemurnian yang tinggi (lihat Gambar 4.7).



Gambar 4.7 Konsistensi kemurnian fraksi kolom menggunakan pelarut yang berbeda: a) aseton:heksana (3:7); b) metanol:kloroform (1:9); c) aseton:heksana:kloroform (3:3:4).

4.4.1 Penentuan Karakteristik Senyawa Hasil Sintesis

Fraksi a) berupa serbuk kuning dan fraksi b) berwarna oranye setelah pelarut fraksi diuapkan di ruang terbuka. Data kelarutan menunjukkan bahwa fraksi a) dan b) larut dalam aseton dan metanol. Sedangkan pada uji titik leleh, fraksi a) dan b) berturut-turut memiliki titik leleh 112–114⁰C dan 164–166⁰C. Rentang titik leleh yang sempit menandakan kemurnian yang tinggi pada fraksi. *Crude* azo yang disintesis pada waktu kopling 5, 15, dan 30 menit memiliki titik leleh 164–169⁰C. Titik leleh fraksi a) berbeda dengan material awal sintesis yaitu p-aminofenol (190⁰C) dan sulfanilamida (165,5⁰C) (berdasarkan literatur). Sedangkan fraksi b) dan *crude* azo memiliki titik leleh yang mirip dengan sulfanilamida. Berdasarkan titik leleh dan nilai Rfnya, diduga bahwa fraksi b) dan *crude* azo mewakili sulfanilamida, sedangkan fraksi a) sebagai senyawa azo hasil sintesis. Oleh sebab itu, analisis spektroskopi dan penentuan struktur senyawa hasil sintesis hanya dilakukan pada fraksi a).

Rendemen sintesis ditentukan melalui dua cara yaitu rendemen *crude* azo dan rendemen fraksi azo (murni). Rendemen dihitung dengan membagi berat *crude* dan fraksi azo dengan berat sintesis secara teoritis (Lampiran C). Rendemen dan sifat fisik senyawa hasil sintesis dapat dilihat pada tabel 4.1.

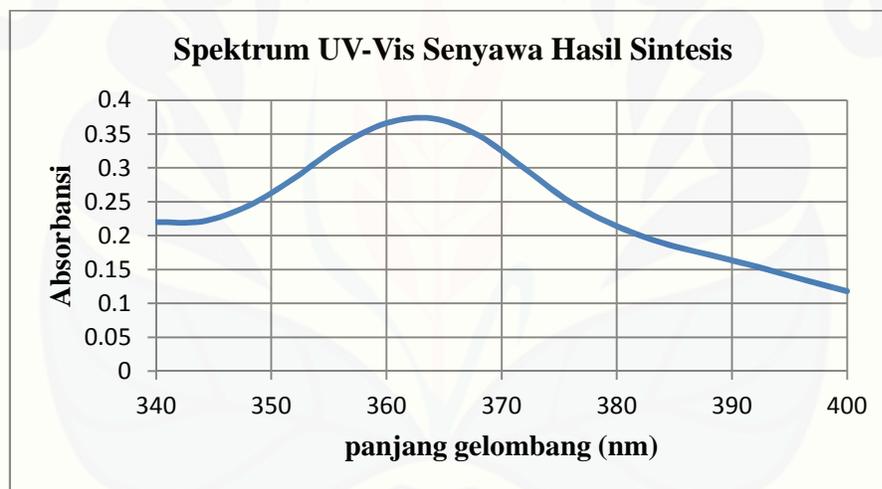
Tabel 4.1 Data Rendemen dan Sifat Fisik Senyawa Hasil Sintesis

Waktu kopling (menit)	Warna crude	Massa crude (% rendemen)	Massa fraksi (% rendemen)	Warna fraksi	Rf	Titik Lebur (⁰ C)
5	coklat	1,07 g (36,6)	-	-	0,22	164 - 169
15	coklat	1,11 g (38,2)	-	-	0,22	165 - 169
30	coklat	1,24 g (42,4)	-	-	0,22	164 - 168
60	coklat	1,13 g	a) (0,33 g)	kuning	0,51	112 -114
	kemerahan	(38,9)	(29,6) b) (0,46 g)	oranye	0,22	dan 164-166
120	coklat	1,27 g	a) (0,29 g)	kuning	0,51	112 -114
	kemerahan	(43,1)	(22,8) b) (0,53 g)	oranye	0,22	dan 164 -166
			(41,7)			

Berdasarkan data di atas, rendemen senyawa azo terbanyak setelah pemurnian diperoleh sebanyak 29,6% pada waktu kopling 60 menit. Hasil ini didukung oleh data KLT – densitometri yang menyatakan luas puncak area sampel di waktu kopling 60 menit lebih besar daripada waktu kopling 120 menit (Lampiran D).

4.4.2 Analisis Spektroskopi UV-Visibel

Analisis spektroskopi UV-Vis dilakukan secara kualitatif untuk mengetahui pola spektrum sampel pada panjang gelombang maksimumnya (λ_{max}). Padatan fraksi a) dilarutkan ke dalam metanol kemudian larutan *discanning* pada panjang gelombang 300–800 nm dengan interval 4 nm (Lampiran E). Hasil *scanning* menunjukkan absorbansi maksimum sebesar 0,375 pada panjang gelombang 364 nm (lihat Gambar 4.8).



