

SKRIPSI

NUR CHAULAH

**PENGARUH GUGUS METOKSI PADA REAKSI
HIDROGENASI ASAM SINAMAT, ASAM *o*-
METOKSISINAMAT DAN ASAM
p-METOKSISINAMAT DENGAN PEREAKSI RANEY
NICKEL DALAM NaOH**



**FAKULTAS FARMASI UNIVERSITAS AIRLANGGA
BAGIAN KIMIA FARMASI
SURABAYA**

2004

Lembar pengesahan

**PENGARUH GUGUS METOKSI PADA REAKSI
HIDROGENASI ASAM SINAMAT, ASAM *o*-
METOKSISINAMAT DAN ASAM *p*-METOKSISINAMAT
DENGAN PEREAKSI RANEY NICKEL DALAM NaOH**

SKRIPSI

**DIBUAT UNTUK MEMENUHI SYARAT MENCAPAI GELAR SARJANA
FARMASI PADA FAKULTAS FARMASI UNIVERSITAS AIRLANGGA
2004**

Oleh :

NUR CHAULAH
050012289

Disetujui oleh :

Pembimbing utama,

Pembimbing serta,

Dr. Tutuk Budiati, MS
NIP. 130 531 780

Dra. Suzana, MSi
NIP. 132 066 224

KATA PENGANTAR

Assalamu' alaikum Wr.Wb.

Segala puji bagi Allah SWT yang telah melimpahkan rahmat dan nikmat-Nya kepada kami, hanya atas ridho dan ijin-Nya lah kami dapat menyelesaikan skripsi kami yang berjudul “ **Pengaruh Gugus Metoksi pada Reaksi Hidrogenasi Asam sinamat, Asam o-metoksisinamat dan Asam p-metoksisinamat dengan Pereaksi Raney Nickel dalam NaOH**” sebagai salah satu syarat untuk mencapai gelar Sarjana Farmasi pada Fakultas Farmasi Universitas Airlangga.

Dalam menyelesaikan skripsi ini, tidak terlepas dari bantuan yang kami terima dari berbagai pihak, oleh karena itu pada kesempatan ini perkenankanlah kami mengucapkan terima kasih yang sebesar-besarnya kepada :

1. Dekan Fakultas Farmasi Universitas Airlangga Bapak Prof. Dr. Noor Cholies Zaini, Apt atas kesempatan yang diberikan kepada kami untuk mengikuti pendidikan sarjana.
2. Ibu Dr. Tutuk Budiati, MS selaku dosen pembimbing utama yang penuh perhatian dan kesabaran telah memberikan bimbingan dan dorongan selama penyusunan skripsi ini.
3. Ibu Dra. Suzana, Msi selaku dosen pembimbing serta yang telah memberikan masukan selama penyusunan skripsi ini.
4. Ibu Dra. Juni Ekowati, Msi, Apt selaku ketua proyek **QUE PROJECT GRAND IMF 2003** yang telah memberikan fasilitas dan arahan selama penyusunan skripsi ini.
5. Ibu Ir. Rully Susilowati, MS dan Ibu Dra. Sri Poedjiarti, MS selaku dosen penguji yang telah memberikan saran dan arahan demi kesempurnaan skripsi ini.
6. Bapak Dr. Hadi Siswono, Apt. Selaku dosen wali yang dengan penuh kesabaran dan perhatian telah memberikan bimbingan, arahan, dorongan, petunjuk dan nasehat selama kami menempuh pendidikan S-1 di Fakultas Farmasi Universitas Airlangga.

7. Kepala Bagian Kimia Farmasi serta Kepala Laboratorium Lab Dasar Bersama yang telah memberikan fasilitas kepada kami, sehingga kami dapat menyelesaikan skripsi ini.
8. Pak Yanto, Pak Sunar dan Pak Zaini selaku staf karyawan Laboratorium Sintesis Farmasi yang telah memberikan bantuan kepada kami selama penelitian ini.
9. Keluarga Besarku Bapak (Romli), Ibu (Shofiatun) dan Kakak-kakakku (Lilik, Muchlis) serta keponakanku (Luqy) yang telah memberikan dorongan dan semangat serta doa selama menempuh pendidikan sampai saat ini.
10. Teman-teman satu proyek : Anita, Tinok, Wiwin, Betty, Surya, Sulis, Lis, Sri, Ratih, Elly dan Ira terima kasih atas kebersamaannya selama ini.
11. Teman-temanku satu angkatan 2000 : Etik, Lidya R, Desi, Triana, Rully, Ika, Kusnul, Dewi S, Lidya T dan teman-teman lainnya yang tidak dapat kami sebutkan satu persatu.
12. Semua pihak yang tidak dapat kami sebutkan satu persatu yang turut andil dalam penyusunan skripsi ini.

Penulis menyadari bahwa skripsi ini jauh dari sempurna, oleh karena itu saran dan kritik sangat kami harapkan demi kesempurnaan skripsi ini.

Akhirnya penulis berharap semoga skripsi ini dapat bermanfaat bagi penulis pada khususnya dan pembaca pada umumnya.

Wassalamu'alaikum Wr.Wb.

Surabaya, Agustus 2004

Penulis

RINGKASAN

PENGARUH GUGUS METOKSI PADA REAKSI HIDROGENASI ASAM SINAMAT, ASAM *o*-METOKSISINAMAT DAN ASAM *p*-METOKSISINAMAT DENGAN PEREAKSI RANEY NICKEL DALAM NaOH

NUR CHAULAH

Asam sinamat dan turunannya yaitu asam *o*-metoksisinamat dan asam *p*-metoksisinamat memiliki potensi sebagai NSAIDs. Dengan melakukan hidrogenasi terhadap asam sinamat dan turunannya diharapkan dapat menghasilkan turunan baru yang berpotensi pula sebagai NSAIDs dengan aktivitas yang lebih baik.

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui bagaimanakah pengaruh gugus metoksi dan posisinya terhadap persentase hasil reaksi hidrogenasi asam sinamat, *o*-metoksisinamat dan asam *p*-metoksisinamat.

Hidrogenasi dilakukan dengan cara melarutkan asam sinamat dan turunannya dalam NaOH 5 % kemudian ditambahkan kedalamnya katalis Raney Nickel dan diaduk selama 1 jam. Gas hidrogen diperoleh dari reaksi antara Raney Nickel dengan NaOH. Setelah dilakukan pemurnian dengan cara rekristalisasi dengan pelarut heksan, selanjutnya dilakukan uji kemurnian dengan metode pengukuran titik lebur dan uji kromatografi lapis tipis (KLT). Selanjutnya dilakukan analisis senyawa hasil reaksi hidrogenasi menggunakan spektrofotometer UV-Vis, spektrofotometer FT-IR dan spektrometer ^1H NMR.

Hasil setelah dilakukan reaksi hidrogenasi, diperoleh senyawa hasil hidrogenasi berupa kristal jarum berwarna putih, sedangkan hasil masing-masing adalah asam 3-fenilpropanoat (73,84 %; tl. 41-42 °C; spektrum UV: λ_{max} (EtOH) 206 nm; dan 258 nm. Spektrum IR (KBr; ν cm^{-1}): 3028,51 (C=C-H ulur); 1699,44 (C=O ulur); 1302,07 (C-O ulur); 1082,16 (C-C ulur alifatis); 2934 (C-H ulur); 1496,90 (C-C ulur aromatis). Spektrum ^1H NMR (90 MHz; CDCl_3 ; TMS; δ ppm): 7,09-7,35 (singlet, 5H, AR-H); 2,57-2,76 dan 2,89-3,07 (triplet, 4H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$).

Asam 3-(*o*-metoksifenil)propanoat (43,95 %; tl. 80-81 °C; spektrum UV: λ_{max} (EtOH) 213,5 nm; dan 269 nm. Spektrum IR (KBr; ν cm^{-1}): 3009,22 (C=C-

H ulur); 1703,30 (C=O ulur); 1244,20 (C-O ulur); 1113,03 (C-C ulur alifatis); 2924,35 (C-H ulur); 1494,97 (C-C ulur aromatis). Spektrum ^1H NMR (90 MHz; CDCl_3 ; TMS; δ ppm): 6,80-7,25 (Multiplet, 4H, AR-H); 3,82 (singlet, 3H); 2,57-2,76 dan 2,89-3,07 (triplet, 4H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$).

Asam 3-(*p*-metoksifenil)propanoat (60,49 %; tl. 95-96 °C; spektrum UV: λ_{max} (EtOH) 222,5 nm; dan 275,5 nm. Spektrum IR (KBr; ν cm^{-1}): 3003,44 (C=C-H ulur); 1703,30 (C=O ulur); 1215,26 (C-O ulur); 1032,01 (C-C ulur alifatis); 2959,07 (C-H ulur); 1512,33 (C-C ulur aromatis). Spektrum ^1H NMR (90 MHz; CDCl_3 ; TMS; δ ppm): 6,78-6,82 dan 7,08-7,25 (doblet, 4H, AR-H); 3,82 (singlet, 3H); 2,60-2,72 dan 2,83-3,91 (triplet, 4H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$).

Pada penelitian ini disimpulkan bahwa adanya gugus metoksi dan posisinya berpengaruh terhadap persentase hasil reaksi hidrogenasi. Gugus metoksi menurunkan persentase hasil reaksi hidrogenasi sebab gugus metoksi dapat memperpanjang resonansi sehingga senyawa menjadi lebih stabil. Senyawa yang lebih stabil memiliki energi yang lebih rendah sehingga sulit untuk bereaksi. Persentase hasil reaksi hidrogenasi asam *o*-metoksisinamat lebih kecil dibandingkan asam *p*-metoksisinamat karena posisi gugus metoksi pada posisi *orto*- dapat menghalangi masuknya gas hidrogen ke dalam ikatan oleofinik.

ABSTRACT

This research was aimed to synthesize phenylpropanoic acid compounds through the hydrogenation of the corresponding cinnamic acids with Raney Nickel catalyst in NaOH 5 %. The purified resulted compounds were tested by melting range test and thin layer chromatography test. Structural identification of the products were carried out by UV-Vis and FT-IR and NMR spectroscopy.

Methoxy substituted cinnamic acid decreased the reaction yield through resonance effect and methoxy group at ortho- and para- position decreased the reaction yield through steric hindrance.

Keywords : Hydrogenation, Raney Nickel, NaOH 5 %, resonance effect, steric hindrance factor

DAFTAR ISI

	Halaman
LEMBAR PENGESAHAN	i
KATA PENGANTAR	ii
RINGKASAN	iv
ABSTRACT	vi
DAFTAR ISI.....	vii
DAFTAR TABEL	xi
DAFTAR GAMBAR.....	xii
DAFTAR LAMPIRAN	xiv
 BAB I PENDAHULUAN.....	 1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah	4
1.3 Hipotesis.....	5
1.4 Tujuan	5
1.5 Manfaat	5
 BAB II TINJAUAN PUSTAKA.....	 6
2.1 Tinjauan Tentang Reaksi Hidrogenasi Katalitik.....	6
2.1.1 Katalis reaksi hidrogenasi	7
2.1.2 Mekanisme reaksi hidrogenasi.....	7
2.1.3 Faktor yang mempengaruhi kecepatan reaksi.....	9
2.1.4 Katalis Raney Nickel.....	10
2.2 Tinjauan Tentang Bahan	12
2.2.1 Asam sinamat	12
2.2.2 Asam o-metoksisinamat	12
2.2.3 Asam <i>p</i> -metoksisinamat	12
2.3 Tinjauan Tentang Rekristalisasi.....	13

2.4	Tinjauan Tentang Identifikasi Kemurnian Senyawa Hasil Reaksi	13
2.4.1	Tinjauan tentang titik lebur	13
2.4.2	Tinjauan tentang kromatografi lapis tipis.....	14
2.5	Tinjauan Tentang Spektroskopi	15
2.5.1	Spektrofotometer Ultraviolet	15
2.5.2	Spektrofotometer Inframerah	15
2.5.3	Spektrometer Resonansi Magnetik Inti (^1H NMR)	16
BAB III KERANGKA KONSEPTUAL.....		18
3.1	Landasan Teoritik.....	18
3.2	Bagan Kerangka Konseptual.....	19
BAB IV METODE PENELITIAN		20
4.1	Bahan dan Alat.....	20
4.1.1	Bahan.....	20
4.1.2	Alat.....	20
4.2	Rancangan penelitian	21
4.3	Cara Kerja	21
4.3.1	Hidrogenasi asam sinamat.....	21
4.3.2	Hidrogenasi asam <i>o</i> -metoksisinamat.....	22
4.3.3	Hidrogenasi asam <i>p</i> -metoksisinamat.....	22
4.4	Rekristalisasi.....	23
4.5	Identifikasi Kemurnian Senyawa Hasil Reaksi	23
4.5.1	Penentuan Titik Lebur.....	23
4.5.2	Identifikasi dengan kromatografi lapis tipis.....	23
4.6	Analisis dengan Spektrofotometer	23
4.6.1	Analisis dengan Spektrofotometer Ultraviolet.....	23
4.6.2	Analisis dengan Spektrofotometer Inframerah.	24
4.6.3	Analisis dengan Spektrometer Resonansi Magnetik Inti (^1H NMR)	24
4.7	Analisis Data dan Statistik.....	24

4.7.1 Perhitungan persentase hasil reaksi.....	24
--	----

BAB V HASIL PENELITIAN

5.1 Identifikasi Kemurnian Asam 3-fenilpropanoat.....	28
5.1.1 Identifikasi Kemurnian Asam 3-fenilpropanoat dengan Titik Lebur	28
5.1.2 Identifikasi Kemurnian Asam 3-fenilpropanoat dengan kromatografi lapis tipis.....	29
5.2 Analisis secara Spektroskopi	29
5.2.1 Analisis Asam 3-fenilpropanoat secara UV-Vis	29
5.2.2 Analisis Asam 3-fenilpropanoat dengan Spektrofotometri Inframerah.....	31
5.2.3 Analisis Asam 3-fenilpropanoat dengan Spektrometri Resonansi Magnetik Inti (^1H NMR)	33
5.3 Identifikasi Kemurnian Asam 3-(<i>o</i> -metoksifenil)propanoat.....	35
5.3.1 Identifikasi Kemurnian Asam 3-(<i>o</i> -metoksifenil)propanoat dengan Titik Lebur.....	35
5.3.2 Identifikasi Kemurnian Asam 3-(<i>o</i> -metoksifenil)propanoat dengan kromatografi lapis tipis.....	36
5.4 Analisis secara Spektroskopi	36
5.4.1 Analisis Asam 3-(<i>o</i> -metoksifenil)propanoat secara UV-Vis	36
5.4.2 Analisis Asam 3-(<i>o</i> -metoksifenil)propanoat dengan Spektrofotometri Inframerah.....	38
5.4.3 Analisis Asam 3-(<i>o</i> -metoksifenil)propanoat dengan Spektrometri Resonansi Magnetik Inti (^1H NMR)	40
5.5 Identifikasi Kemurnian Asam 3-(<i>p</i> -metoksifenil)propanoat.....	42
5.5.1 Identifikasi Kemurnian Asam 3-(<i>p</i> -metoksifenil)propanoat dengan Titik Lebur.....	42
5.5.2 Identifikasi Kemurnian Asam 3-(<i>p</i> -metoksifenil)propanoat dengan kromatografi lapis tipis.....	43
5.6 Analisis secara Spektroskopi	43

5.6.1	Analisis Asam 3-(<i>p</i> -metoksifenil)propanoat secara UV-Vis	43
5.6.2	Analisis Asam 3-(<i>p</i> -metoksifenil)propanoat dengan Spektrofotometri Inframerah.....	45
5.6.3	Analisis Asam 3-(<i>p</i> -metoksifenil)propanoat dengan Spektrometri Resonansi Magnetik Inti (^1H NMR)	47
5.7	Persentase Hasil Reaksi Hidrogenasi.....	49
5.7.1	Hidrogenasi Asam sinamat.....	49
5.7.2	Hidrogenasi Asam <i>o</i> -metoksisinamat.....	49
5.7.3	Hidrogenasi Asam <i>p</i> -metoksisinamat.....	50
5.8	Hasil Analisa Statistik.....	50
5.8.1	Pengaruh Gugus Metoksi.....	50
5.8.2	Pengaruh Posisi Gugus Metoksi.....	52
BAB VI PEMBAHASAN.....		53
6.1	Analisis Struktur Hasil Hidrogenasi Asam sinamat.....	54
6.2	Analisis Struktur Hasil Hidrogenasi Asam <i>o</i> -metoksisinamat.....	55
6.3	Analisis Struktur Hasil Hidrogenasi Asam <i>p</i> -metoksisinamat.....	57
6.4	Pengaruh Gugus metoksi.....	59
BAB VII KESIMPULAN DAN SARAN		61
7.1	Kesimpulan	61
7.2	Saran.....	61
DAFTAR PUSTAKA		62
LAMPIRAN 1.....		65
LAMPIRAN 2.....		66
LAMPIRAN 3.....		70

DAFTAR TABEL

	Halaman
Tabel 5.1 Penentuan Titik Lebur Asam 3-fenilpropanoat dengan Alat <i>Electrothermal Mel-Temp</i>	28
Tabel 5.2 Pemeriksaan Organoleptis Asam 3-fenilpropanoat.....	29
Tabel 5.3 Harga Rf Asam 3-fenilpropanoat.....	29
Tabel 5.4 Data Spektrum ^1H NMR Asam 3-fenilpropanoat.....	34
Tabel 5.5 Data Spektrum ^1H NMR Asam sinamat.....	35
Tabel 5.6 Penentuan Titik Lebur Asam 3-(<i>o</i> -metoksifenil)propanoat dengan Alat <i>Electrothermal Mel-Temp</i>	35
Tabel 5.7 Pemeriksaan Organoleptis Asam 3-(<i>o</i> -metoksifenil)propanoat.....	36
Tabel 5.8 Harga Rf Asam 3-(<i>o</i> -metoksifenil)propanoat	36
Tabel 5.9 Data Spektrum ^1H NMR Asam 3-(<i>o</i> -metoksifenil)propanoat.....	41
Tabel 5.10 Data Spektrum ^1H NMR Asam <i>o</i> -metoksi.....	42
Tabel 5.11 Penentuan Titik Lebur Asam 3-(<i>p</i> -metoksifenil)propanoat dengan Alat <i>Electrothermal Mel-Temp</i>	42
Tabel 5.12 Pemeriksaan Organoleptis Asam 3-(<i>p</i> -metoksifenil)propanoat	43
Tabel 5.13 Harga Rf Asam 3-(<i>p</i> -metoksifenil)propanoat	43
Tabel 5.14 Data Spektrum ^1H NMR Asam 3-(<i>p</i> -metoksifenil)propanoat.....	48
Tabel 5.15 Data Spektrum ^1H NMR Asam <i>p</i> -metoksisinamat.....	49
Tabel 5.16 Asam 3-fenilpropanoat Hasil Sintesis.....	49
Tabel 5.17 Asam 3-(<i>o</i> -metoksifenil)propanoat Hasil Sintesis	50
Tabel 5.18 Asam 3-(<i>p</i> -metoksifenil)propanoat Hasil Sintesis	50
Tabel 5.19 Persentase Hasil Reaksi Hidrogenasi Asam sinamat, Asam <i>o</i> -metoksisinamat dan Asam <i>p</i> -metoksisinamat	51
Tabel 5.20 Persentase Hasil Reaksi Hidrogenasi Asam <i>o</i> -metoksisinamat dan Asam <i>p</i> -metoksisinamat	52

DAFTAR GAMBAR

	Halaman
Gambar 2.1 Hidrogenasi suatu Alkena.....	8
Gambar 2.2 Diagram energi untuk suatu reaksi hidrogenasi	8
Gambar 2.3 Mekanisme hidrogenasi alkena	6
Gambar 2.4 Struktur molekul asam sinamat.....	12
Gambar 2.5 Struktur molekul asam <i>o</i> -metoksisinamat.....	12
Gambar 2.6 Struktur molekul asam <i>p</i> -metoksisinamat.....	12
Gambar 3.1 Struktur asam sinamat, asam <i>o</i> -metoksisinamat, asam <i>p</i> -metoksi sinamat	18
Gambar 3.2 Bagan kerangka konseptual.....	19
Gambar 5.1 Spektrum UV-Vis Asam 3-fenilpropanoat.....	30
Gambar 5.2 Spektrum UV-Vis Asam sinamat.....	30
Gambar 5.3 Spektrum IR Asam 3-fenilpropanoat	31
Gambar 5.4 Spektrum IR Asam sinamat.....	32
Gambar 5.5 Spektrum ¹ H NMR Asam 3-fenilpropanoat.....	33
Gambar 5.6 Spektrum ¹ H NMR Asam sinamat.....	34
Gambar 5.7 Spektrum UV-Vis Asam 3-(<i>o</i> -metoksifenil)propanoat	37
Gambar 5.8 Spektrum UV-Vis Asam <i>o</i> -metoksisinamat.....	37
Gambar 5.9 Spektrum IR Asam 3-(<i>o</i> -metoksifenil)propanoat	38
Gambar 5.10 Spektrum IR Asam <i>o</i> -metoksisinamat.....	39
Gambar 5.11 Spektrum ¹ H NMR Asam 3-(<i>o</i> -metoksifenil)propanoat	40
Gambar 5.12 Spektrum ¹ H NMR Asam <i>o</i> -metoksisinamat.....	41
Gambar 5.13 Spektrum UV-Vis Asam 3-(<i>p</i> -metoksifenil)propanoat	44
Gambar 5.14 Spektrum UV-Vis Asam <i>p</i> -metoksi.....	44
Gambar 5.15 Spektrum IR Asam 3-(<i>p</i> -metoksifenil)propanoat	45
Gambar 5.16 Spektrum IR Asam <i>p</i> -metoksisinamat.....	46
Gambar 5.17 Spektrum ¹ H NMR Asam 3-(<i>p</i> -metoksifenil)propanoat.....	47
Gambar 5.18 Spektrum ¹ H NMR Asam <i>p</i> -metoksisinamat.....	48
Gambar 6.1 Reaksi umum hidrogenasi asam sinamat.....	54
Gambar 6.2 Reaksi hidrogenasi asam sinamat.....	55

Gambar 6.3	Reaksi hidrogenasi asam <i>o</i> -metoksisinamat.....	57
Gambar 6.4	Reaksi hidrogenasi asam <i>p</i> -metoksisinamat.....	59
Gambar 6.5	Resonansi pada asam <i>o</i> -metoksisinamat.....	59
Gambar 6.6	Resonansi pada asam <i>p</i> -metoksisinamat.....	59

DAFTAR LAMPIRAN

	Halaman
Lampiran 1 Perhitungan Teoritis Hasil Reaksi Hidrogenasi	65
Lampiran 2 Analisa statistik anova satu arah (one way anova) dengan $\alpha=0,05$ untuk mengetahui pengaruh gugus metoksi pada reaksi hidrogenasi asam sinamat, asam o-metoksisinamat dan asam p-metoksisinamat.....	66
Lampiran 3 Analisa statistik dengan uji t sample bebas (pooled t test) dengan $\alpha = 0,05$ untuk mengetahui adanya pengaruh posisi gugus metoksi pada reaksi hidrogenasi asam o-metoksisinamat dan asam p-metoksisinamat.....	70

BAB I

PENDAHULUAN

I.1 Latar Belakang Masalah

Penelitian yang sampai saat ini terus berkembang adalah pencarian senyawa baru yang mempunyai aktivitas sebagai obat. Seiring dengan banyaknya penyakit yang timbul dalam masyarakat, penemuan senyawa obat baru yang lebih efektif dan aman semakin penting. Salah satu obat yang banyak diketahui oleh masyarakat luas adalah obat analgetika.

Analgetika adalah senyawa yang dapat menekan fungsi sistem saraf pusat secara selektif, digunakan untuk mengurangi rasa sakit tanpa mempengaruhi kesadaran. Analgetika bekerja dengan meningkatkan nilai ambang rasa sakit (Siswandono, Soekardjo B, 2000).

Analgetika yang paling banyak digunakan dalam pengobatan dan beredar dalam masyarakat adalah analgetika golongan non narkotik. Berdasarkan struktur kimianya, analgetika non narkotik dibagi menjadi dua kelompok yaitu analgetika-antipiretika dan obat antiradang bukan steroid (Non Steroid Antiinflammatory Drugs). Prototipe obat golongan non narkotik adalah aspirin, karena itu obat golongan ini sering disebut sebagai obat mirip aspirin (*aspirin-like drugs*) (Ganiswara, 1995; Siswandono, Soekardjo B, 2000).

