

KK
FF 16/00
Suz
S

TESIS

**SINTESIS 5-NITRO-2-FURFURALDEHIDA HIDRAZONA,
5-NITRO-2-FURFURALDEHIDA FENILHIDRAZONA DAN
5-NITRO-2-FURFURALDEHIDA-4'-NITRO FENILHIDRAZONA
DENGAN MATERIAL AWAL FURFURAL**

PENELITIAN EKSPERIMENTAL LABORATORIK



SUZANA

**PROGRAM PASCA SARJANA
UNIVERSITAS AIRLANGGA
SURABAYA
1999**

**SINTESIS 5-NITRO-2-FURFURALDEHIDA HIDRAZONA
5-NITRO-2-FURFURALDEHIDA FENILHIDRAZONA DAN
5-NITRO-2-FURFURALDEHIDA-4'-NITRO FENILHIDRAZONA
DENGAN MATERIAL AWAL FURFURAL**

PENELITIAN EKSPERIMENTAL LABORATORIK

TESIS

**Untuk memperoleh Gelar Magister
dalam Program Ilmu Farmasi
pada Program Pascasarjana Universitas Airlangga**

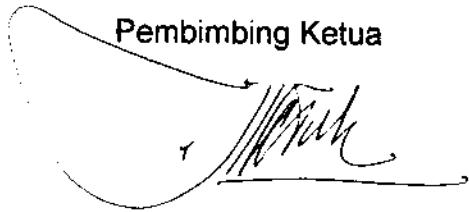


**Oleh
S u z a n a
NIM : 099612292 M**

**PROGRAM PASCASARJANA
UNIVERSITAS AIRLANGGA
SURABAYA
1999**

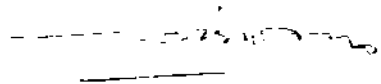
LEMBAR PENGESAHAN

Pembimbing Ketua



DR. GN Astika, Apt.
NIP.130368707

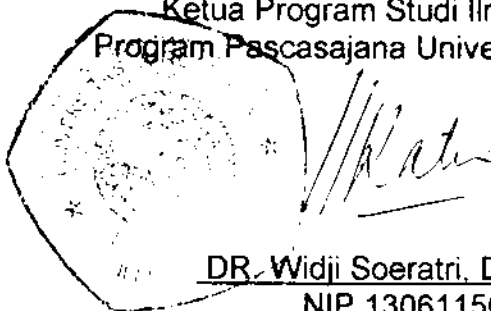
Pembimbing



DR. H. Hadi Siswono, Apt.
NIP. 130531784

Mengetahui :

Ketua Program Studi Ilmu Farmasi
Program Pascasajana Universitas Airlangga



DR. Widji Soeratri, DEA, Apt
NIP.130611501

Telah diuji pada

Tanggal 20 Agustus 1999

PANITIA PENGUJI TESIS

Ketua : Prof. drs. Soemadi, Apt.

Anggota : 1. Prof. Dr. Bambang Soekardjo, Apt.

2. Dr. GN. Astika, Apt.

3. Dr. H. Hadi Siswono, Apt.

4. Dr. H. Achmad Syahrani, Apt.

UCAPAN TERIMA KASIH

Puji syukur saya panjatkan ke hadirat Allah yang Maha Pengasih lagi Maha Penyayang, atas segala nikmat dan rahmatNya yang dilimpahkan kepada saya seke-luarga, karena atas ijinNya semata saya dapat menyelesaikan tesis untuk memenuhi persyaratan Pendidikan Pascasarjana Program Studi Ilmu Farmasi Universitas Airlangga.

Terimakasih yang tulus dan sedalam-dalamnya saya sampaikan kepada:

Bapak Dr. G.N. Astika, Apt. dan Dr. H. Hadi Siswono, Apt. dari Laboratorium Sintesis Fakultas Farmasi Universitas Airlangga, selaku pembimbing yang telah mengorbankan waktunya untuk memberikan dorongan, bimbingan dan nasehat mulai persiapan hingga selesainya tesis ini .

Dr. Made Sumatra, dari Badan Tenaga Atom Nasional (BATAN) yang telah membantu saya dalam melaksanakan penelitian, khususnya pada penetapan analisis menggunakan alat spektroskopi massa.

Bapak Dr. Mulya H. Santosa, Apt. dan staf Laboratorium Dasar Bersama yang telah memberikan bantuan selama penelitian dan penetapan analisis.

Tim Manajemen Program Doktor (TMPD) Departemen Pendidikan dan Kebudayaan Republik Indonesia, yang telah memberikan bantuan beasiswa selama pendidikan .

Universitas Airlangga dan Fakultas Farmasi Universitas Airlangga yang telah memberikan kesempatan kepada saya untuk mengikuti Pendidikan di Program Pascasarjana Universitas Airlangga.

Ibu Dr. Widji Soeratri, DEA., Apt. yang telah banyak berjasa dalam mengelola Pendidikan Pascasarjana Program Studi Ilmu Farmasi.

Ibu Dra. Tutuk Budiati, MS.,Apt., Drs. Heru Wibowo, MS.,Apt., Dr. H.Achmad Syahrani, MS.,Apt., Dr. Hadi Poerwono, MSc.,Apt. dan Dra. Juni Ekowati, MSi., Apt., yang telah memberikan dukungan dan bantuan untuk penelitian ini.

Semua pihak yang tidak dapat saya sebutkan satu persatu yang telah memberikan dorongan moral maupun material selama saya menempuh pendidikan ini.

Suamiku Drs. Rushadi Suwanto dan anakku Fika tersayang, yang telah memberikan dorongan, doa, pengertian, pengorbanan dan bantuan selama saya menempuh pendidikan ini, tidak lupa kedua orang tua yang selalu mendoakan saya supaya senantiasa tabah dan sukses.

Kakak dan adik-adikku yang banyak memberikan dorongan dan bantuan selama ini.

Surabaya, Juli 1999

RINGKASAN

Penelitian ini bertujuan mensintesis turunan nitrofurana, yaitu 5-nitro-2-furfuraldehida hidrazona (NFH), 5-nitro-2-furfuraldehida fenilhidrazona (NFFH), 5-nitro-2-furfuraldehida-4'-nitrofenilhidrazona (NFNFH) dengan memanfaatkan furfural sebagai material awal.

Sintesis NFH, NFFH dan NFNFH dilakukan melalui dua tahapan reaksi. Pada tahapan pertama dilakukan dengan mereaksikan material awal furfural dengan asam nitrat-asetat anhidrida dan asam sulfat sebagai katalis. Pada tahapan ini reaksi sangat dipengaruhi oleh temperatur, sehingga dilakukan reaksi dengan dua macam metode yaitu metode A dengan pendingin campuran es+natrium klorida dan metode B dengan pendingin es kering.

Pada tahapan ke dua, sintesis NFH dilakukan dengan mereaksikan NFD, asam klorida dan hidrazina, untuk sintesis NFFH dengan mereaksikan NFD, asam klorida dan fenilhidrazina serta sintesis NFNFH dengan mereaksikan NFD, asam klorida dan 4-nitrofenilhidrazina.

Dari hasil uji kromatografi lapis tipis dengan tiga macam eluen, terlihat bahwa senyawa hasil sintesis pada tahapan pertama memberikan satu noda. Pada hasil reaksi tahapan ke dua untuk sintesis NFH, NFFH dan NFNFH memberikan pula satu noda dengan R_f dan warnanya berbeda dengan senyawa asalnya bila diamati dibawah lampu ultra violet. Dari penentuan titik leburnya ternyata senyawa hasil sintesis pada tahapan pertama yang merupakan senyawa pereaksi pada reaksi tahapan ke dua memberikan titik lebur yang berbeda dengan senyawa hasil reaksi pada tahapan kedua.

Selanjutnya dilakukan analisis spektroskopi yaitu spektroskopi serapan ultraviolet-tampak, infra merah dan spektroskopi massa. Dari hasil analisis dengan menggunakan instrumen tersebut ternyata senyawa NFH, NFFH dan NFNFH memberikan spektrogram yang berbeda dengan senyawa NFD.

Reaksi tahapan pertama pembentukan senyawa NFD dengan metode pendingin es kering memberikan persentase hasil yang lebih tinggi daripada metode pendingin es+natrium klorida. Sintesis tiga senyawa turunan nitrofurana yaitu NFH, NFFH dan NFNFH dengan material awal furfural memberikan persentase hasil masing-masing sebesar 65,95%, 64,59% dan 90,59%

ABSTRACT

Key words : Synthesis
Nitrofuran derivatives
Furfural

A research on the synthesis of nitrofuran derivatives from furfural as starting material has been done. The nitrofuran derivatives mentioned above were 5-nitro-2-furfuraldehyde hydrazone (NFH), 5-nitro-2-furfuraldehyde phenylhydrazone (NFFH) and 5-nitro-2-furfuraldehyde- 4'-nitrophenylhydrazone (NFNFH).

The syntheses of the nitrofuran derivatives were accomplished involving two steps reaction. The first step generated the problem to be investigated in this research was reaction of furfural with nitric acid - acetic anhydride by using sulfuric acid as a catalyst. In this reaction, the influence of temperature was critical especially in the nitration process. It was represented by synthesis of 5-nitro-2-furfuraldehyde diacetate (NFD) using two different methods. In method A, the reaction was performed in ice + sodium chloride bath (-5°C), while method B used a dry ice bath (-78°C).

Finally, the second step gave the target compounds NFH, NFFH and NFNFH that were confirmed based on the instrumental analyses using UV, IR and MS spectroscopy.

In conclusion, method B with dry ice cooling process gave higher yield of NFD than that of method A. The yield of NFH, NFFH and NFNFH were 65,95%, 64,95% and 90,59%, respectively.

DAFTAR SINGKATAN

NFD	5-Nitrofurfural diasetat
NFH	5-Nitro-2-furfuraldehida hidrazona
NFFH	5-Nitro-2-furfuraldehida fenilhidrazona
NFNFH	5-Nitro-2-furfuraldehida-4'-nitrofenilhidrazona

DAFTAR ISI

	Halaman
HALAMAN JUDUL	i
HALAMAN PENGESAHAN	iii
UCAPAN TERIMA KASIH	v
RINGKASAN	vii
ABSTRAK	ix
DAFTAR SINGKATAN	x
DAFTAR ISI	xi
DAFTAR TABEL	xiv
DAFTAR GAMBAR	xv
BAB 1. PENDAHULUAN	1
1.1. Latar belakang masalah	1
1.2. Perumusan masalah	4
1.3. Tujuan penelitian	4
1.4. Manfaat penelitian	5
BAB 2. TINJAUAN PUSTAKA	6
2.1. Tinjauan tentang furfural	6
2.1.1. Sifat-sifat fisika dan kimia furfural	6
1. Sifat-sifat fisika	6
2. Sifat-sifat kimia	7
2.2. Senyawa turunan nitrofuran	9
2.3. Analisis retrosintesis dan sintesis NFH, NFFH dan NFNFH	11
2.3.1. Analisis retrosintesis	11
2.3.2. Sintesis	12
2.4. Tinjauan reaksi yang berkaitan dengan sintesis turunan nitrofuran	13
2.4.1. Reaksi Asetilasi	13
2.4.2. Reaksi nitrasi	15
2.4.3. Reaksi pembentukan hidrazona	17
2.5. Tinjauan tentang tahap-tahap sintesis NFH, NFFH dan NFNFH	17

	Halaman
2.5.1. Tahap pembentukan NFD	17
2.5.2. Tahap pembentukan NFH, NFFH dan NFNFH	19
2.6. Tinjauan tentang analisis fisiko-kimia hasil reaksi	20
2.6.1. Titik lebur	20
2.6.2. Kromatografi lapis tipis	20
2.7. Tinjauan tentang analisis spektroskopi hasil reaksi	21
2.7.1. Tinjauan tentang Spektroskopi Infra Merah	21
2.7.2. Tinjauan tentang Spektroskopi Massa	22
BAB 3. KERANGKA KONSEPTUAL DAN HIPOTESIS	23
3.1. Kerangka konseptual	23
3.2. Hipotesis penelitian	24
BAB 4. METODE PENELITIAN	26
4.1. Bahan kimia	26
4.2. Alat	27
4.3. Prosedur kerja	27
4.3.1. Sintesis NFD	27
4.3.2. Sintesis NFH	28
4.3.3. Sintesis NFFH	28
4.3.4. Sintesis NFNFH	28
4.3.5. Analisis fisiko-kimia senyawa NFD hasil sintesis tahap I	30
4.3.5.1. Penentuan titik lebur	30
4.3.5.2. Kromatografi lapis tipis	30
4.3.5.3. Analisis senyawa NFD dengan spektroskopi.....	30
4.3.5.3.1. Spektroskopi ultraviolet-tampak	30
4.3.5.3.2. Spektroskopi Infra Merah	30
4.3.6. Analisis fisiko-kimia senyawa hasil reaksi sintesis tahap II	31
4.3.6.1. Senyawa NFH, NFFH dan NFNFH	31
4.3.6.1.1. Penentuan titik lebur	31
4.3.6.1.2. Kromatografi lapis tipis	31
4.3.6.1.3. Analisis senyawa NFH, NFFH dan NFNFH dengan spek- troskopi	32
4.3.6.1.3.1. Spektroskopi ultraviolet-tampak	32

	Halaman
4.3.6.1.3.2. Spektroskopi infra merah	32
4.3.6.1.3.3. Spektroskopi massa	32
4.4. Perhitungan % hasil sintesis	32
4.5. Analisis statistik hasil reaksi senyawa NFD	34
BAB 5. HASIL PENELITIAN	35
5.1. Perhitungan jumlah berat hasil senyawa yang disintesis	35
5.1.1. Hasil sintesis senyawa I'	35
5.1.2. Hasil sintesis senyawa II'	35
5.1.3. Hasil sintesis senyawa II"	36
5.1.4. Hasil sintesis senyawa II"'	36
5.2. Identifikasi senyawa-senyawa hasil sintesis	36
5.2.1. Identifikasi senyawa I'	36
5.2.2. Identifikasi senyawa II', II" dan senyawa II"'	37
5.3. Analisis spektroskopi senyawa-senyawa hasil sintesis	38
5.3.1. Spektroskopi serapan ultraviolet-tampak	38
5.3.2. Spektroskopi infra merah	43
5.3.3. Analisis spektroskopi massa	49
5.4. Analisis data	53
BAB 6. PEMBAHASAN	55
6.1. Analisis spektroskopi membuktikan bahwa hasil reaksi adalah senyawa NFH, NFFH DAN NFNFH	59
6.1.1. Analisis spektroskopi membuktikan hasil reaksi adalah senyawa NFH	60
6.1.2. Analisis spektroskopi membuktikan hasil reaksi adalah senyawa NFFH	63
6.1.3. Analisis spektroskopi membuktikan hasil reaksi adalah senyawa NFNFH	66
BAB 7. KESIMPULAN DAN SARAN	70
DAFTAR PUSTAKA	71

DAFTAR TABEL

	Halaman
Tabel 4.1. : Daftar berat molekul, berat zat dan mol pada reaksi pembentukan senyawa NFH	33
Tabel 5.2. : Hasil sintesis senyawa I' menggunakan metode A dan metode B	35
Tabel 5.3. : Persentase hasil senyawa II'	35
Tabel 5.4. : Persentase hasil senyawa II"	36
Tabel 5.5. : Persentase hasil senyawa II"'	36
Tabel 5.6. : Hasil uji titik lebur dari senyawa I' hasil sintesis dengan alat Fisher John Melting Point Apparatus	36
Tabel 5.7. : Hasil uji kromatografi lapis tipis dari senyawa I' hasil sintesis dengan metode A dan metode B, fase diam silika gel GF 254 dan penampak noda lampu UV	37
Tabel 5.8. : Hasil uji titik lebur dari senyawa II', II" dan senyawa II"' hasil sintesis dengan alat Fisher John Melting Point Apparatus	37
Tabel 5.9. : Hasil uji kromatografi lapis tipis dari senyawa II', II" dan senyawa II"' dengan fase diam silika gel GF 254 dan penampak noda lampu UV	38
Tabel 5.10. : Gugus-gugus yang terdapat pada spektrum infra merah senyawa I' dalam pellet kalium bromida	47
Tabel 5.11. : Gugus-gugus yang terdapat pada spektrum infra merah senyawa II' dalam pellet kalium bromida	47
Tabel 5.12. : Gugus-gugus yang terdapat pada spektrum infra merah senyawa II" dalam pellet kalium bromida	48
Tabel 5.13. : Gugus-gugus yang terdapat pada spektrum infra merah senyawa II"' dalam pellet kalium bromida	48
Tabel 5.14. : Perhitungan uji t	53
Tabel 6.15. : Pola fragmentasi senyawa II" (Silverstein R.M., 1991; Pretsch E., 1989)	65
Tabel 6.16. : Pola fragmentasi senyawa II"' (Silverstein R.M., 1991; Pretsch E., 1989)	68