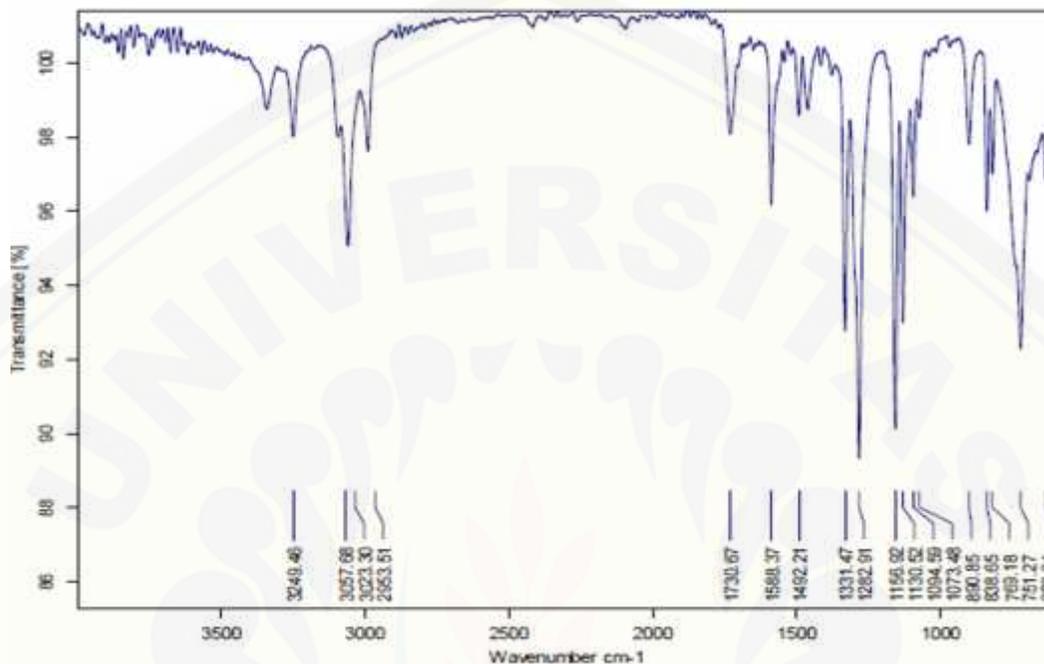
Gambar 4.8 Pola Spektrum UV – Visibel Senyawa Azo Hasil Sintesis

Berdasarkan literatur, panjang gelombang 364 nm merupakan rentang transisi elektronik $n \rightarrow \pi^*$ yang menyatakan serapan $N=N$ (ikatan azo) dan transisi elektronik $\pi \rightarrow \pi^*$ (cincin aromatik) yang muncul pada serapan yang lebih rendah.

4.4.3 Analisis Spektroskopi IR (*Infrared*)

Analisis spektroskopi IR bertujuan untuk mengetahui gugus fungsi yang terdapat dalam senyawa sehingga membantu perkiraan struktur hasil sintesis. Padatan fraksi a)

dianalisis langsung menggunakan FTIR-ATR (*Attenuated Total Reflection*) tanpa preparasi. Spektra IR senyawa azo hasil sintesis dapat dilihat pada Gambar 4.9.



Gambar 4.9 Spektrum IR Senyawa Azo Hasil Sintesis

Serapan pada daerah 3249 dan 3341 cm^{-1} menunjukkan adanya gugus N-H amina primer. Hal ini didukung oleh adanya serapan pada 1282 cm^{-1} untuk stretching C-N amina. Adanya gugus C=C aromatik ditunjukkan oleh serapan 1588 cm^{-1} (mendekati 1600 cm^{-1}) dan didukung oleh serapan C-H sp^2 di atas daerah 3000 cm^{-1} . Pita serapan gugus N=N azo ditunjukkan di daerah 1492 cm^{-1} . Daerah serapan 1331 cm^{-1} menunjukkan gugus S=O sulfonat. Adanya substituen aromatik di posisi orto muncul pada serapan 751 cm^{-1} , substituen meta pada 682, 769, 890 cm^{-1} , substituen para 838 cm^{-1} . Munculnya gugus C=O keton di serapan 1730 cm^{-1} diduga berasal dari sisa aseton sebagai pelarut. Serapan OH yang melebar di sekitar 3300 cm^{-1} tidak terlihat pada spektra IR, namun serapan C-O alkohol teramati pada daerah 1000 cm^{-1} . Hal ini menunjukkan bahwa struktur hasil sintesis tidak mengandung gugus OH. Interpretasi spektrum IR hasil pengukuran dari senyawa hasil sintesis disajikan di dalam tabel 4.2.

Tabel 4.2 Interpretasi Spektrum IR dari Senyawa Azo Hasil Sintesis

Pita serapan (cm^{-1})	Gugus fungsi (Stretching)
3249 dan 3341	N-H primer
3057 dan 3023	C-H sp^2
1588	C=C aromatik
1492	N=N azo
1282	C-N amina
1331	S=O sulfonat
751	Subtituen orto
682, 769, 890	Subtituen meta
838	Subtituen para

4.4.4 Analisis Spektroskopi NMR (*Nuclear Magnetic Resonance*)

Analisis spektroskopi $^1\text{H-NMR}$ bertujuan untuk mengetahui jumlah, jenis, dan lingkungan proton dalam struktur senyawa sehingga sangat membantu dalam penyusunan struktur hasil sintesis. Sebanyak 10 mg fraksi a) dilarutkan ke dalam pelarut CDCl_3 dan ditambah sedikit TMS sebelum dilakukan pengukuran proton NMR pada frekuensi 500 MHz. Pelarut CDCl_3 akan mudah mendeteksi keberadaan proton dari OH dalam suatu senyawa.

Hasil analisis $^1\text{H-NMR}$ menunjukkan adanya tujuh signal yang mewakili tujuh jenis proton berdasarkan lingkungan elektronik yang berbeda. Integrasi relatif tujuh signal proton tersebut yaitu:

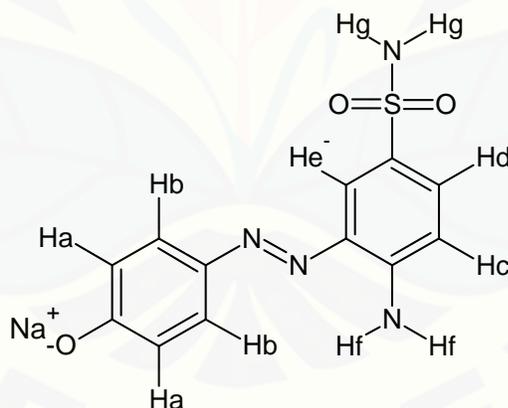
- Pada $\delta = 7,9060\text{--}7,9228$ dan $\delta = 7,1267\text{--}7,1474$ ppm memiliki integrasi 2:2, mewakili 2 jenis proton yang sama, multiplisitas d:d dengan harga kopling konstan (J) = 8,4 dan 8,35 Hz, menyatakan benzena tersubstitusi 1,4.
- Pada $\delta 8,2144\text{--}8,2190$, $\delta = 7,6140\text{--}7,6182$ dan $\delta 7,5798\text{--}7,5964$, $\delta = 6,5858\text{--}6,6023$ ppm memiliki integrasi 1:1:1, mewakili 3 jenis proton yang berbeda, multiplisitas d: dd: d dengan $J = 2,3; 2,1$ dan $8,3; 8,2$, menyatakan benzena trisubstitusi 1, 2, 4.
- Pada $\delta = 4,5082$ dan $1,7914$ ppm memiliki integrasi 2:2, mewakili 2 proton dari NH_2 yang terikat pada cincin aromatik dan 2 proton dari NH_2 yang terikat pada gugus SO_2 , dan *broad* singlet.