Struktur kimia obat-obat golongan NSAIDs mempunyai ciri-ciri umum yaitu: adanya dua cincin yang berhubungan langsung atau melalui “jembatan” atom/gugus pendek. Salah satu cincin bertindak sebagai pengembangan bagian hidrofobik molekul, pada umumnya berupa cincin aromatik atau siklo alkana yang dapat disubstitusi dengan alkil atau radikal apolar lainnya. Pada beberapa senyawa bagian ini dapat berupa rantai hidrokarbon. Cincin kedua adalah aromatik atau heterosiklik dan mempunyai gugus anionik yang umumnya adalah gugus karboksilat (Diyah dkk, 2002).

Senyawa obat golongan NSAIDs yang telah dikenal dan digunakan oleh masyarakat adalah turunan asam propionat. Ibuprofen merupakan turunan asam propionat yang pertama kali diperkenalkan di banyak negara dan sampai saat ini masih digunakan oleh masyarakat luas. Obat ini bersifat analgesik dengan daya

antiinflamasi yang tidak terlalu kuat. Efek analgesiknya sama seperti aspirin. Efek antiinflamasinya terlihat dengan dosis 1200-1400 mg sehari (Ganiswara, 1995).

Menurut Lee dkk, 2000, asam sinamat mempunyai aktivitas sebagai tyronase inhibitor (ID_{50} , 0,65 mM). Adanya substituen *p*-metoksi meningkatkan aktivitas turunan asam sinamat tersebut sebagai tyronase inhibitor (ID_{50} , 0,34 mM) (Lee dkk, 2000).

Tri Windono dkk, 1994, telah melakukan penelitian bahwa etil *p*-metoksisinamat (EPMS) hasil isolasi dari rimpang kencur menunjukkan efek analgesik pada mencit dengan metode geliat. Dosis yang diberikan adalah 25, 50 dan 100 mg/kg BB per oral, sebagai pembanding digunakan asetosal 50 mg/kg BB per oral dan larutan asam asetat 0,75% secara intraperitoneal sebagai bahan penginduksi nyeri. Semakin tinggi dosis yang diberikan, semakin tinggi pula efek analgesik yang ditimbulkannya (Tri Windono dkk, 1994).

Pada penelitian dengan sel hepatosit tikus, EPMS mengalami hidrolisis menjadi asamnya yaitu asam *p*-metoksisinamat (APMS). Hal ini analog dengan asetosal yang berubah menjadi asam salisilat pada pemakaian per oral (Mulja, 1997). Dalam darah kelinci EPMS berubah menjadi bentuk asamnya yaitu APMS (Sadono, 2001).

Dari penelitian uji aktivitas analgesik telah diketahui bahwa asam *p*-metoksisinamat (APMS) memiliki ED_{50} 93,48 mg/kg dan bentuk isomer dari APMS yaitu asam *o*-metoksisinamat (AOMS) memiliki ED_{50} 77,62 mg/kg (Ekowati, 2004).

Pada penelitian ini dilakukan hidrogenasi untuk mereduksi ikatan rangkap oleofinik dari asam sinamat, asam *o*-metoksisinamat dan asam *p*-metoksisinamat menghasilkan asam 3-fenil propanoat, asam 3-(*o*-metoksifenil) propanoat dan asam 3-(*p*-metoksifenil)propanoat. Reduksi ikatan rangkap oleofinik dapat meningkatkan lipofilitas dari senyawa tersebut sehingga kelarutannya dalam lemak meningkat dan penetrasinya ke membran biologis semakin mudah. Hal ini menyebabkan kemungkinan senyawa tersebut untuk berinteraksi dengan reseptor semakin besar dan aktivitas biologisnya meningkat. Asam 3-(*o*-metoksifenil) propanoat dan asam 3-(*p*-metoksifenil) propanoat berpotensi mempunyai aktivitas

analgesik karena mempunyai ciri-ciri umum obat golongan NSAIDs dan kemiripan strukturnya dengan NSAIDs turunan asam propionat.

Reaksi hidrogenasi katalitik merupakan suatu adisi gas hidrogen dengan menggunakan katalisator logam yang digunakan dalam sintesis organik untuk mereduksi suatu senyawa yang mempunyai ikatan pi.

Reaksi hidrogenasi bersifat eksoterm, tetapi reaksi ini tidak berjalan secara spontan karena energi aktivasinya sangat tinggi. Pemanasan tidak dapat mensuplai energi yang cukup untuk membawa molekul itu ke keadaan transisi, tetapi reaksi akan berjalan lancar bila ditambahkan suatu katalis (Fessenden, 1995).

Mekanisme kerja dari katalis adalah hidrogen diadsorpsi pada permukaan logam, kemudian ikatan sigma H_2 terputuskan dan terbentuk ikatan logam-H. Alkena juga teradsorpsi pada permukaan logam, dengan ikatan pi-nya berantaraksi dengan logam tersebut. Molekul alkena bergerak-gerak pada permukaan logam sampai menabrak atom hidrogen yang terikat pada logam, kemudian hidrogen masuk ke dalam ikatan tidak jenuh menghasilkan alkana (Smith, 1994; Fessenden, 1995).

Terdapat 2 metode hidrogenasi dengan katalis Raney Nickel yaitu dengan pengaliran gas hidrogen dan tanpa pengaliran gas hidrogen. Metode pertama, hidrogenasi dengan pengaliran gas hidrogen yang terdiri atas 2 tahapan kerja. Tahap pertama adalah pembuatan katalis Raney Nickel kemudian dilanjutkan dengan tahap kedua yaitu reaksi hidrogenasi. Katalis Raney Nickel dibuat dengan cara Ni-Al alloy direaksikan dengan larutan NaOH. Dari reaksi tersebut, aluminium terlarut sehingga tertinggal suspensi Raney Nickel yang berwarna hitam. Suspensi katalis Raney Nickel inilah yang digunakan untuk reaksi hidrogenasi. Kemudian reaksi hidrogenasi dilakukan dengan mengalirkan gas hidrogen pada senyawa yang akan direduksi. Metode kedua adalah hidrogenasi tanpa pengaliran gas hidrogen yang dilakukan dengan cara senyawa yang akan dihidrogenasi dalam NaOH direaksikan dengan Ni-Al alloy. Gas hidrogen diperoleh dari reaksi antara Ni-Al alloy dengan NaOH. Dari kedua metode hidrogenasi tersebut cara reduksi tanpa pengaliran gas hidrogen pelaksanaannya lebih mudah dan waktu yang diperlukan jauh lebih singkat dibandingkan dengan metode hidrogenasi dengan pengaliran gas hidrogen (Budiati, 1990).

Dengan pertimbangan kemudahan cara pelaksanaannya dan waktu yang jauh lebih singkat maka dalam penelitian ini dipilih metode hidrogenasi dengan katalis Raney Nickel tanpa pengaliran gas hidrogen.

Semakin banyak gugus alkil yang terikat pada suatu karbon, keadaan transisinya bertambah berjejal dengan atom. Jejalan ruang dalam struktur inilah yang disebut dengan halangan sterik. Apabila gugus-gugus besar berjejalan dalam ruang sempit, tolak-menolak antar gugus bertambah parah sehingga energi sistem menjadi tinggi. Jadi dengan bertambahnya gugus alkil, halangan sterik semakin tinggi dan hal ini menyebabkan laju reaksi semakin menurun (Fessenden, 1995).

Pada penelitian ini dilakukan hidrogenasi tanpa pengaliran gas hidrogen dengan katalis Raney Nickel terhadap asam sinamat, asam *o*-metoksisinamat dan asam *p*-metoksisinamat. Perbedaan dari ketiga senyawa ini adalah adanya posisi - yang berbeda dari gugus metoksi yaitu posisi *orto*- dan posisi *para*-. Pada proses hidrogenasi, atom H yang terikat pada permukaan katalis akan menyerang dari arah yang sama dan arah yang paling kecil halangan steriknya. Halangan sterik pada asam *o*-metoksisinamat lebih besar dibandingkan dengan asam *p*-metoksisinamat dan bentuk *trans* membuat senyawa ini lebih stabil sehingga mempersulit reaksi hidrogenasi.

Jadi berdasarkan uraian di atas, adanya perbedaan posisi gugus metoksi pada posisi *orto*- dan posisi *para*- dari asam sinamat dapat mempengaruhi reaksi hidrogenasi ikatan rangkap oleofinik. Pengaruh gugus metoksi dan posisinya dapat diketahui dengan membandingkan persentase hasil reaksi hidrogenasi.

I.2 Rumusan Masalah

Dari latar belakang permasalahan diatas, maka rumusan masalah pada penelitian ini adalah :

1. Bagaimanakah pengaruh gugus metoksi pada reaksi hidrogenasi asam sinamat, asam *o*-metoksisinamat dan asam *p*-metoksisinamat ?
2. Bagaimanakah pengaruh posisi gugus metoksi pada reaksi hidrogenasi asam *o*-metoksisinamat dan asam *p*-metoksisinamat ?

I.3 Hipotesis

1. Adanya gugus metoksi yang tersubstitusi pada asam sinamat menurunkan kereaktifannya pada reaksi hidrogenasi.
2. Adanya Gugus metoksi pada posisi *orto*- mempersulit terjadinya reaksi hidrogenasi ikatan rangkap oleofinik pada asam *o*-metoksisinamat.

I.4 Tujuan

Penelitian ini dilakukan bertujuan untuk mengetahui pengaruh gugus metoksi dan posisinya pada reaksi hidrogenasi asam sinamat, asam *o*-metoksisinamat dan asam *p*-metoksisinamat menggunakan katalis Raney Ni/NaOH.

I.5 Manfaat Penelitian

Menambah pengetahuan di bidang sintesis khususnya reaksi hidrogenasi terhadap asam sinamat dan turunannya menggunakan katalis Raney Ni/NaOH.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Reaksi Hidrogenasi Katalitik

Reaksi hidrogenasi katalitik merupakan suatu adisi gas hidrogen dengan menggunakan katalisator logam yang digunakan untuk mereduksi suatu senyawa berikatan pi. Reaksi ini bersifat umum untuk alkena, alkuna dan senyawa lain dengan ikatan pi (Fessenden, 1995).

Hidrogenasi katalitik pertama kali dilaporkan oleh von Wilde (1874) yang mereduksi etena menjadi etana dengan katalis platinum hitam. Kemudian oleh Sabatier dkk (1987) yang mengembangkan metode reduksi umum senyawa organik dengan gas hidrogen (Smith, 1994).

Terdapat 2 jenis reaksi hidrogenasi katalitik berdasarkan perbedaan fase berlangsungnya reaksi, antara lain:

- hidrogenasi homogen, bila semua komponen yang bereaksi berada dalam satu fase yang sama, misalnya semua dalam fase gas atau semua dalam fase cair.
- hidrogenasi heterogen, bila komponen yang bereaksi tidak berada dalam fase yang sama, misalnya antara cairan dan gas, gas dan padatan, atau antara cairan, gas dan padatan (Morisson, 1987; Budiati, 1990).

Pelaksanaan reaksi hidrogenasi katalitik dibedakan menjadi 2 cara, yaitu:

- pada suhu dan tekanan rendah; umumnya reaksi berlangsung dalam peralatan gelas pada suhu 0-100°C dan tekanan sedikit diatas 1 atm (1-4 atm).
- pada suhu dan tekanan tinggi; suhu reaksi antara 20-400°C dan tekanan mencapai 350 atm (Hudlickly, 1984; Mackie, 1985).

Reaksi hidrogenasi umumnya dilakukan dengan mengaduk campuran senyawa yang akan direduksi, katalis, dengan adanya gas hidrogen sambil diamati penurunan volume dari gas hidrogen. Reaksi dapat dihentikan bila telah digunakan hidrogen sesuai dengan perhitungan stokhiometrik.

2.1.1 Katalis Reaksi Hidrogenasi

Reaksi hidrogenasi merupakan reaksi yang bersifat eksoterm, tetapi reaksi ini tidak berjalan secara spontan karena energi pengaktifan sangat tinggi. Pemanasan tidak dapat mensuplai energi yang cukup untuk membawa molekul itu ke keadaan transisi, namun reaksi akan berjalan lancar bila ditambahkan suatu katalis (Fessenden, 1995).

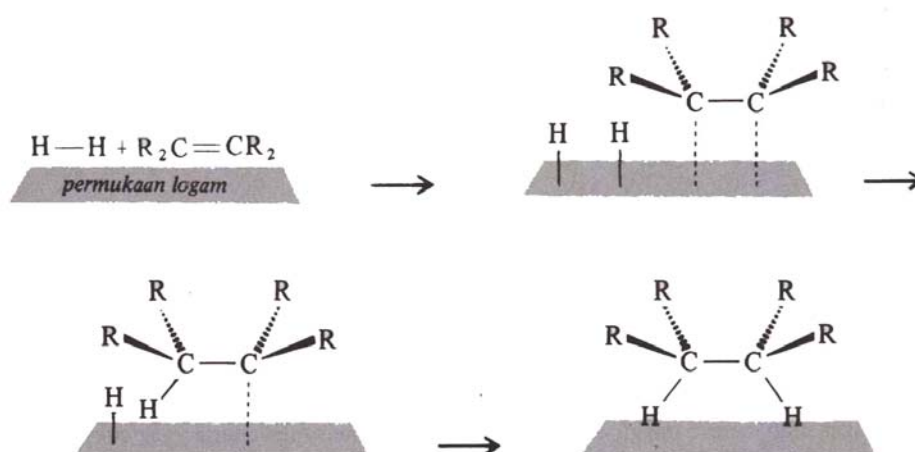
Terdapat dua tipe utama katalis yaitu katalis heterogen (katalis yang tidak larut dalam media reaksi) dan katalis homogen (katalis yang larut dalam media reaksi).

Katalis heterogen berupa serbuk logam, seperti platinum, paladium, nikel, rhodium, dan ruthenium. Logam-logam ini diadsorpsikan pada bahan yang bersifat inert dan tidak larut air, seperti karbon, alumina, barium karbonat, kalsium sulfat. Contohnya antara lain: Pd/C, Pt/C, Raney Nickel, Rh(Al₂O₃), Pd/BaCO₃, Rh/C. Katalis yang umum digunakan pada hidrogenasi alkena menjadi alkana yaitu: Pd/C, PtO₂, Raney Ni. Katalis tersebut dapat bekerja efektif pada suhu kamar dan pada tekanan atmosfer.

Katalis homogen contohnya antara lain adalah chlorotris (triphenyl phosphine)rhodium RhCl(Ph₃P)₃ atau Wilkinson's catalyst, chlorotris (triphenylphosphine)hydridoruthenium(II)-(Ph₃P)₃RuClH dan pentacyano cobalte (II) Co(CN)₅³⁻. Kekurangan dari katalis homogen adalah karena katalis ini larut dalam media reaksi, maka akan mengalami kesulitan saat pemisahan katalis dengan produk hasil reaksi ketika reaksi berakhir (Smith, 1994; March, 1985).

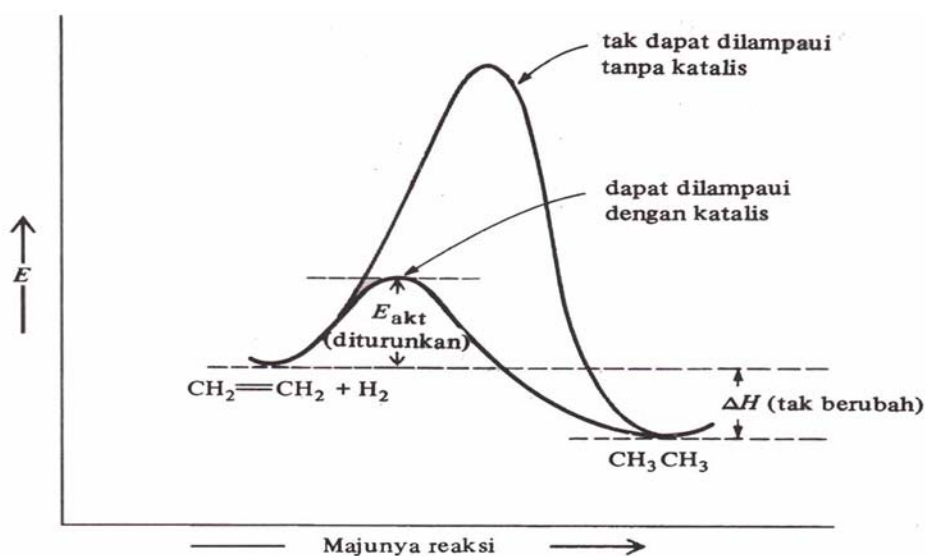
2.1.2 Mekanisme Reaksi Hidrogenasi

Mekanisme reaksi hidrogenasi katalitik dari alkena mula-mula dikemukakan oleh Horiuti dan Polanyi (1934). Hidrogen diadsorpsi pada permukaan logam, kemudian ikatan sigma H₂ terputuskan dan terbentuk ikatan logam-H. Alkena juga teradsorpsi pada permukaan logam, dengan ikatan pi-nya berinteraksi dengan orbital kosong dari logam tersebut. Molekul alkena bergerak-gerak pada permukaan logam sampai menabrak atom hidrogen yang terikat pada logam, kemudian hidrogen masuk ke dalam ikatan tidak jenuh menghasilkan alkana (Smith, 1994; Fessenden, 1995) (gambar 2.1).



Gambar 2.1 Hidrogenasi suatu alkena

Efek keseluruhan katalis tersebut adalah menyediakan suatu permukaan pada mana reaksi dapat terjadi dan melemahkan ikatan-ikatan dalam H_2 dan dalam alkena sehingga terjadi penurunan energi aktivasi pada reaksi hidrogenasi tersebut (lihat gambar 2.2).



Gambar 2.2 Diagram energi untuk suatu reaksi hidrogenasi

Pada gambar 2.2 terlihat bahwa katalis tidak mengubah energi pereaksi maupun produk. ΔH reaksi tidak diubah oleh kerja katalitik, yang terjadi adalah penurunan energi aktivasi.

Pada proses hidrogenasi alkena stabilitas relatif alkena tergantung dari besarnya kalor hidrogenasi (ΔH) yaitu selisih energi awal dan alkana produknya. Kalor ini dihitung dari banyaknya kalor yang dibebaskan dalam suatu reaksi hidrogenasi. Dengan melihat nilai kalor hidrogenasi (ΔH) tersebut, maka stabilitas relatif dari sejumlah besar alkena dapat ditetapkan.

Hal-hal yang berkaitan dengan kalor hidrogenasi (ΔH) terhadap kestabilan alkena dapat dijelaskan sebagai berikut :

1. Alkena yang mengandung lebih banyak gugus alkil pada karbon yang berikatan π akan lebih stabil karena efek induktif dari gugus alkil akan mendorong elektron ke arah karbon sp^2 .
2. Dena sistem terkonyugasi lebih stabil daripada dena terisolasi karena pada dena terkonyugasi ada delokalisasi elektron π .
3. *trans*-Alkena lebih stabil daripada *cis*-alkena karena daya tolak-menolak steriknya lebih rendah.

Senyawa yang lebih stabil akan lebih sulit tereduksi karena mempunyai kalor hidrogenasi (ΔH) yang besar (Fessenden, 1995).

2.1.3 Faktor yang Mempengaruhi Kecepatan Reaksi

Beberapa faktor yang berpengaruh terhadap kecepatan reaksi hidrogenasi adalah jumlah katalis, jenis pelarut, suhu dan tekanan.

1. Jumlah katalis

Perbandingan antara jumlah katalis terhadap komponen yang akan dihidrogenasi sangat berpengaruh terhadap kecepatan reaksi. Pada hidrogenasi alkena, pemakaian katalis platinum sebesar 0,5-3%, katalis paladium sebesar 5-10%, sedangkan katalis Raney Nickel memerlukan jumlah yang lebih besar yaitu 30-200%. Dengan meningkatkan jumlah katalis yang digunakan maka kecepatan reaksi juga bertambah (Smith, 1994 ; Budiati, 1990).

2. Jenis pelarut

Gas hidrogen mudah larut dalam beberapa jenis pelarut tertentu misalnya pentana, heksana, tetapi pelarut-pelarut tersebut belum tentu merupakan pelarut yang sesuai untuk reaktan. Metanol atau etanol sangat umum dipakai pada reaksi hidrogenasi meskipun kedua pelarut tersebut hanya melarutkan sepertiga bagian

dari gas hidrogen. Pelarut lain yang sering dipakai adalah eter, benzena bebas tiofen, sikloheksana atau asam asetat. Air dapat dipakai pada reaksi hidrogenasi terutama untuk senyawa golongan asam dan bentuk garamnya. PH larutan berpengaruh terhadap konfigurasi hasil reaksi, dalam suasana asam lebih mudah terjadi adisi *cis*, sedangkan hasil adisi *trans* terbentuk dalam larutan basa (Budiati, 1990).

3. Suhu

Pengaruh suhu terhadap kecepatan reaksi hidrogenasi tidak sebesar pengaruhnya terhadap reaksi kimia lain pada umumnya. Pada reaksi hidrogenasi ester, kenaikan suhu dari 50° menjadi 100°C meningkatkan kecepatan reaksi sebesar 4X sedangkan perubahan suhu dari 25° menjadi 100°C menyebabkan reaksi berlangsung 12X lebih cepat (Budiati, 1990).

Alkena dapat dihidrogenasi pada tekanan rendah dan temperatur kamar sedangkan hidrogenasi suatu gugus karbonil memerlukan suhu dan tekanan (Fessenden, 1995).

Pada beberapa ikatan rangkap memerlukan suhu yang lebih tinggi, hal ini disebabkan oleh halangan sterik. Senyawa yang mempunyai ikatan rangkap dua memerlukan suhu 25°C dan tekanan 100 atm dan senyawa tetrasubstitusi ikatan rangkap dua membutuhkan suhu 275°C dan tekanan 100 atm (March, 1985).

4. Tekanan

Kenaikan tekanan akan meningkatkan kecepatan hidrogenasi. Pada hidrogenasi minyak biji kapas dalam benzena dengan katalis Ni pada suhu 120°, hidrogenasi sempurna terjadi pada tekanan 30 atm selama 3 jam. Kenaikan tekanan menjadi 170 atm meningkatkan kecepatan reaksi menjadi 2 jam, sedangkan pada 325 atm hidrogenasi sempurna setelah reaksi berlangsung selama 1,5 jam (Budiati, 1990).

2.1.4 Katalis Raney Nickel

Katalis Raney Nickel pertama kali ditemukan oleh Murray Raney pada tahun 1927. Prinsip pembuatannya dengan cara melebur logam yang katalitik aktif dengan logam lain yang tidak bersifat katalitik, membentuk alloy. Komponen

logam yang katalitik inaktif dari alloy dilarutkan sebagian atau seluruhnya sehingga hanya tersisa bagian logam yang sangat aktif sebagai katalis.

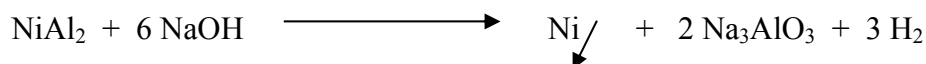
Logam Ni sebagai katalis banyak digunakan dalam reaksi reduksi, baik pada tingkat laboratorium maupun industri. Ada berbagai bentuk katalis Ni yaitu: Ni/kieselguhr, Urushibara Nickel, Nickel Boride P1 dan P2, NiC dan Raney Nickel (Budiati, 1990).

Katalis Raney Nickel dibuat dari Ni-Al alloy, ada beberapa macam Ni-Al alloy :

1. Ni-Al₂, mengandung 52,1% Ni dengan titik leleh 1400°C.
2. Ni-Al₃, mengandung 42% Ni, titik leleh 110°C.

Yang sering digunakan untuk pembuatan Raney Nickel adalah Ni-Al₂ karena terdiri atas 50% Ni dan 50% Al ini sangat rapuh sehingga mudah dibuat menjadi serbuk. Bila kadar Ni > 67%, alloy tersebut tidak efektif sebagai bahan dasar pembuatan katalis Raney Nickel karena tidak dapat diuraikan dengan penambahan NaOH (Hudlicky, 1984; Budiati, 1990).