DAFTAR GAMBAR

	Halaman
Gambar 2.1. Reaksi kondensasi pada furfural	8
Gambar 2.2. Reaksi pembentukan senyawa dimer pada furfural	8
Gambar 2.3. Babarapa contoh senyawa turunan nitrofurana	10
Gambar 2.4. Skema analisis retrosintesis NFH, NFFH dan NFNFH	11
Gambar 2.5. Skema sintesis senyawa NFH, NFFH dan NFNFH	12
Gambar 2.6. Tahapan-tahapan dalam mekanisme reaksi asetilasi	15
Gambar 2.7. Tahapan-tahapan dalam mekanisme reaksi pembentukan hidrazona	17
Gambar 2.8. Skema mekanisme reaksi tahapan pertama pembentukan senyawa NFD	18
Gambar 2.9. Skema reaksi pembentukan NFH tahapan ke dua	19
Gambar 3.10. Skema alur penelitian sintesis NFH, NFFH dan NFNFH	25
Gambar 4.11. Rangkaian alat yang digunakan dalam sintesis NFD dan turunan nitrofurana	29
Gambar 4.12. Reaksi pembentukan senyawa NFH	33
Gambar 5.13. Spektrum serapan ultraviolet-tampak senyawa I'	39
Gambar 5.14. Spektrum serapan ultraviolet-tampak senyawa II'	40
Gambar 5.15. Spektrum serapan ultraviolet-tampak senyawa II''	41
Gambar 5.16. Spektrum serapan ultraviolet-tampak senyawa II'''	42
Gambar 5.17. Spektrum infra merah senyawa I' dengan pembawa kalium bromida	43
Gambar 5.18. Spektrum infra merah senyawa II' dengan pembawa kalium bromida	44
Gambar 5.19. Spektrum infra merah senyawa II'' dengan pembawa kalium bromida	45
Gambar 5.20. Spektrum infra merah senyawa II''' dengan pembawa kalium bromida	46
Gambar 5.21. Spektrum massa senyawa II'	50
Gambar 5.22. Spektrum massa senyawa II''	51

	Halaman
Gambar 5.23. Spektrum massa senyawa II'''	52
Gambar 6.24. Reaksi antara senyawa NFH dan nitrofurfural	63
Gambar 25. Senyawa NFD hasil reaksi tahapan pertama	76
Gambar 26. Senyawa hasil reaksi tahapan ke dua	77
Gambar 27. Pola fragmentasi senyawa II' dan hasil sampingnya (Silverstein R.M.,1991; Pretsch E.,1989)	78
Gambar 28. Pola fragmentasi senyawa II'' (Silverstein R.M.,1991; Pretsch E.,1989)	79
Gambar 29. Pola fragmentasi senyawa II''' (Silverstein R.M.,1991; Pretsch E.,1989)	80

BAB 1

PENDAHULUAN

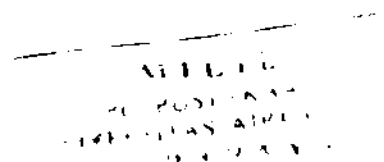
1.1. LATAR BELAKANG MASALAH

Telah dipelajari oleh Crum-Brown dan Fraser tentang hubungan kuantitatif struktur dan aktivitas sejak tahun 1865. Mereka telah mempelajari perubahan struktur dari zat racun, selanjutnya diamati perbedaan yang penting dari aksi kerjanya, kemudian para peneliti lain mulai mengembangkan penelitian tentang hubungan struktur dan aktivitas, sehingga dapat disintesis suatu senyawa baru yang mempunyai aktivitas biologis yang lebih baik (Sardjoko, 1993).

Ferguson (1939), menunjukkan bahwa aktivitas bakterisid turunan fenol mempunyai hubungan linier dengan kelarutan dalam air, dan memberikan postulat bahwa aktivitas biologis obat yang berstruktur tidak khas tergantung pada aktivitas termodinamik (Siswandono, Soekardjo B., 1995).

Salah satu senyawa turunan nitrofurana yang berkhasiat sebagai antimikroba adalah 5-nitro-2-furfuraldehida semikarbazona dengan gugus nitro pada posisi 5 (α') dan gugus diazo pada posisi 2 (α) (Wilson, 1971). Senyawa ini dapat disintesis dari material awal furfural dengan dua tahapan reaksi (Xiaorong, 1990).

Senyawa turunan nitrofurana lain yang diturunkan dari nitrofurfural juga banyak disintesis, dimana gugus aldehida diubah sedemikian rupa sehingga terbentuk ikatan rangkap C=N. Adapun contoh dari senyawa tersebut antara lain nitrofurantoin sebagai antiseptika saluran kemih, furazolidin sebagai antiseptika



usus halus terhadap trikomonas dan nifurantel sebagai antimikotika terhadap trikomonas (Ebel S., 1992).

Senyawa turunan nitrofurana yang akan disintesis yaitu 5-nitro-2-furfuraldehida hidrazona, 5-nitro-2-furfuraldehida fenilhidrazona dan 5-nitro-2-furfuraldehida-4'-nitro fenilhidrazona yang selanjutnya berturut-turut disingkat dengan NFH, NFFH serta NFNFH memiliki struktur induk mirip dengan 5-nitro-2-furfuraldehida semikarbazona yang mempunyai aktivitas anti mikroba. Disamping itu semua metabolit yang masih mempunyai struktur nitrofurana menunjukkan kerja antimikroba (Ebel S., 1992). Oleh karena itu menarik dilakukan usaha untuk mensintesis senyawa tersebut.

Sintesis tiga derivat nitrofurana yaitu: NFH, NFFH dan NFNFH dari material awal furfural masing-masing melalui dua tahapan reaksi. Tahap pertama adalah pembentukan senyawa NFD dan tahap ke dua dilakukan sintesis senyawa derivat nitrofurana tersebut dengan reaksi hidrolisa dan reaksi pembentukan hidrazona.

Pada reaksi nitrasasi senyawa aromatis yang mempunyai gugus aldehida akan mengalami kesulitan. Hal ini disebabkan oleh adanya atom Oksigen pada gugus aldehida yang lebih reaktif terhadap adanya elektrofil dibandingkan inti aromatis. Untuk mengatasi hal ini diperlukan upaya perlindungan untuk mengatasi masalah kemoselektivitas. Gugus pelindung asetil dapat mengatasi problema kemoselektivitas di atas (Warren, 1993).

Banyak faktor yang mempengaruhi hasil dari suatu reaksi sintesis, diantaranya faktor-faktor yang menyertai proses reaksi tersebut a.l. macam pereaksi,

konsentrasi pereaksi, temperatur, lamanya reaksi berlangsung dan tekanan (Fessenden,1992). Sintesis turunan nitrofurana dari material awal furfural termasuk salah satu proses sintesis yang juga dipengaruhi ke lima faktor tersebut terutama faktor temperatur.

Dalam suatu proses sintesis, perlu dipilih alternatif yang terbaik. Dalam hal ini salah satu kriteria baik didasarkan pada perolehan persentasi hasil yang tinggi. Untuk mendapatkan persentasi hasil yang tinggi dipilih tahapan yang paling pendek dan mudah dilakukan serta bahan awalnya mudah diperoleh (Hendrickson,1988).

Sintesis tiga turunan nitrofurana di atas terdapat beberapa tahapan, tahapan yang dipilih adalah tahapan terpendek yaitu dengan dua tahapan.

Pada tahap pertama sintesis merupakan reaksi asetilasi dan nitrasi yang dipengaruhi oleh faktor temperatur. Reaksi nitrasi biasanya dilakukan pada temperatur rendah, karena pada temperatur yang lebih tinggi ada kemungkinan terurainya bahan yang direaksikan akibat aksi oksidasi dari asam nitrat (Vogel, 1967), disamping itu kestabilan ion nitronium NO_2^+ sebagai zat penitrasi dalam reaksi ini dipengaruhi oleh temperatur (Yamamoto M.,1984). Dalam suatu reaksi dengan penambahan asam nitrat dan asetat anhidrida dapat dilakukan pada temperatur -78°C (Fieser, 1975), tetapi Xiaorong Li dkk (1990) menyatakan bahwa reaksi tersebut dapat dilakukan pada temperatur yang didapat dari campuran es+natrium klorida. Oleh karena itu untuk mengetahui pengaruh faktor temperatur, maka pada tahap pertama reaksi dilakukan pada dua macam metode yaitu metode A dengan pendingin campuran es+natrium klorida dan metode B dengan

pendingin es kering. Metode pendingin campuran es+natrium klorida dapat memberikan temperatur sampai -5°C , sedangkan metode pendingin es kering dapat memberikan temperatur sampai -78°C (Perrin D.D., Armarego W.L.F., 1989)

Dalam penelitian ini akan dibuat tiga turunan dari senyawa nitrofurana yaitu: NFH, NFFH dan NFNFH dengan material awal furfural masing-masing dengan dua tahapan reaksi.

1.2. PERUMUSAN MASALAH

Berdasarkan latar belakang permasalahan tersebut di atas, maka yang menjadi pokok permasalahan adalah :

- Metode manakah yang lebih tinggi persentase hasilnya untuk tahap pertama, dengan pendingin campuran es+natrium klorida ataukah es kering?
- Berapakah %hasil yang didapat dari sintesis senyawa NFH, NFFH dan NFNFH?

1.3. TUJUAN PENELITIAN

- Penelitian ini bertujuan mengembangkan metode sintesis tiga turunan nitrofurana (NFH, NFFH dan NFNFH) dari bahan awal furfural masing-masing dengan dua tahapan reaksi.
- Mendapatkan senyawa antara NFD dengan hasil yang maksimal.
- Mendapatkan senyawa turunan nitrofurana yang diharapkan mempunyai aktivitas antimikroba.

1.4. MANFAAT PENELITIAN

Dari penelitian ini diharapkan dapat memberikan sumbangan pemikiran dan bahan pertimbangan dalam usaha pengembangan sintesis obat anti mikroba, khususnya obat-obat yang berasal dari turunan nitrofuran.

BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. TINJAUAN TENTANG FURFURAL

Pada tahun 1832 Doberainer telah menemukan suatu senyawa yang disebut furfural dari hasil isolasi berupa tetesan minyak pada pembuatan asam format dari gula. Tetesan tersebut dinamakan sebagai "Artificial oil of ants" (Noller, 1976)

Furfural digunakan sebagai material awal untuk pembuatan furan, furfural alkohol, tetrahidrofuran dan derivat-derivat lainnya serta sebagai pelarut pada industri. Furfural juga digunakan pada sejumlah proses produksi makanan dan minuman, (anonim, internet TR-382 furfural, 1990).

Furfural diproduksi secara komersial pada abad selanjutnya (1932) oleh The Quakers Oats Company, sebagai bahan pembuatan resin fenolat, (Ferguson, 1969).

Furfural dapat diperoleh dari bahan alam yaitu sekam padi dan tongkol jagung, dengan cara melakukan semisintesis. Dari kedua bahan tersebut ternyata tongkol jagung memberikan persentase hasil yang lebih tinggi (Syahrani A., 1980).

2.1.1. SIFAT-SIFAT FISIKA DAN KIMIA FURFURAL

1. SIFAT-SIFAT FISIKA

Furfural merupakan zat cair seperti minyak, hampir tak berwarna pada keadaan baru didestilasi vakum. Bila dibiarkan terkena cahaya dan udara akan

berubah menjadi kuning kecoklatan. Bau khas seperti benzaldehida dan mudah menguap bersama uap air (Windolz, 1983; Ferguson, 1969).

Berat molekul	: 96,08
Berat jenis (d_4^{25})	: 1,1563
Indeks bias (n_D^{20})	: 1,5261
Titik didih, pada 760 mmHg	: 161,7° C
pada 100 mmHg	: 103,0° C

Kelarutan : Larut dalam 11 bagian air, mudah larut dalam berbagai macam pelarut organik seperti alkohol, eter, kloroform, aseton dan hidro karbon aromatik.

2. SIFAT-SIFAT KIMIA

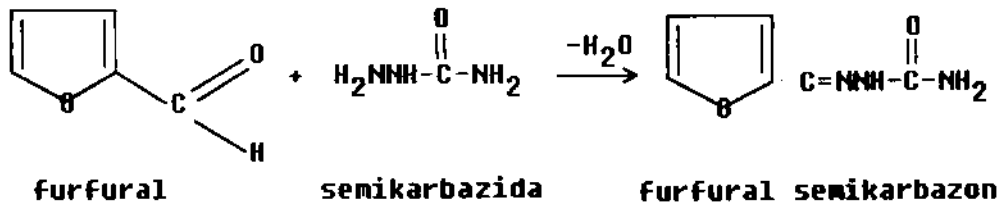
Nama lain dari furfural adalah furfuraldehida, furan-2-aldehida, *artificial oil of ant's* (Othmer, 1985). Furfural adalah senyawa turunan dari furan, dengan sebuah gugus aldehida pada posisi 2(α). Furan merupakan senyawa heterosiklik lingkaran lima dengan atom oksigen sebagai hetero atom.

Rumus molekul : $C_5H_4O_2$

Furfural merupakan bahan kimia yang bersifat mutagen pada plasma DNA sel (Khan QA., 1995., Uddin S., 1995., Khan QA., 1994). Reaksi-reaksi kimia furfural merupakan kombinasi dari reaksi pada inti furan dan gugus aldehida (Acheson, 1976; Ferguson, 1969), karena bagian inilah yang bersifat sangat reaktif (Hendrickson, 1988).

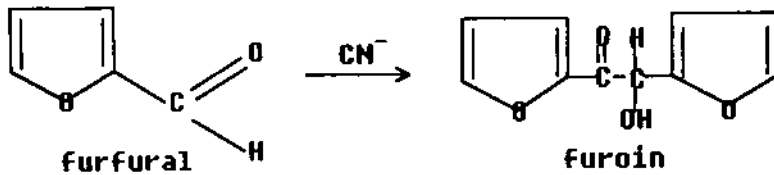
Adapun contoh dari beberapa reaksi kimia pada furfural sebagai berikut :

- Furfural dapat mengalami reaksi kondensasi seperti benzaldehida, dengan fenil hidrazina, semikarbazida, Natrium bisulfit, hidroksil amina, pereaksi Grignard, (Acheson, 1976)



Gambar 2.1. Reaksi kondensasi pada furfural

- Furfural dengan HCN atau NaCN akan terdimerisasi menjadi Furoin (Acheson, 1976).



Gambar 2.2. Reaksi pembentukan senyawa dimer pada furfural

- Furfural juga bereaksi dengan fenol seperti senyawa benzaldehida, membentuk resin fenolat (Acheson, 1976).

Furfural lebih reaktif dibandingkan pada benzaldehida, karena pada senyawa furfural terdapat atom oksigen sebagai heteroatom pada inti furan yang bersifat lebih elektronegatif dibandingkan atom karbon (Acheson, 1976). Reaksi substitusi pada furfural terjadi pada posisi 5(α') karena pada kedudukan 2(α)

telah terisi oleh gugus aldehida (Acheson, 1976), sedangkan posisi 3 (β) dan 4 (β') tidak reaktif karena adanya stabilisasi oleh efek resonansi dari inti furan (Acheson, 1976; Ficsher, 1969).

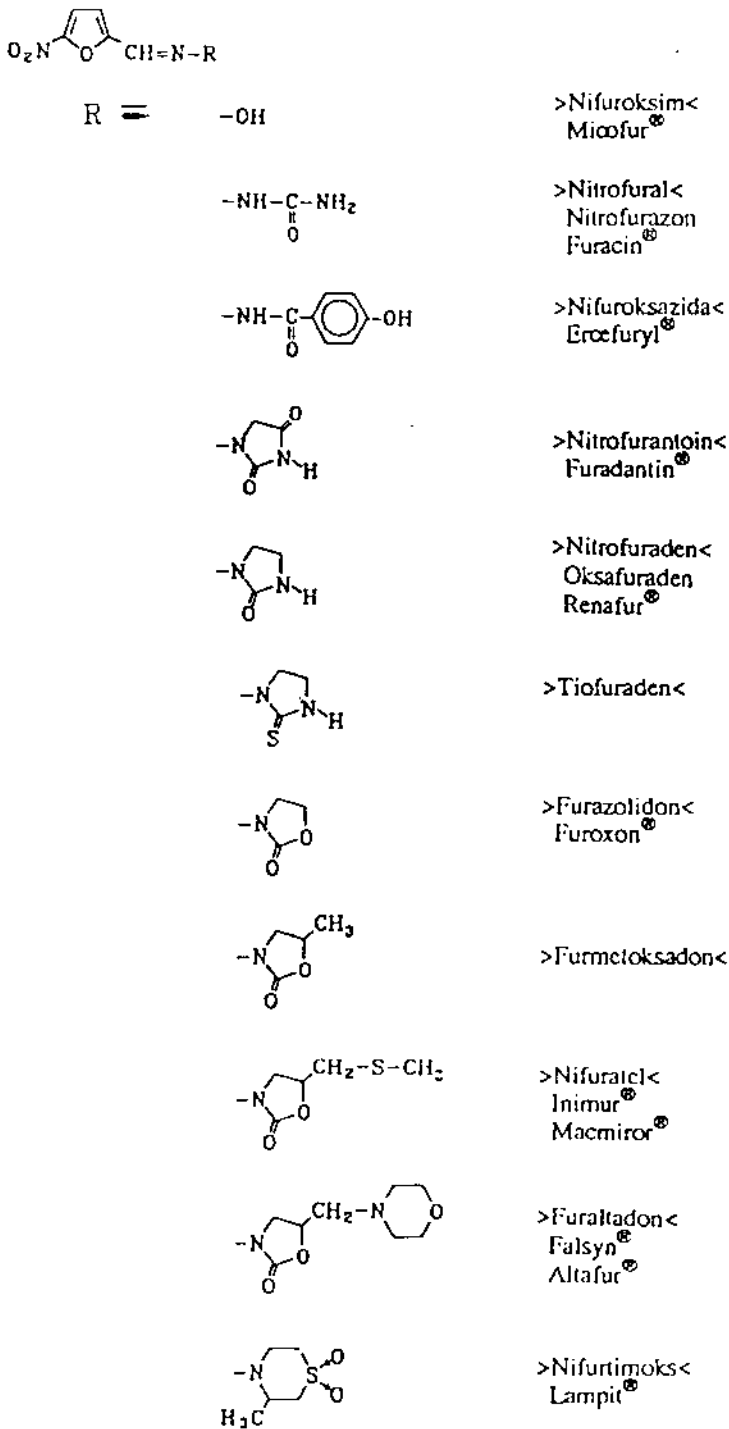
2.2. SENYAWA TURUNAN NITROFURAN

Turunan nitrofuran sudah dikenal lebih dari seabad yang lalu, akan tetapi barulah menjelang perang dunia ke II aktivitas antimikroba golongan senyawa ini ditemukan. Jumlah senyawa yang diuji, berkhasiat dan juga sampai dipasaran mula-mula sangat banyak, akan tetapi kebanyakan senyawa tersebut digunakan di beberapa negara saja. Spektrum kerja dari senyawa derivat nitrofuran seringkali didasarkan pada kerja antibakterinya. Kelompok senyawa yang terpenting dari golongan heteroaromat nitro ini adalah senyawa yang diturunkan dari nitrofurfural, di mana gugus aldehida diubah sedemikian rupa sehingga terbentuk ikatan rangkap C=N.