Adanya puncak proton pada $\delta = 6-8$ ppm merupakan ciri khas proton aromatik. Signal OH dengan multiplisitas singlet yang melebar tidak teramati dalam analisis spektroskopi $^1\text{H-NMR}$ yang biasanya muncul pada $\delta = 4,5-7,7$ ppm (bergantung pelarut). Hal ini mendukung data IR yang tidak menyerap OH di sekitar 3300 cm^{-1} . Interpretasi spektrum $^1\text{H-NMR}$ dari produk sintesis disajikan di dalam tabel 4.3.

Tabel 4.3 Interpretasi Spektrum $^1\text{H-NMR}$ dari Senyawa Azo Hasil Sintesis

Proton (H)	Pergseran kimia (ppm)	Integrasi puncak	Multiplisitas	Tetapan kopling J (Hz)
a	7,9228	2	d	8,4
b	7,1474	2	d	8,35
c	6,6023	1	d	8,2
d	7,6182	1	dd	2,1 dan 8,3
e	8,2190	1	d	2,3
f	4,5082	2	<i>br s</i>	-
g	1,7914	2	<i>br s</i>	-

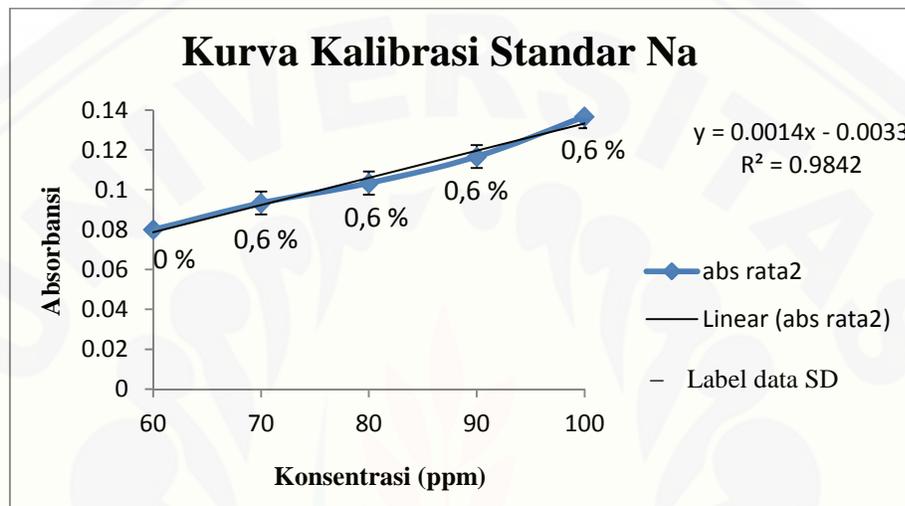
Berdasarkan data serapan proton yang diperoleh, diduga bahwa senyawa azo hasil sintesis berada dalam bentuk garamnya $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_4\text{SO}_3^- \text{Na}^+$ (lihat Gambar 4.10).



Gambar 4.10 Perkiraan Struktur Hasil Sintesis berupa garam 4-amino-3-[(E)-4-hidroksifenilazo] benzenasulfonamida.

Kation Na^+ dalam struktur garam azo diduga berasal dari larutan NaOH yang digunakan untuk reaksi kopling. Hal ini didukung oleh analisis *flame photometer*

yang menunjukkan serapan Na rata-rata sebesar 0,0933 dalam larutan sampel 1000 ppm. Kurva kalibrasi dari pengukuran standar larutan Na menghasilkan persamaan linear $y = 0,0014x - 0,0033$ (lihat Gambar 4.11). Dari hasil perhitungan diperoleh massa Na yaitu 69,02 mg/g sampel dengan rendemen sebesar 94,2 % (Lampiran F). Oleh sebab itu, dalam struktur garam azo terdapat satu unsur Na.



Gambar 4.12 Grafik kurva kalibrasi standar Na

Pada penelitian ini pernah dilakukan pengasaman untuk memperoleh senyawa azo yang netral. Fraksi a) dilarutkan ke dalam aseton kemudian ditambahkan HCl pekat agar terjadi pertukaran ion dari $C_{12}H_{11}N_4SO_3^- Na^+$ menjadi $C_{12}H_{11}N_4SO_2OH$. Pengasaman juga dilakukan pada *crude* azo (produk kopling), namun analisis IR menunjukkan tidak adanya serapan gugus OH di daerah sekitar 3300 cm^{-1} .

BAB 5. PENUTUP

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan dapat diambil kesimpulan sebagai berikut :

1. Reaksi p-aminofenol dengan sulfanilamida telah menghasilkan senyawa azo berupa garam 4-amino-3-[(E)-4-hidroksifenilazo]benzenasulfonamida.
2. Waktu kopling optimum untuk sintesis garam 4-amino-3-[(E)-4-hidroksifenilazo]benzenasulfonamida adalah 60 menit dengan rendemen sebesar 29,6%.