Katalis Raney Nickel dibuat dengan jalan memanaskan Ni-Al alloy dalam larutan NaOH 25-50% pada suhu 50-100°C.

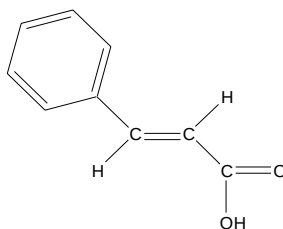


Aluminium akan terlarut sedangkan Ni akan mengendap dalam bentuk partikel yang sangat halus. Endapan Ni dicuci dengan sejumlah besar air, kemudian dicuci beberapa kali dengan etanol absolut. Raney Nickel tidak stabil bila terkena udara karena bersifat piroforik, sehingga perlu disimpan dalam air, alkohol atau pelarut inert yang lain (Fieser, 1956; Hudlicky, 1984).

Reaksi hidrogenasi dilakukan dengan melarutkan Ni-Al alloy dalam larutan NaOH 20-50% dengan adanya senyawa yang mudah tereduksi, terbentuk H₂ pada saat Al terlarut dan terjadi endapan Ni. Proses reaksi ini disebut hidrogenasi dengan katalis Raney Ni tanpa pengaliran gas hidrogen karena reduktornya (H₂) yang terjadi selama proses reaksi (Budiati, 1990). Contohnya adalah reaksi hidrogenasi asam o-karboksisinamat dengan Ni-Al Alloy dan NaOH 10% menjadi asam β-(o-karboksifenil)-propionat dengan kadar 92-95% (Budiati, 1990).

2.2 Tinjauan Tentang Bahan

1. Asam sinamat

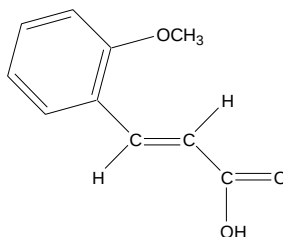


Gambar 2.3 struktur molekul asam sinamat

Bentuk kristal monosiklik, rumus molekul $C_6H_5OH=CHCOOH$, berat molekul 148,15 titik lebur $133^{\circ}C$, UV max (alkohol) 273 nm.

Kelarutan dalam air 1: 2000 pada suhu $25^{\circ}C$ (lebih larut dalam air panas), 6 ml metanol, 5 ml etanol dan 12 ml kloroform. Sangat larut dalam benzena, eter, aseton, asam asetat glasial, karbon disulfida dan minyak (Budavari, 1996).

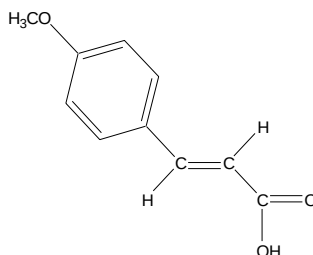
2. Asam *o*-metoksisinamat (Aldrich, 2003; Ekowati, 2003)



Gambar 2.4 struktur molekul asam *o*-metoksisinamat

Kristal putih, tidak berwarna, tidak berbau, rasa pahit, berat molekul 178,16. Titik lebur $182^{\circ}C$ - $183^{\circ}C$. Spektrum UV : λ_{max} (EtOH) 216 nm dan 274 nm.

3. Asam *p*-metoksisinamat (Aldrich, 2003; Ekowati, 2003)



Gambar 2.5 struktur molekul asam *p*-metoksisinamat

Kristal putih, tidak berwarna, tidak berbau, rasa pahit, berat molekul 178,16. Titik lebur 170°C-171°C. Spektrum UV : λ_{max} (EtOH) 219 nm dan 275 nm.

2.3 Tinjauan Tentang Rekristalisasi

Rekristalisasi adalah proses pemurnian zat padat dengan jalan mengkristalkan kembali dari cairan pelarut yang sesuai.

Proses kristalisasi terdiri dari :

- Melarutnya substansi yang tidak murni dalam pelarut yang tepat atau dekat dengan titik didihnya.
- Larutan panas disaring dari partikel yang tidak larut dari kotoran.
- Larutan didinginkan sehingga menyebabkan zat terlarut mengkristal.
- Kristal dipisahkan dari supernatan.

Karakteristik pelarut yang baik untuk rekristalisasi :

- Daya melarutkan terhadap zat, tinggi dalam keadaan panas tetapi rendah dalam keadaan dingin.
- Dapat melarutkan kotoran pada temperatur rendah, atau sama sekali tidak melarutkan kotoran tersebut.
- Dapat menghasilkan bentuk kristal yang baik dari zat yang dimurnikan.
- Tidak bereaksi terhadap zat yang dimurnikan.
- Pemakaian mudah, tidak beracun, harga murah dan tidak mudah terbakar (Adams, 1970; Mayo, 1991)

2.4 Tinjauan Tentang Identifikasi Kemurnian Senyawa Hasil Reaksi

2.4.1 Tinjauan Tentang Titik Lebur

Titik lebur adalah suhu dimana fasa padat dari suatu senyawa berada dalam kesetimbangan dengan fasa cairnya.

Umumnya senyawa organik murni mempunyai suhu lebur tajam dengan jarak lebur tidak lebih dari 0,58-1,08°C. Ketajaman suhu lebur tidak hanya dipengaruhi oleh kemurnian suatu zat, tetapi juga dipengaruhi antara lain bentuk kristal, ukuran kristal, jumlah material, kecepatan pemanasan atau adanya pengotoran zat lain. (Adams, 1970).

Dalam penentuan titik lebur senyawa murni diperlukan adanya pembanding sebagai penunjang untuk membantu mengidentifikasi senyawa murni tersebut. Bila antara senyawa murni dan senyawa pembanding mempunyai perbedaan titik lebur tidak lebih dari 1,0°C, maka dapat dianggap bahwa kedua senyawa tersebut sama (Vogel, 1978). Asam 3-fenil propanoat mempunyai titik lebur 47-48 °C (Budavari, 1996), asam 3-(*o*-metoksifenil)propanoat mempunyai titik lebur 85-87°C dan asam 3-(*p*-metoksifenil)propanoat mempunyai titik lebur 98-100 °C (Aldrich, 2003).

2.4.2 Tinjauan Tentang Kromatografi Lapis Tipis

KLT merupakan teknik kromatografi dimana fase diamnya adalah absorben dalam bentuk lapisan tipis pada suatu lempeng kaca, plastik atau aluminium. Bahan yang umum digunakan sebagai adsorban dalam KLT adalah silika gel, alumina, selulosa, poliamida, Kiesulguhr. Pemilihan bahan untuk fase diam didasarkan sifat kepolaran senyawa yang akan dipisahkan dan apakah ada reaksi antara fase diam dan eluen yang digunakan.

Mekanisme pemisahan yang terjadi pada KLT adalah atas dasar adsorpsi dan partisi. Pada prinsip adsorpsi setiap zat yang terlarut dalam fase gerak jika melewati fase diam karena teradsorpsi dengan kekuatan yang berbeda, sehingga terjadi pemisahan zat dan campurannya. Oleh karena itu pengaruh adsorpsi dari fase diam terhadap zat berbeda, maka hambatan pergerakannya berbeda, dimana setiap substansi yang terlarut dalam fase gerak jika melewati fase diam diadsorpsi dengan kekuatan yang berbeda sehingga terjadi pemisahan substansi dari campuran.

Besarnya hambatan dinyatakan dengan suatu harga yang disebut harga R_f (Retardation Factor).

$$R_f = \frac{\text{jarak yang ditempuh oleh substansi}}{\text{Jarak yang ditempuh fase gerak}}$$

Setiap zat dengan fase gerak dan fase diam tertentu mempunyai harga R_f tertentu pula. Bila suatu zat memiliki satu noda dalam berbagai fase gerak maka

dapat dikatakan bahwa zat tersebut murni secara kromatografi (Stahl, 1985; Mulja dan Suherman, 1995).

2.5 Tinjauan Tentang Spektroskopi

2.5.1 Spektrofotometer Ultraviolet

Spektrum UV-Vis dapat dipakai untuk tujuan analisis kualitatif dan kuantitatif senyawa organik dan anorganik.

Absorpsi cahaya UV atau cahaya tampak mengakibatkan transisi elektronik yaitu promosi elektron-elektron dan orbital keadaan dasar yang berenergi rendah ke orbital keadaan tereksitasi berenergi lebih tinggi (Fessenden, 1999).

Pada spektrofotometri UV-Vis, radiasi UV yang dipakai adalah radiasi UV dekat (190-380 nm) dan sinar tampak (380-780 nm), sedangkan radiasi UV jauh (100-190 nm) tidak pernah dipakai sebab pada daerah tersebut diabsorpsi oleh udara (Fessenden, 1999).

Semua gugus atau gugusan atom yang mengabsorpsi radiasi UV-Vis disebut sebagai kromofor. Gugus kromofor misalnya $C=C$, $C=O$, dan NO_2 . Pada senyawa organik dikenal pula gugus auksokrom yaitu gugus fungsional yang mempunyai elektron bebas seperti $-OH$, $-NH_2$ dan $-OCH_3$. Terikatnya gugus auksokrom oleh gugus kromofor akan menyebabkan pergeseran pita absorpsi menuju ke panjang gelombang yang lebih panjang (pergeseran batokromik) disertai peningkatan intensitas serapan (efek hiperkromik) (Fessenden, 1991; Mulja, 1995)

2.5.2 Spektrofotometer Infra Merah

Spektrofotometri infra merah ditujukan untuk maksud penentuan gugus molekul pada analisa kualitatif, di samping untuk analisa kuantitatif. Daerah infra merah dapat dibedakan menjadi tiga bagian, yaitu: daerah Infra merah dekat ($13000-4000\text{ cm}^{-1}$), daerah infra merah tengah ($4000-200\text{ cm}^{-1}$) dan daerah infra merah jauh ($200-10\text{ cm}^{-1}$).

Radiasi IR yang dipakai untuk analisis instrumental adalah radiasi IR yang rentang bilangan gelombangnya antara ($4000-670\text{ cm}^{-1}$). Radiasi IR ini terbagi lagi menjadi daerah gugus fungsi ($4000-1600\text{ cm}^{-1}$) dan daerah sidik jari ($1600-670\text{ cm}^{-1}$) (Mulja, 1995).

Asam karboksilat menunjukkan pita ulur O-H yang diamati pada bilangan gelombang 3300-2500 cm^{-1} dan biasanya berpusat pada daerah sekitar 3000 cm^{-1} . Pita ulur C=O pada daerah 1725-1700 cm^{-1} , pita ulur C-O dan tekuk O-H muncul sebagai dua buah pita didekat 1320-1210 cm^{-1} dan 1440-1395 cm^{-1} (Silverstein, 1991).

Pada gugus aromatik, vibrasi C-H tekuk keluar bidang ditunjukkan dengan pita kuat pada daerah 900-675 cm^{-1} . Vibrasi C-H tekuk diamati pada daerah 1300-1000 cm^{-1} . Vibrasi C-H ulur diamati pada daerah 3100-3000 cm^{-1} . Vibrasi C=C ulur pada daerah 1600-1585 cm^{-1} dan 1500-1411 cm^{-1} sebagai pita kembar tergantung sifat dari substitusi pada cincin (Silverstein, 1991).

2.5.3 Spektrometer ^1H -Resonansi Magnet Inti (^1H NMR)

Spektroskopi ^1H -Resonansi Magnet Inti dapat digunakan untuk analisa kualitatif, khususnya dalam penentuan struktur molekul zat organik. Dari hasil pengamatan spektrometer ^1H -Resonansi Magnet Inti dapat diketahui jenis, lokasi dan jumlah gugus fungsi, gugus tetangga serta hubungan gugus tersebut dengan tetangganya.

Inti atom ^1H dan ^{13}C dikelilingi oleh medan magnet yang lemah. Jika senyawa mengandung atom-atom ini ditempatkan diantara medan magnet yang kuat, medan magnet inti akan terorientasi terhadap medan magnet luar, baik secara paralel. Perbedaan energi orientasi paralel tampak sebagai frekuensi radio pada pita spektrum elektromagnetik.

Frekuensi momen magnet inti dapat berubah dengan berubahnya kekuatan magnet luar, demikian juga sebaliknya. Apabila inti atom yang telah berada di bawah pengaruh medan magnet luar diberi radiasi elektromagnetik yang setara frekuensinya, maka sebagian momen magnet inti yang terorientasi paralel akan berbalik menjadi antiparalel dengan tingkat energi yang lebih tinggi.

Untuk mengubah orientasi proton diperlukan kombinasi kekuatan medan magnet luar dan frekuensi radio elektromagnetik, karena tiap proton dalam molekul berbeda letak, macam dan jumlahnya. Hal ini dapat dicapai dengan memakai frekuensi radiasi elektromagnetik yang tetap dan kekuatan medan magnet diubah sampai dicapai keadaan resonansi.

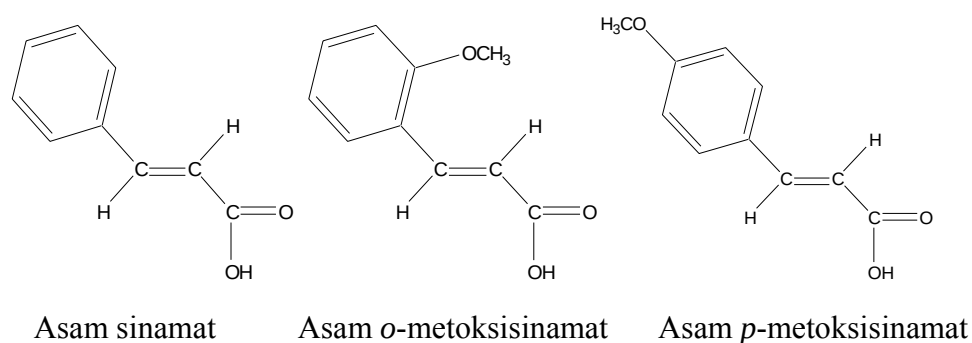
Analisis dengan metode spektrometer ^1H -Resonansi Magnet Inti dilakukan dengan pengamatan pergeseran kimia (δ). Pergeseran kimia adalah posisi resonansi sebuah proton tertentu dalam pengaruh medan magnet luar berkekuatan tertentu yang posisinya berbeda terhadap proton standar internal. Jika proton berada dalam lingkungan kerapatan elektron yang tinggi, δ akan bergeser pada harga yang tinggi sebaliknya δ akan rendah pada keadaan lingkungan proton dengan kerapatan elektron rendah (Mulja, 1995).

BAB III

KERANGKA KONSEPTUAL

3.1 Landasan Teoritik

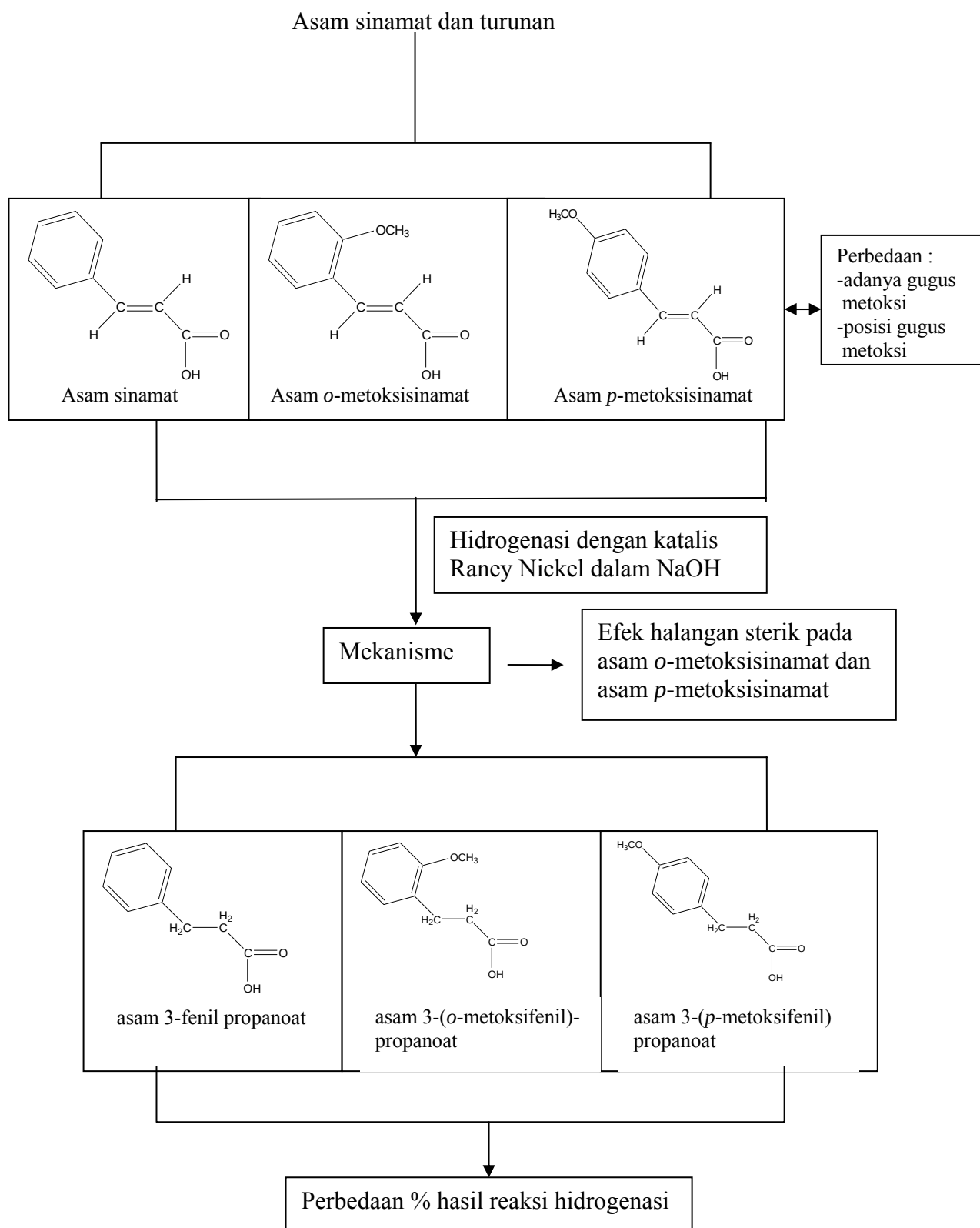
Pada penelitian ini dilakukan hidrogenasi untuk mereduksi ikatan rangkap olefinik terhadap asam sinamat dan turunannya yaitu asam *o*-metoksisinamat dan asam *p*-metoksisinamat dengan katalis Raney Nickel dalam NaOH. Dari ketiga senyawa tersebut dapat dilihat bahwa asam sinamat tidak memiliki substituen pada cincin benzena sedangkan pada cincin benzena asam *o*-metoksisinamat dan asam *p*-metoksisinamat terdapat gugus metoksi yang tersubstitusi pada posisi *orto*- dan posisi *para*-.



Gambar 3.1 struktur asam sinamat, asam *o*-metoksisinamat, asam *p*-metoksisinamat

Halangan sterik dapat berpengaruh pada reaksi hidrogenasi. Pada proses hidrogenasi, atom H yang terikat pada permukaan katalis akan menyerang dari arah yang sama dan arah yang paling kecil halangan steriknya. Halangan sterik pada asam *o*-metoksisinamat lebih besar dibandingkan dengan asam *p*-metoksisinamat sehingga adanya gugus metoksi pada posisi *orto*- dapat mempersulit reaksi hidrogenasi. Pengaruh gugus metoksi tersebut dapat diketahui dari perbedaan persentase hasil reaksi hidrogenasi.

3.2 Bagan Kerangka Konseptual



Gambar 3.2 Bagan Kerangka Konseptual

BAB IV

METODE PENELITIAN

4.1 Bahan dan Alat

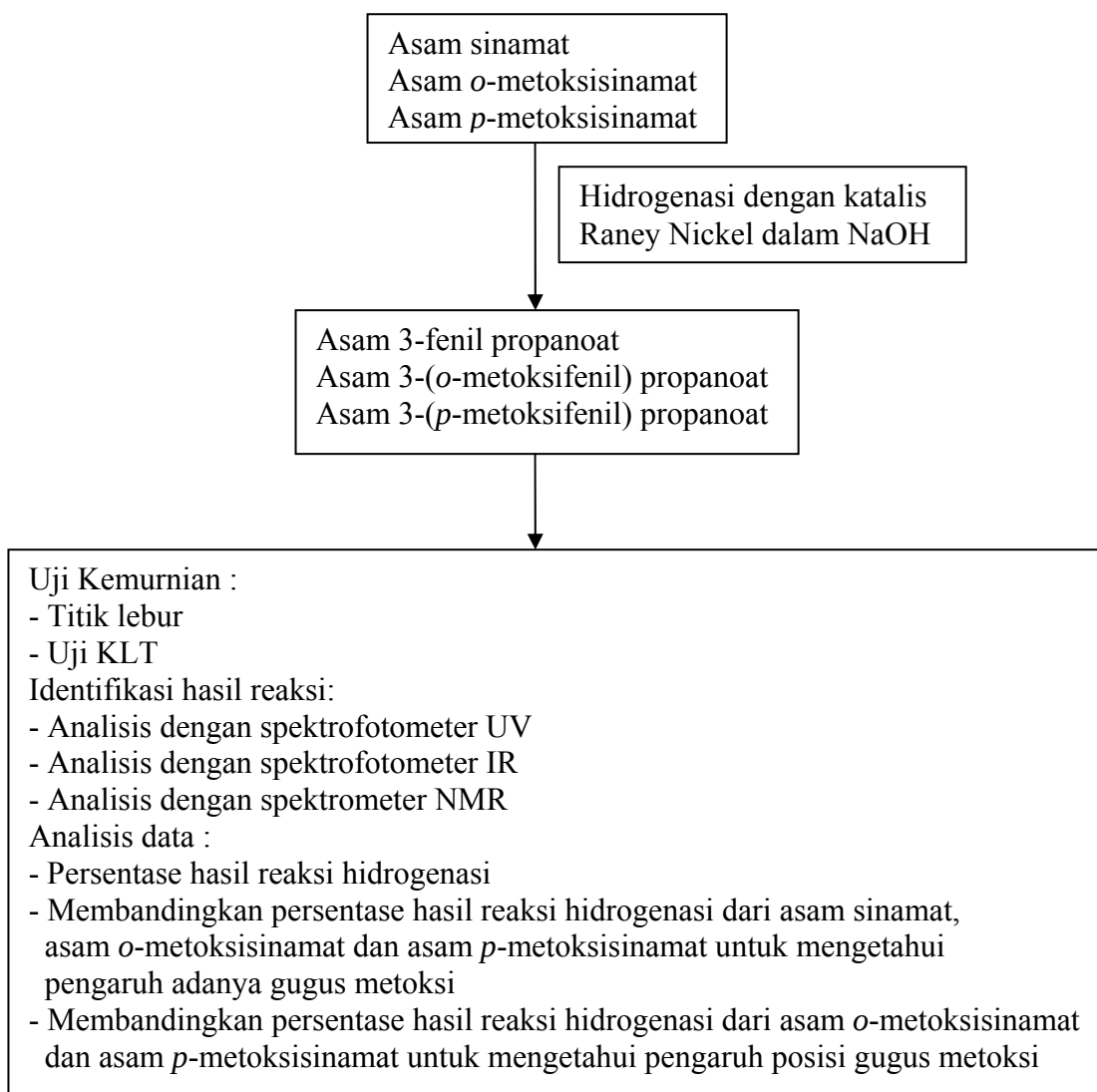
4.1.1 Bahan

1. Asam sinamat (p.a, Merck)
2. Asam *o*-metoksisinamat (Hasil sintesis)
3. Asam *p*-metoksisinamat (Hasil sintesis)
4. Hcl pekat (p.a, Merck)
5. NaOH (p.a, Merck)
6. Etanol (p.a, Merck)
7. Nickel-Aluminium alloy (p.a, Merck)
8. Air suling

4.1.2 Alat yang digunakan

1. Alat-alat gelas
2. Spektrofotometer UV-Vis “Shimadzu” HP 8452 A
3. Spektrofotometer Fourier Transform Infra Merah “Jasco FT-IR 5300”
4. Spektrometer NMR HITACHI R 1900
5. Hot plate
6. Electrothermal Mel-Temp Branstead/Thermolyne

4.2 Rancangan Penelitian



4.3 Cara Kerja

4.3.1 Hidrogenasi asam sinamat

300 mg (2mmol) asam sinamat dimasukkan ke dalam beker glass, ditambahkan ke dalamnya 25 ml larutan NaOH 5% (30 mmol). Campuran dipanaskan sampai garam Na-sinamat larut, kemudian didinginkan sampai suhu ruang. Ke dalam campuran ditambahkan 565 mg Ni-Al alloy (5 mmol) sedikit-sedikit sambil terus diaduk, penambahan Ni-Al alloy ini dilakukan pada suhu ruang kira-kira selama 1 jam. Apabila kecepatan pengeluaran gas berkurang, campuran dipanaskan sampai seluruh gas hidrogen habis kira-kira selama 15

menit. Bila volume campuran berkurang, ditambah air sampai volume asal. Setelah gas hidrogen habis, campuran disaring. Endapan hitam dari Ni dicuci dengan 2×5 ml larutan NaOH 5% panas kemudian dengan 2×5 ml air panas. Filtrat hasil saringan dan hasil pencucian dikumpulkan. Setelah dingin, diteteskan perlahan-lahan 5 ml HCl pekat ke dalamnya, suhu dijaga agar tidak lebih dari 80-85°C. Endapan yang terjadi diambil dengan cara diekstraksi dengan 3×10 ml eter. Fase eter diuapkan, diperoleh kristal putih. Kristal yang diperoleh dilarutkan dalam aseton untuk memisahkan dari sisa Al yang masih bercampur dengan kristal. Fase aseton diuapkan, diperoleh kristal putih kemudian dilakukan rekristalisasi dengan pelarut heksana. Percobaan ini dilakukan sebanyak tiga kali.