Ruang lingkup pemakaian masing-masing senyawa dapat sangat berbeda. Nitrofurazon sebagai antiseptika (lokal) terhadap tripanosoma, nitrofurantoin sebagai antiseptika saluran kemih, furazolidon sebagai antiseptika usus halus terhadap trikomonas, nifuratel sebagai antimikotika terhadap trikomonas dan furaltadon sebagai antiseptika saluran urin terhadap tripanosoma.

Diduga mekanisme kerja turunan nitrofuran adalah merupakan serangan oksidatif pada metabolisme karbohidrat. Karena itu semua metabolit yang masih mempunyai struktur nitrofuran menunjukkan kerja antimikroba (Ebel S., 1992).

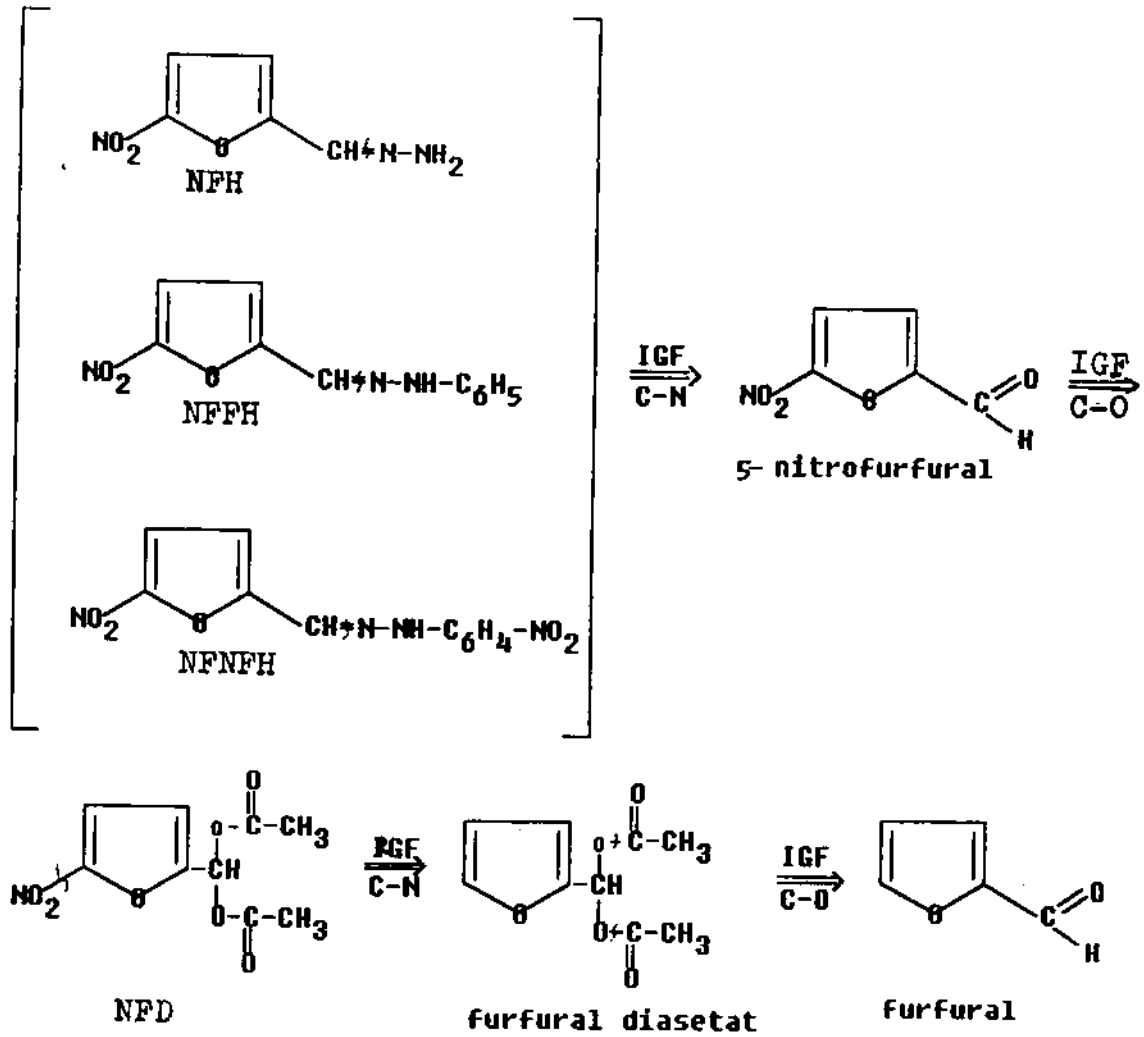
Beberapa contoh turunan nitrofurannya yang berkhasiat sebagai antimikroba sebagai berikut :



Gambar 2.3. Beberapa contoh senyawa turunan nitrofurannya

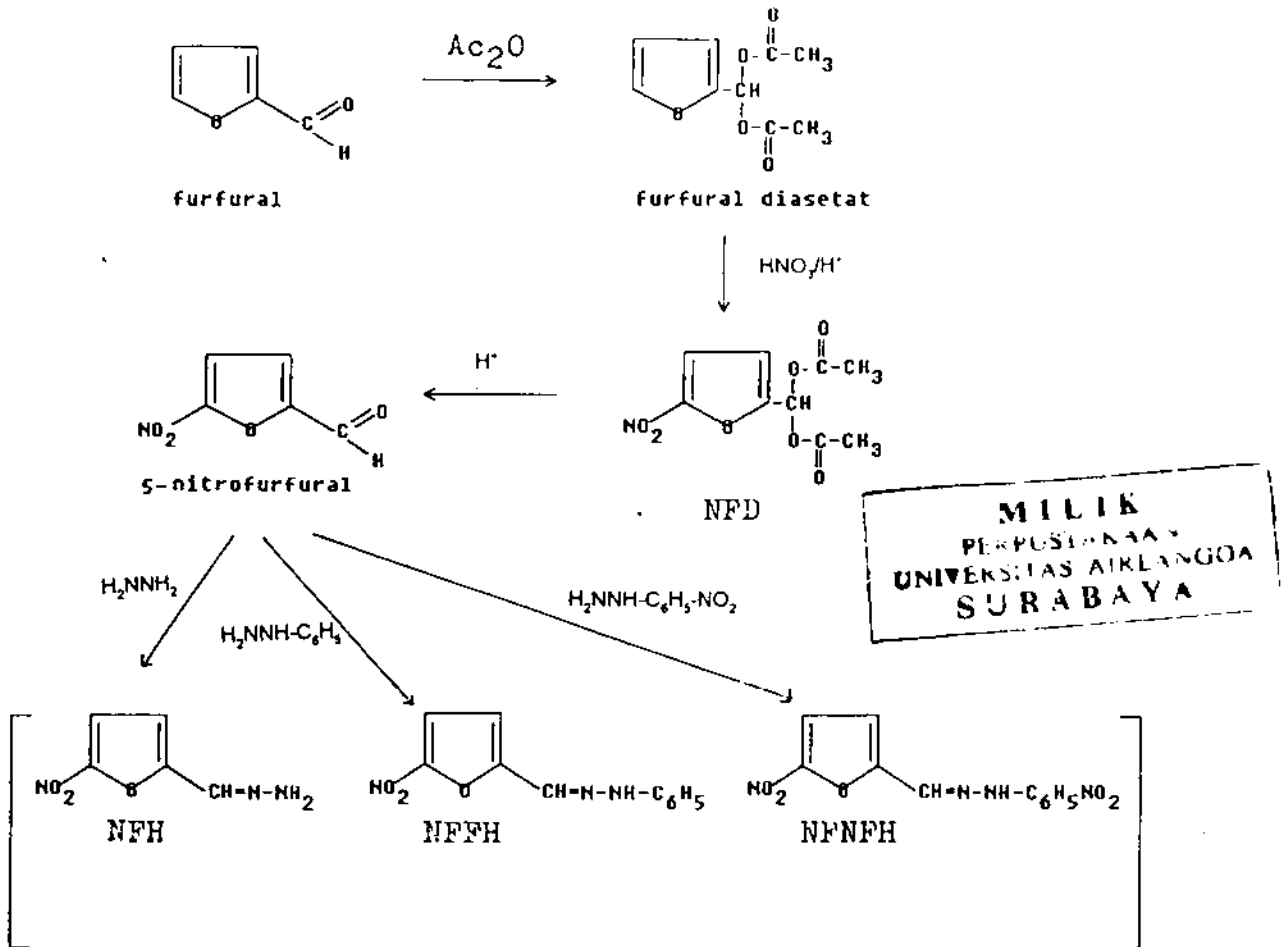
2.3. Analisis retrosintesis dan sintesis senyawa NFH, NFFH dan NFNFH

2.3.1. Analisis retrosintesis



Gambar 2.4. Skema analisis retrosintesis NFH, NFFH dan NFNFH

2.3.2. Sintesis



Gambar 2.5. Skema sintesis senyawa NFH, NFFH dan NFNPH

Pada sintesis turunan nitrofurana di atas (gambar 2.5.), dengan material awal furfural dapat dilakukan melalui beberapa tahapan reaksi dan pada masing-masing tahapan dapat menghasilkan senyawa antara, diantaranya furfural diasetat, 5-nitrofurfural diasetat dan 5-nitrofurfural. Tahapan-tahapan reaksi tersebut sebagai berikut :

I. Reaksi asetilasi

II. Reaksi nitrasi

III. Reaksi hidrolisa

IV. Reaksi pembentukan hidrazona

Dalam suatu sintesis tahapan reaksi yang lebih pendek dan mudah dilakukan akan memberikan peluang % hasil yang lebih tinggi (Hendrickson, 1988) . Dari ke empat tahapan reaksi di atas dapat diperpendek menjadi dua tahapan di mana pada tahapan pertama dan ke dua terjadi dua macam reaksi secara bergantian. Dipilih dua tahapan ini karena disamping jalurnya pendek, juga mempunyai keuntungan lain yaitu metodenya lebih mudah dilakukan dan senyawa antara yang dihasilkan lebih stabil (Xiaorong, 1990).

2.4. TINJAUAN REAKSI YANG BERKAITAN DENGAN SINTESIS TURUNAN NITROFURAN

2.4.1. Reaksi Asetilasi

Senyawa pengasetilasi yang sering digunakan adalah halida asam atau anhidrida asam. Sifat reaktif halida asam karena kombinasi efek induksi dari halogen terhadap gugus karbonil. Untuk anhidrida asam sifat reaktif karena kombinasi efek induksi dari $R-COO^-$ terhadap gugus karbonil (Solomon, 1997).

Halida asam dan anhidrida asam merupakan derivat asam karboksilat di mana gugus $-OH$ dari asam karboksilat diganti dengan halogen atau gugus $R-COO^-$. Gugus karbonil dari asam karboksilat dan derivatnya merupakan hibrida sp^2 . Terdapat tiga orbital sp^2 yang digunakan untuk membentuk ikatan σ , yaitu pada atom O karbonil, atom $C\alpha$ dan substituen (Y, yaitu halogen atau $R-COO^-$)

(gambar 2.6.). Tiga atom terikat pada C karbonil pada posisi planar dan sudut ikatan masing-masing lebih kurang 120° (Bruice, 1995).

Elektronegativitas atom O yang lebih besar dibanding atom C mengakibatkan gugus karbonil bersifat polar. Karena C karbonil mempunyai ion positif parsial (δ^+) maka dapat mengalami serangan oleh nukleofilik (Hendrickson, 1988).

Bila nukleofilik menyerang gugus karbonil, maka ikatan π antara atom C dan O akan terputus. Produk yang dihasilkan merupakan zat antara dengan ikatan tetrahedral. Ikatan tetrahedral terbentuk karena karbon trigonal (sp^2) dalam pereaksi telah berubah menjadi karbon tetrahedral (sp^3) dalam zat antara.

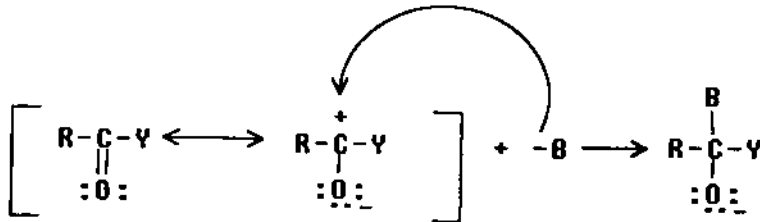
Ikatan tetrahedral yang terbentuk dari serangan nukleofil pada atom C karbonil tidak stabil dan dapat mengalami reaksi lebih lanjut. Sepasang elektron bebas pada atom O membentuk kembali gugus karbonil dengan mengeliminasi gugus Y atau B, tergantung dari kebasaan relatifnya (lihat gambar 2.6.) . Basa yang lebih lemah akan dieliminasi. Semakin lemah kebasaan suatu gugus, semakin mudah lepas gugus tersebut, karena basa lemah tidak mampu membagi elektron sebaik basa kuat. Bila suatu atom tidak mampu membagi elektronnya dengan baik, akan membentuk ikatan yang lemah dan mudah diputuskan (Solomons, 1997).

Agar produk yang diharapkan dapat terbentuk, Y harus lebih lemah kebasaannya dibanding B, sehingga Y akan dieliminasi. Jadi suatu derivat asam karboksilat akan mengalami suatu reaksi substitusi nukleofilik asil, bila nukleofilik yang menyerang mempunyai kebasaan yang lebih kuat daripada substituen yang terikat pada gugus asil, maka reaktivitasnya makin tinggi (Solomons, 1997).

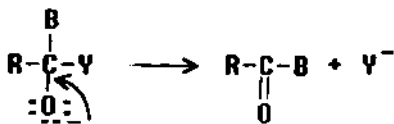
Reaksi asetilasi dengan halida asam atau asetat anhidrida terdiri dari dua tahap, yaitu adisi nukleofilik pada gugus karbonil dan eliminasi ion halida atau ion karboksilat (gambar 2.6.).

Mekanisme reaksi asetilasi :

Tahap 1 .



Tahap 2 :



- Keterangan : - B : nukleofilik
 Tahap 1 : terjadi pembentukan senyawa antara
 Tahap 2 : terjadi pengaturan kembali elektron dan pelepasan Y.
 - Y : halogen atau R-COO⁻

Gambar 2.6. Tahapan-tahapan dalam mekanisme reaksi asetilasi

2.4.2. Reaksi nitrasi

Nitrasi biasanya digunakan campuran asam nitrat dan asam sulfat pekat. Campuran ini merupakan pereaksi penitrasi yang sangat kuat, sehingga dapat

mengoksidasi gugus lain yang lebih reaktif dari suatu senyawa seperti halnya gugus aldehida pada furfural.