5.2 Saran

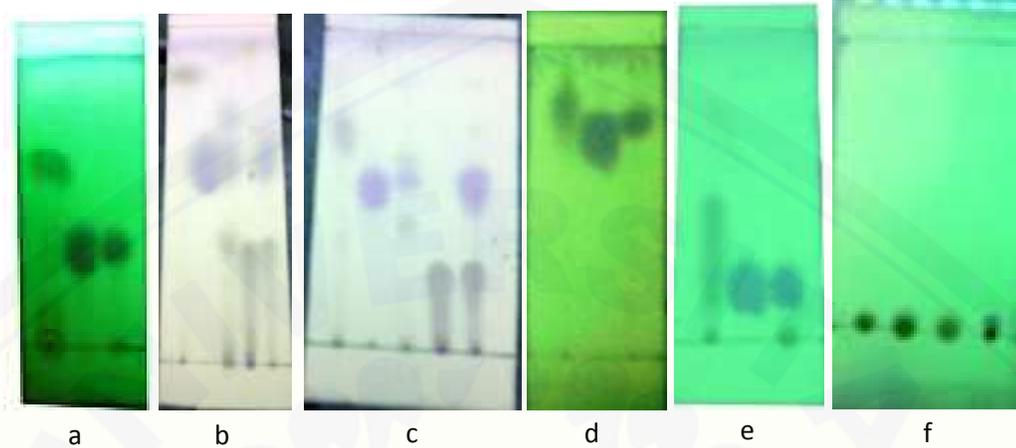
1. Senyawa azo banyak digunakan sebagai pewarna, indikator titrasi, dan zat antibakteri. Oleh sebab itu, uji pemanfaatan senyawa azo hasil penelitian ini perlu dilakukan.
2. Senyawa azo hasil penelitian ini masih berupa garam sehingga perlu dicari metode untuk mengubahnya menjadi senyawa azo netral.

DAFTAR PUSTAKA

- Adegoke, O.A. 2012. Chemical Derivatization Methodologies For Uv-Visible Spectrophotometric Determination Of Pharmaceuticals. *International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research*, 14(2): 6-24.
- Ajani, O.O., Akinremi, O.E., Ajani, O.A., Osoh. O.E., and Anake, W.U. 2013. Synthesis and Spectroscopic Study of Naphtholic and Phenolic Azo Dyes. *Physical Review & Research International*, 3(1): 28-41.
- Bawa, R.A., Alzaraide, E.M. and Ehmanida, N.N. 2014. Synthesis and Investigating the Electric Properties of Two New Phenolic Azo Derivatives. *American Journal of Chemistry and Application*, 1 (3): 49-53.
- Bruice, P.Y. 2004. *Organic Chemistry 4th Edition*. Pearson Prentice.
- Carey, F.A. 2000. *Organic chemistry, 4th ed.* The McGraw-Hill Companies. USA.
- Chopde, H.N., Meshram, J.S., Pagadala, R., and Mungole, A.J. 2010. Synthesis, characterization and antibacterial activity of some novel azo-azoimine dyes of 6-bromo-2-naphthol. *International Journal of ChemTech Research*, 2 (3): 1823-1830.
- Christie, R M. 2001. *Color Chemistry*. United Kingdom: Royal Society of Chemistry.
- Day Jr. A., dan Underwood, A.L. 2001. *Analisa Kimia Kuantitatif*. Jakarta: Penerbit Erlangga.
- Dhahir, S.A., Gasam, R.A., Israa H. I., Rana R.H. 2012. Synthesis of some a new azo derivative of paracetamol. *Journal of Kerbala University*, 10 (1): 50-57.
- Fessenden R. J. dan Fessenden J. S. 1984. *Kimia Organik Jilid II, a.b. Pudjaatmaka, Edisi ketiga*. Jakarta: Penerbit Erlangga Gramedia Pustaka Utama.
- Fierz, H.E., David, And Blangey, L. 1949. *Fundamental Processes Of Dye Chemistry - Eidgenossische Technische Hochschule, Zurich*.
- Gandjar, G.H., dan Rohman, A. 2007. *Kimia Farmasi Analisis*. Yogyakarta: Pustaka Pelajar.
- Gritter, R. J., Bobbit, J.M., dan Schwarting, A.E. 1991. *Pengantar Kromatografi*, diterjemahkan oleh Kosasih Padmawinata, Edisi II, 107. Bandung: Penerbit ITB.

- Harjono, S. 1992. *Spektroskopi Inframerah Edisi Pertama*. Yogyakarta: Liberty.
- Hostettmann, K., Hostettmann, M., Marston, A. 1995. *Cara Kromatografi Preparatif*. Bandung: Penerbit ITB.
- Kar, A. 2004. *Advanced Practical Medicinal Chemistry: Theory-Methodology-Purification-Usages*. New Age International (P) Ltd., Publishers.
- Khopkar S M. 1990. *Konsep Dasar Kimia Analitik*. Jakarta: UI Press.
- Malar, J.S. and Reji, A.F. 2012. Synthesis, characterisation and antimicrobial activity of azo compounds of benzimidazole. *International Journal of Chemical and Pharmaceutical Sciences*, 3 (3).
- McMurry, J. 1992. *Organic Chemistry. 3rd edition*. Brooks/Cole Publishing Company. Callifornia.
- Mkpenie, V., Ebong, G., Obot, I B And Abasiekong, B. 2008. Evaluation of the Effect of Azo Group on the Biological Activity of 1-(4-Methylphenylazo)-2 naphthol. *E-Journal of Chemistry*, 5 (3): 431-434.
- Mohammed, I.A., and Mustapha, A. 2010. Synthesis of New Azo Compounds Based on N-(4-Hydroxyphenyl)maleimide and N-(4-Methylphenyl) maleimide. *Molecules*, 15: 7498-7508.
- Otutu, J O., Ukoro D. and Ossay, E K. 2008. Preparation of Dis-Azo Dyes Derived from p-Aminophenol and Their Fastness Properties for Synthetic Polymer-Fibres. *Journal of Applied Sciences*, 8 (2): 334-339.
- Pandey, A., Singh, P., Iyengar, L. 2007. Bacterial decolorization and degradation of azo dyes. *International Journal of Biodeterioration and Biodegradation*, 59: 73-84.
- Patel, B K., Prajapati, N K., and Patel, D G. 2013. Synthesis, characterization and spectral study of chelating azo dyes containing salicylic acid ligand. *Pelagia Research Library. Der Chemica Sinica*, 4 (6): 70-72.
- Piste, MRS. P., Indalkar, D.P., Dnyandev N.Z., And Pankaj S.M. 2012. Synthesis and Antimicrobial Activity Of Substituted P-Amino Azobenzene With Thymol Moiety- A Green Protocol. *International Journal of Chemistry Research*, 3 (2): 25-29.