4.3.2 Hidrogenasi asam o-metoksisinamat

356 mg (2 mmol) asam o-metoksisinamat dimasukkan ke dalam beker glass, ditambahkan ke dalamnya 25 ml larutan NaOH 5% (30 mmol). Asam o-metoksi sinamat sangat mudah larut dalam NaOH 5%. Campuran diaduk sampai larut. Setelah larut, ke dalam campuran ditambahkan 565 mg Ni-Al alloy (5 mmol) sedikit-sedikit sambil terus diaduk, penambahan Ni-Al alloy ini dilakukan pada suhu ruang kira-kira selama 1 jam. Apabila kecepatan pengeluaran gas berkurang, campuran dipanaskan sampai seluruh gas hidrogen habis kira-kira 15 menit. Bila volume campuran berkurang, ditambah air sampai volume asal. Setelah gas hidrogen habis, campuran disaring. Endapan hitam dari Ni dicuci dengan larutan 2×5 ml NaOH 5% panas kemudian dengan 2×5 ml air panas. Filtrat hasil saringan dan hasil pencucian dikumpulkan. Setelah dingin, diteteskan perlahan-lahan 5 ml HCl pekat ke dalamnya, suhu dijaga agar tidak lebih dari 80-85°C. Endapan yang terjadi disaring dan dicuci dengan aseton untuk memisahkan dari sisa Al yang masih bercampur dengan endapan. Fase aseton yang diperoleh diuapkan, diperoleh kristal putih. Kemudian dilakukan rekristalisasi dengan pelarut heksana. Percobaan ini dilakukan sebanyak tiga kali.

4.3.3 Hidrogenasi asam p-metoksi sinamat

Hidrogenasi asam p-metoksi sinamat dilakukan sesuai dengan metode 4.3.2

4.4 Rekrystalisasi

Kristal yang diperoleh, dimurnikan dengan cara direkrystalisasi menggunakan pelarut heksan. Kristal dilarutkan dalam heksan panas sampai tepat larut dan disaring, kemudian campuran didinginkan pada suhu rendah, kristal yang terbentuk disaring kemudian dikeringkan.

4.5 Identifikasi Kemurnian Senyawa Hasil Reaksi

4.5.1 Penentuan Titik Lebur

Penentuan titik lebur dilakukan dengan alat Electrothermal Melt-Temp Branstead/Thermolyne. Pipa kapiler yang salah satu ujungnya tertutup diisi senyawa hasil hidrogenasi dengan cara menekan pipa kapiler pada serbuk yang telah dihaluskan sampai pipa terisi ± 2 mm. Pipa kapiler dimasukkan ke dalam alat dan dibaca suhu saat zat mulai melebur sampai melebur semuanya.

4.5.2 Identifikasi dengan Kromatografi Lapis Tipis

Sampel yang akan diuji dilarutkan dalam etanol dan ditotolkan pada fase diam dan dibiarkan kering. Setelah kering, lempeng dimasukkan ke dalam bejana kromatografi yang telah dijenuhkan dengan fase gerak, dibiarkan beberapa saat sampai fase gerak naik dan mencapai jarak yang telah ditentukan. Kemudian lempeng dikeluarkan dan dikeringkan, setelah itu dihitung R_f nya dan dibandingkan antara R_f senyawa awal dengan R_f senyawa hasil hidrogenasi.

4.6 Analisis dengan Spektrofotometer

4.6.1 Analisis dengan Spektrofotometer Ultra Violet

Kristal dilarutkan dalam pelarut etanol p.a kemudian diukur dengan spektrofotometer UV pada panjang gelombang 200-400 nm. Diamati bentuk spektra dan panjang gelombang maksimum.

4.6.2 Analisis dengan Spektrofotometer Infra Merah

Sejumlah kristal dicampur dengan kalium bromida yang telah dikeringkan dan campuran digerus halus kemudian dimasukkan ke dalam alat pembuat pelet KBr. Pelet KBr yang dihasilkan diletakkan pada sampel holder dari alat sampel holder dari alat spektrofotometer infra merah dan direkam hasil spektranya.

4.6.3 Analisis dengan Spektrometer Resonansi Magnetik Inti (NMR)

Sejumlah zat dilarutkan dalam 0,5 ml kloroform, dimasukkan dalam tabung NMR dengan diameter 5 mm . Tabung diletakkan diantara magnet utara dan selatan, kemudian direkam.

4.7 Analisis Data dan Statistik

4.7.1 Perhitungan Persentase Hasil Reaksi

1. Zat hasil sintesis dihitung persentasenya dengan menggunakan rumus :

$$\% \text{ Hasil} = \frac{\text{mol senyawa hasil reaksi percobaan}}{\text{mol senyawa hasil reaksi teoritis}} \times 100\%$$

2. Pengaruh gugus metoksi dan perbedaan posisi gugus metoksi dapat diketahui dengan membandingkan persentase hasil reaksinya, yaitu:

a. Pengaruh gugus metoksi

Tabel 4.1 Perbandingan persentase hasil reaksi hidrogenasi asam sinamat, asam *o*-metoksisinamat dan asam *p*-metoksisinamat

Replikasi	% Hasil reaksi hidrogenasi		
	Asam sinamat	Asam <i>o</i> -metoksisinamat	Asam <i>p</i> -metoksisinamat
I			
II			
III			
Σ			
N			
X			
SD			

$$\text{Standar deviasi (SD)} = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n}}$$

Tabel 4.2 Tabel anova :

Sumber variasi	DF	SS	MS	F hitung
Antar perlakuan/antar kelompok	K-1	SS_T	$MS_T = \frac{SS_T}{K-1}$	$\frac{MS_T}{MS_E} =$
Didalam perlakuan	N-K	SS_E	$MS_E = \frac{SS_E}{N-K}$	
Total	N-1	SS		

Keterangan :

N = jumlah masing-masing replikasi

MS = mean sum square = jumlah kuadrat

K = treatment

F hitung = Variation of Ratio

N = jumlah percobaan total

SS total = SS = sum square total = jumlah kuadrat

Variasi dari masing-masing harga X terhadap rata-rata dari seluruh X :

Rumus :

$$SS = \sum_{j=1}^k \sum_{i=1}^{n_j} X_{ij}^2 - \frac{T^2}{N}$$

SS within (SS_E) :

$$SS_E = \sum_{j=1}^k \sum_{i=1}^{n_j} X_{ij}^2 - \sum_{j=1}^k \frac{(T_j)^2}{n_j}$$

SS Among (SS_T) = sum square treatment

= variasi dari harga rata-rata dari kelompok/perlakuan terhadap
harga rata-rata dari seluruh X

SS total = SS within + SS among

Hipotesa :

H_0 : tidak ada perbedaan bermakna antara ketiga hasil reaksi hidrogenasi yang berbeda

H_a : ada perbedaan bermakna antara ketiga hasil reaksi hidrogenasi yang berbeda minimal satu pasang

$$H_0 : X_1 = X_2 = X_3$$

$$H_a : X_1 \neq X_2 \neq X_3$$

$$X_1 \neq X_2 = X_3$$

$$X_1 = X_2 \neq X_3$$

Hasil F hitung yang didapat dibandingkan dengan nilai F dari tabel (F tabel) pada tingkat kemaknaan 95 % ($\alpha = 0,05$)

Jika:

$F_{hitung} > F_{tabel} \rightarrow H_0$ ditolak, H_a diterima, berarti ada perbedaan bermakna.

$F_{hitung} < F_{tabel} \rightarrow H_0$ diterima, H_a ditolak, berarti tidak ada perbedaan bermakna.

Untuk mengetahui manakah dari ketiga hasil reaksi hidrogenasi yang mempunyai perbedaan bermakna dilakukan uji HSD (Honestly Significant difference)

$$HSD = q^\alpha, k, N-k \sqrt{\frac{MS_E}{n}}$$

$q^\alpha, k, N-k$: diperoleh dari tabel

n : jumlah pengamatan

Hitung selisih $X_a - X_b$

Tabel 4.3 Tabel uji HSD (Honestly Significant Difference)

	$X_1 =$	$X_2 =$	$X_3 = 60,49$
$X_1 =$	-	$X_1 - X_2 =$	$X_1 - X_3 =$
$X_2 =$	$X_2 - X_1 =$	-	$X_2 - X_3 =$
$X_3 =$	$X_3 - X_1 =$	$X_3 - X_2 =$	-

b. Pengaruh posisi gugus metoksi

Tabel 4.4 Perbandingan persentase hasil reaksi hidrogenasi asam *o*-metoksisinamat dan asam *p*-metoksisinamat

Percobaan	% Hasil Reaksi Hidrogenasi	
	Asam <i>o</i> -metoksisinamat	asam <i>p</i> -metoksisinamat
1		
2		
3		
Rata-rata		
SD		

Untuk mengetahui adanya perbedaan bermakna dari hasil hidrogenasi asam *o*-metoksisinamat dan asam *p*-metoksisinamat dilakukan analisa statistik uji *t* dari sampel bebas (pooled *t* test) dengan $\alpha = 0,05$.

Hipotesis penelitian dapat dirumuskan sebagai berikut :

H_0 = tidak ada perbedaan bermakna antara persentase hasil reaksi hidrogenasi asam *o*-metoksisinamat dengan persentase hasil reaksi hidrogenasi asam *p*-metoksisinamat.

H_a = ada perbedaan bermakna antara persentase hasil reaksi hidrogenasi asam *o*-metoksisinamat dengan persentase hasil reaksi hidrogenasi asam *p*-metoksisinamat.

Rumus *t* hitung:

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{sp \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}}$$

Hasil *t* hitung yang diperoleh dibandingkan dengan *t* tabel

Jika:

$t_{hitung} > t_{tabel} \rightarrow H_0$ ditolak, H_a diterima, berarti ada perbedaan bermakna.

$t_{hitung} < t_{tabel} \rightarrow H_0$ diterima, H_a ditolak, berarti tidak ada perbedaan bermakna.

BAB V

HASIL PENELITIAN

5.1. Identifikasi Kemurnian Asam 3-fenilpropanoat

5.1.1 Identifikasi Kemurnian Asam 3-fenilpropanoat dengan Titik Lebur

Pada identifikasi kemurnian asam 3-fenilpropanoat dengan titik lebur, digunakan alat *Electrothermal Mel-Temp Barnstead/Thermolyne* dan dilakukan replikasi sebanyak 3 (tiga) kali. Caranya seperti yang telah diuraikan pada bagian 4.5.1. Hasil penentuan titik lebur dapat dilihat pada tabel 5.1. Pemeriksaan organoleptis asam 3-fenilpropanoat dapat dilihat pada tabel 5.2.

Tabel 5.1 Penentuan Titik Lebur Asam 3-fenilpropanoat dengan Alat *Electrothermal Mel-Temp Barnstead/Thermolyne*

Replikasi	Titik lebur (° C) Asam sinamat	Titik lebur (° C) Asam 3- fenilpropanoat
I	131 - 132 131 - 132 131 – 132	41-42 41-42 41-42
II	131 - 132 131 - 132 131 – 132	41 – 42 41 - 42 41 – 42
III	131 - 132 131 - 132 131 – 132	41 – 42 41 - 42 41 – 42
Rata-rata	131-132	41-42

Tabel 5.2 Pemeriksaan Organoleptis Asam 3-fenilpropanoat

Jenis Pemeriksaan	Hasil Pemeriksaan	
	Asam sinamat	Asam 3-fenilpropanoat
Bentuk	Serbuk hablur	Kristal jarum
Warna	Putih	Putih
Bau	Tidak berbau	Berbau tengik

5.1.2 Identifikasi kemurnian asam 3-fenilpropanoat dengan Kromatografi

Lapis Tipis

Analisa dengan kromatografi lapis tipis dilakukan dengan cara seperti pada bagian 4.5.2 dan didapatkan data seperti pada tabel 5.3

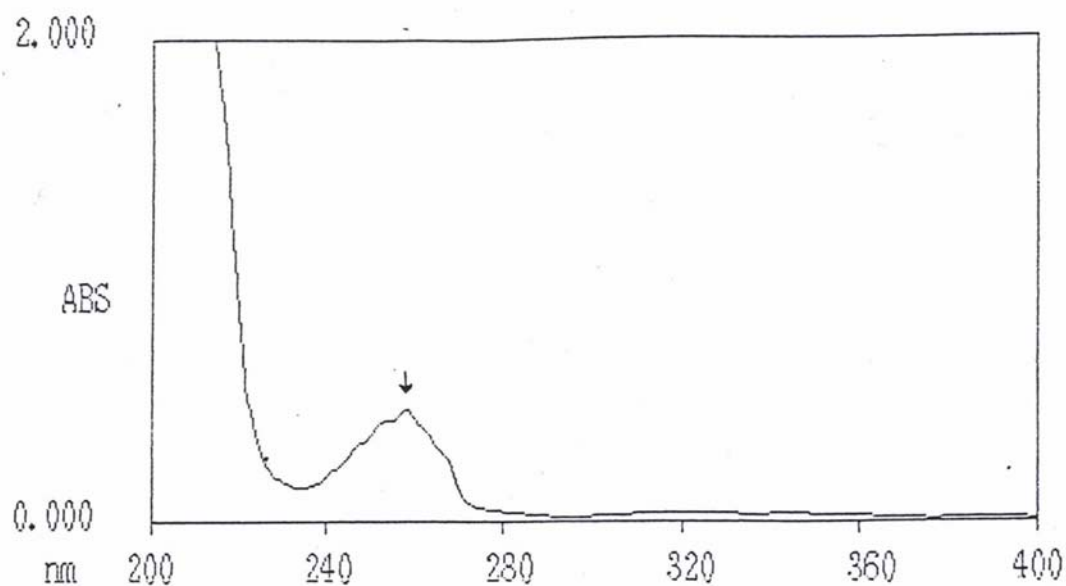
Tabel 5.3 Harga Rf Asam 3-fenilpropanoat

Fase gerak	Rf		Jumlah noda	Warna noda (UV 254 nm)
	Hasil sintesis	Bahan awal		
Heksan : Kloroform 2 : 1	0,71	0,70	Satu	Ungu
Kloroform : Metanol 2 : 1	0,79	0,80	Satu	Ungu
Metanol : Etil-Asetat 3 : 1	0,83	0,83	Satu	Ungu

5.2 Analisis secara Spektroskopi

5.2.1 Analisis Asam 3-fenilpropanoat secara UV-Vis

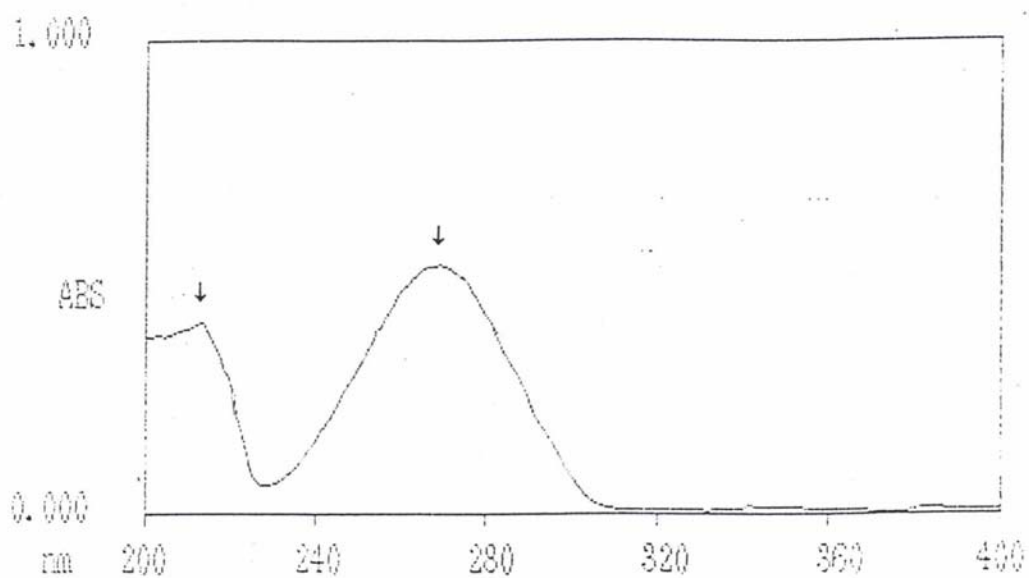
Analisis dengan Spektrofotometri Ultraviolet dilakukan sesuai bagian 4.6.1. Spektrum senyawa hasil sintesis asam 3-fenilpropanoat memberikan serapan maksimum pada panjang gelombang 206 nm dan 258 nm. Untuk lebih jelasnya dapat dilihat pada gambar 5.1. Pada spektrum bahan awal asam sinamat diperoleh serapan maksimum pada panjang gelombang 212,5 nm dan 269 nm. Spektrum dari asam sinamat dapat dilihat pada gambar 5.2.



Gambar 5.1 Spektrum UV-Vis Asam 3-fenilpropanoat

Alat : Spektrofotometer UV-Vis "Shimadzu" HP 8452 A

Pelarut : EtOH



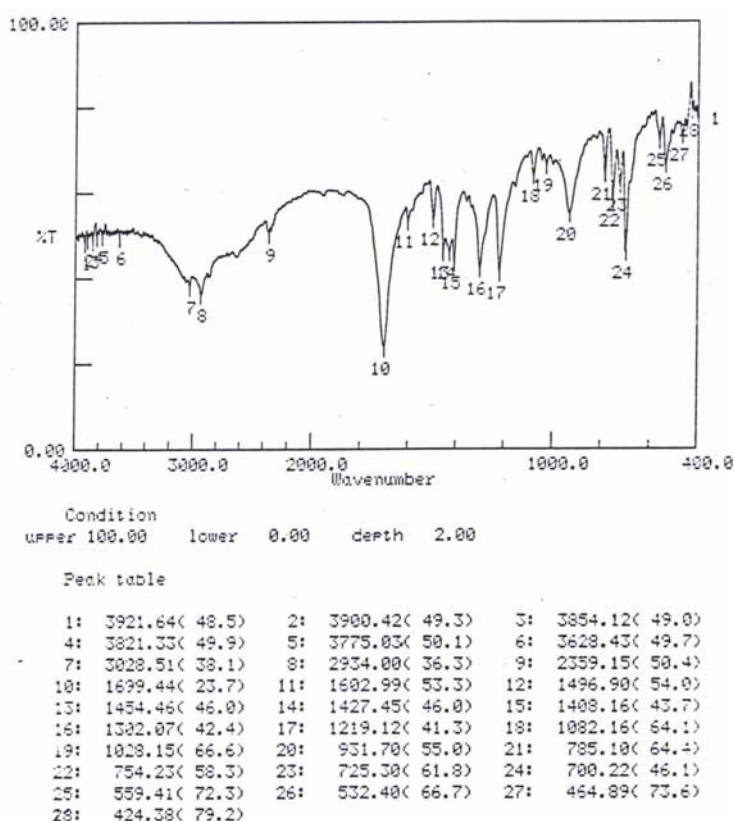
Gambar 5.2 Spektrum UV-Vis Asam sinamat

Alat : Spektrofotometer UV-Vis "Shimadzu" HP 8452 A

Pelarut : EtOH

5.2.2 Analisis Asam 3-fenilpropanoat dengan Spektrofotometri Inframerah

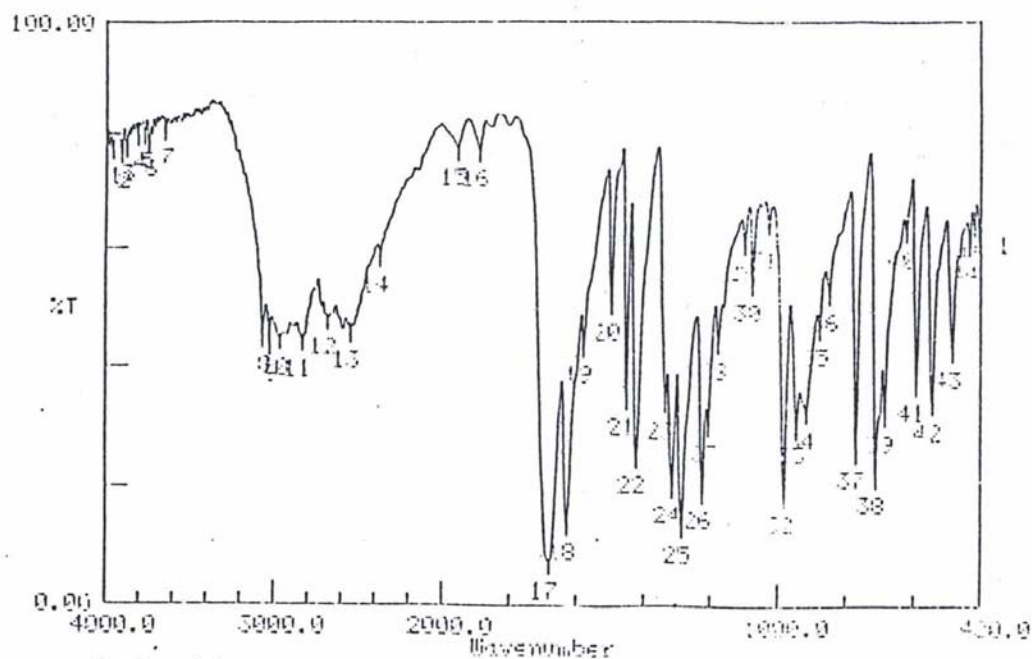
Analisis asam 3-fenilpropanoat dengan metode Spektrofotometri Inframerah dilakukan sesuai bagian 4.6.2. Analisis asam 3-fenilpropanoat dengan spektrofotometri Inframerah menghasilkan data sebagai berikut : $1699,44\text{ cm}^{-1}$ (C=O ulur); $1302,07\text{ cm}^{-1}$ (C-O ulur); $1602,99\text{ cm}^{-1}$ (C-C ulur aromatis); $3028,51\text{ cm}^{-1}$ (C-H ulur aromatis); 1427 cm^{-1} (O-H tekuk). Spektrum IR dari asam 3-fenilpropanoat dapat dilihat pada gambar 5.3. Pada bahan awal asam sinamat diperoleh data IR sebagai berikut : $1680,15\text{ cm}^{-1}$ (C=O ulur); $1222,98\text{ cm}^{-1}$ (C-O ulur); $1628,07\text{ cm}^{-1}$ (C=C ulur aromatis); $3028,51\text{ cm}^{-1}$ (C-H ulur aromatis); $1419,74\text{ cm}^{-1}$ (O-H tekuk). Spektrum IR bahan awal asam sinamat dapat dilihat pada gambar 5.4.