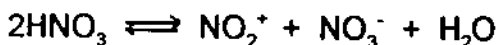
Zat penitrasi (nitrating agent) umumnya digunakan campuran asam nitrat dan asam sulfat pekat untuk penitrasi senyawa-senyawa aromatik kuat terdeaktivkan. Asam nitrat dan asam sulfat pekat dengan asam asetat atau anhidrida asetat digunakan untuk penitrasi senyawa aromatik yang mengandung gugus yang mudah teroksidasi. Zat penitrasi N_2O_5 dalam CCl_4 dengan katalis P_2O_5 digunakan untuk nitration dalam keadaan kering. Dalam keadaan basah nitration dapat dilakukan dengan menggunakan ester dari asam nitrat sebagai etil nitrat ($CH_3CH_2-ONO_2$). Adapun zat penitrasi lain yang menggunakan katalis asam lewis antara lain : NO_2BF_3 dalam PSO_3H , metilnitrat dalam BF_3 , $NaNO_3$ dalam asam trifloro asetat, N_2O_4 , NO_2BF_3 , NO_2PF_6 dan $NO_2CF_3SO_3$ (Sriner RC., 1980). Dari hasil percobaan Suzuki dkk ternyata reaksi nitration dapat pula digunakan campuran ozon + media pereaksi nitration (Suzuki H., 1996).

Beberapa cara pembentukan ion nitronium :

- asam nitrat dalam asam sulfat pekat



- dalam asam nitrat itu sendiri



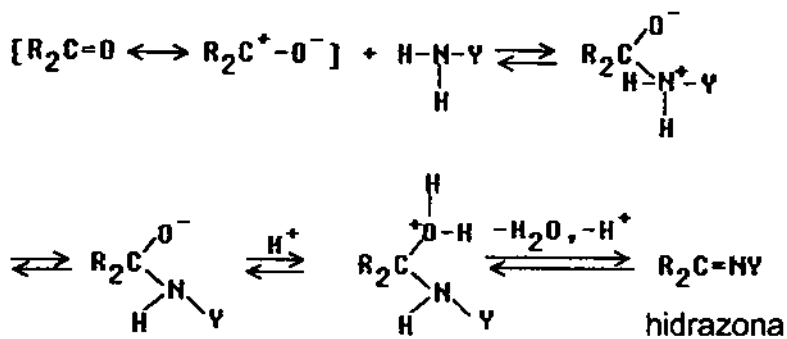
- Pada N_2O_5 dalam CCl_4 terjadi dissosiasi dengan spontan



2.4.3. Reaksi pembentukan hidrazona

Pada reaksi pembentukan hidrazona terjadi substitusi atom O dari gugus aldehida atau keton dengan atom N dari senyawa hidrazina dengan membebaskan molekul air (gambar 2.7.). Contoh beberapa zat yang ditambahkan pada pembentukan hidrazona a.l. hidrazina, fenilhidrazina dan semikarbazida (Solomons G.T., 1997; March J., 1985)

Mekanisme reaksi pembentukan hidrazona:



Keterangan : - Y : -NH₂, -NH₂-C₆H₅, -NH₂-C₆H₄-NO₂

Gambar 2.7. Tahapan-tahapan dalam mekanisme reaksi pembentukan hidrazona

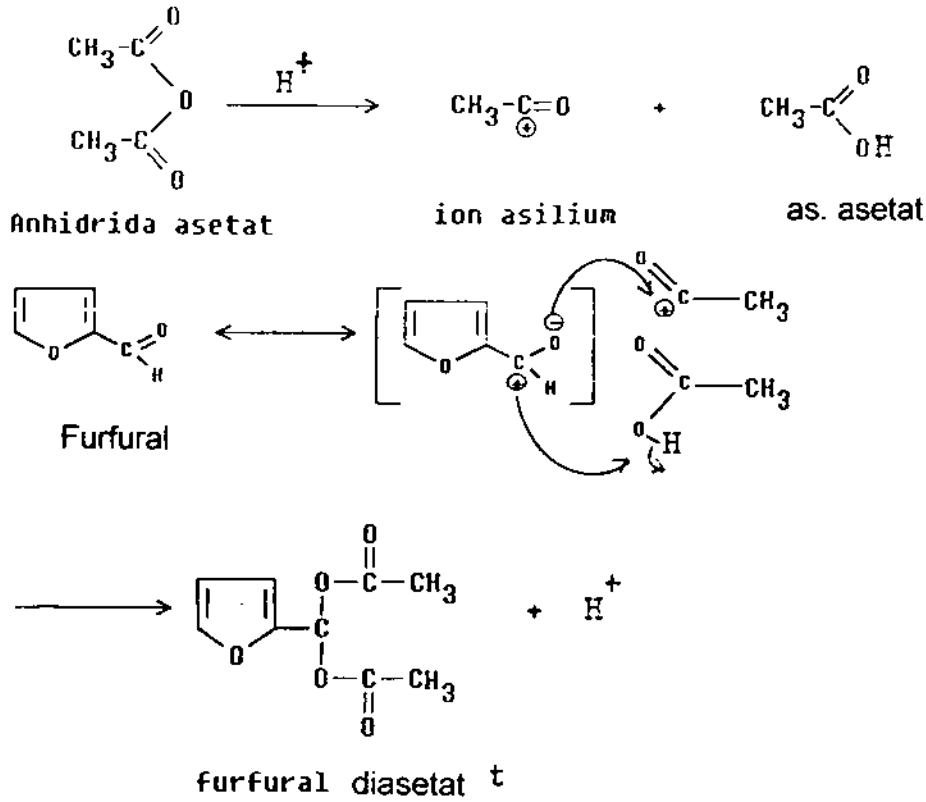
2.5. TINJAUAN TENTANG TAHAP-TAHAP SINTESIS NFH, NFFH DAN NFNFH

2.5.1. TAHAP PEMBENTUKAN NFD

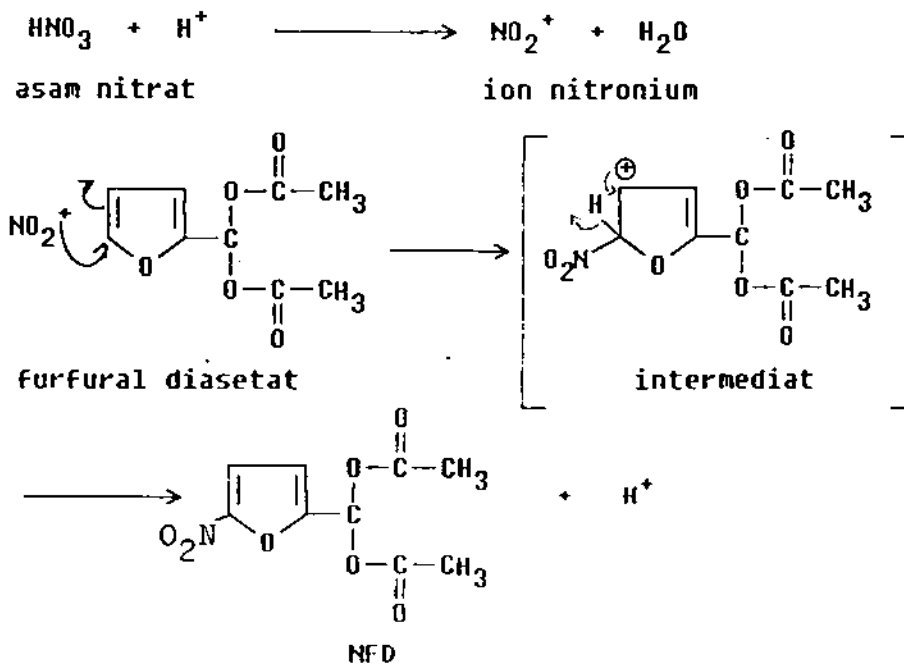
Pada tahap pembentukan NFD diperoleh dari reaksi senyawa-senyawa anhidrida asetat, asam nitrat, asam sulfat dan furfural. Pada tahap ini pertama-tama terjadi pemecahan (dissosiasi) dari anhidrida asetat dalam suasana asam menjadi ion asilium dan ion asetil, kemudian ion-ion tersebut menyerang gugus

karbonil dari furfural membentuk furfural diasetat. Furfural diasetat yang terbentuk selanjutnya mengalami nitrasi membentuk senyawa NFD (lihat gambar 2.8.)

Tahap 1:



Tahap 2

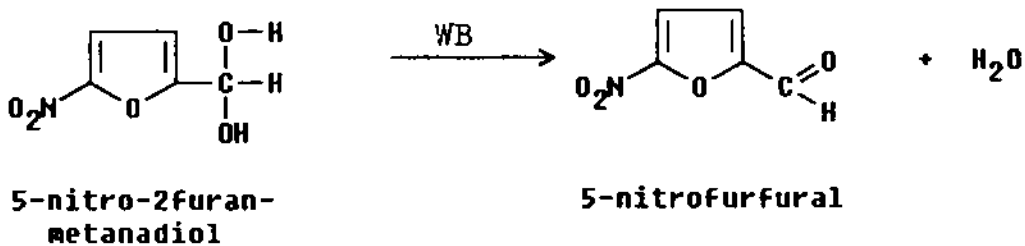
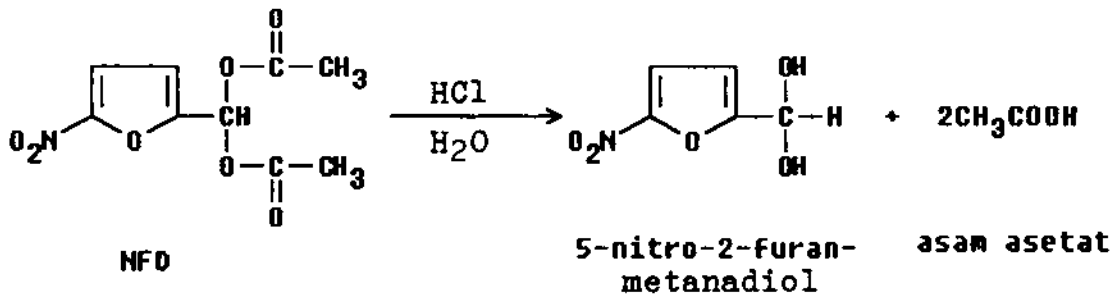


Gambar 2.8. Skema mekanisme reaksi tahapan pertama pembentukan senyawa NFD

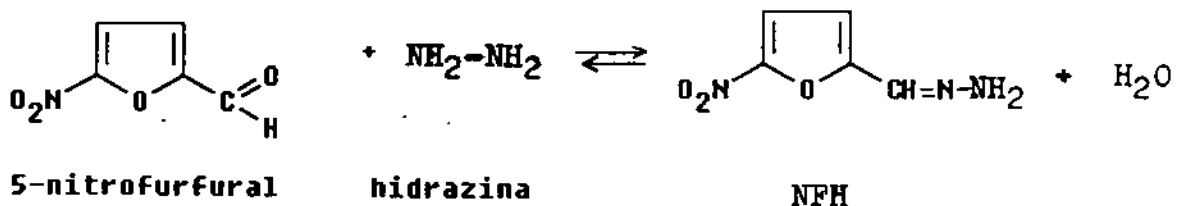
2.5.2. TAHAP PEMBENTUKAN NFH, NFFH DAN NFNFH

Pada tahap ini NFD dengan adanya asam akan mengalami hidrolisis menjadi 5-nitro-2-furanmetanadiol dan asam asetat. Adanya pemanasan berakibat terjadinya dehidrasi dari 5-nitro-2-furanmetanadiol menjadi 5-nitrofurfural. 5-Nitrofurfural selanjutnya mengalami reaksi pembentukan NFH, NFFH dan NFNFH dengan penambahan senyawa hidrazina, fenilhidrazina dan 4-nitro fenilhidrazina (gambar 2.9.) .

Tahap1:



Tahap 2 :



Gambar 2.9. Skema reaksi pembentukan NFH tahapan ke dua

2.6. TINJAUAN TENTANG ANALISIS FISIKO-KIMIA HASIL REAKSI

2.6.1. Titik Lebur

Titik lebur merupakan temperatur pada saat fase padat suatu zat berada dalam keseimbangan dengan fase cairnya. Senyawa organik murni umumnya memiliki titik lebur yang tajam dengan rentang 0,5 -1,0 °C (Adams R.,1970).

Titik lebur suatu zat dipengaruhi oleh ukuran kristal, kecepatan pemanasan atau adanya pengotor. Pengotor menyebabkan turunnya titik lebur dan rentangnya lebih lebar. Prinsip pengaruh pengotor terhadap titik lebur dapat digunakan sebagai penunjang identifikasi kemurnian, (Sing PR.,1980).

Titik lebur dalam kimia organik masih penting dan penggunaannya cukup luas (Carter KN.,1995). Adanya senyawa lain akan menurunkan titik lebur suatu senyawa organik murni. Kenyataan ini dapat dimanfaatkan untuk uji titik lebur pada uji kemurnian senyawa organik . Misalnya senyawa A diperkirakan identik dengan senyawa B maka senyawa A mempunyai titik lebur sama dengan senyawa B. Pengujian dilakukan dengan mencampur senyawa A dan B. Jika titik lebur campuran tidak berubah maka senyawa A identik dengan senyawa B. Campuran dapat dibuat dalam berbagai komposisi, misalnya 10 : 90 ; 50 : 50 dan 90 : 10 (Adams, 1979).

2.6.2. Kromatografi Lapis Tipis

Pada penelitian ini digunakan kromatografi lapis tipis (KLT) dengan fase diam Silika gel GF₂₅₄ dan beberapa sistem eluen. Penampak noda yang digunakan adalah lampu UV 254 nm. Adapun sistem eluen yang digunakan yaitu:

- Kloroform : metanol (16:3)
 - Kloroform : dietilamina (9:1)
 - Aseton : kloroform : eter (5:2:3)
- (Macek K., 1972; Stahl E., 1969)

2.7. TINJAUAN TENTANG ANALISIS SPEKTROSKOPI HASIL REAKSI

2.7.1. Tinjauan tentang Spektroskopi Infra Merah

Diramalkan spektra IR dari senyawa NFD akan memberikan puncak pada daerah $1820 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ hasil serapan dari gugus fungsi $\text{C}=\text{O}$, pada daerah $1300 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ terdapat puncak serapan dari gugus $\text{C}-\text{O}$. Gugus nitro memberikan dua serapan kuat pada daerah $1600 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ dan $1390 - 1300 \text{ cm}^{-1}$.

Spektra IR dari senyawa NFH dari struktur yang ada akan memberikan puncak-puncak pada daerah $1675 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ hasil serapan dari gugus $\text{C}=\text{N}$, pada daerah $3500 - 3100 \text{ cm}^{-1}$ merupakan puncak serapan dari gugus $-\text{N}-\text{H}_2$. Gugus nitro memberikan dua puncak serapan kuat pada daerah daerah $1600 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ dan $1390 - 1300 \text{ cm}^{-1}$. Sedangkan spektra IR dari senyawa NFFH akan memberikan spektra pada daerah $1690 - 1640 \text{ cm}^{-1}$ merupakan serapan dari gugus $\text{C}=\text{N}$, pada daerah $3500 - 3100 \text{ cm}^{-1}$ merupakan puncak serapan dari gugus $-\text{N}-\text{H}$. Gugus nitro memberikan dua puncak serapan kuat pada daerah daerah $1600 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ dan $1390 - 1300 \text{ cm}^{-1}$. Dan untuk senyawa NFNFH akan memberikan spektrum karakteristik pada daerah $1600 - 1475 \text{ cm}^{-1}$ hasil serapan dari $\text{C}=\text{C}$ aromatik dari gugus fenil (Silverstein, 1991; Pretsh E., 1989).

2.7.2. Tinjauan tentang Spektroskopi Massa

Untuk senyawa NFH akan muncul banyak puncak dan hanya puncak-puncak yang stabil saja (prosen limbahnya besar) yang akan dianalisis. Ion induk terletak pada angka $m/z=155$, diramalkan akan muncul puncak-puncak pada $m/z=81$ yang merupakan limbah dari ion metil furan, $m/z=46$ merupakan limbah dari ion $-NO_2$, $m/z=28$ merupakan limbah dari ion $CH=NH$. Sedangkan untuk senyawa NFFH ion induk akan muncul pada daerah $m/z=231$ disamping muncul puncak-puncak seperti pada NFH dan untuk senyawa NFNFH ion induk akan muncul pada daerah $m/z=276$ disamping itu juga muncul puncak-puncak yang sama pada NFFH, (Silverstein, 1991; Pretsch E., 1989).

BAB 3

KERANGKA KONSEPTUAL DAN HIPOTESIS PENELITIAN

3.1. KERANGKA KONSEPTUAL

Berdasarkan tinjauan pustaka dapat dibuat kerangka konseptual sebagaimana tercantum dalam uraian di bawah.

Dalam suatu sintesis tahapan reaksi yang lebih pendek dan mudah dilakukan akan memberikan hasil reaksi yang lebih tinggi (Hendrickson, 1988).

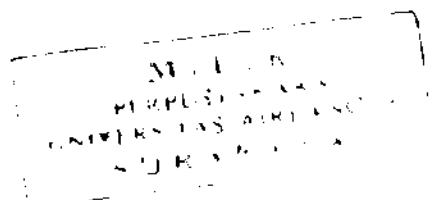
Hasil suatu reaksi sintesis dipengaruhi oleh beberapa faktor yang menyertai proses reaksi tersebut antara lain : macam pereaksi, konsentrasi pereaksi, temperatur, waktu dan tekanan (Fessenden, 1992).

Pada sintesis NFH, NFFH dan NFNFH dari material awal furfural termasuk proses sintesis yang dipengaruhi oleh ke lima faktor di atas.