- Purwono, B. and Mahardiani, C. 2009. Synthesis Of Azo Compounds Derivative From Eugenol And Its Application As A Titration Indicator. Yogyakarta, *Indo. J. Chem*, 9 (1): 95–98.
- Roy J. Gritter, James M. Bobbit, Arthur E. S. 1991. *Pengantar Kromatografi*. Bandung: Penerbit ITB.
- Siswandono. 1995. *Kimia Medisinal Edisi I*. Airlangga University Press. Surabaya.
- Skoog D.A, West D.U, Holler F.J, and Crouch S.R. 2004. *Fundamentals of Analytical Chemistry, Ed. ke-8*. Belmont: Thomson Learning.
- Suirta, I W. 2010. Sintesis Senyawa Orto-Fenilazo-2-Naftol Sebagai Indikator Dalam Titrasi. *Jurnal Kimia*, 4 (1): 27-34.
- Wade, L.G. 2006. *Organic Chemistry*. Pearson Prentice Hall. New York. Wileys & Sons.
- Warren, S. 1982. *Organic Synthesis: The Disconnection*. New York: Approach, John Wiley & Sons Ltd.
- Willette, R.E. 1982. *Analgesic Agents*, dalam J.N. Delgado dan W. A. Remers (eds.) Wilson and Gisvold's Textbook of Organic Medicinal and Pharmaceutical Chemistry, 8th Ed. J.B. Lippincott, Philadelphia: 637-652.

Lampiran A. Profil KLT Hasil Optimasi Eluen

A1. Kromatogram KLT Analisis Senyawa Azo di Berbagai Eluen.

Keterangan:

- a. eluen aseton: heksana (3:7) dari kiri – kanan; p-aminofenol (0,65), sulfanilamida (0,44), senyawa azo (0,45)
- b. eluen aseton: heksana (4:6) dari kiri – kanan; p-aminofenol (0,85), sulfanilamida (0,55), endapan azo (0,75), garam diazonium (0,43), filtrat penyaringan (0,43 dan 0,55)
- c. eluen aseton: heksana: kloroform (3:3:4) dari kiri – kanan; p-aminofenol (0,65), sulfanilamida (0,52), endapan azo (0,55), garam diazonium (0,3), filtrat penyaringan (0,3 dan 0,52)
- d. eluen metanol: kloroform (1:9) dari kiri – kanan; p-aminofenol (0,85), sulfanilamida (0,8), endapan azo (0,82)
- e. eluen metanol: kloroform (2:8) dari kiri – kanan; p-aminofenol (0,52), sulfanilamida (0,2), endapan azo (0,21)
- f. eluen PE: kloroform (9:1) dari kiri – kanan; p-aminofenol, garam diazonium, sulfanilamida, crude azo tidak terelusi.

Lampiran B. Data Kelarutan *Crude* Azo dalam Berbagai Pelarut



Gambar B. Kelarutan *crude* azo dalam berbagai pelarut: (paling kiri) metanol, etanol, aseton, kloroform:etanol, aseton:PE, aseton:kloroform, kloroform:metanol, PE:etanol, heksana:aseton, heksana:etanol, akuades, kloroform, heksana, PE.

B.1 Data Kelarutan *Crude* Azo

Jenis pelarut	Sebelum pemanasan	Setelah pemanasan
Metanol	Sebagian larut	Semakin larut
Etanol	Sebagian larut	Semakin larut
Kloroform	Tidak larut	Tidak larut (kloroform menguap)
Aseton	Larut	Larut
Heksana	Tidak larut	Tidak larut (heksana menguap)
Akuades	Sedikit larut	Crude menggumpal
Petroleum Eter (PE)	Tidak larut	Tidak larut (PE menguap)
Aseton: heksana	2 fase (cairan, pasta)	Heksana menguap, crude larut dalam aseton
Aseton: kloroform	2 fase (sebagian larut, menggumpal)	Tidak larut (aseton dan kloroform menguap)
Aseton: PE	2 fase (cairan, pasta)	Tidak larut (aseton dan kloroform menguap)
Etanol: heksana	2 fase (sebagian larut, mengendap)	Tidak larut (heksana menguap)
Etanol: kloroform	2 fase (sebagian larut, mengendap)	Tidak larut (kloroform menguap)
Etanol: PE	2 fase (sebagian larut, mengendap)	Tidak larut (PE menguap)
Metanol: kloroform	Sebagian larut	Tidak larut (kloroform menguap)

Lampiran C. Perhitungan Rendemen Hasil Sintesis Senyawa Azo

massa teoritis:

p-aminofenol + NaNO ₂ + HCl			garam diazonium + 2H ₂ O	
m: 0,01	0,014	0,172	-	-
r: 0,01	0,01	0,01	0,01	0,02
s: 0	0,004	0,162	0,01	0,02

garam diazonium + sulfanilamida			senyawa azo
m: 0,01	0,01	-	-
r: 0,01	0,01	0,01	0,01
s: 0	0	0,01	0,01

$$\text{mol p-aminofenol} = \frac{m}{B} = \frac{1,1 \text{ g}}{1,1 \text{ g/mol}} = 0,01 \text{ mol}$$

$$\text{mol NaNO}_2 = \frac{m}{B} = \frac{1,4 \text{ g}}{6,0 \text{ g/mol}} = 0,014 \text{ mol}$$

$$\text{mol HCl} = \frac{p \times V}{B} = \frac{1,2 \frac{\text{g}}{\text{m}} \times 5 \text{ m}}{3,5 \text{ g/mol}} = 0,172 \text{ mol}$$

$$\text{mol sulfanilamida} = \frac{m}{B} = \frac{1,7 \text{ g}}{1 \text{ g/mol}} = 0,01 \text{ mol}$$

$$\text{massa teoritis senyawa azo} = 0,01 \text{ mol} \times 292,31 \text{ g/mol} = 2,92 \text{ gram}$$

$$\% \text{ rendemen} = \frac{m \text{ p e}}{m \text{ p t}} \times 100\%$$

$$\text{Contoh: \% rendemen crude (60 menit)} = \frac{1,1 \text{ g}}{2,9} \times 100\% = 41,1 \%$$