Gambar 5.3 Spektrum IR dari Asam 3-fenilpropanoat

Alat : Spektrofotometer Fourier Transform Infra Merah "JASCO FT/IR 5300"

Fase : Pellet KBr



1: 3962.14(77.4)	2: 3908.13(76.7)	3: 3877.27(78.9)
4: 3811.68(79.8)	5: 3769.25(80.1)	6: 3744.17(78.9)
7: 3647.72(80.9)	8: 3067.09(45.1)	9: 3026.58(43.7)
10: 2964.86(44.7)	11: 2829.83(44.4)	12: 2679.37(48.1)
13: 2544.34(46.9)	14: 2568.80(58.7)	15: 1954.07(77.4)
16: 1888.48(77.1)	17: 1680.15(7.3)	18: 1628.07(14.9)
19: 1577.91(43.7)	20: 1494.97(50.6)	21: 1448.67(55.9)
22: 1419.74(25.3)	23: 1334.86(34.3)	24: 1317.64(20.2)
25: 1284.71(13.5)	26: 1222.98(19.4)	27: 1205.62(30.6)
28: 1176.68(44.4)	29: 1097.60(61.2)	30: 1074.45(54.3)

Gambar 5.4 Spektrum IR dari Asam sinamat

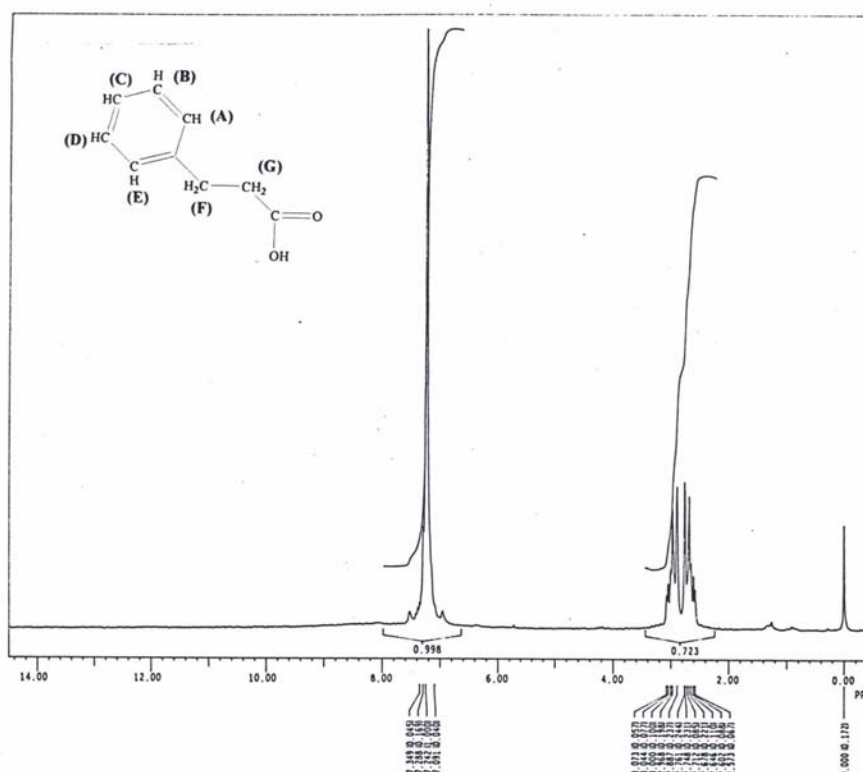
Alat : Spektrofotometer Fourier Transform Infra Merah "JASCO
FT/IR 5300"

Fase : Pellet KBr

5.2.3 Analisis Asam 3-fenilpropanoat dengan Spektrometri Resonansi

Magnetik Inti (^1H NMR)

Pada analisis asam 3-fenilpropanoat dengan metode Spektrometri Resonansi Magnetik Inti (^1H NMR) dilakukan sesuai bagian 4.6.3. Spektrum dari asam 3-fenilpropanoat dapat dilihat pada gambar 5.5. Untuk mengetahui data spektrum ^1H NMR asam 3-fenilpropanoat dapat dilihat pada tabel 5.4. Spektrum bahan awal asam sinamat dapat dilihat pada gambar 5.6 dan data spektrum ^1H NMR asam sinamat dapat dilihat pada tabel 5.5.



Gambar 5.5 Spektrum ^1H NMR Asam 3-fenilpropanoat

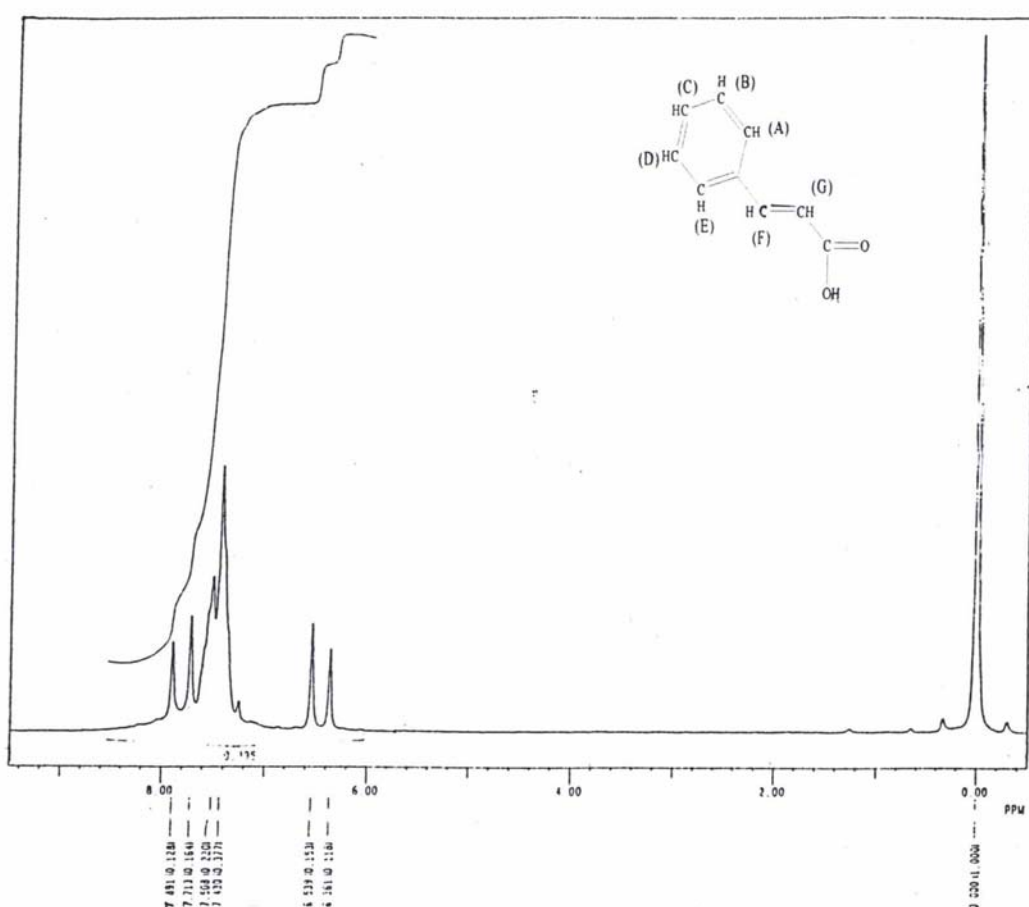
Alat : Spektrometer NMR HITACHI R 1900 (90 MHz)

Pelarut : CDCl_3

Pembanding : TMS

Tabel 5.4 Data Spektrum ^1H NMR Asam 3-fenilpropanoat

Proton	Pergeseran Kimia δ (ppm)	Pola Pemisahan
H aromatis (A,B,C,D,E)	7,09-7,35	Singlet
H pada C-C (F)	2,57-2,76	Triplet
(G)	2,89-3,07	Triplet

**Gambar 5.6 Spektrum ^1H NMR Asam sinamat**

Alat : Spektrometer NMR HITACHI R 1900 (90 MHz)

Pelarut : CDCl_3

Pembanding : TMS

Tabel 5.5 Data Spektrum ^1H NMR Asam sinamat

Proton	Pergeseran Kimia δ (ppm)	Pola Pemisahan
H aromatis (A,B,C,D,E)	7,43-7,51	Singlet
H pada C=C (F) (G)	6,36-6,54 7,71-7,89	Doblet Doblet

5.3 Identifikasi Kemurnian Asam 3-(*o*-metoksifenil)propanoat

5.3.1 Identifikasi Kemurnian Asam 3-(*o*-metoksifenil)propanoat dengan Titik Lebur

Pada identifikasi kemurnian asam 3-(*o*-metoksifenil)propanoat dengan titik lebur, digunakan alat *Electrothermal Mel-Temp Barnstead/Thermolyne* dan dilakukan replikasi sebanyak 3 (tiga) kali. Caranya seperti yang telah diuraikan pada bagian 4.5.1. Hasil penentuan titik lebur dapat dilihat pada tabel 5.6. Pemeriksaan organoleptis asam 3-(*o*-metoksifenil)propanoat dapat dilihat pada tabel 5.7.

Tabel 5.6 Penentuan Titik Lebur Asam 3-(*o*-metoksifenil)propanoat dengan Alat *Electrothermal Mel-Temp Barnstead/Thermolyne*

Replikasi	Titik lebur ($^{\circ}\text{C}$) Asam <i>o</i> - metoksisinamat	Titik lebur ($^{\circ}\text{C}$) Asam 3-(<i>o</i> -metoksifenil)- propanoat
I	181 – 182	80 – 81
	181 - 182	80 - 81
	181 – 182	80 – 81
II	181 – 182	79 – 80
	181 - 182	80- 81
	181 – 182	80 – 81
III	181 – 182	80 – 81
	181 - 182	80 - 81
	181 – 182	80 – 81
Rata-rata	181 – 182	80 – 81

Tabel 5.7 Pemeriksaan Organoleptis Asam 3-(*o*-metoksifenil)propanoat

Jenis Pemeriksaan	Hasil Pemeriksaan	
	Asam <i>o</i> -metoksisinamat	Asam 3-(<i>o</i> -metoksifenil)propanoat
Bentuk	Kristal jarum	Kristal jarum
Warna	Putih	Putih
Bau	Tidak berbau	Tidak berbau

5.3.2 Identifikasi kemurnian asam 3-(*o*-metoksifenil)propanoat dengan Kromatografi Lapis Tipis

Analisa dengan kromatografi lapis tipis dilakukan dengan cara seperti pada bagian 4.5.2 dan didapatkan data seperti pada tabel 5.8.

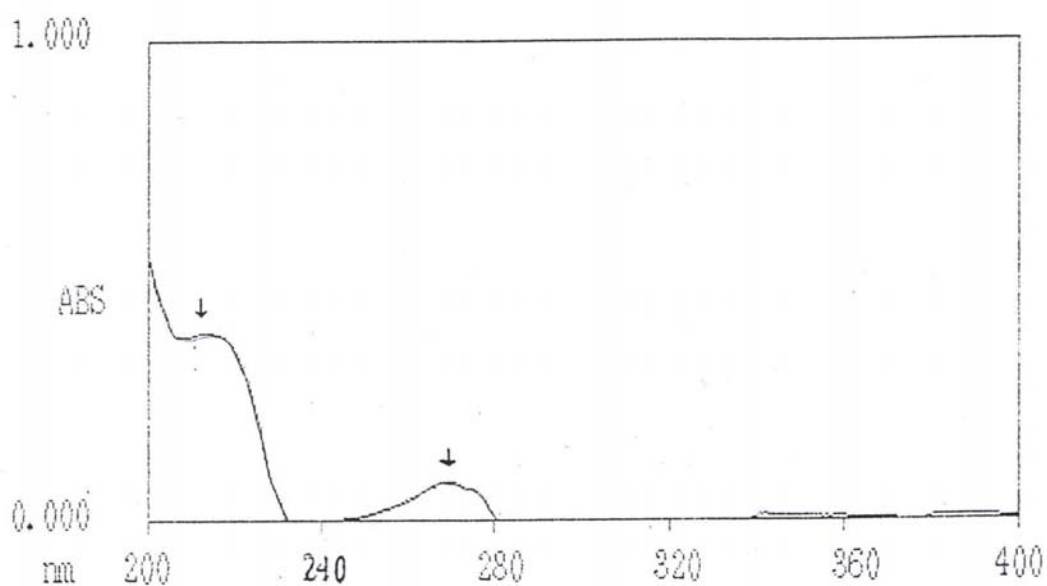
Tabel 5.8 Harga Rf Asam 3-(*o*-metoksifenil)propanoat

Fase gerak	Rf		Jumlah noda	Warna noda (UV 254 nm)
	Hasil sintesis	Bahan awal		
Heksan : Kloroform 2 : 1	0,76	0,77	Satu	Ungu
Kloroform : Metanol 2 : 1	0,83	0,83	Satu	Ungu
Metanol : Etil-Asetat 3 : 1	0,83	0,83	Satu	Ungu

5.4 Analisis secara Spektroskopi

5.4.1 Analisis Asam 3-(*o*-metoksifenil)propanoat secara UV-Vis

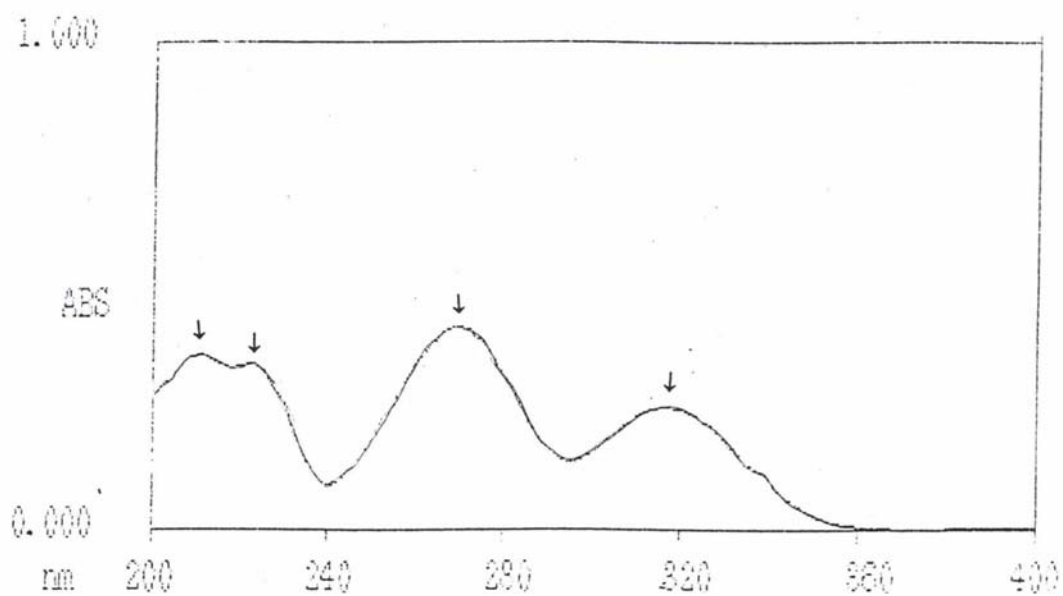
Analisis dengan Spektrofotometri Ultraviolet dilakukan sesuai bagian 4.6.1. Spektrum senyawa hasil sintesis memberikan serapan maksimum pada panjang gelombang 213,5 nm dan 269 nm. Untuk lebih jelasnya dapat dilihat pada gambar 5.7. Pada spektrum bahan awal asam *o*-metoksisinamat diperoleh serapan maksimum pada panjang gelombang 210,5 nm, 222,5 nm, 269,5 nm dan 316,5 nm. Spektrum dari asam *o*-metoksisinamat dapat dilihat pada gambar 5.8.



Gambar 5.7 Spektrum UV-Vis Asam 3-(*o*-metoksifenil)propanoat

Alat : Spektrofotometer UV-Vis "Shimadzu" HP 8452 A

Pelarut : EtOH



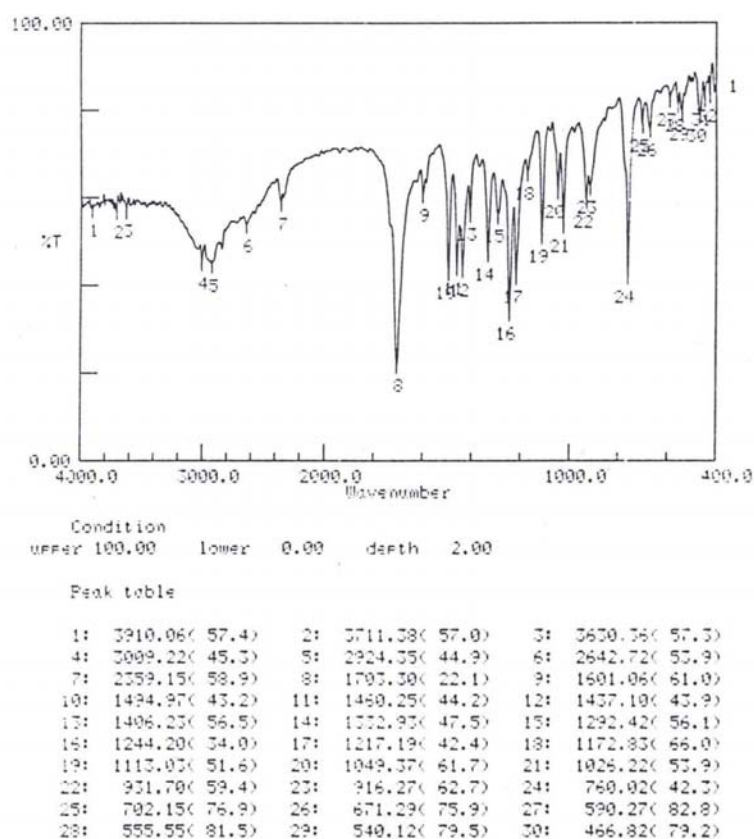
Gambar 5.8 Spektrum UV-Vis Asam 3-(*o*-metoksifenil)propanoat

Alat : Spektrofotometer UV-Vis "Shimadzu" HP 8452 A

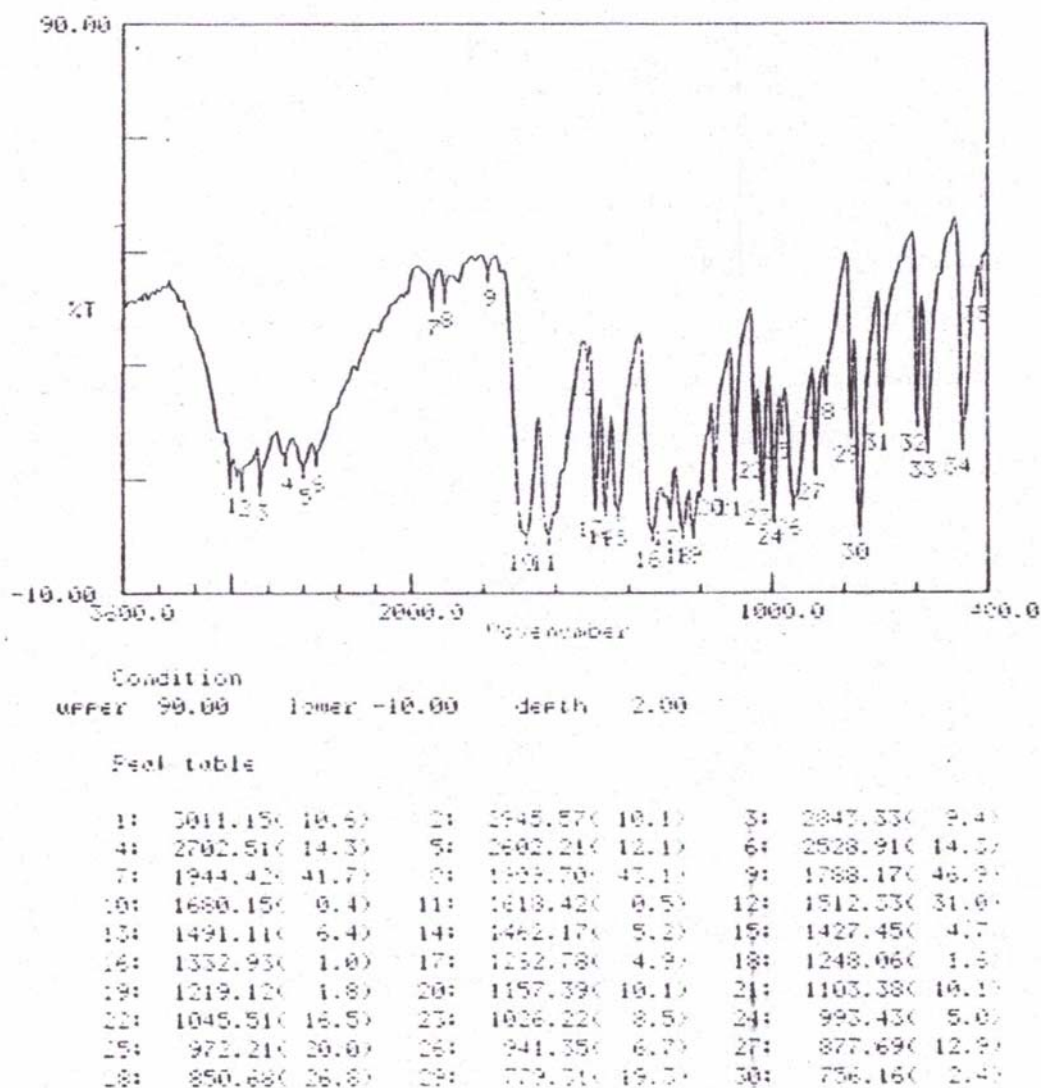
Pelarut : EtOH

5.4.2 Analisis Asam 3-(*o*-metoksifenil)propanoat dengan Spektrofotometri Inframerah

Analisis asam 3-(*o*-metoksifenil)propanoat dengan metode Spektrofotometri Inframerah dilakukan sesuai bagian 4.6.2. Analisis asam 3-(*o*-metoksifenil)propanoat dengan spektrofotometri Inframerah menghasilkan data sebagai berikut : $1703,30\text{ cm}^{-1}$ (C=O ulur); $1244,20\text{ cm}^{-1}$ (C-O ulur); $1601,06\text{ cm}^{-1}$ (C=C ulur aromatis); $3009,22\text{ cm}^{-1}$ (C-H ulur aromatis); 1437 cm^{-1} (O-H tekuk). Spektrum IR dari asam 3-(*o*-metoksifenil)propanoat dapat dilihat pada gambar 5.9. Pada bahan awal asam *o*-metoksisinamat diperoleh data IR sebagai berikut : $1680,15\text{ cm}^{-1}$ (C=O ulur); $1219,12\text{ cm}^{-1}$ (C-O ulur); $1618,42\text{ cm}^{-1}$ (C=C ulur aromatis); $3011,15\text{ cm}^{-1}$ (C-H ulur aromatis); $1427,45\text{ cm}^{-1}$ (O-H tekuk). Spektrum IR bahan awal asam *o*-metoksisinamat dapat dilihat pada gambar 5.10.