Ada beberapa jalur pada sintesis senyawa-senyawa derivat nitrofurana di atas, tetapi yang dipilih adalah yang memiliki tahapan terpendek, metodenya lebih mudah dilakukan dan senyawa antaranya lebih stabil. Jalur tersebut terdiri dari dua tahapan reaksi.

Dua tahapan reaksi pada sintesis tiga derivat nitrofurana di atas yaitu : tahap pertama pembentukan senyawa NFD dan tahap kedua reaksi pembentukan senyawa hidrazona.

Tahap pertama dilakukan reaksi asetilasi dan nitrasi pada furfural yang merupakan senyawa aromatik yang mempunyai gugus aldehida. Reaksi nitrasi

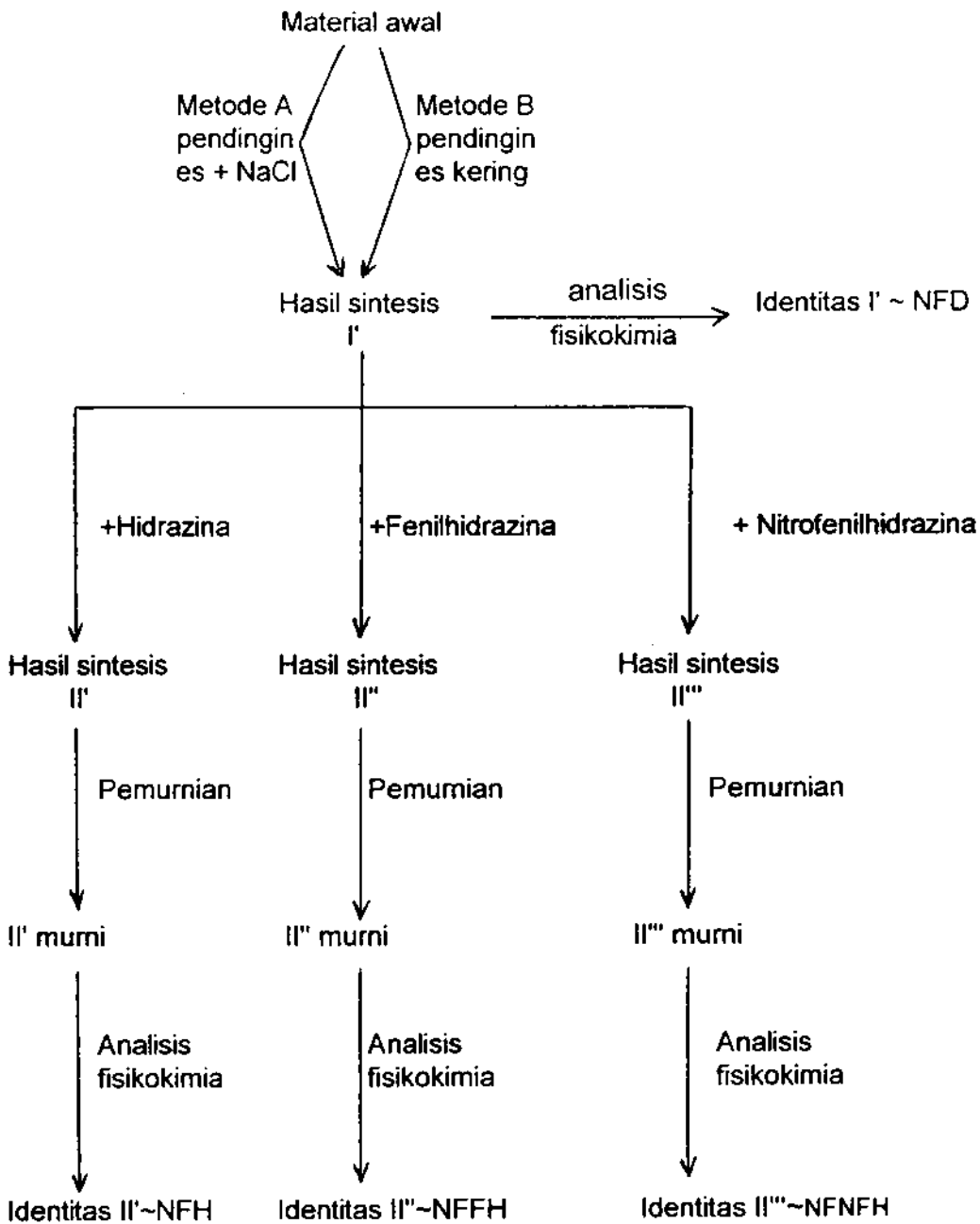


biasanya dilakukan pada temperatur rendah, karena pada temperatur yang lebih tinggi dapat berakibat terurainya material yang direaksikan, karena aksi oksidasi dari asam nitrat (Vogel A.I., 1967). Kestabilan ion nitronium (NO_2^+) sebagai zat penitrasi dalam reaksi ini dipengaruhi oleh temperatur (Yamamoto M., 1984). Untuk mengetahui pengaruh temperatur maka pada penelitian ini dilakukan reaksi nitrasi pada dua macam metode yaitu metode A dengan pendingin campuran es+natrium klorida dan metode B dengan pendingin es kering. Pendingin campuran es+natrium klorida dapat memberikan temperatur sampai -5°C dan pendingin es kering dapat memberikan temperatur sampai -78°C (Perrin D.D., Armarego W.L.F., 1989). Untuk lebih jelasnya skema alur penelitian dapat dilihat pada gambar 3.10.

3.2. HIPOTESIS PENELITIAN

Dari uraian diatas, metode sintesis pada tahap pertama (reaksi asetilasi dan nitrasi) dengan menggunakan pendingin es kering memberikan persentase hasil yang lebih tinggi.

Skema alur penelitian :



Gambar 3.10. Skema alur penelitian sintesis NFH, NFFH dan NFNFH

BAB 4

METODE PENELITIAN

4.1. BAHAN KIMIA

Bahan kimia yang dipergunakan dalam penelitian ini kecuali dinyatakan lain adalah derajat pro analisis :

1. Furfural
2. Asetat anhidrida
3. Asam nitrat
4. Asam Sulfat
5. Natrium hidroksida
6. Hidrazina HCl
7. Fenilhidrazina HCl
8. Nitrofenilhidrazina HCl
9. Etanol
10. Aseton
11. Kloroform
12. Dietil eter
13. Dietilamina

4.2. ALAT

Alat-alat yang digunakan adalah alat yang umum ada di Laboratorium Sintesis, dan beberapa alat bantu :

1. Spektroskopi Infra Merah - Jasco FT/IR-5300.
2. Spektroskopi Massa - GCQ Finnigan MAT.
3. Spektroskopi UV-VIS Shimadzu 260.
4. Fisher Jones Melting Point Apparatus.
5. Coming Plate Stirer PC-351.

4.3. PROSEDUR KERJA

4.3.1. SINTESIS NFD

Campuran yang mengandung 4,3ml HNO₃ pekat dan 0,03 ml H₂SO₄ pekat diteteskan ke dalam gelas piala 250 ml yang berisi 45 ml asetat anhidrida sambil diaduk dengan stirer dalam pendingin. Selama penetesan dijaga agar temperatur tetap dibawah 5°C. Untuk metode A digunakan pendingin campuran es + natrium klorida(temperatur sampai -5°C). Pada percobaan lain untuk metode B digunakan pendingin es kering(temperatur sampai -78°C). Kemudian diteteskan sedikit demi sedikit 5,2ml furfural hasil destilasi rp ke dalam campuran sambil diaduk dengan stirer. Campuran diaduk selama 1 jam, dijaga temperatur tetap dibawah 5°C. Ditambahkan 40 ml aquadest ke dalam campuran sambil diaduk dengan stirer pada temperatur kamar selama 30 menit. Endapan putih akan terbentuk pada tahap ini. Ke dalam campuran ditambahkan larutan NaOH 10% sampai pH campuran mencapai 2,5-2,7 , kemudian campuran dihangatkan dalam penangas air ± 55°C selama 1 jam. Campuran dibiarkan semalam pada temperatur kamar dan

endapan putih yang terbentuk disaring, dicuci dengan air, direkristalisasi dengan etanol 95% (Xiaorong ,1990). Didapat senyawa I' kemudian dianalisis fisiko-kimia sehingga identitas senyawa I'~NFD.

4.3.2. SINTESIS NFH

Ke dalam gelas piala 250 ml dimasukkan campuran 2 g senyawa I'~NFD dan 40 ml HCl 1:1, dan campuran dididihkan selama 1-2 menit. Larutan 5-nitrofurfural terbentuk. Dalam larutan ini diteteskan pelan-pelan larutan 0,7 g hidrazina hidroklorida dalam 100 ml air. Aduk dengan stirer selama 20 menit dan endapan kuning terbentuk, disaring, dicuci dengan air dan etanol 95% dan dikeringkan (Xiaorong ,1990). Dilakukan pemurnian didapat senyawa II', dilanjutkan analisis fisiko-kimia sehingga identitas senyawa II'~NFH.

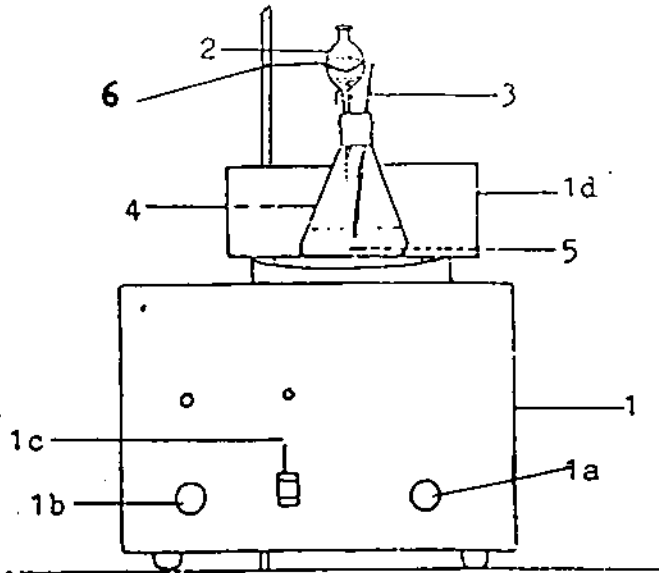
4.3.3. SINTESIS NFFH

Ke dalam gelas piala 250 ml dimasukkan campuran 2 g senyawa I'~NFD dan 40 ml HCl 1:1, dan campuran dididihkan selama 1-2 menit. Larutan 5-nitrofurfural terbentuk. Dalam larutan ini diteteskan pelan-pelan larutan 1,3 g fenilhidrazina hidroklorida dalam 100 ml air. Aduk dengan stirer selama 20 menit dan endapan kuning terbentuk, disaring, dicuci dengan air dan etanol 95% dan dikeringkan, (Xiaorong,1990). Dilakukan pemurnian didapat senyawa II'', dilanjutkan analisis fisiko-kimia sehingga identitas senyawa II''~NFFH.

4.3.4. SINTESIS NFNFH

Ke dalam gelas piala 250 ml dimasukkan campuran 2 g senyawa I'~NFD dan 40 ml HCl 1:1, dan campuran dididihkan selama 1-2 menit. Larutan 5-nitrofurfural terbentuk. Dalam larutan ini diteteskan pelan-pelan larutan 1,7 g

4-nitro fenilhidrazina hidroklorida dalam 100 ml air. Aduk dengan stirer selama 20 menit dan endapan kuning terbentuk, disaring, dicuci dengan air dan etanol 95% dan dikeringkan, (Xiaorong,1990). Dilakukan pemurnian didapat senyawa II^{'''}, dilanjutkan analisis fisiko-kimia sehingga didapat senyawa II^{'''}~NFNFH.



Gambar 4.11. Rangkaian alat yang digunakan dalam sintesis NFD dan turunan nitrofuran

Keterangan : 1. Plate pengaduk dan pengatur suhu
 1a. Tombol pengatur suhu
 1b. Tombol stirer
 1c. Tombol "ON" dan "OFF"
 1d. Bak pendingin

2. Corong pisah
 3. Termometer
 4. Erlenmeyer
 5. Pengaduk stirer
 6. Statif dan klem

4.3.5. ANALISIS FISIKO-KIMIA SENYAWA NFD HASIL SINTESIS TAHAP I

4.3.5.1. Penentuan Titik Lebur

Sedikit zat hasil sintesis dimasukkan ke celah tempat zat pada alat Fisher Johns melting point apparatus, tutup dengan gelas penutup. Tekan tombol pada posisi on. Amati suhu saat zat mulai meleleh yang ditandai dengan buramnya gelas penutup zat.

4.3.5.2. Kromatografi Lapis Tipis

Identifikasi NFD hasil sintesis dengan kromatografi lapis tipis menggunakan :

Fase diam : Silika gel GF₂₅₄

Fase gerak : Kloroform : metanol (16 : 3)

Kloroform : dietilamina (9 : 1)

Aseton : kloroform : eter (5 : 2 : 3)

Penampak noda : Lampu UV (254 nm)

(Macek K.,1972; Stahl E.,1969)

4.3.5.3. ANALISIS SENYAWA NFD DENGAN SPEKTROSKOPI

4.3.5.3.1. Spektroskopi ultraviolet-tampak

Sesedikit mungkin sampel dilarutkan dalam aseton, kemudian diperiksa serapannya pada daerah panjang gelombang 200-700 nm.

4.3.5.3.2. Spektroskopi infra merah

Sampel kurang lebih 1-2% digerus bersama KBr dalam mortir sampai halus dan homogen. Campuran ditekan dengan penekan pompa hidrolitik dalam

ruang hampa selama 5 ' sehingga diperoleh pelet transparan. Pelet dimasukkan ke dalam alat spektroskopi infra merah. Amati serapannya.

4.3.6. ANALISIS FISIKO-KIMIA SENYAWA HASIL REAKSI SINTESIS TAHAP II

4.3.6.1. SENYAWA NFH, NFFH dan NFNFH

4.3.6.1.1. Penentuan Titik Lebur

Sedikit zat hasil sintesis dimasukkan ke celah tempat zat pada alat Fisher Johns melting point apparatus, tutup dengan gelas penutup. Tekan tombol pada posisi on. Amati suhu saat zat mulai meleleh yang ditandai dengan buramnya gelas penutup zat.

4.3.6.1.2. Kromatografi Lapis Tipis

Identifikasi NFH hasil sintesis dengan kromatografi lapis tipis menggunakan :

Fase diam : Silika gel GF₂₅₄

Fase gerak : Kloroform : metanol (16 : 3)

Kloroform : Dietilamina (9 : 1)

Aseton : Kloroform : Eter (5 : 2 : 3)

Penampak noda : Lampu UV (254 nm)

(Macek K.,1972; Stahl E.,1969)

4.3.6.1.3. ANALISIS SENYAWA NFH, NFFH DAN NFNFH DENGAN SPEKTROSKOPI

4.3.6.1.3.1. Spektroskopi ultraviolet-tampak

Sedikit sampel dilarutkan dalam aseton, kemudian diperiksa serapannya pada daerah panjang gelombang 300-700 nm. Ditambahkan HCl 0,1 N pada larutan sampel dalam aseton sejumlah satu tetes kemudian diamati pergeseran panjang gelombangnya.

4.3.6.1.3.2. Spektroskopi Infra Merah

Sampel kurang lebih 1-2% digerus bersama KBr dalam mortir sampai halus dan homogen. Campuran ditekan dengan penekan pompa hidrolitik dalam ruang hampa selama 5 ' sehingga diperoleh pelet transparan. Pelet dimasukkan ke dalam alat spektroskopi infra merah. Amati serapannya.

4.3.6.1.3.2. Spektroskopi Massa

Sejumlah sampel hasil sintesis dimasukkan kapiler dan ditentukan spektrogramnya menggunakan spektrometer massa.

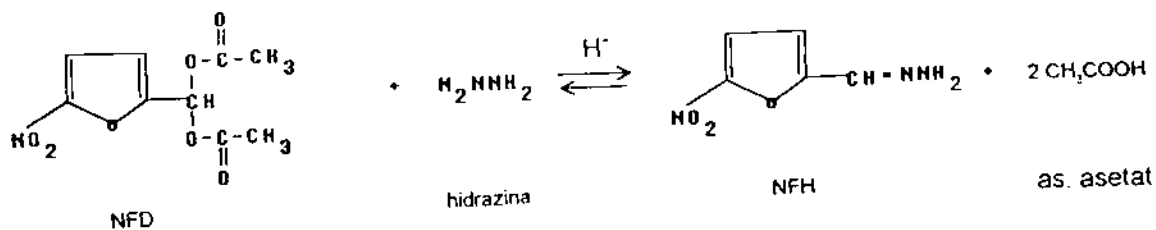
4.4. PERHITUNGAN % HASIL SINTESIS

Mol senyawa awal ~ mol molekul target X BM molekul target = berat senyawa hasil secara teoritis.

$$\text{Persentase Hasil} = \frac{\text{berat hasil praktis}}{\text{berat hasil teoritis}} \times 100\%$$

Contoh perhitungan % hasil NFH.