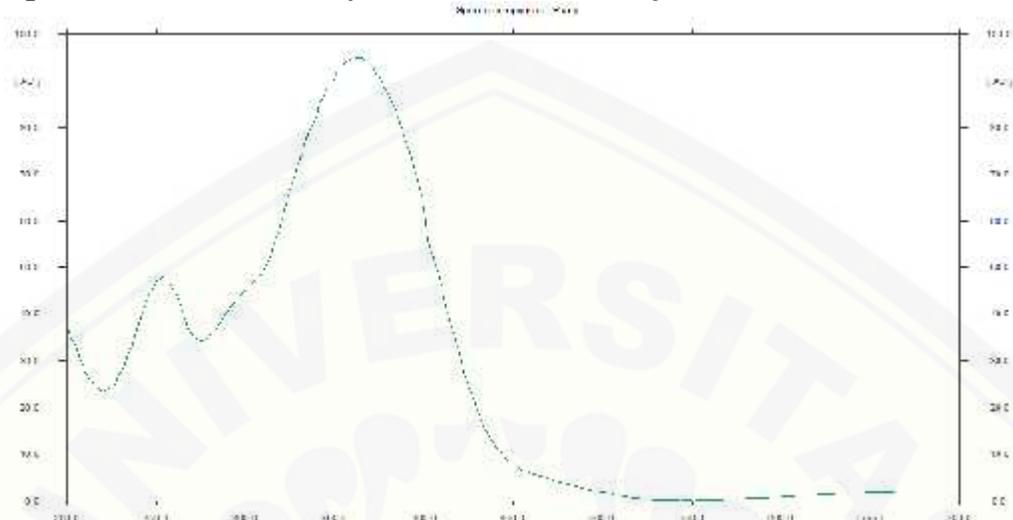
$$\% \text{ rendemen murni kuning (60 menit)} = \frac{0,3 \text{ g}}{1,1} \times 100\% = 30,2 \%$$

$$\% \text{ rendemen murni orange (60 menit)} = \frac{0,4 \text{ g}}{1,1} \times 100\% = 41,2 \%$$

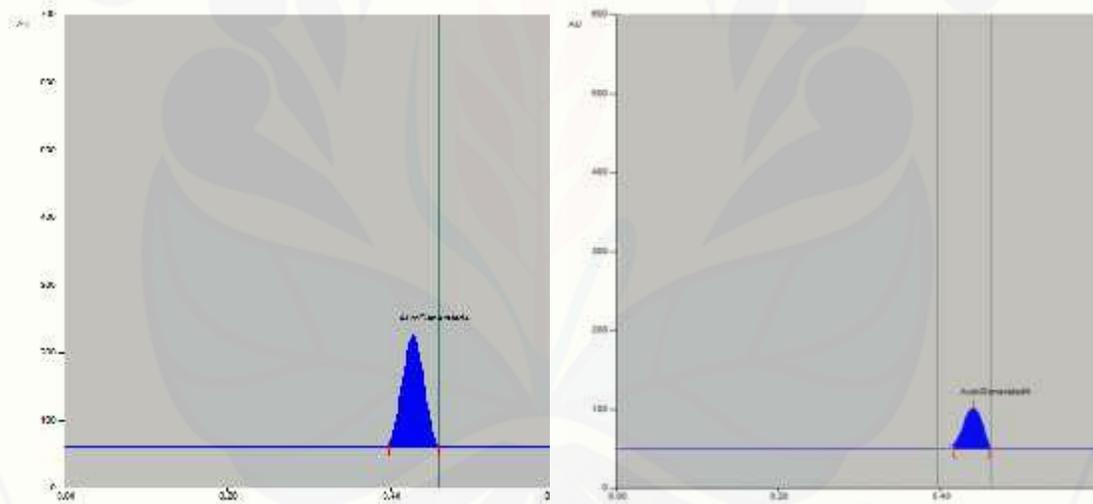
C.1 Data Rendemen Hasil Sintesis Setiap Pengulangan

Waktu kopling (menit)	Ulangan 1		Ulangan 2		Ulangan 3		Rf	Titik leleh (°C)
	massa crude (% rendemen)	massa fraksi (% rendemen)	massa crude (% rendemen)	massa fraksi (% rendemen)	massa crude (% rendemen)	massa fraksi (% rendemen)		
5	1,05 g (35,9)	-	1,09 g (37,3)	-	-	-	0,22	164 -168
15	1,10 g (37,7)	-	1,13 g (38,7)	-	-	-	0,22	165 -169
30	1,25 g (42,8)	-	1,22 g (41,8)	-	1,25 g (42,8)	-	0,22	164 -168
60	1,19 g (40,7)	kuning (0,36 g) (30,2)	1,12 g (38,3)	kuning (0,33 g) (29,5)	1,10 g (37,7)	kuning (0,32 g) (29,1)	0,51 dan 0,22	112 -114 dan 164-166
		orange (0,49 g) (41,2)		orange (0,45 g) (40,2)		orange (0,45 g) (40,9)		
120	1,30 g (44,5)	kuning (0,30 g) (23,1)	1,25 g (42,8)	kuning (0,28 g) (22,4)	1,27 g (43,5)	kuning (0,30 g) (22,9)	0,51 dan 0,22	112 -114 dan 164-166
		orange (0,54 g) (41,5)		orange (0,56 g) (44,8)		orange (0,50 g) (38,8)		

Lampiran D. Luas Area Senyawa Azo dari Hasil Uji KLT–Densitometri



Gambar D. Pola Spektrum Panjang Gelombang Maksimum melalui Scanning Densitometri.