Gambar 5.9 Spektrum IR dari Asam 3-(*o*-metoksifenil)propanoat
 Alat : Spektrofotometer Fourier Transform Infra Merah “JASCO FT/IR 5300”
 Fase : Pellet KBr



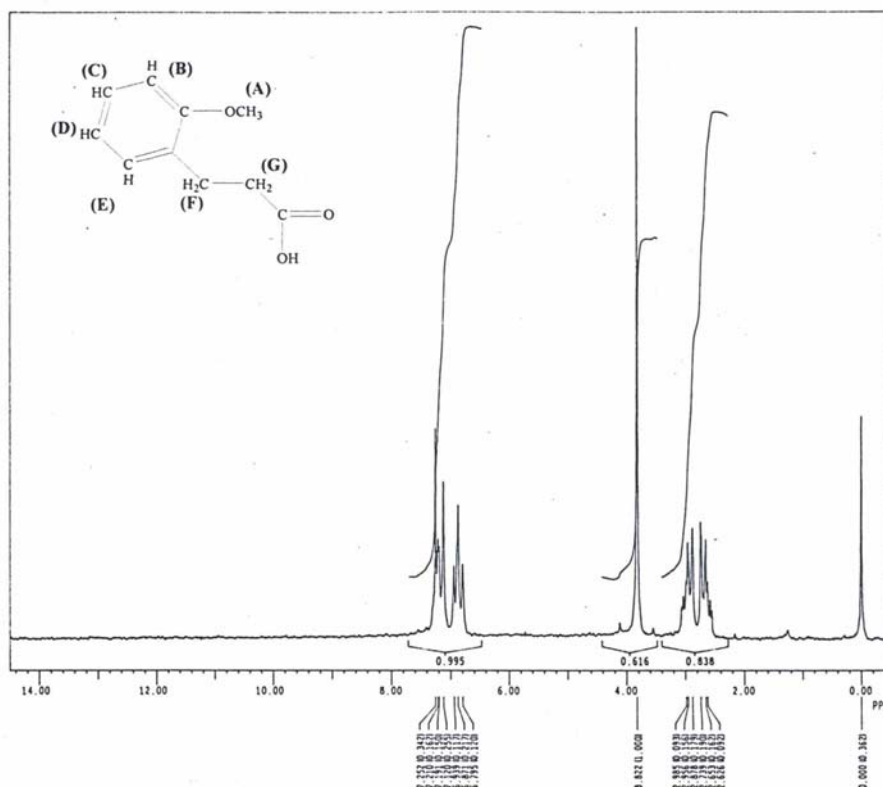
Gambar 5.10 Spektrum IR dari Asam o-metoksisinamat

Alat : Spektrofotometer Fourier Transform Infra Merah "JASCO FT/IR 5300 "

Fase : Pellet KBr

5.4.3 Analisis Asam 3-(*o*-metoksifenil)propanoat dengan Spektrometri Resonansi Magnetik Inti (^1H NMR)

Pada analisis asam 3-(*o*-metoksifenil)propanoat dengan metode Spektrometri Resonansi Magnetik Inti (^1H NMR) dilakukan sesuai bagian 4.6.3. Spektrum dari asam 3-(*o*-metoksifenil)propanoat dapat dilihat pada gambar 5.11. Untuk mengetahui data spektrum ^1H NMR asam 3-(*o*-metoksifenil)propanoat dapat dilihat pada tabel 5.9. Spektrum bahan awal asam *o*-metoksisinamat dapat dilihat pada gambar 5.12 dan data spektrum ^1H NMR asam *o*-metoksisinamat dapat dilihat pada tabel 5.10.



Gambar 5.11 Spektrum ^1H NMR Asam 3- (*o*-metoksifenil)propanoat

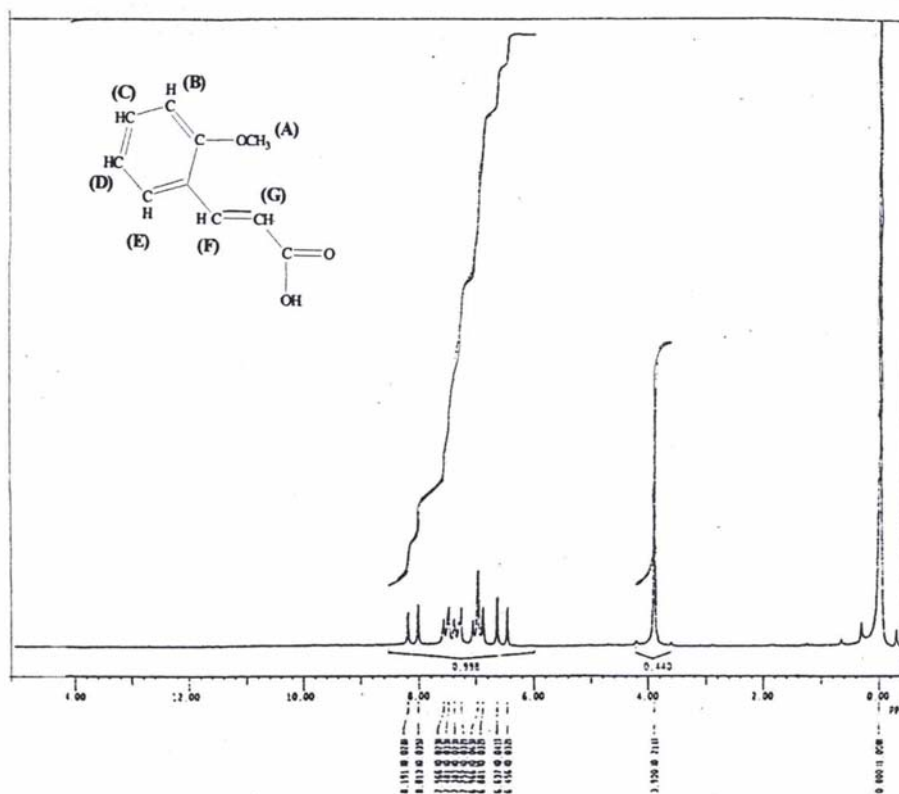
Alat : Spektrometer NMR HITACHI R 1900 (90 MHz)

Pelarut : CDCl_3

Pembanding : TMS

Tabel 5.9 Data Spektrum ^1H NMR Asam 3-(*o*-metoksifenil)propanoat

Proton	Pergeseran Kimia δ (ppm)	Pola Pemisahan
H aromatis (B,C,D,E)	6,80-7,25	Multiplet
H metil yang terikat -O Ar (A)	3,82	Singlet
H pada C-C (F)	2,57-2,76	Triplet
(G)	2,89-3,07	Triplet

Gambar 5.12 Spektrum ^1H NMR Asam *o*-metoksisinamat

Alat : Spektrometer NMR HITACHI R 1900 (90 MHz)

Pelarut : CDCl_3

Pembanding : TMS

Tabel 5.10 Data Spektrum ^1H NMR Asam *o*-metoksisinamat

Proton	Pergeseran Kimia δ (ppm)	Pola Pemisahan
H aromatis (B,C,D,E)	6,96-7,57	Multiplet
H metil yang terikat $-\text{O Ar}$ (A)	3,90	Singlet
H pada C-C (F) (G)	6,47-6,64 8,08-8,19	Doblet Doblet

5.5 Identifikasi Kemurnian Asam 3-(*p*-metoksifenil)propanoat

5.5.1 Identifikasi Kemurnian Asam 3-(*p*-metoksifenil)propanoat dengan Titik Lebur

Pada identifikasi kemurnian Asam 3-(*p*-metoksifenil)propanoat dengan titik lebur, digunakan alat *Electrothermal Mel-Temp Barnstead/Thermolyne* dan dilakukan replikasi sebanyak 3 (tiga) kali. Caranya seperti yang telah diuraikan pada bagian 4.5.1. Hasil penentuan titik lebur dapat dilihat pada tabel 5.11. Pemeriksaan organoleptis asam 3-(*p*-metoksifenil)propanoat dapat dilihat pada tabel 5.12.

Tabel 5.11 Penentuan Titik Lebur Asam 3-(*p*-metoksifenil)propanoat dengan Alat *Electrothermal Mel-Temp Barnstead/Thermolyne*

Replikasi	Titik lebur ($^{\circ}\text{C}$) Asam <i>p</i> -metoksisinamat	Titik lebur ($^{\circ}\text{C}$) Asam 3-(<i>p</i> -metoksifenil)-propanoat
I	169 – 170	95 – 96
	169 - 170	94 - 95
	169 – 170	95 – 96
II	169 – 170	94 – 95
	169 - 170	95 - 96
	169 – 170	95 – 96
III	169 – 170	95 – 96
	169 - 170	95 - 96
	169 – 170	95 – 96
Rata-rata	169 – 170	95 – 96

Tabel 5.12 Pemeriksaan Organoleptis Asam 3-(*p*-metoksifenil)propanoat

Jenis Pemeriksaan	Hasil Pemeriksaan	
	Asam <i>p</i> -metoksisinamat	Asam 3-(<i>p</i> -metoksifenil)propanoat
Bentuk	Kristal jarum	Kristal jarum
Warna	Putih	Putih
Bau	Tidak berbau	Tidak berbau

5.5.2 Identifikasi kemurnian asam 3-(*p*-metoksifenil)propanoat dengan Kromatografi Lapis Tipis

Analisa dengan kromatografi lapis tipis dilakukan dengan cara seperti pada bagian 4.5.2 dan didapatkan data seperti pada tabel 5.13.

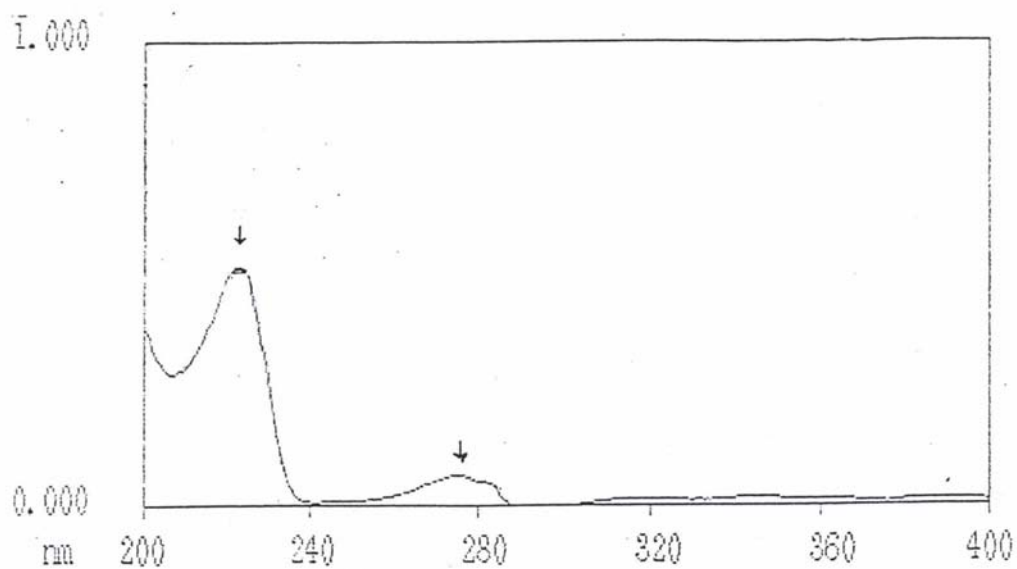
Tabel 5.13 Harga Rf Asam 3-(*p*-metoksifenil)propanoat

Fase gerak	Rf		Jumlah noda	Warna noda (UV 254 nm)
	Hasil sintesis	Bahan awal		
Heksan : Kloroform 2 : 1	0,73	0,73	Satu	Ungu
Kloroform : Metanol 2 : 1	0,83	0,83	Satu	Ungu
Metanol : Etil-Asetat 3 : 1	0,83	0,83	Satu	Ungu

5.6 Analisis secara Spektroskopi

5.6.1 Analisis Asam 3-(*p*-metoksifenil)propanoat secara UV-Vis

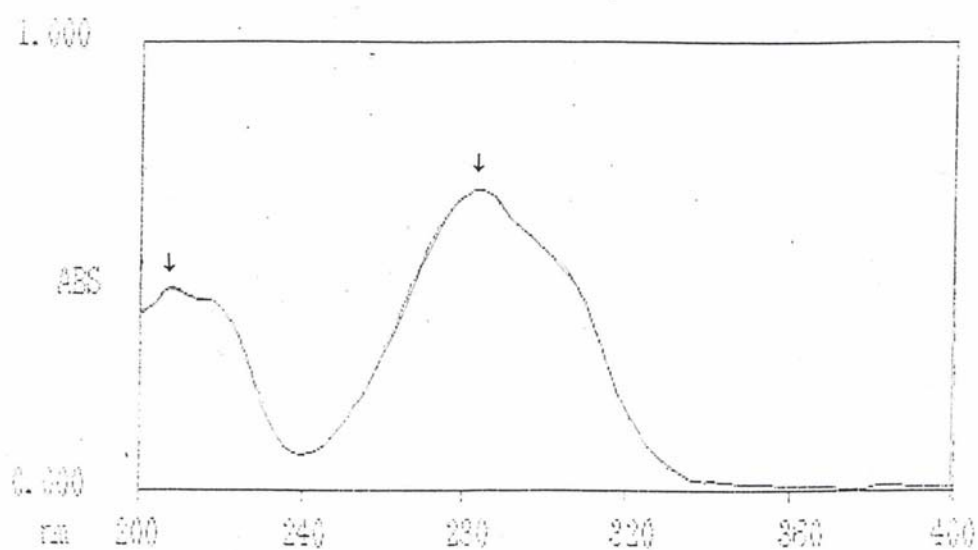
Analisis dengan Spektrofotometri Ultraviolet dilakukan sesuai bagian 4.6.1. Spektrum senyawa hasil sintesis memberikan serapan maksimum pada panjang gelombang 222,5 nm dan 275,5 nm. Untuk lebih jelasnya dapat dilihat pada gambar 5.13. Pada spektrum bahan awal asam *p*-metoksisinamat diperoleh serapan maksimum pada panjang gelombang 208 nm dan 283,5 nm. Spektrum dari asam *p*-metoksisinamat dapat dilihat pada gambar 5.14.



Gambar 5.13 Spektrum UV-Vis Asam 3-(*p*-metoksifenil)propanoat

Alat : Spektrofotometer UV-Vis "Shimadzu" HP 8452 A

Pelarut : EtOH



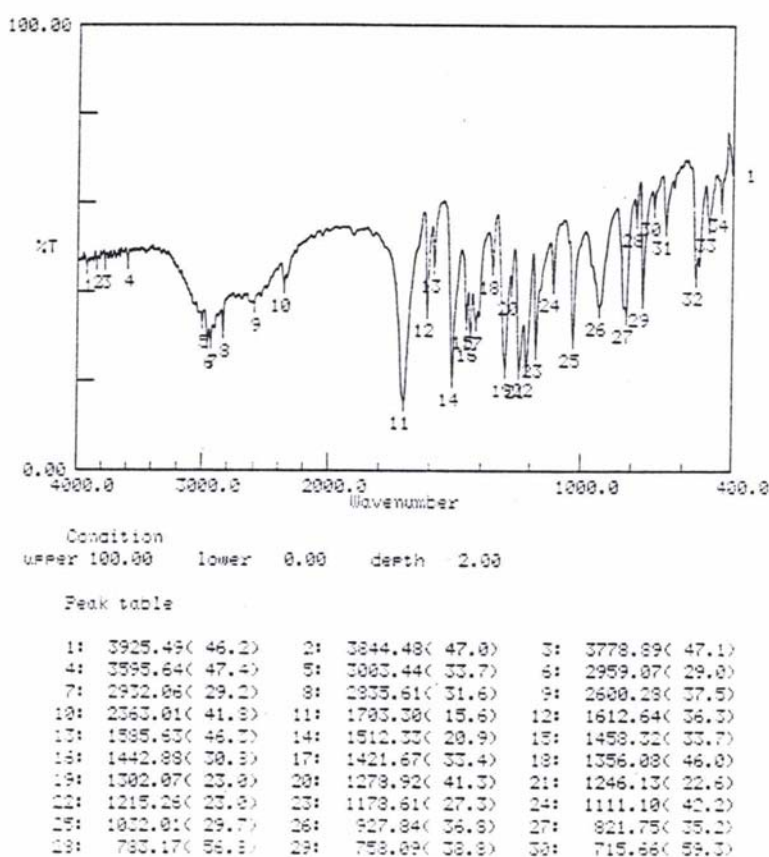
Gambar 5.14 Spektrum UV-Vis Asam *p*-metoksisinamat

Alat : Spektrofotometer UV-Vis "Shimadzu" HP 8452 A

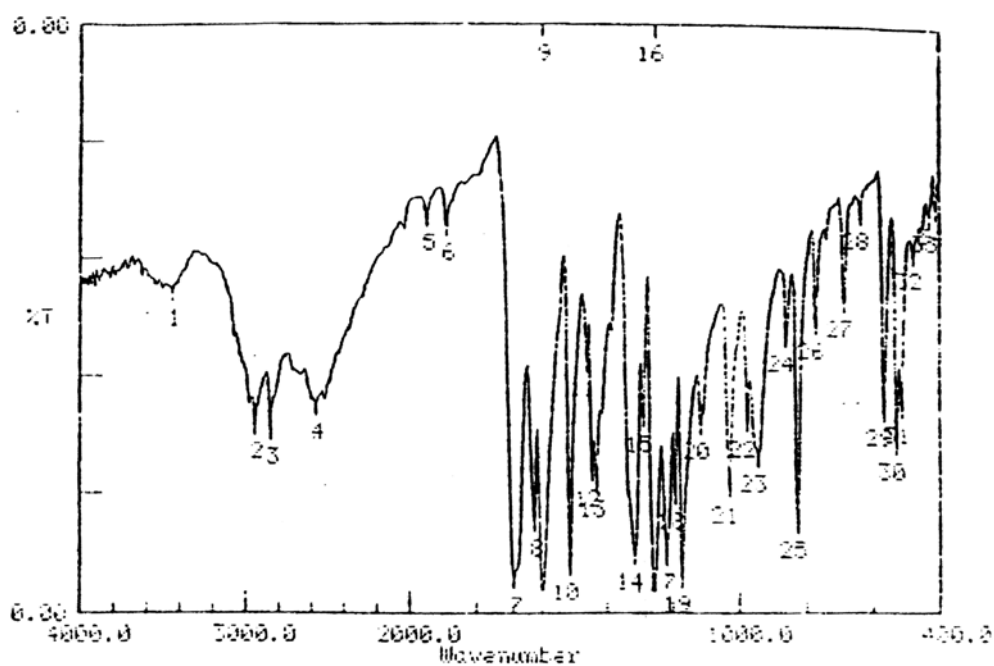
Pelarut : EtOH

5.6.2 Analisis Asam 3-(*p*-metoksifenil)propanoat dengan Spektrofotometri Inframerah

Analisis asam 3-(*p*-metoksifenil)propanoat dengan metode Spektrofotometri Inframerah dilakukan sesuai bagian 4.6.2. Analisis dengan spektrofotometri Inframerah menghasilkan data sebagai berikut : $1703,03\text{ cm}^{-1}$ (C=O ulur); $1215,26\text{ cm}^{-1}$ (C-O ulur); $1612,64\text{ cm}^{-1}$ (C=C ulur aromatis); $3003,44\text{ cm}^{-1}$ (C-H ulur aromatis); 1421 cm^{-1} (O-H tekuk) . Spektrum IR dari asam 3-(*p*-metoksifenil)propanoat dapat dilihat pada gambar 5.15. Pada bahan awal asam *p*-metoksisinamat diperoleh data IR sebagai berikut : $1685,94\text{ cm}^{-1}$ (C=O ulur); $1315,57\text{ cm}^{-1}$ (C-O ulur); $1624,21\text{ cm}^{-1}$ (C=C ulur aromatis); $2937,05\text{ cm}^{-1}$ (C-H ulur aromatis); $1429,36\text{ cm}^{-1}$ (O-H tekuk). Spektrum IR bahan awal asam *p*-metoksisinamat dapat dilihat pada gambar 5.16.



Gambar 5.15 Spektrum IR dari Asam 3-(*p*-metoksifenil)propanoat
 Alat : Spektrofotometer Fourier Transform Infra Merah “JASCO FT/IR 5300 “
 Fase : Pellet KBr



Condition
 offset 100.00 lower 0.00 depth 2.00

Peak table

1: 3441.72(54.6)	2: 2937.85(32.0)	3: 2843.33(31.9)
4: 2567.49(35.4)	5: 1948.28(67.8)	6: 1888.48(66.9)
7: 1635.34(6.2)	8: 1624.21(15.3)	9: 1553.17(7.3)
10: 1512.33(8.5)	11: 1458.32(42.7)	12: 1444.31(24.9)
13: 1429.38(22.4)	14: 1315.57(10.3)	15: 1288.56(33.0)
16: 1255.77(3.6)	17: 1217.19(10.0)	18: 1192.12(20.3)
19: 1172.83(6.5)	20: 1114.96(32.0)	21: 1028.15(21.4)
22: 976.87(32.3)	23: 943.28(26.6)	24: 862.36(47.9)
25: 827.54(15.5)	26: 773.52(49.2)	27: 686.72(53.9)
28: 638.50(68.0)	29: 567.12(34.2)	30: 528.54(28.6)

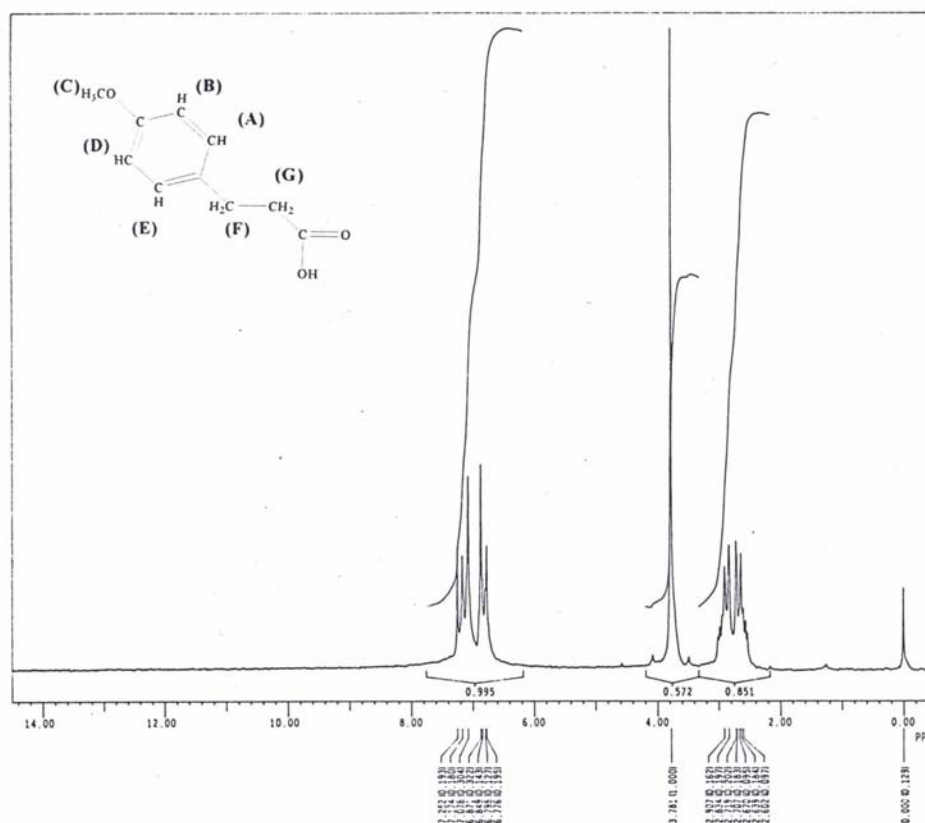
Gambar 5.16 Spektrum IR dari Asam *p*-metoksisinamat

Alat : Spektrofotometer Fourier Transform Infra Merah "JASCO FT/IR 5300 "

Fase : Pellet KBr

5.6.3 Analisis Asam 3-(*p*-metoksifenil)propanoat dengan Spektrometri Resonansi Magnetik Inti (^1H NMR)

Pada analisis asam 3-(*p*-metoksifenil)propanoat dengan metode Spektrometri Resonansi Magnetik Inti (^1H NMR) dilakukan sesuai bagian 4.6.3. Spektrum dari asam 3-(*p*-metoksifenil)propanoat dapat dilihat pada gambar 5.17. Untuk mengetahui data spektrum ^1H NMR asam 3-(*p*-metoksifenil)propanoat dapat dilihat pada tabel 5.14. Spektrum bahan awal asam *p*-metoksisinamat dapat dilihat pada gambar 5.18 dan data spektrum ^1H NMR asam *p*-metoksisinamat dapat dilihat pada tabel 5.15.