- Perhitungan hasil reaksi secara teoritis :



Gambar 4.12. Reaksi pembentukan senyawa NFH

Tabel 4.1. Daftar berat molekul, berat zat dan mol pada reaksi pembentukan senyawa NFH

Nama zat	BM	Berat zat	mol mula	mol hasil
NFD	227,18	2 g	0,009	-
Hidrazina	32,04	0,3 g	0,009	-
NFH	155,14	-	-	0,009

Berat teoritis NFH adalah :

Mol yang dihasilkan X BM NFH = Berat NFH

$$0,009 \times 155,14 = \underline{1,396 \text{ g}}$$

$$\% \text{ hasil} = \frac{\text{berat hasil praktis}}{1,396} \times 100\%$$

4.5. ANALISIS STATISTIK HASIL REAKSI SENYAWA NFD

Pada reaksi tahapan pertama penelitian ini digunakan dua metode yaitu metode A dengan pendingin campuran es+natrium klorida dan metode B dengan pendingin es kering. Untuk mengetahui metode mana yang lebih baik dari dua perlakuan tersebut digunakan uji t dua sampel bebas variansi (s^2) homogen.

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

$$S_p = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{n_1 + n_2 - 2}}$$

Keterangan : t = nilai dari t

n_1 = jumlah replikasi pada perlakuan 1

n_2 = jumlah replikasi pada perlakuan 2

s_1 = standar deviasi perlakuan 1

s_2 = standar deviasi perlakuan 2

x_1 = % hasil reaksi rata-rata pada perlakuan 1

x_2 = % hasil reaksi rata-rata pada perlakuan 2

BAB 5

HASIL PENELITIAN

5.1. PERHITUNGAN JUMLAH BERAT HASIL SENYAWA YANG DISINTESIS

5.1.1. HASIL SINTESIS SENYAWA I'

Sintesis senyawa I' menggunakan metode pendingin campuran es + natrium klorida dan metode pendingin es kering diperoleh hasil sebagai berikut :

Tabel 5.2. Hasil sintesis senyawa I' menggunakan metode A dan metode B

Perco- baan	Metode A		Metode B	
	Hasil Praktis (g)	% Hasil	Hasil Praktis (g)	% Hasil
1.	3,64	56,61	5,33	82,89
2.	3,60	55,99	5,26	81,80
3.	3,76	58,47	5,42	84,29
x	3,67	57,02	5,33	82,99

Keterangan : Hasil teoritis sintesis senyawa I' = 6,43 g
 - Metode A = pendingin es+natrium klorida
 - Metode B = pendingin es kering

5.1.2. HASIL SINTESIS SENYAWA II'

Tabel 5.3. Persentase hasil senyawa II'

Percobaan	Hasil teoritis (g)	Hasil praktis (g)	% Hasil
1.	1,40	0,90	64,29
2.	1,40	0,95	67,86
3.	1,40	0,92	65,71
Rata-rata :		0,92	65,95

5.1.3. HASIL SINTESIS SENYAWA II''

Tabel 5.4. Persentase hasil senyawa II''

Percobaan	Hasil teoritis (g)	Hasil praktis (g)	% Hasil
1.	1,60	1,03	64,38
2.	1,60	1,01	63,13
3.	1,60	1,06	66,25
Rata-rata :		1,03	64,59

5.1.4. HASIL SINTESIS SENYAWA II'''

Tabel 5.5. Persentase hasil senyawa II'''

Percobaan	Hasil teoritis (g)	Hasil praktis (g)	% Hasil
1.	2,48	2,25	90,73
2.	2,48	2,21	89,11
3.	2,48	2,28	91,94
Rata-rata :		2,25	90,59

5.2. IDENTIFIKASI SENYAWA-SENYAWA HASIL SINTESIS

5.2.1. IDENTIFIKASI SENYAWA SENYAWA I'

Tabel 5.6. Hasil uji titik lebur dari senyawa I' hasil sintesis dengan alat Fisher John Melting Point Apparatus

Percobaan	Titik lebur ($^{\circ}$ C)	
	Metode A	Metode B
1.	89,0	89,0
2.	89,0	89,0
3.	89,0	89,0
Rata-rata :	89,0 \pm 0,0	89,0 \pm 0,0

Keterangan : Metode A = pendingin es + natrium klorida

Metode B = pendingin es kering

Tabel 5.7. Hasil uji kromatografi lapis tipis dari senyawa I' hasil sintesis dengan metode A dan metode B, fase diam silika gel GF254 dan pe nampak noda lampu UV

Fase gerak	R _f	
	Metode A	Metode B
Kloroform : metanol (16:3)	0,75	0,75
Kloroform : dietilamina (9:1)	0,73	0,73
Aseton:kloroform:eter (5:2:3)	0,71	0,71

Keterangan : Metode A = pendingin es + natrium klorida

Metode B = pendingin es kering

5.2.2. IDENTIFIKASI SENYAWA SENYAWA II', II'' DAN SENYAWA II'''

Tabel 5.8. Hasil uji titik lebur dari senyawa II', II'' dan II''' hasil sintesis dengan alat Fisher John Melting Point Apparatus

Percobaan	Titik lebur (°C)		
	Senyawa II'	Senyawa II''	Senyawa II'''
1.	193,5	151,0	235,0
2.	194,0	150,5	235,0
3.	193,5	151,0	236,0
Rata-rata	193,7 ± 0,4	150,8 ± 0,4	235,3 ± 0,8

Keterangan : senyawa II' setelah melebur berubah menjadi kehitaman.

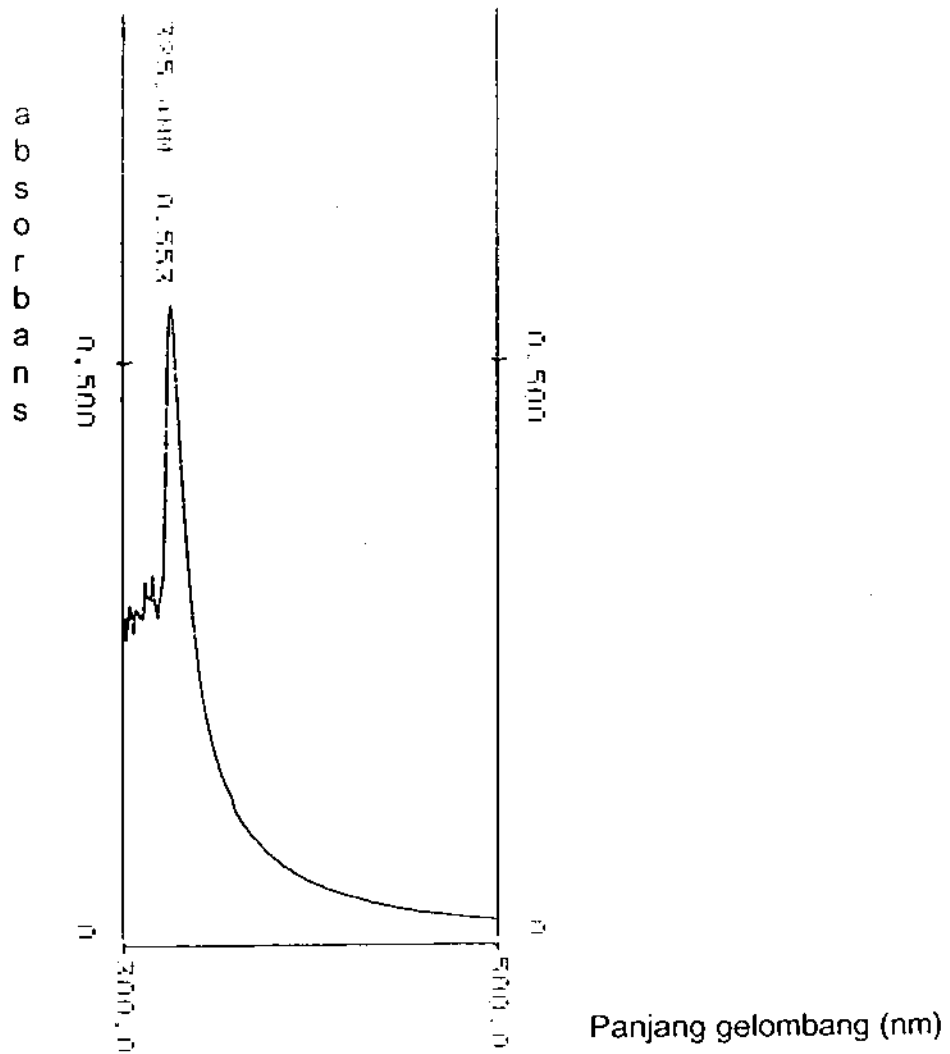
Tabel 5.9. Hasil uji kromatografi lapis tipis dari senyawa II', II'' dan senyawa II''' dengan fase diam silika gel GF 254 dan penampak noda lampu UV

No	Komponen fase gerak	R _f			Warna noda		
		Senyawa II'	Senyawa II''	Senyawa II'''	Senyawa II'	Senyawa II''	Senyawa II'''
1.	Kloroform : metanol (16 : 3)	0,74	0,72	0,66	kuning	jingga	merah- jingga
2.	Kloroform : dietilamina (9 : 1)	0,78	0,55	0,22	kuning	jingga	merah- jingga
3.	Aseton:kloroform:eter (5 : 2 : 3)	0,73	0,74	0,71	kuning	jingga	merah- jingga

5.3. ANALISIS SPEKTROSKOPI SENYAWA-SENYAWA HASIL SINTESIS

5.3.1. SPEKTROSKOPI SERAPAN ULTRAVIOLET-TAMPAK

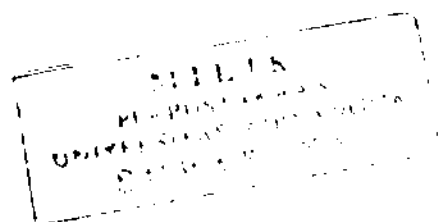
Dari percobaan yang telah dilakukan dengan menggunakan pelarut aseton didapatkan hasil yang dapat dilihat pada gambar 3.13.; 5.14.; 5.15.; dan 5.16., masing-masing untuk senyawa I', II', II'' dan senyawa II'''.

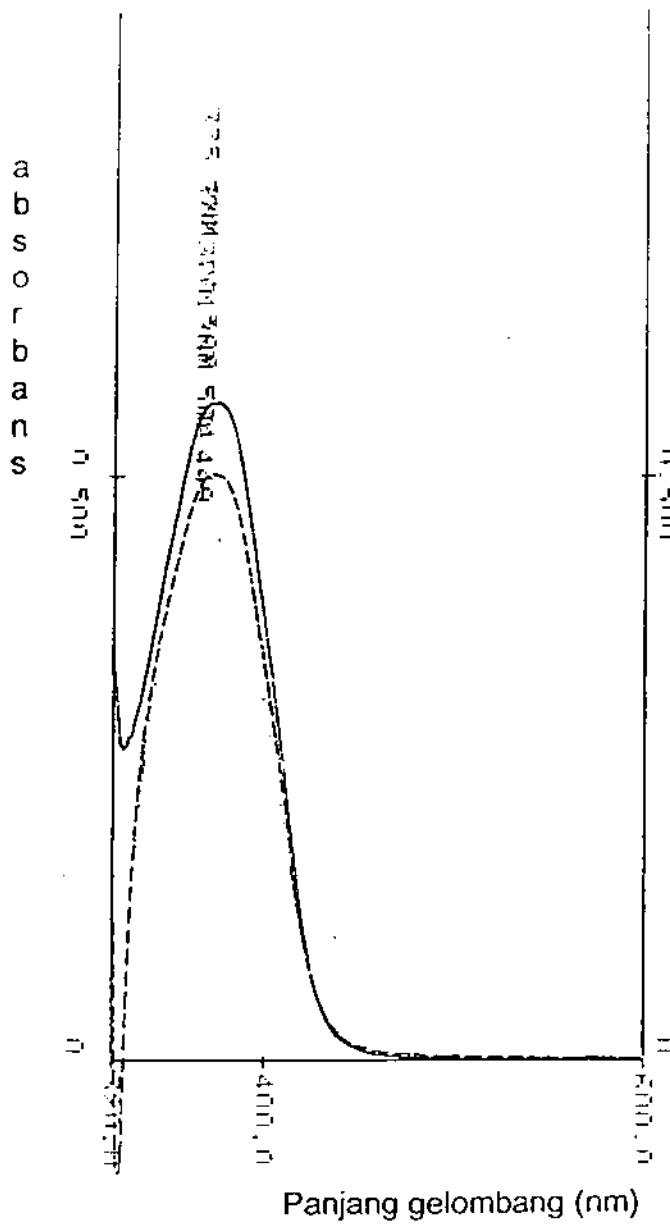


Gambar 5.13. Spektrum serapan ultraviolet-tampak senyawa I'
_____ senyawa I' + aseton

pelarut : aseton

Alat : Spektroskopi UV-VIS Shimadzu 260

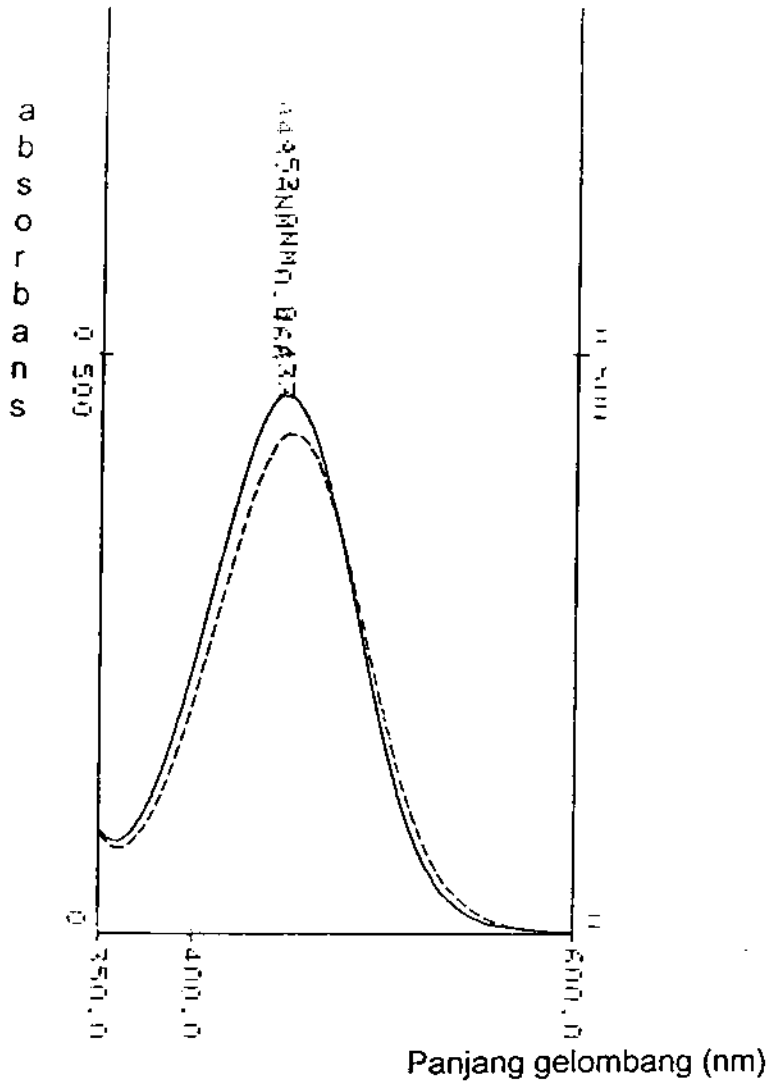




Gambar 5.14. Spektrum serapan ultraviolet-tampak senyawa II'

— senyawa II' + aseton
 - - - senyawa II' + aseton + asam klorida

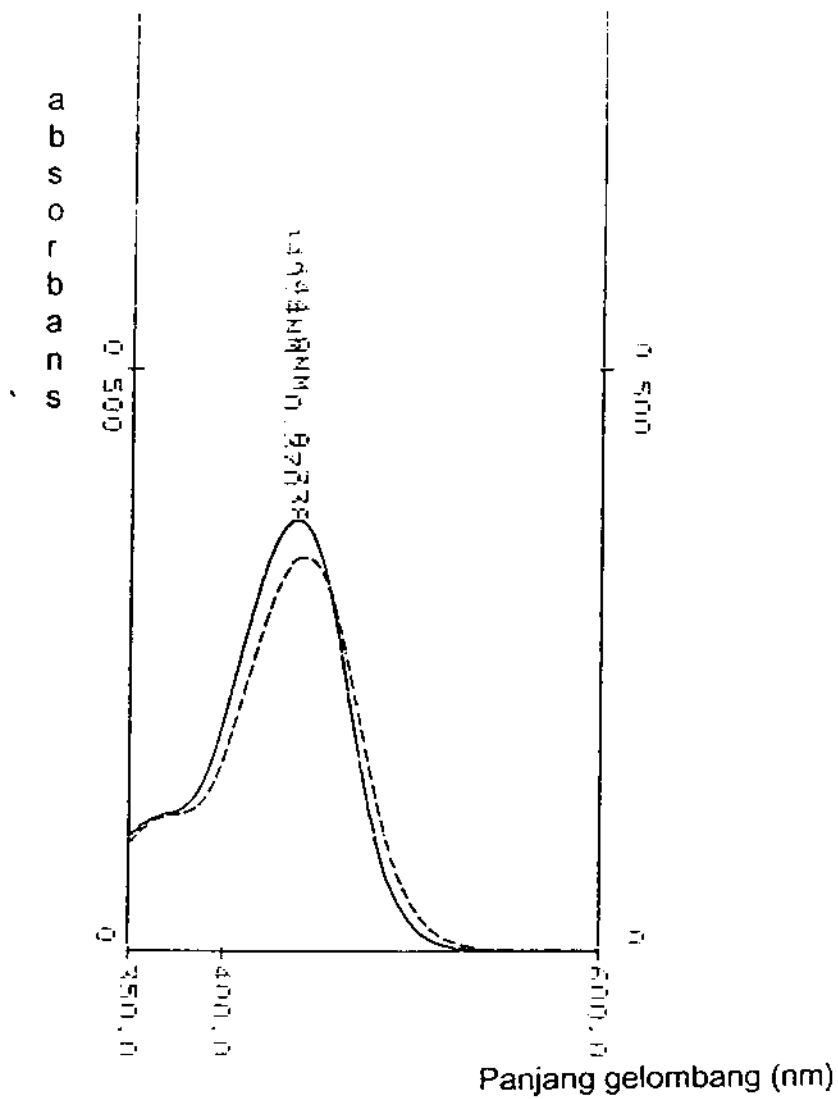
Alat : Spektroskopi UV-VIS Shimadzu 260



Gambar 5.15. Spektrum serapan ultraviolet-tampak senyawa II''