Luas Area Fraksi 4 (waktu sintesis maksimum)

Luas Area Fraksi 5

D1. Luas Area Senyawa Azo Hasil Sintesis

Track	Vial	Rf	Amount Fraction	Height	X(calc)	Area	X(calc)
1	1						
2	1						
3	1						
4	1	0.43		133.63	>0.0 unknown	2262.89	>0.0 unknown
5	1	0.44		51.56	>0.0 unknown	915.15	>0.0 unknown

Lampiran E. Data Scanning Panjang Gelombang melalui UV-Vis.

U-1800 Spectrophotometer
 Serial NUM: 2730112
 FCM Version: 07
 Sample Name:
 Date:
 Operator:

Wavelength Scan: ABS
 Data Mode: 700.0-190.0nm
 Scan Range:
 Slit Width: 4nm
 Speed(nm/min): 300nm/min
 Lamp Change Wavelength: 340.0nm
 Path Length:

ALL Data							
WL(nm)	ABS	WL(nm)	ABS	WL(nm)	ABS	WL(nm)	ABS
700.0	0.009	630.0	0.009	622.0	0.009	617.0	0.009
698.0	0.009	629.0	0.009	624.0	0.009	613.0	0.009
696.0	0.009	627.0	0.009	620.0	0.009	609.0	0.010
694.0	0.009	625.0	0.009	618.0	0.009	605.0	0.009
692.0	0.010	623.0	0.009	616.0	0.009	601.0	0.009
690.0	0.009	621.0	0.009	614.0	0.009	597.0	0.009
688.0	0.009	619.0	0.009	612.0	0.009	593.0	0.009
686.0	0.009	617.0	0.009	610.0	0.009	589.0	0.009
684.0	0.009	615.0	0.009	608.0	0.009	585.0	0.009
682.0	0.009	613.0	0.009	606.0	0.009	581.0	0.010
680.0	0.009	611.0	0.009	604.0	0.010	577.0	0.010
678.0	0.009	609.0	0.010	602.0	0.010	573.0	0.011
676.0	0.009	607.0	0.010	600.0	0.011	569.0	0.011
674.0	0.009	605.0	0.011	598.0	0.011	565.0	0.011
672.0	0.009	603.0	0.011	596.0	0.011	561.0	0.011
670.0	0.009	601.0	0.011	594.0	0.011	557.0	0.011
668.0	0.009	599.0	0.011	592.0	0.011	553.0	0.011
666.0	0.009	597.0	0.011	590.0	0.011	549.0	0.011
664.0	0.009	595.0	0.011	588.0	0.011	545.0	0.011
662.0	0.009	593.0	0.011	586.0	0.011	541.0	0.011
660.0	0.009	591.0	0.011	584.0	0.011	537.0	0.011
658.0	0.009	589.0	0.011	582.0	0.011	533.0	0.011
656.0	0.009	587.0	0.011	580.0	0.011	529.0	0.011
654.0	0.009	585.0	0.011	578.0	0.011	525.0	0.011
652.0	0.009	583.0	0.011	576.0	0.011	521.0	0.011
650.0	0.009	581.0	0.011	574.0	0.011	517.0	0.011
648.0	0.009	579.0	0.011	572.0	0.011	513.0	0.011
646.0	0.009	577.0	0.011	570.0	0.011	509.0	0.011
644.0	0.009	575.0	0.011	568.0	0.011	505.0	0.011
642.0	0.009	573.0	0.011	566.0	0.011	501.0	0.011
640.0	0.009	571.0	0.011	564.0	0.011	497.0	0.011
638.0	0.009	569.0	0.011	562.0	0.011	493.0	0.011
636.0	0.009	567.0	0.011	560.0	0.011	489.0	0.011
634.0	0.009	565.0	0.011	558.0	0.011	485.0	0.011
632.0	0.009	563.0	0.011	556.0	0.011	481.0	0.011
630.0	0.009	561.0	0.011	554.0	0.011	477.0	0.011
628.0	0.009	559.0	0.011	552.0	0.011	473.0	0.011
626.0	0.009	557.0	0.011	550.0	0.011	469.0	0.011
624.0	0.009	555.0	0.011	548.0	0.011	465.0	0.011
622.0	0.009	553.0	0.011	546.0	0.011	461.0	0.011
620.0	0.009	551.0	0.011	544.0	0.011	457.0	0.011
618.0	0.009	549.0	0.011	542.0	0.011	453.0	0.011
616.0	0.009	547.0	0.011	540.0	0.011	449.0	0.011
614.0	0.009	545.0	0.011	538.0	0.011	445.0	0.011
612.0	0.009	543.0	0.011	536.0	0.011	441.0	0.011
610.0	0.009	541.0	0.011	534.0	0.011	437.0	0.011
608.0	0.009	539.0	0.011	532.0	0.011	433.0	0.011
606.0	0.009	537.0	0.011	530.0	0.011	429.0	0.011
604.0	0.009	535.0	0.011	528.0	0.011	425.0	0.011
602.0	0.009	533.0	0.011	526.0	0.011	421.0	0.011
600.0	0.009	531.0	0.011	524.0	0.011	417.0	0.011
598.0	0.009	529.0	0.011	522.0	0.011	413.0	0.011
596.0	0.009	527.0	0.011	520.0	0.011	409.0	0.011
594.0	0.009	525.0	0.011	518.0	0.011	405.0	0.011
592.0	0.009	523.0	0.011	516.0	0.011	401.0	0.011
590.0	0.009	521.0	0.011	514.0	0.011	397.0	0.011
588.0	0.009	519.0	0.011	512.0	0.011	393.0	0.011
586.0	0.009	517.0	0.011	510.0	0.011	389.0	0.011
584.0	0.009	515.0	0.011	508.0	0.011	385.0	0.011
582.0	0.009	513.0	0.011	506.0	0.011	381.0	0.011
580.0	0.009	511.0	0.011	504.0	0.011	377.0	0.011
578.0	0.009	509.0	0.011	502.0	0.011	373.0	0.011
576.0	0.009	507.0	0.011	500.0	0.011	369.0	0.011
574.0	0.009	505.0	0.011	498.0	0.011	365.0	0.011
572.0	0.009	503.0	0.011	496.0	0.011	361.0	0.011
570.0	0.009	501.0	0.011	494.0	0.011	357.0	0.011
568.0	0.009	499.0	0.011	492.0	0.011	353.0	0.011
566.0	0.009	497.0	0.011	490.0	0.011	349.0	0.011
564.0	0.009	495.0	0.011	488.0	0.011	345.0	0.011
562.0	0.009	493.0	0.011	486.0	0.011	341.0	0.011
560.0	0.009	491.0	0.011	484.0	0.011	337.0	0.011
558.0	0.009	489.0	0.011	482.0	0.011	333.0	0.011
556.0	0.009	487.0	0.011	480.0	0.011	329.0	0.011
554.0	0.009	485.0	0.011	478.0	0.011	325.0	0.011
552.0	0.009	483.0	0.011	476.0	0.011	321.0	0.011
550.0	0.009	481.0	0.011	474.0	0.011	317.0	0.011
548.0	0.009	479.0	0.011	472.0	0.011	313.0	0.011
546.0	0.009	477.0	0.011	470.0	0.011	309.0	0.011
544.0	0.009	475.0	0.011	468.0	0.011	305.0	0.011
542.0	0.009	473.0	0.011	466.0	0.011	301.0	0.011
540.0	0.009	471.0	0.011	464.0	0.011	297.0	0.011
538.0	0.009	469.0	0.011	462.0	0.011	293.0	0.011
536.0	0.009	467.0	0.011	460.0	0.011	289.0	0.011
534.0	0.009	465.0	0.011	458.0	0.011	285.0	0.011
532.0	0.009	463.0	0.011	456.0	0.011	281.0	0.011
530.0	0.009	461.0	0.011	454.0	0.011	277.0	0.011
528.0	0.009	459.0	0.011	452.0	0.011	273.0	0.011
526.0	0.009	457.0	0.011	450.0	0.011	269.0	0.011
524.0	0.009	455.0	0.011	448.0	0.011	265.0	0.011
522.0	0.009	453.0	0.011	446.0	0.011	261.0	0.011
520.0	0.009	451.0	0.011	444.0	0.011	257.0	0.011
518.0	0.009	449.0	0.011	442.0	0.011	253.0	0.011
516.0	0.009	447.0	0.011	440.0	0.011	249.0	0.011
514.0	0.009	445.0	0.011	438.0	0.011	245.0	0.011
512.0	0.009	443.0	0.011	436.0	0.011	241.0	0.011
510.0	0.009	441.0	0.011	434.0	0.011	237.0	0.011
508.0	0.009	439.0	0.011	432.0	0.011	233.0	0.011
506.0	0.009	437.0	0.011	430.0	0.011	229.0	0.011
504.0	0.009	435.0	0.011	428.0	0.011	225.0	0.011
502.0	0.009	433.0	0.011	426.0	0.011	221.0	0.011
500.0	0.009	431.0	0.011	424.0	0.011	217.0	0.011
498.0	0.009	429.0	0.011	422.0	0.011	213.0	0.011
496.0	0.009	427.0	0.011	420.0	0.011	209.0	0.011
494.0	0.009	425.0	0.011	418.0	0.011	205.0	0.011
492.0	0.009	423.0	0.011	416.0	0.011	201.0	0.011
490.0	0.009	421.0	0.011	414.0	0.011	197.0	0.011
488.0	0.009	419.0	0.011	412.0	0.011	193.0	0.011
486.0	0.009	417.0	0.011	410.0	0.011	189.0	0.011
484.0	0.009	415.0	0.011	408.0	0.011	185.0	0.011
482.0	0.009	413.0	0.011	406.0	0.011	181.0	0.011
480.0	0.009	411.0	0.011	404.0	0.011	177.0	0.011
478.0	0.009	409.0	0.011	402.0	0.011	173.0	0.011
476.0	0.009	407.0	0.011	400.0	0.011	169.0	0.011
474.0	0.009	405.0	0.011	398.0	0.011	165.0	0.011
472.0	0.009	403.0	0.011	396.0	0.011	161.0	0.011
470.0	0.009	401.0	0.011	394.0	0.011	157.0	0.011