Gambar 5.17 Spektrum ^1H NMR Asam 3- (*p*-metoksifenil)propanoat

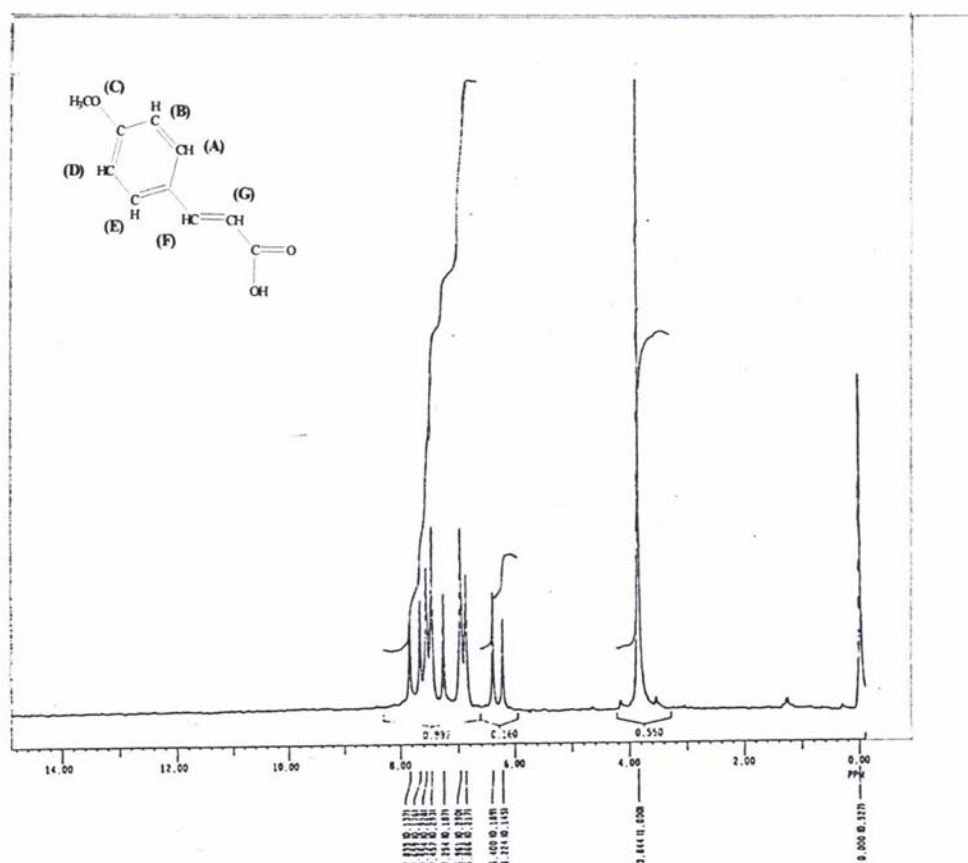
Alat : Spektrometer NMR HITACHI R 1900 (90 MHz)

Pelarut : CDCl_3

Pembanding : TMS

Tabel 5.14 Data Spektrum ^1H NMR Asam 3-(*p*-metoksifenil)propanoat

Proton	Pergeseran Kimia δ (ppm)	Pola Pemisahan
H aromatis (A,E) (B,D)	6,78-6,82 7,08-7,25	Doblet Doblet
H metil yang terikat -O Ar (A)	3,82	Singlet
H pada C-C (F) (G)	2,60-2,72 2,83-2,91	Triplet Triplet

Gambar 5.18 Spektrum ^1H NMR Asam *p*-metoksisinamat

Alat : Spektrometer NMR HITACHI R 1900 (90 MHz)

Pelarut : CDCl_3

Pembanding : TMS

Tabel 5.15 Data Spektrum ^1H NMR Asam *p*-metoksisinamat

Proton	Pergeseran Kimia δ (ppm)	Pola Pemisahan
H aromatis (A,E) (B,D)	6,87-6,96 7,46-7,66	Doblet Doblet
H metil yang terikat -O Ar (A)	3,84	Singlet
H pada C=C (F) (G)	6,22-6,40 7,84	Doblet Doblet

5.7 Persentase Hasil Reaksi Hidrogenasi

5.7.1 Hidrogenasi Asam Sinamat

Asam sinamat bila direduksi dengan Raney Nickel/NaOH akan menghasilkan asam 3-fenilpropanoat. Hasil sintesis asam 3-fenil propanoat setelah pemurnian dapat dilihat pada tabel 5.16.

Tabel 5.16 Asam 3-fenilpropanoat Hasil Sintesis

Replikasi	Berat (g)	Berat teoritis (g)	Persentase hasil (%)
I	0,2368	0,3000	77,88
II	0,2207	0,3006	72,44
III	0,2169	0,3006	71,19
Rata-rata			73,84 $\pm$ 2,90

5.7.2 Hidrogenasi Asam *o*-metoksisinamat

Asam *o*-metoksisinamat bila direduksi dengan Raney Nickel/NaOH akan menghasilkan asam 3-(*o*-metoksifenil)propanoat. Hasil sintesis asam 3-(*o*-metoksifenil)propanoat setelah pemurnian dapat dilihat pada tabel 5.17.

Tabel 5.17 Asam 3-(*o*-metoksifenil)propanoat Hasil Sintesis

Replikasi	Berat (g)	Berat teoritis (g)	Persentase hasil (%)
I	0,1475	0,3565	40,91
II	0,1711	0,3565	47,46
III	0,1568	0,3565	43,49
Rata-rata			43,95 ± 2,69

5.7.3 Hidrogenasi Asam *p*-metoksisinamat

Asam *p*-metoksisinamat bila direduksi dengan Raney Nickel/NaOH akan menghasilkan asam 3-(*p*-metoksifenil)propanoat. Hasil sintesis sintesis asam 3-(*p*-metoksifenil)propanoat setelah pemurnian dapat dilihat pada tabel 5.18.

Tabel 5.18 Asam 3-(*p*-metoksifenil)propanoat Hasil Sintesis

Replikasi	Berat (g)	Berat teoritis (g)	Persentase hasil (%)
I	0,2195	0,3568	60,84
II	0,2253	0,3567	62,46
III	0,2098	0,3566	58,18
Rata-rata			60,49 ± 1,76

5.8 Hasil Analisa Statistik

5.8.1 Pengaruh Gugus Metoksi

Pengaruh gugus metoksi pada reaksi hidrogenasi asam sinamat, asam *o*-metoksisinamat dan asam *p*-metoksisinamat dapat diketahui melalui analisa statistik satu arah (*one way anova*). Hasil hidrogenasi masing-masing asam sinamat, asam *o*-metoksisinamat dan asam *p*-metoksisinamat dapat dilihat dalam tabel 5.19.

Tabel 5.19 Persentase Hasil Reaksi Hidrogenasi Asam sinamat, asam *o*-metoksisinamat dan asam *p*-metoksisinamat

Replikasi	% Hasil reaksi hidrogenasi		
	Asam sinamat	Asam <i>o</i> -metoksisinamat	Asam <i>p</i> -metoksisinamat
I	77,88	40,91	60,84
II	72,44	47,46	62,46
III	71,19	43,49	58,18
Σ	221,51	131,86	181,48
X	$73,84 \pm 2,90$	$43,95 \pm 2,69$	$60,49 \pm 1,76$

Dari uji kemaknaan terhadap persentase hasil yang diperoleh melalui uji anova satu arah (one way anova), untuk mengetahui apakah ada perbedaan bermakna antara ketiga reaksi hidrogenasi yaitu hidrogenasi asam sinamat, asam *o*-metoksisinamat dan asam *p*-metoksisinamat. Diperoleh F hitung sebesar 71,52 sedang harga F tabel sebesar 5,14 pada tingkat kemaknaan 95 %. Apabila F hitung lebih besar dari F tabel, menunjukkan bahwa ada perbedaan bermakna antara ketiga reaksi hidrogenasi yang berbeda minimal satu pasang. Selanjutnya dilakukan uji HSD untuk mengetahui manakah dari ketiga pasangan variasi yang mempunyai perbedaan bermakna. Diperoleh harga $X_1 - X_2 = 29,89$; $X_1 - X_3 = 13,35$ dan $X_3 - X_2 = 16,54$; sedangkan harga HSD sebesar 7,68. $X_1 - X_2$; $X_1 - X_3$ dan $X_3 - X_2 > \text{HSD}$, ini berarti ada perbedaan bermakna antara persentase hasil reaksi hidrogenasi asam sinamat dengan asam *o*-metoksisinamat, persentase hasil reaksi hidrogenasi asam sinamat dengan asam *p*-metoksisinamat dan persentase hasil reaksi hidrogenasi asam *o*-metoksisinamat dengan asam *p*-metoksisinamat. Jadi dapat disimpulkan bahwa adanya gugus metoksi berpengaruh pada persentase hasil reaksi hidrogenasi. Hasil perhitungan F hitung dan HSD dapat dilihat pada lampiran 3.

5.8.2 Pengaruh Posisi Gugus Metoksi

Pengaruh posisi gugus metoksi pada reaksi hidrogenasi asam *o*-metoksisinamat dan asam *p*-metoksisinamat dapat diketahui melalui analisa statistik dengan uji t sample bebas (pooled t test). Hasil hidrogenasi masing-masing asam *o*-metoksisinamat dan asam *p*-metoksisinamat dapat dilihat dalam tabel 5.20.

Tabel 5.20 Persentase Hasil Reaksi Hidrogenasi Asam *o*-metoksisinamat dan asam *p*-metoksisinamat

Replikasi	% Hasil reaksi hidrogenasi	
	Asam <i>o</i> -metoksisinamat	Asam <i>p</i> -metoksisinamat
I	40,91	60,84
II	47,46	62,46
III	43,49	58,18
Σ	131,86	181,48
X	$43,95 \pm 2,69$	$60,49 \pm 1,76$

Dilakukan uji kemaknaan terhadap persentase hasil yang diperoleh melalui uji t sample bebas (pooled t test), untuk mengetahui apakah ada perbedaan bermakna antara kedua reaksi hidrogenasi yaitu hidrogenasi asam *o*-metoksisinamat dan asam *p*-metoksisinamat. Diperoleh harga t hitung sebesar 2,96 dan harga t tabel sebesar 2,776 pada tingkat kemaknaan 95 %. Berarti ini menunjukkan adanya perbedaan bermakna antara persentase persentase hasil reaksi hidrogenasi asam *o*-metoksisinamat dengan asam *p*-metoksisinamat atau H_0 ditolak dan H_a diterima. Jadi dapat disimpulkan bahwa posisi gugus metoksi berpengaruh terhadap persentase hasil reaksi hidrogenasi.

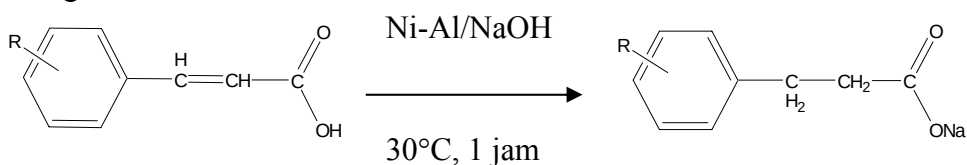
BAB VI

PEMBAHASAN

Pada penelitian ini telah dilakukan hidrogenasi dengan katalis Raney Nickel dalam NaOH terhadap asam sinamat, asam *o*-metoksisinamat dan asam *p*-metoksisinamat. Hasil hidrogenasi yang diharapkan berturut-turut adalah asam 3-fenilpropanoat, asam 3-(*o*-metoksifenil)propanoat dan asam 3-(*p*-metoksifenil)propanoat. Gas hidrogen diperoleh dari reaksi antara Raney Nickel dengan NaOH. Reaksi pembentukan gas hidrogen dapat dilihat sebagai berikut :



Reaksi hidrogenasi pada senyawa yang akan direduksi (asam sinamat, asam *o*-metoksisinamat dan asam *p*-metoksisinamat) dilarutkan dalam NaOH 5 % dengan pemanasan sebab dalam keadaan dingin senyawa-senyawa tersebut sukar larut dalam NaOH 5 %, kemudian ditambahkan katalis Raney Nickel sedikit-sedikit dan diaduk selama 1 jam. Pengadukan tidak dapat dilakukan dengan pengaduk magnetik karena akan melekat. Setelah reaksi selesai, hasil reaksi disaring untuk memisahkan filtrat dan endapan Ni. Endapan Ni dicuci dengan NaOH 5 % panas dan air panas, hal ini dimaksudkan untuk melarutkan senyawa hasil hidrogenasi. Filtrat hasil saringan dan hasil pencucian dikumpulkan kemudian ditetesi dengan HCl pekat untuk mengubah menjadi bentuk asamnya yang tidak larut. Pada hasil hidrogenasi asam sinamat, endapan yang terjadi diambil dengan cara ekstraksi dengan eter sebab endapan ini sangat halus sehingga sulit diambil dengan penyaringan. Sedangkan pada hidrogenasi asam *o*-metoksisinamat dan asam *p*-metoksisinamat menghasilkan padatan yang dapat dipisahkan melalui penyaringan. Endapan yang diperoleh tersebut dicuci dengan aseton untuk memisahkan dari sisa Al yang masih bercampur dengan endapan. Fase aseton diuapkan, diperoleh kristal putih kemudian dilakukan rekristalisasi dengan heksana. Reaksi umum dari hidrogenasi asam sinamat dapat dilihat sebagai berikut :





Gambar 6.1 Reaksi umum hidrogenasi asam sinamat

Pada senyawa hasil hidrogenasi dilakukan uji kemurnian dengan penentuan titik lebur dan uji kromatografi lapis tipis (KLT) kemudian dilakukan identifikasi menggunakan Spektrofotometer Ultraviolet, Spektrofotometer Inframerah dan Spektrometer Resonansi Magnetik Inti (^1H NMR).

6.1 Analisis Struktur Hasil Hidrogenasi Asam Sinamat

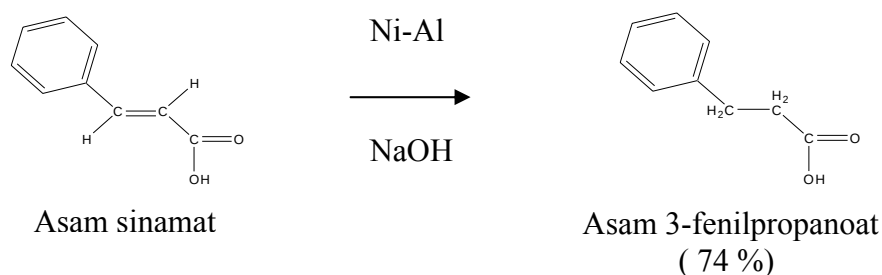
Asam 3-fenilpropanoat hasil hidrogenasi diuji kemurniannya dengan titik lebur dan uji kromatografi lapis tipis (KLT). Pada penentuan titik lebur, asam 3-fenilpropanoat memiliki titik lebur rata-rata 41-42 °C berbeda dari bahan awal asam sinamat yang memiliki titik lebur rata-rata 131-132 °C. Pada uji KLT dengan tiga eluen yang berbeda kepolarannya, diperoleh satu noda sehingga senyawa hasil hidrogenasi dapat dikatakan murni, tetapi R_f senyawa hasil hidrogenasi tidak berbeda dengan R_f bahan awal sehingga senyawa hasil hidrogenasi tidak dapat disimpulkan telah berubah. Hal ini karena senyawa hasil hidrogenasi memiliki kepolaran yang tidak berbeda dengan bahan awal. Untuk memastikan bahwa bahan awal asam sinamat telah berubah menjadi asam 3-fenilpropanoat, maka dilakukan analisis dengan spektroskopi yaitu dengan UV, IR dan ^1H NMR.

Analisis asam 3-fenilpropanoat hasil hidrogenasi dengan spektrofotometri ultraviolet diperoleh panjang gelombang maksimum 206 nm dan 258 nm, sedangkan panjang gelombang maksimum dari bahan awal asam sinamat yaitu 212,5 nm dan 269 nm. Inti aromatis asam 3-fenilpropanoat dan asam sinamat memberikan panjang gelombang maksimum pada 206 nm dan 212,5 nm. Gugus karboksilat yang terkonyugasi dengan ikatan rangkap $\text{C}=\text{C}$ alifatis pada bahan awal asam sinamat memberikan panjang gelombang maksimum pada 269 nm berbeda dari gugus karboksilat yang terikat dengan ikatan $\text{C}-\text{C}$ alifatis pada asam 3-fenilpropanoat hasil hidrogenasi memberikan panjang gelombang maksimum pada 258 nm (Silverstein, 1991).

Pada analisis dengan spektrofotometri inframerah, asam 3-fenilpropanoat hasil hidrogenasi menunjukkan puncak gugus C=O ulur pada bilangan gelombang 1699,4 cm^{-1} , sedangkan pada bahan awal asam sinamat menunjukkan puncak gugus C=O ulur pada bilangan gelombang 1680,15 cm^{-1} . Pada spektrum IR, C=O ulur yang terkonyugasi ikatan rangkap C=C alifatis akan memberikan puncak pada bilangan gelombang lebih pendek dibandingkan dengan C=O ulur yang terikat dengan C-C alifatis (Silverstein, 1991).

Pada analisis asam 3-fenilpropanoat hasil hidrogenasi dengan spektrometer ^1H NMR, proton dari inti aromatis memberikan puncak pada daerah pergeseran kimia (δ) 7,09-7,35 ppm dan proton dari ikatan C-C alifatis memberikan puncak pada daerah pergeseran kimia (δ) 2,57-2,76 ppm dan 2,89-3,07 ppm. Pada bahan awal asam sinamat, proton inti aromatis memberikan puncak pada daerah pergeseran kimia (δ) 7,43-7,51 ppm dan proton dari ikatan rangkap (C=C) alifatis memberikan puncak pada daerah pergeseran kimia (δ) 6,36-6,54 ppm dan 7,71-7,89 ppm (Silverstein, 1991).

Berdasarkan hasil analisis dengan UV, IR dan ^1H NMR, maka dapat disimpulkan bahwa telah terjadi hidrogenasi pada bahan awal asam sinamat menjadi asam 3-fenilpropanoat menggunakan katalis Raney Nickel dalam NaOH. Reaksi hidrogenasi asam sinamat sebagai berikut :



Gambar 6.2 Reaksi hidrogenasi asam sinamat

6.2 Analisis Struktur Hasil Hidrogenasi Asam *o*-metoksisinamat

Asam 3-(*o*-metoksifenil)propanoat hasil hidrogenasi diuji kemurniannya dengan titik lebur dan uji kromatografi lapis tipis (KLT). Pada penentuan titik lebur, asam 3-(*o*-metoksifenil)propanoat memiliki titik lebur rata-rata 80-81 °C berbeda dari bahan awal asam *o*-metoksisinamat yang memiliki titik lebur rata-rata 181-182 °C. Pada uji KLT dengan tiga eluen yang berbeda kepolarannya,

diperoleh satu noda sehingga senyawa hasil hidrogenasi dapat dikatakan murni, tetapi R_f senyawa hasil hidrogenasi tidak berbeda dengan R_f bahan awal sehingga senyawa hasil hidrogenasi tidak dapat disimpulkan telah berubah. Hal ini karena senyawa hasil hidrogenasi memiliki kepolaran yang tidak berbeda dengan bahan awal. Untuk memastikan bahwa bahan awal asam *o*-metoksisinamat telah berubah menjadi asam 3-(*o*-metoksifenil)propanoat, maka dilakukan analisis dengan spektroskopi yaitu dengan UV, IR dan ^1H NMR.

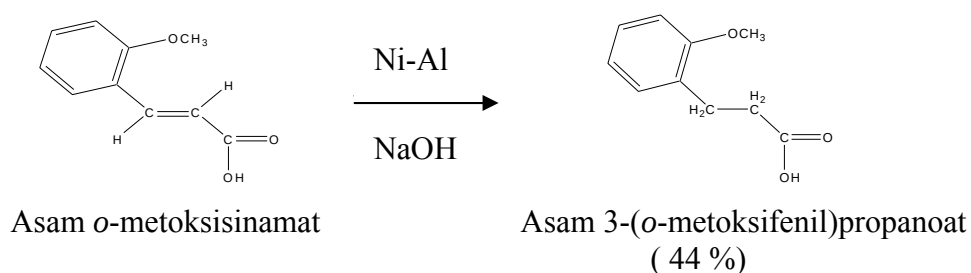
Analisis asam 3-(*o*-metoksifenil)propanoat hasil hidrogenasi dengan spektrofotometri ultraviolet diperoleh panjang gelombang maksimum 213,5 nm dan 269 nm, sedangkan panjang gelombang maksimum dari bahan awal asam *o*-metoksisinamat yaitu 210,5 nm, 222,5 nm, 269,5 nm dan 316,5 nm. Inti aromatis asam 3-(*o*-metoksifenil)propanoat dan asam *o*-metoksisinamat memberikan panjang gelombang maksimum pada 213,5 nm dan 210,5. Gugus karboksilat yang terkonyugasi dengan ikatan rangkap $\text{C}=\text{C}$ alifatis pada asam *o*-metoksisinamat memberikan panjang gelombang maksimum pada 316,5 nm sedangkan gugus karboksilat yang terikat dengan ikatan $\text{C}-\text{C}$ alifatis pada asam 3-(*o*-metoksifenil)propanoat memberikan panjang gelombang maksimum pada 269 nm (Silverstein, 1991).

Pada analisis dengan spektrofotometri inframerah, asam 3-(*o*-metoksifenil)propanoat hasil hidrogenasi menunjukkan puncak gugus $\text{C}=\text{O}$ ulur pada bilangan gelombang $1703,30\text{ cm}^{-1}$, sedangkan pada bahan awal asam *o*-metoksisinamat menunjukkan puncak gugus $\text{C}=\text{O}$ ulur pada bilangan gelombang $1680,15\text{ cm}^{-1}$. Pada spektrum IR, $\text{C}=\text{O}$ ulur yang terkonyugasi dengan ikatan rangkap $\text{C}=\text{C}$ alifatis akan memberikan puncak pada bilangan gelombang lebih pendek dibandingkan dengan $\text{C}=\text{O}$ ulur yang terikat dengan $\text{C}-\text{C}$ alifatis (Silverstein, 1991).

Pada analisis asam 3-(*o*-metoksifenil)propanoat dengan spektrometer ^1H NMR, proton dari inti aromatis memberikan puncak pada daerah pergeseran kimia (δ) 6,80-7,25 ppm, proton dari ikatan $\text{C}-\text{C}$ alifatis memberikan puncak pada daerah pergeseran kimia (δ) 2,57-2,76 ppm dan 2,89-3,07 ppm dan proton dari gugus metoksi memberikan puncak pada daerah pergeseran kimia (δ) 3,82 ppm. Pada bahan awal asam *o*-metoksisinamat, proton dari inti aromatis memberikan

puncak pada daerah pergeseran kimia (δ) 6,96-7,57 ppm, proton dari ikatan C=C alifatis memberikan puncak pada daerah pergeseran kimia (δ) 6,47-6,64 ppm dan 8,08-8,19 ppm, proton dari gugus metoksi memberikan puncak pada daerah pergeseran kimia (δ) 3,90 ppm.

Berdasarkan hasil analisis dengan UV, IR dan ^1H NMR, maka dapat disimpulkan bahwa telah terjadi hidrogenasi pada bahan awal asam *o*-metoksisinamat menjadi asam 3-(*o*-metoksifenil)propanoat menggunakan katalis Raney Nickel dalam NaOH. Reaksi hidrogenasi asam *o*-metoksisinamat sebagai berikut :



Gambar 6.3 Reaksi hidrogenasi asam *o*-metoksisinamat

6.3 Analisis Struktur Hasil Hidrogenasi Asam *p*-metoksisinamat

Asam 3-(*p*-metoksifenil)propanoat hasil hidrogenasi diuji kemurniannya dengan titik lebur dan uji kromatografi lapis tipis (KLT). Pada penentuan titik lebur, asam 3-(*p*-metoksifenil)propanoat memiliki titik lebur rata-rata 95-96 °C berbeda dari bahan awal asam *p*-metoksisinamat yang memiliki titik lebur rata-rata 169-170 °C. Pada uji KLT dengan tiga eluen yang berbeda kepolarannya, diperoleh satu noda sehingga senyawa hasil hidrogenasi dapat dikatakan murni, tetapi R_f senyawa hasil hidrogenasi tidak berbeda dengan R_f bahan awal sehingga senyawa hasil hidrogenasi tidak dapat disimpulkan telah berubah. Hal ini karena senyawa hasil hidrogenasi memiliki kepolaran yang tidak berbeda dengan bahan awal. Untuk memastikan bahwa bahan awal asam *p*-metoksisinamat telah berubah menjadi asam 3-(*p*-metoksifenil)propanoat, maka dilakukan analisis dengan spektroskopi yaitu dengan UV, IR dan ^1H NMR.