— senyawa II'' + aseton
 - - - - - senyawa II'' + aseton + asam klorida

Alat : Spektroskopi UV-VIS Shimadzu 260

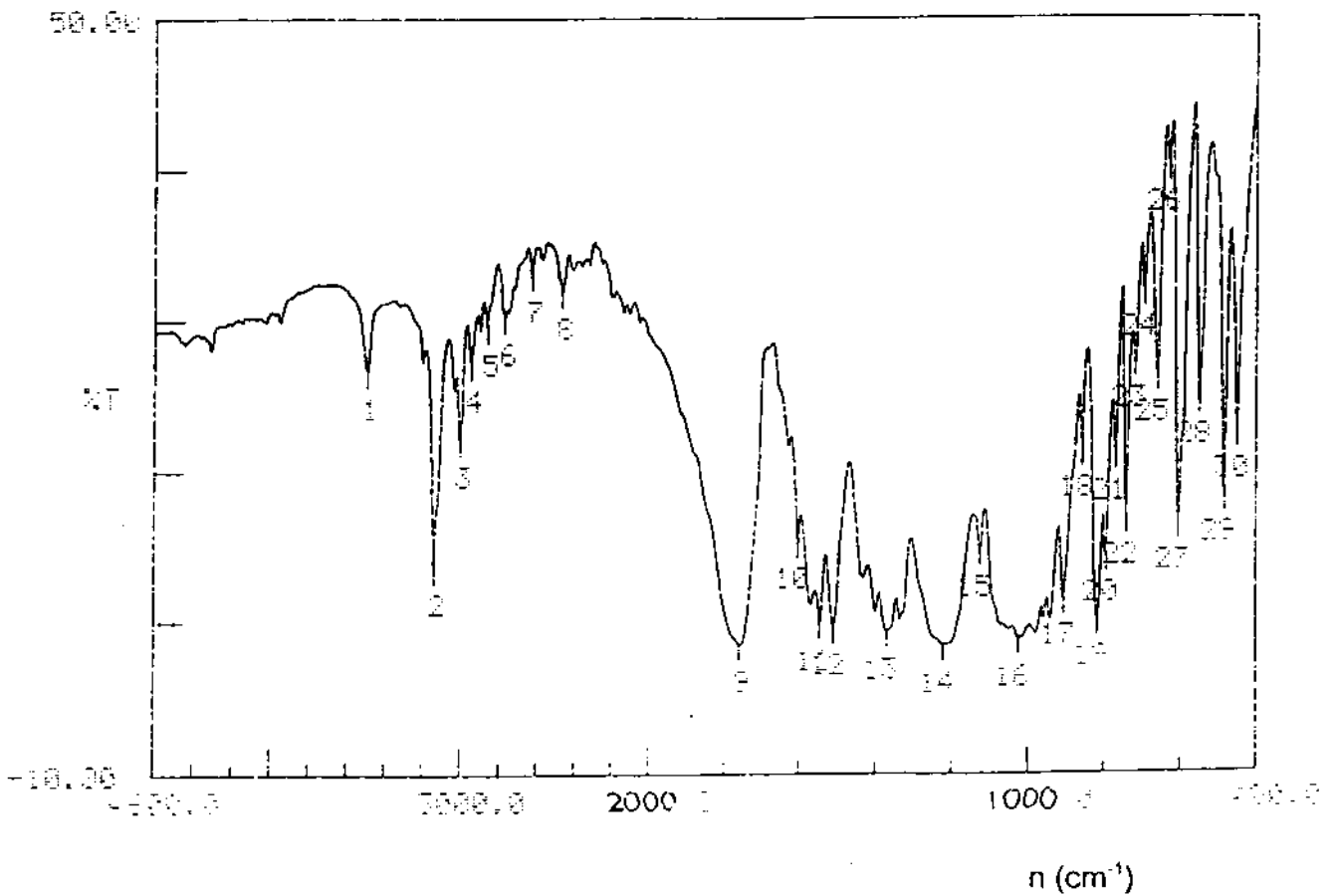


Gambar 5.16. Spektrum serapan ultraviolet-tampak senyawa II'''
 ————— senyawa II''' + aseton
 - - - - - senyawa II''' + aseton + asam klorida

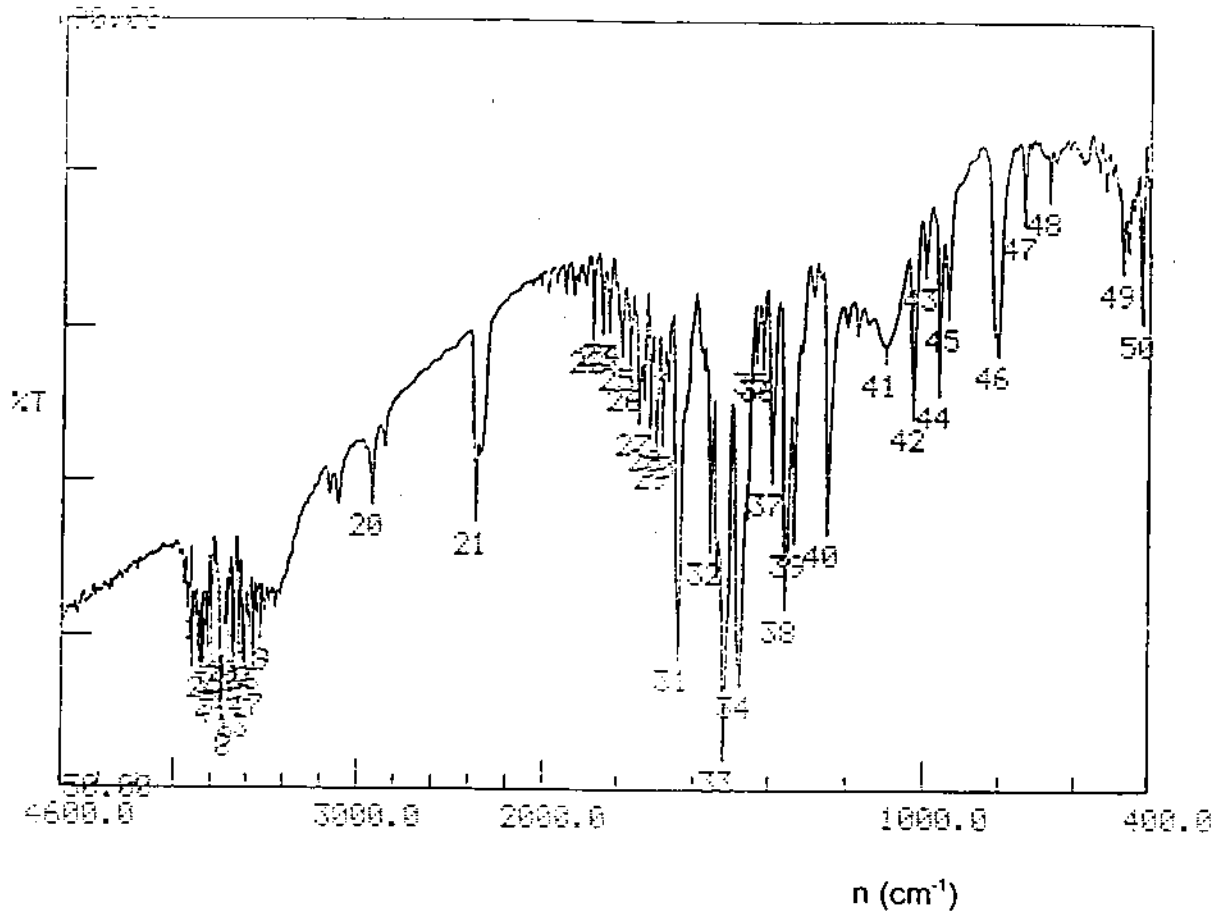
Alat : Spektroskopi UV-VIS Shimadzu 260

5.3.2. SPEKTROSKOPI INFRA MERAH

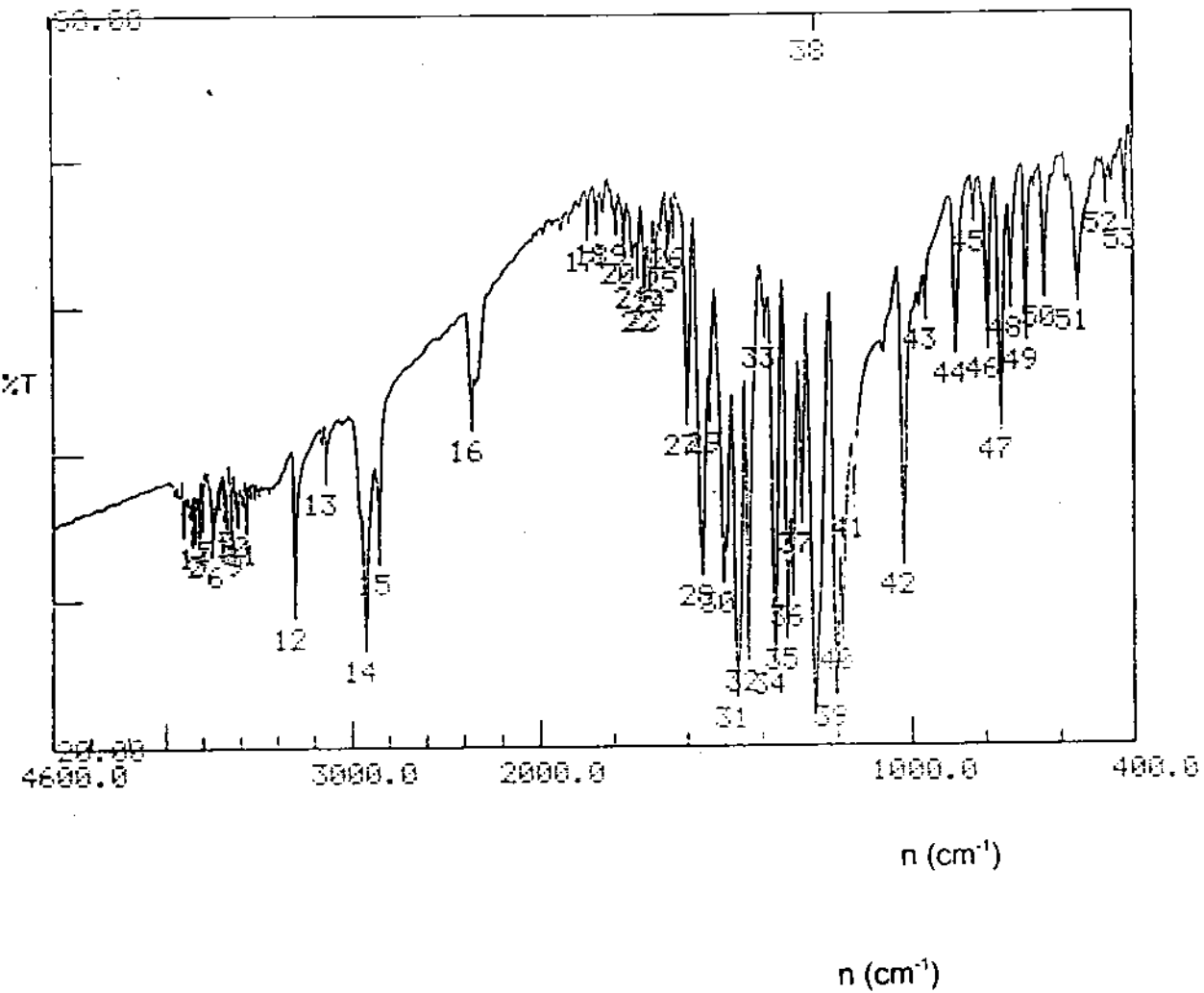
Spektrum infra merah dari senyawa I', II', II'' dan senyawa II''' hasil sintesis dapat dilihat pada gambar 5.17.; 5.18.; 5.19.; dan 5.20. Gugus-gugus yang tampak pada spektra infra merah tersebut dapat dilihat pada tabel 5.10., 5.11., 5.12., dan 5.13.



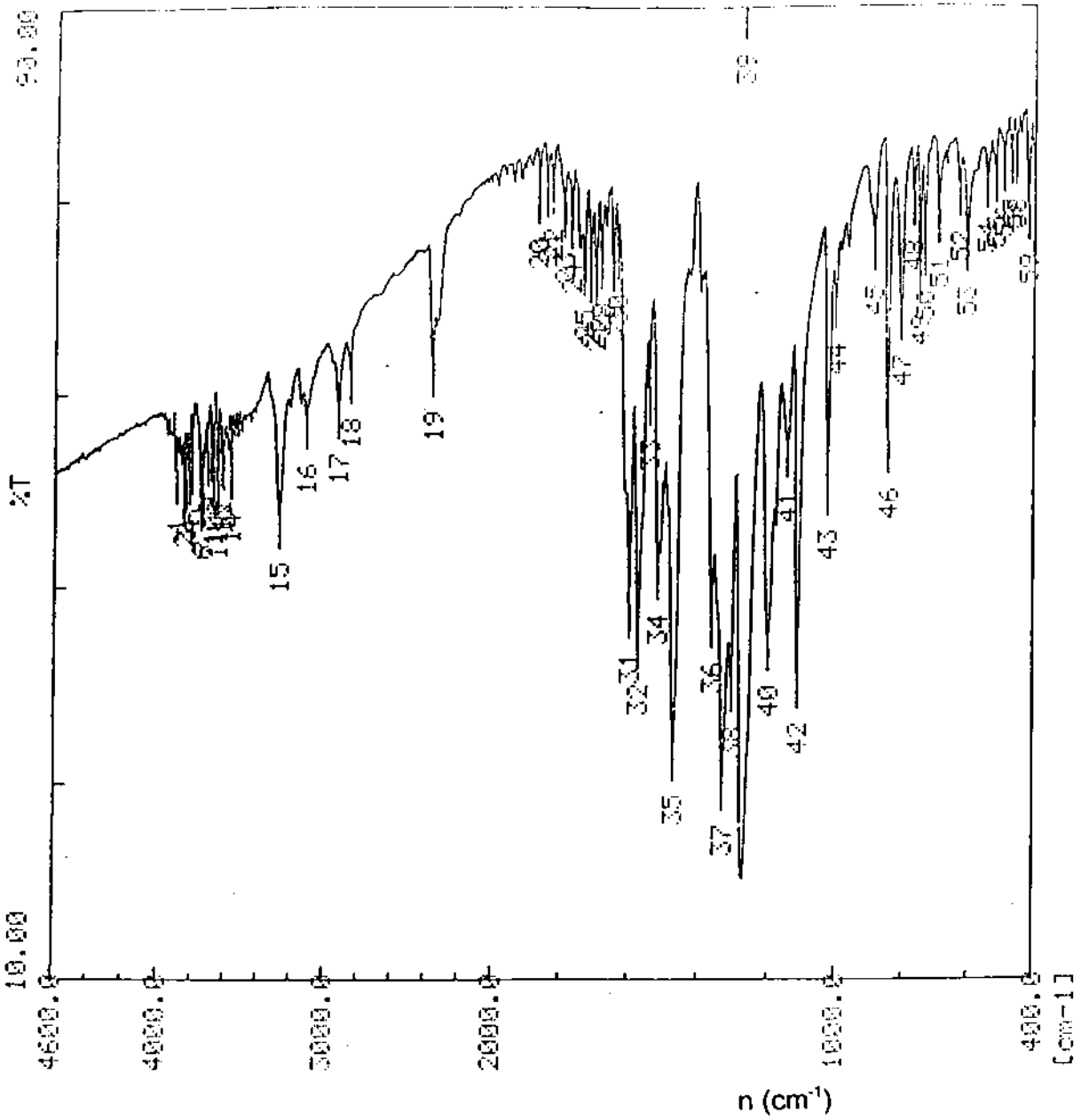
Gambar 5.17. Spektrum infra merah senyawa I' dengan pembawa KBr
Alat : Spektroskopi infra merah - Jasco FT/IR-5300