Lampiran F. Penentuan Massa Na per gram Sampel

F1. Data Absorbansi Standar Na

[Na] ppm	Abs (ulangan 1)	Abs (ulangan 2)	Abs (ulangan 3)	Standar Deviasi (%)
60	0.08	0.08	0.08	0
70	0.10	0.09	0.09	0.6
80	0.11	0.10	0.10	0.6
90	0.12	0.11	0.12	0.6
100	0.14	0.13	0.14	0.6
sampel	0.09	0.10	0.09	0.6

– Konsentrasi sampel (senyawa azo) = $\frac{1 \text{ m}}{0,0 \text{ L}} = 10000 \text{ ppm}$

Pengenceran: $M_1 \cdot V_1 = M_2 \cdot V_2$

$$10000 \text{ ppm} \times 10 \text{ mL} = M_2 \times 100 \text{ mL}$$

$$M_2 = 1000 \text{ ppm}$$

Faktor Pengenceran (FP) = 10X

– Kadar Na dalam larutan sampel 1000 ppm:

$$y = 0,0014x - 0,0033$$

$$0,0933 = 0,0014x - 0,0033$$

$$0,0933 + 0,0033 = 0,0014x$$

$$0,0966 = 0,0014x$$

$$x = 69,02 \text{ ppm}$$

Massa Na: $\frac{[N]}{[Na]} \times FP = \frac{6,0 \text{ m/L}}{0,1 \text{ g}/0,0 \text{ L}} \times 10 = 69,02 \text{ mg/ gram sampel.}$

– Massa Na secara teoritis sebanding dengan Ar/Mr:

$$\frac{m \text{ N}}{m \text{ g}} = \frac{2}{3}$$

$$\frac{m \text{ N}}{1 \text{ m}} = \frac{2}{3}$$

massa Na = 73,25 mg/ gram sampel.

– Rendemen Na = $\frac{m \text{ N y d}}{m \text{ N t}} \times 100 \%$
 $= \frac{6,0 \text{ m}}{7,2 \text{ m}} \times 100 \% = 94,2 \%$

Jadi dalam satu struktur garam azo terdapat satu unsur Na.