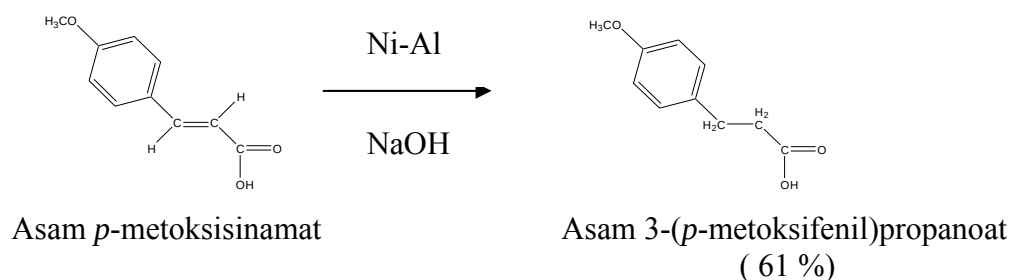
Analisis asam 3-(*p*-metoksifenil)propanoat hasil hidrogenasi dengan spektrofotometri ultraviolet diperoleh panjang gelombang maksimum 222,5 nm dan 275,5 nm, sedangkan panjang gelombang maksimum dari bahan awal asam *p*-

metoksisinamat yaitu 208 nm dan 283,5 nm. Inti aromatis asam 3-(*p*-metoksifenil)propanoat dan asam *p*-metoksisinamat memberikan panjang gelombang maksimum pada 222,5 nm dan 208. Gugus karboksilat yang terkonyugasi dengan ikatan rangkap C=C alifatis pada asam *p*-metoksisinamat memberikan panjang gelombang maksimum pada 283,5 nm sedangkan gugus karboksilat yang terikat dengan ikatan C-C alifatis pada asam 3-(*p*-metoksifenil)propanoat memberikan panjang gelombang maksimum pada 275,5 nm (Silverstein, 1991).

Pada analisis dengan spektrofotometri inframerah, asam 3-(*p*-metoksifenil)propanoat hasil hidrogenasi menunjukkan puncak gugus C=O ulur pada bilangan gelombang $1703,30\text{ cm}^{-1}$, sedangkan pada bahan awal asam *p*-metoksisinamat C=O ulur ditemukan pada bilangan gelombang $1685,94\text{ cm}^{-1}$. Pada spektrum IR, C=O ulur yang terkonyugasi ikatan rangkap C=C alifatis akan memberikan puncak pada bilangan gelombang lebih pendek dibandingkan dengan C=O ulur yang terikat dengan C-C alifatis (Silverstein, 1991).

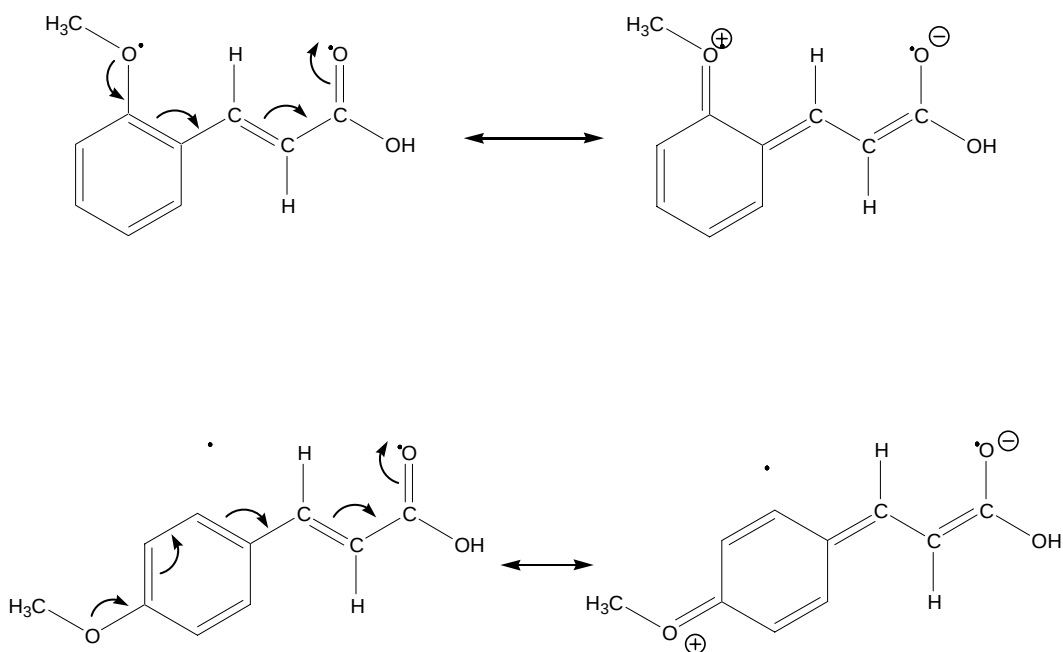
Pada analisis asam 3-(*p*-metoksifenil)propanoat dengan spektrometer ^1H NMR, proton dari inti aromatis memberikan puncak pada daerah pergeseran kimia (δ) 6,78-6,94 dan 7,12-7,25 ppm, proton dari ikatan C-C alifatis memberikan puncak pada daerah pergeseran kimia (δ) 2,60-2,72 ppm dan 2,83-2,91 dan proton dari gugus metoksi memberikan puncak pada daerah pergeseran kimia (δ) 3,82 ppm. Pada bahan awal asam *p*-metoksisinamat, proton dari inti aromatis memberikan puncak pada daerah pergeseran kimia (δ) 6,87-6,96 ppm dan 7,46-7,66 ppm, proton dari ikatan C=C alifatis memberikan puncak pada daerah pergeseran kimia (δ) 6,22-6,40 ppm dan 7,84 ppm, proton dari gugus metoksi memberikan puncak pada daerah pergeseran kimia (δ) 3,84 ppm (Silverstein, 1991).

Berdasarkan hasil analisis dengan UV, IR dan ^1H NMR, maka dapat disimpulkan bahwa telah terjadi hidrogenasi pada bahan awal asam *p*-metoksisinamat menjadi asam 3-(*p*-metoksifenil)propanoat menggunakan katalis Raney Nickel dalam NaOH. Reaksi hidrogenasi asam *p*-metoksisinamat sebagai berikut :

Gambar 6.4 Reaksi hidrogenasi asam *p*-metoksisinamat

6.4 Pengaruh Gugus Metoksi

Pada tabel 5.19 dapat dilihat persentase hasil reaksi hidrogenasi asam sinamat, asam *o*-metoksisinamat dan asam *p*-metoksisinamat, ternyata adanya gugus metoksi (o/p) dapat menurunkan persentase hasil reaksi hidrogenasi. Hal ini terjadi karena adanya gugus metoksi dapat memperpanjang resonansi sehingga senyawa menjadi lebih stabil. Senyawa yang lebih stabil memiliki energi yang lebih rendah, sehingga sulit untuk bereaksi. Mekanisme resonansi pada asam *o*-metoksisinamat dan asam *p*-metoksisinamat dapat dilihat pada gambar dibawah ini :



Adanya posisi gugus metoksi pada posisi *orto*- dan *para*- berpengaruh pada reaksi hidrogenasi, hal ini dapat dilihat dari tabel perbandingan persentase hasil reaksi hidrogenasi asam *o*-metoksisinamat dan asam *p*-metoksisinamat pada tabel 5.20. Gugus metoksi pada posisi *orto*- memberikan efek halangan sterik yang lebih besar dibandingkan dengan gugus metoksi pada posisi *para*-. Hal ini disebabkan karena gugus metoksi pada posisi *orto*- lebih dekat dengan ikatan rangkap oleofinik sehingga menghalangi masuknya hidrogen ke dalam ikatan rangkap oleofinik.

Dilihat dari segi aktivitasnya, bahan awal asam *o*-metoksisinamat dan asam *p*-metoksisinamat memiliki aktivitas analgesik dengan ED_{50} berturut-turut 77,62 mg/kg dan 93,48 mg/kg. Pada penelitian ini dilakukan hidrogenasi ikatan rangkap oleofinik dari bahan awal asam sinamat, asam *o*-metoksisinamat dan asam *p*-metoksisinamat. Hidrogenasi ini dimaksudkan untuk meningkatkan lipofilitas dari asam sinamat dan turunannya tersebut sehingga kelarutan dalam lemak meningkat dan penetrasi melalui membran biologis menjadi lebih mudah. Hal ini akan memperbesar kemungkinan senyawa obat untuk berinteraksi dengan reseptornya karena jumlah molekul obat yang masuk ke dalam sel menjadi lebih banyak. Hidrogenasi asam sinamat dan turunannya ini diharapkan menghasilkan senyawa turunan baru yang memiliki aktivitas analgesik yang lebih baik.

BAB VII

KESIMPULAN DAN SARAN

7.1 Kesimpulan

Dari penelitian yang telah dilakukan dapat diambil kesimpulan :

1. Gugus metoksi yang tersubstitusi pada asam sinamat menurunkan kereaktifannya pada reaksi hidrogenasi.
2. Gugus metoksi pada posisi *orto*- mempersulit terjadinya reaksi hidrogenasi ikatan rangkap oleofinik melalui efek halangan sterik.

7.2 Saran

Saran – saran pada penelitian selanjutnya :

Untuk mengetahui potensi analgesik dari asam 3-fenilpropanoat, asam 3-(*o*-metoksifenil)propanoat dan asam 3-(*p*-metoksifenil)propanoat sebagai analgesik, hendaknya dilakukan uji aktivitas analgesik.

DAFTAR PUSTAKA

- Adams, R., Johnson, J.R., Wilcox, C.F., 1970, **Laboratory experiments in Organic Chemistry**, 6th Edition, Collier MC Millan Limited, London, p. 71, 83
- Anonim, 2003, **Handbook of Fine Chemicals and Laboratory Equipment**, Edisi 2003-2004, Aldrich, Southeast Asia, p. 1182
- Budavari, S., O'Neil, M. J., Smith, A., Heckelman, P. E., Kinneary, J.F., 1996, **The Merck Index**, An Encyclopedia of Chemical, Drugs, & Biologicals, 12th edition, Merck & CO, Inc, Whitehouse Station NJ, USA p. 2358, 3806, 4828
- Budiati T, 1990, Isolasi, **Identifikasi, dan Konversi Asam Anakardat dari Minyak Kulit Biji Jambu Mete (*Anacardium occidentale linn*)**, Tesis, Institut Teknologi Bandung, Bandung, p. 19-26
- Diyah, N.W., Purwanto, B.T., Susilowati, R., (2002). **Uji Aktivitas Analgesik Senyawa Asam p- (4-Butilbenzoil) salisilat Hasil Sintesis Pada Mencit**, Lembaga Penelitian Universitas Airlangga.
- Ekowati J, Suzana, Budiati T, 2003, **Pengaruh Gugus Metoksi Pada Sintesis Turunan Asam Sinamat Yang Berfungsi Sebagai Insektisida Menurut Reaksi Knoevenagel**, Lembaga Penelitian Universitas Airlangga, Fakultas Farmasi Universitas Airlangga, Surabaya, p. 13-14
- Ekowati J, GN. Astika, Budiati T, Siswono H, Wibowo H, Syahrani A, Purwono H, Rudyanto M, Suzana, Purwanto BT, Diyah NW, 2004, **Transformasi Gugus Fungsi Turunan Asam Hidroksisinamat dalam Usaha Sintesis Senyawa Analgetika Baru**, Project Grant, FFUA, Surabaya.
- Fieser, L. F. , Fieser, M. , 1956, **Organic Chemistry**, 3th Ed ., Reinhold Publishing Company, New York, p. 64-67
- Fessenden, J. R., Fessenden, J. S. , 1995, **Kimia Organik**, Jilid I, Edisi Ketiga, Erlangga, Jakarta, p. 179, 409-413
- Fessenden, J. R., Fessenden, J. S. , 1999, **Kimia Organik**, Jilid II, Edisi Ketiga, Erlangga, Jakarta, p. 436-374

- Ganiswara, 1995, **Farmakologi dan Terapi**, edisi keempat, Bagian Farmakologi Fakultas Kedokteran Universitas Indonesia, Jakarta, p. 218
- Hendrickson, J. B. , Cram, D. J. , Hammod, G. S. , 1970, **Organic Chemistry Principal and Practice**, Publication Oxford, London, p. 665
- HT Tan, Rahardja K, 1978. **Obat-obat penting**, Edisi keempat, Direktur Jendral Pengawasan Obat dan Makanan Departemen Kesehatan Republik Indonesia, jakarta, p. 234
- Hudlicky, M., 1984. **Reductions in Organic Chemistry**, Chichester: Ellis Horwood Limited, pp. 6-9, 39-42
- Lee SE; Kim MK; Lee SG; Ahn YJ; Lee HS, 2000. **Inhibitory effects of Cinnamomum cassia Bark-derived materials on Mushroom Tyronase**, Food Sci. Biotechnol 5 : 330-333.
- Mackie, R.K., Smith, D.M., 1985, **Guidebook to Organic Synthesis**, English Language Book Society, Great Britain, p. 170-171
- March, J., 1985, **Advance Organic Chemistry, Reaction, Mechanism and Structure**, 3rd edition, John Willey and Sons, New York, 464-467
- Mayo, D.W., Ronald, M.P., Samuel, S.B., Peter, K.T., 1991, **Microscale Techniques for The Organic Chemistry**, John Wiley & Sons Inc, New york, p. 130-132
- Morison, R. T. and Boyd, R. N. , 1992, **Organic Chemistry**, 6th Ed. , Allyn and Bacon Inc. , Boston, p. 187-191, 299-306
- Mulja, H.S., (1997). **Metabolisme Metabolit Sekunder Tumbuhan Obat Indonesia Pada Kultur Sel Hepatosit Tikus Terisolasi**, Laporan Penelitian Lemlit Universitas Airlangga.
- Mulja, M., Suherman, 1985, **Analisis Insrumental**, cetakan pertama, Airlangga University Press, Surabaya, p. 26-27, 60-61, 114
- Sadono, (2001). **Bioavailabilitas Etil Para Metoksisinamat (EPMS) Dalam Perasan impang Kencur Segar Pada Hewan Coba Kelinci**, Tesis, Program Pasca Sarjana Universitas Airlangga. Hal 89
- Silverstein, et.all, 1991, **Spektrometric Identification of Organic Compound**, 5th edition, John Willey & Son Inc, New York, p. 120-121

- Siswandono, Soekardjo B, 1995, **Kimia Medisinal**, Edisi Kedua, Airlangga University Press, Surabaya, p. 283, 292, 301
- Smith M. B, 2002, **Organic Synthesis**, 2th Ed, Mc Graw Hill, Boston, New York, p.373-383
- Stahl E, 1985. **Analisis Obat secara Kromatografi dan Mikroskopi**, terjemahan Dr. Kosasi Padmawinata, Dr Iwang Sudiro, Penerbit ITB, Bandung, hal 3-8.
- Triwindono, dkk., 1994, **Uji Efek Analgesik Etil-p-metoksi sinamat yang Di isolasi dari Rimpang Kencur dengan Metode Geliat**, SN VI TOI, BP, Pokjanas TOI-UNPAD, p. 43
- Vogel A . I. , 1968, **A Textbook of practical Organic Chemistry, including Qualitative Organic Analysis**, 3th Ed . , English Language Book Society and Longman, Green & Co Ltd . , London, p.474

LAMPIRAN

Lampiran 1. Perhitungan Teoritis Hasil Reaksi Hidrogenasi

Daftar Berat molekul, berat dan mol pada hidrogenasi asam sinamat, asam *o*-metoksisinamat dan asam *p*-metoksisinamat

Nama Zat	Berat Molekul	Jumlah yang digunakan	Mol yang digunakan	Mol hasil reaksi
Asam sinamat	148	0,3000 g	2 mmol	2 mmol
Asam <i>o</i> -metoksisinamat	178	0,3560 g	2 mmol	2 mmol
Asam <i>p</i> -metoksisinamat	178	0,3560 g	2 mmol	2 mmol

Contoh perhitungan : Berat teoritis = berat mol hasil x BM

$$= 2 \text{ mmol} \times 150$$

$$= 0,3000 \text{ g}$$

$$\% \text{ Hasil} = \frac{\text{berat senyawa hasil percobaan}}{\text{berat senyawa hasil reaksi teoritis}} \times 100 \%$$

$$= \frac{0,2368 \text{ g}}{0,3000 \text{ g}} \times 100 \%$$

$$= 78,93 \%$$

Lampiran 2. Analisa statistik anova satu arah (one way anova) dengan $\alpha=0,05$ untuk mengetahui pengaruh gugus metoksi pada reaksi hidrogenasi asam sinamat, asam *o*-metoksisinamat dan asam *p*-metoksisinamat

Hasil yang diperoleh dimasukkan ke dalam tabel :

Replikasi	% Hasil reaksi hidrogenasi		
	Asam sinamat	Asam <i>o</i> -metoksisinamat	Asam <i>p</i> -metoksisinamat
I	77,88	40,91	60,84
II	72,44	47,46	62,46
III	71,19	43,49	58,18
Σ	221,51	131,86	181,48
N	3	3	3
X	73,84	43,95	60,49
SD	2,90	2,69	1,76

$$\text{Standar deviasi (SD)} = \sqrt{\frac{\sum (X_i - X)^2}{n}}$$

1. Standar deviasi dari % hasil reaksi hidrogenasi asam sinamat :

$$SD = \sqrt{\frac{\sum (77,88 - 73,84)^2 + (72,44 - 73,84)^2 + (71,19 - 73,84)^2}{3}} = 2,90$$

2. Standar deviasi dari % hasil reaksi hidrogenasi asam *o*-metoksisinamat :

$$SD = \sqrt{\frac{\sum (40,91 - 43,95)^2 + (47,46 - 43,95)^2 + (43,49 - 43,95)^2}{3}} = 2,69$$

3. Standar deviasi dari % hasil reaksi hidrogenasi asam *p*-metoksisinamat :

$$SD = \sqrt{\frac{\sum (60,84 - 60,49)^2 + (62,46 - 60,49)^2 + (58,18 - 60,49)^2}{3}} = 1,76$$

Tabel anova :

Sumber variasi	DF	SS	MS	F hitung
Antar perlakuan/antar kelompok	K-1 3-1= 2	SS _T 1344,63	MS _T = $\frac{SS_T}{K-1}$ $\frac{1344,63}{2} = 672,32$	$\frac{MS_T}{MS_E} = \frac{672,32}{9,40} = 71,52$
Didalam perlakuan	N-K 9-3 = 6	SS _E 56,42	MS _E = $\frac{SS_E}{N-K}$ $\frac{56,42}{6} = 9,40$	
Total	N-1 9-1 = 8	SS 1401,05		

Keterangan :

N = jumlah masing-masing replikasi

MS = mean sum square = jumlah kuadrat

K = treatment

F hitung = Variation of Ratio

N = jumlah percobaan total

SS total = SS = sum square total = jumlah kuadrat

Variasi dari masing-masing harga X terhadap rata-rata dari seluruh X :

Rumus :

$$\begin{aligned}
 SS &= \sum_{j=1}^k \sum_{i=1}^{n_j} X_{ij}^2 - \frac{T^2}{N} \\
 &= (77,88)^2 + (72,44)^2 + (71,19)^2 + (40,91)^2 + (47,46)^2 + (43,49)^2 + (60,84)^2 + \\
 &\quad (62,46)^2 + (58,18)^2 - \frac{(221,51 + 131,86 + 181,48)^2}{9} \\
 &= 1401,05
 \end{aligned}$$

SS within (SS_E) :

$$\begin{aligned}
 SS_E &= \sum_{j=1}^k \sum_{i=1}^{n_j} X_{ij}^2 - \sum_{j=1}^k \frac{(T_j)^2}{n_j} \\
 &= (77,88)^2 + (72,44)^2 + (71,19)^2 + (40,91)^2 + (47,46)^2 + (43,49)^2 + (60,84)^2 + \\
 &\quad (62,46)^2 + (58,18)^2 - \left[\frac{(221,51)^2}{3} + \frac{(131,86)^2}{3} + \frac{(181,48)^2}{3} \right] \\
 &= 56,42
 \end{aligned}$$

SS Among (SS_T) = sum square treatment

= variasi dari harga rata-rata dari kelompok/perlakuan terhadap
harga rata-rata dari seluruh X

SS total = SS within + SS among

SS among = SS total – SS within

$$= 1401,05 - 56,42$$

$$= 1344,63$$

Hasil F hitung = 71,52

Hasil F table pada tingkat kemaknaan 95 % ($\alpha = 0,05$) = 5,14

F hitung > F tabel : H_0 ditolak dan H_a diterima

: ada perbedaan bermakna antara ketiga hasil reaksi
hidrogenasi yang berbeda minimal satu pasang

$$H_0 : X_1 = X_2 = X_3$$

$$H_a : X_1 \neq X_2 \neq X_3$$

$$X_1 \neq X_2 = X_3$$

$$X_1 = X_2 \neq X_3$$

Untuk mengetahui manakah dari ketiga hasil reaksi hidrogenasi yang mempunyai perbedaan bermakna dilakukan uji HSD (Honestly Significant difference)

$$HSD = q^{\alpha}, k, N-k \sqrt{\frac{MS_E}{n}}$$

$q^{\alpha}, k, N-k$: diperoleh dari tabel

n : jumlah pengamatan

Hitung selisih $X_a - X_b$

Tabel uji HSD (Honestly Significant Difference)

	$X_1 = 73,84$	$X_2 = 43,95$	$X_3 = 60,49$
$X_1 = 73,84$	-	$X_1 - X_2 = 29,89$	$X_1 - X_3 = 13,35$
$X_2 = 43,95$	$X_2 - X_1 = 29,89$	-	$X_2 - X_3 = 16,54$
$X_3 = 60,49$	$X_3 - X_1 = 13,35$	$X_3 - X_2 = 16,54$	-

$$\begin{aligned}
 \text{HSD} &= q^{\alpha}, k, N-k \sqrt{\frac{MS_E}{n}} \\
 &= q^{0,05}, 3, 6 \sqrt{\frac{9,40}{3}} \\
 &= 4,34 \times \sqrt{\frac{9,40}{3}} \\
 &= 7,68
 \end{aligned}$$

$X_1 - X_2, X_1 - X_3, X_2 - X_3 > \text{HSD} \rightarrow$ ada perbedaan bermakna antara persentase hasil reaksi hidrogenasi asam sinamat dengan asam *o*-metoksisinamat, persentase hasil reaksi hidrogenasi asam sinamat dengan asam *p*-metoksisinamat dan persentase hasil reaksi hidrogenasi asam *o*-metoksisinamat dengan asam *p*-metoksisinamat

Lampiran 3. Analisa statistik dengan uji t sample bebas (pooled t test) dengan $\alpha = 0,05$ untuk mengetahui adanya pengaruh posisi gugus metoksi pada reaksi hidrogenasi asam *o*-metoksisinamat dan asam *p*-metoksisinamat

1. Hipotesa

Ho : Tidak ada perbedaan bermakna antara persentase hasil reaksi hidrogenasi asam *o*-metoksisinamat dengan asam *p*-metoksisinamat

Ha : Ada perbedaan bermakna antara persentase persentase hasil reaksi hidrogenasi asam *o*-metoksisinamat dengan asam *p*-metoksisinamat

2. Penentuan t hitung

Tabel penentuan t hitung untuk uji t sample bebas (pooled t test)

Replikasi	% Hasil reaksi hidrogenasi asam o-metoksisinamat Xi	X ₁	(Xi-X)	S ₁ ²	Sp	t hitung
I	40,91	43,95	3,04	3,505	2,91	6,96
II	47,46		3,51			
III	43,49		0,40			
Replikasi	% Hasil reaksi hidrogenasi asam p-metoksisinamat Xi	X ₂	(Xi-X)	S ₂ ²		
I	60,84	60,49	0,35	2,315		
II	62,84		1,97			
III	58,18		2,31			

Rumus-rumus yang digunakan :

$$t = \frac{(X_1 - X_2)}{Sp \sqrt{1/n_1 + 1/n_2}}$$

$$Sp = \frac{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2}{n_1 + n_2 - 2}$$

$$S_{1,2}^2 = \frac{\sum [X_i - X_{1,2}]^2}{n - 1}$$

Keterangan :

t = nilai dari t hitung

n = jumlah replikasi

S_p = Standar deviasi pooled

S = Standar deviasi

$X_{1,2}$ = rata-rata % hasil

3. Harga t tabel = 2,776

4. Kesimpulan : t hitung $>$ t tabel

Maka H_0 ditolak dan H_a diterima, berarti ada perbedaan bermakna antara persentase hasil reaksi hidrogenasi asam *o*-metoksisinamat dibandingkan dengan persentase hasil reaksi hidrogenasi asam *p*-metoksisinamat.