Gambar 5.18. Spektrum infra merah senyawa II' dengan pembawa KBr
Alat : Spektroskopi infra merah -Jasco FT/IR-5300



Gambar 5.19. Spektrum infra merah senyawa II" dengan pembawa KBr
 Alat : Spektroskopi infra merah - Jasco FT/IR-5300



Gambar 5.20. Spektrum infra merah senyawa IIⁱⁱⁱ dengan pembawa KBr
 Alat : Spektroskopi infra merah- Jasco FT/IR-5300

Tabel 5.10. Gugus-gugus yang terdapat pada spektrum infra merah senyawa I' dalam pellet kalium bromida

Gugus	Bilangan Gelombang (cm ⁻¹)	Posisi	Puncak
Furan :			
C-H ar (stretch)	3150-3050	3137(2)	tajam
(kel,bidang)	900-690	905(17) dan 693(24)	sedang
C=C aromatik	1600-1475	1601(10)	tajam
C-O eter	1300-1000	1221(14)	tajam
C=O	1810-1760	1759(9)	tajam dan kuat
C=O overtone		3491(1)	tajam
-CH ₃	1450-1375	1370(13)	sedang
-NO ₂	1550 dan 1350	1508(12) dan 1350 604(27)	tajam

Tabel 5.11. Gugus-gugus yang terdapat pada spektrum infra merah senyawa II' dalam pellet kalium bromida

Gugus	Bilangan Gelombang (cm ⁻¹)	Posisi	Puncak
Furan :			
C-H ar (stretch)	3150-3050	3100	lemah
(kel.bidang)	900-690	700(48)	lemah
C=C aromatik	1600-1475	1460(34)	tajam
C-O eter	1300-1000	1220(40)	tajam
C=N Imina	1690-1640	1650(31)	tajam
-NH ₂ amina 1 ^o			
(stretch)	3500-3100	3200 dan 3175	lemah
(bending)	1640-1550	1570(32)	tajam
-NO ₂	1550 dan 1350	1540(33) dan 1370(38)	tajam

Tabel 5.12. Gugus-gugus yang terdapat pada spektrum infra merah senyawa II^o dalam pellet kalium bromida

Gugus	Bilangan Gelombang (cm ⁻¹)	Posisi	Puncak
Fenil dan Furan :			
C-H ar (stretch)	3150-3050	3138(13)	tajam
(kel, bidang)	900-690	700 (50)	tajam
C=C aromatik	1600-1475	1601(27) dan 1490(31)	tajam dan kuat
C-O eter	1300-1000	1200(40)	tajam dan kuat
C=N Imina	1690-1640	1561(28)	tajam
-NH- amina 2 ^o			
(stretch)	3500-3100	3304(12)	tajam
(bending)	1640-1550	1635(26) dan 1506(30)	sedang dan tajam
-NO ₂	1550 dan 1350	1541(29) dan 1235(39)	tajam

Tabel 5.13. Gugus-gugus yang terdapat pada spektrum infra merah senyawa II^o dalam pellet kalium bromida

Gugus	Bilangan Gelombang (cm ⁻¹)	Posisi	Puncak
Fenil dan Furan :			
C-H ar (stretch)	3150-3050	3113(16)	sedang
(kel, bidang)	900-690	695(51)	tajam dan sedang
C=C aromatik	1600-1475	1597(34)	tajam
C-O eter	1300-1000	1271(39)	tajam dan kuat
C=N imina	1690-1640	1574(32)	tajam
-NH- amina 2 ^o			
(stretch)	3500-3100	3273(15)	tajam
(bending)	1640-1550	1635(30), 1597(31)	sedang-tajam
-NO ₂	1550 dan 1350	1472(35) dan 1329(37)	tajam

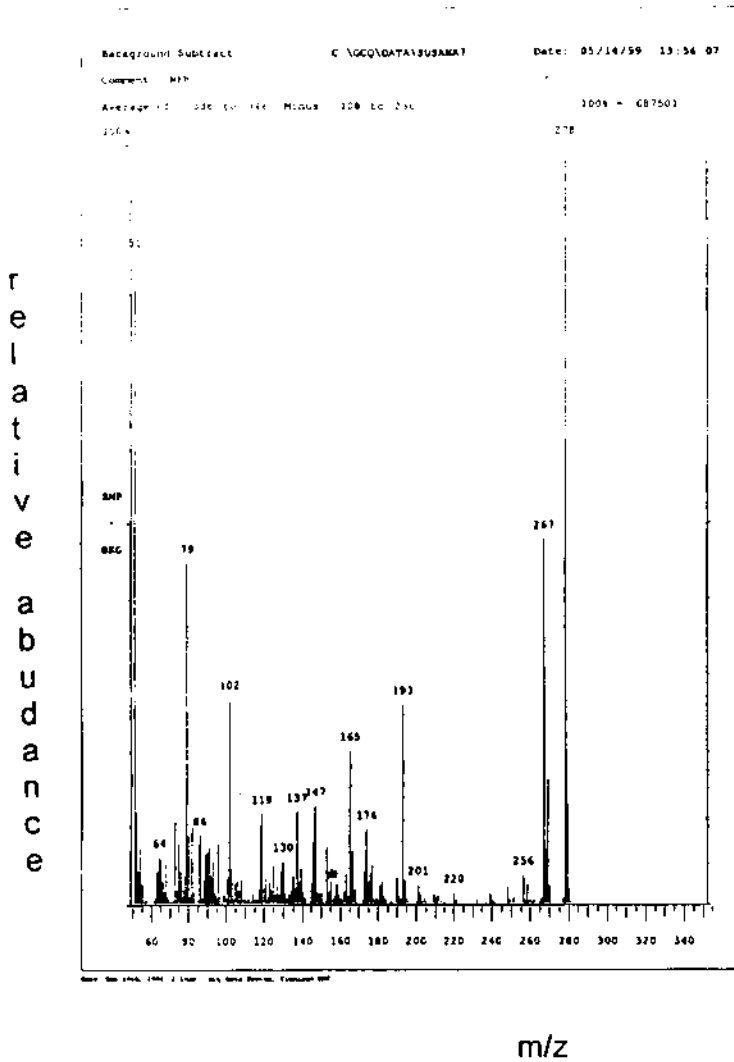
5.3.3. ANALISIS SPEKTROSKOPI MASSA

Pada hasil pengukuran spektrum massa senyawa II', II'' dan senyawa II''' hasil sintesis dapat dilihat pada gambar 5.21., 5.22. dan 5.23., diketahui pola fragmentasi dengan adanya fragmen-fragmen pada m/z (kelimpahan relatif, %) :

NFH : $M^+ = 278$ (100,00), 267 (47,98), 256 (4,04), 193 (26,26), 174 (9,60), 155 (3,03), 165 (20,71), 102 (27,27), 79 (45,45), 64 (6,06), 51 (84,85).

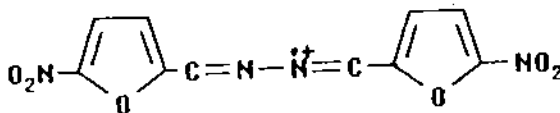
NFFH : $M^+ = 231$ (100,00), 184 (15,00), 155 (8,50), 130 (15,75), 103 (6,50), 77 (14,00).

NFNFH : $M^+ = 276$ (100,00), 229 (5,75), 183 (10,75), 155 (9,50), 129 (4,00), 63 (4,25).

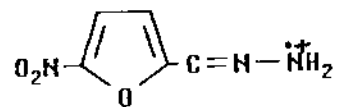


Gambar 5.21. Spektrum massa senyawa II' dan hasil samping

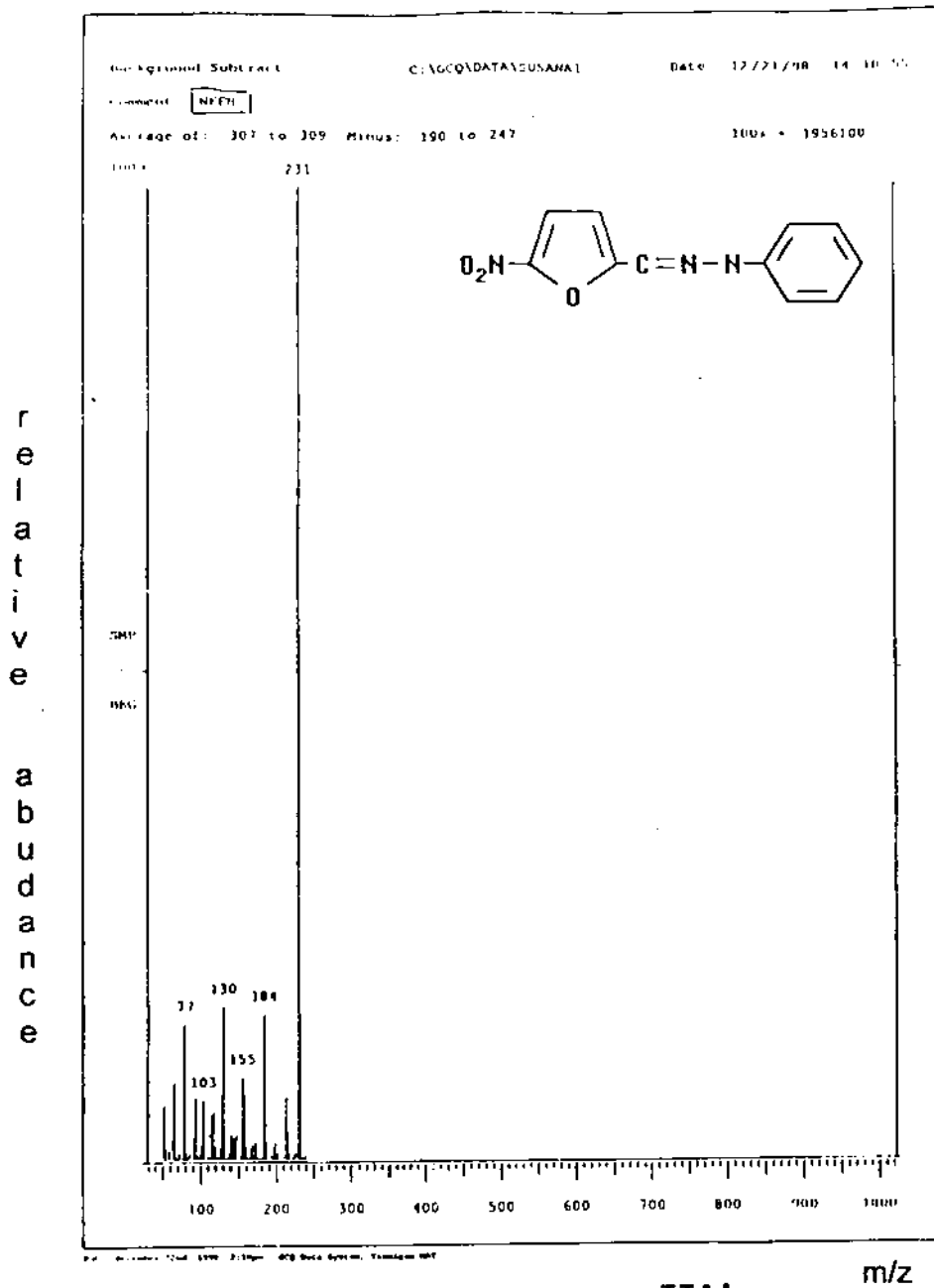
Alat : Spektroskopi massa - GCQ Finnigan MAT
 BATAN Jakarta



hasil samping
 $M^+ = 278$

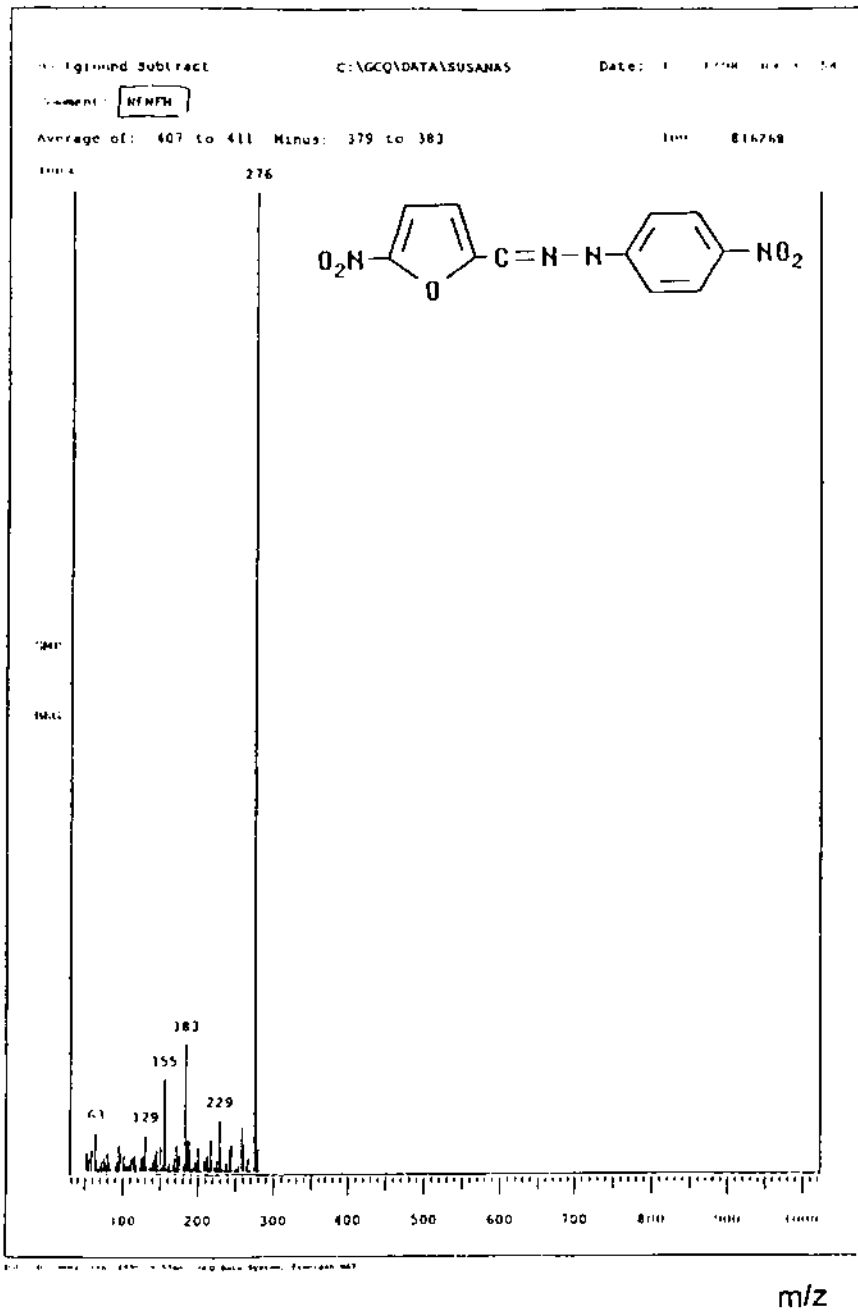


NFH
 $m/z = 155$



Gambar 5.22. Spektrum massa senyawa II''

Alat : Spektroskopi massa - GCQ Finnigan MAT
BATAN Jakarta



Gambar 5.23. Spektrum massa senyawa II''''

Alat : Spektroskopi massa - GCQ Finnigan MAT
 BATAN Jakarta

4. ANALISIS DATA

Untuk mengetahui apakah terdapat perbedaan yang bermakna antara hasil sintesis senyawa I' (NFD) dengan metode pendingin es+natrium klorida dan metode pendingin es kering digunakan uji 't' (poited t test) dua arah pada $\alpha = 0,05$.

H_0 = tidak ada perbedaan hasil sintesis senyawa I'(NFD) antara metode pendingin es+natrium klorida dengan metode pendingin es kering.

Tabel 5.14. Perhitungan uji t

No Percob.	Metode A(x_1)	$(x_1 - \bar{x}_1)^2$	Metode B (x_2)	$(x_1 - x_2)^2$
1.	3,64	0,0009	5,33	0,0001
2.	3,60	0,0049	5,26	0,0064
3.	3,76	0,0081	5,42	0,0064
	$\bar{x}_1 = 3,67$	$\epsilon = 0,0139$	$\bar{x}_2 = 5,34$	$\epsilon = 0,0129$

Keterangan : Metode A = pendingin es+natrium klorida
metode B = pendingin es kering

maka :

$$S_1 = \frac{0,0139}{2} = 0,0070$$

$$S_2 = \frac{0,01299}{2} = 0,0065$$

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} = 1,160$$

$$F_{\text{tabel}(2,2),\alpha=0,05} = 19,00$$

$$F < F_{\text{tabel}} \rightarrow \text{homogen}$$

$$S_P = \sqrt{\frac{(3-1) \cdot 0,0070^2 + (3-1) \cdot 0,0065^2}{3+3-2}}$$

$$= 0,0068$$

$$t_{hitung} = \frac{3,67 - 5,34}{0,0068 \sqrt{\frac{1}{3} + \frac{1}{3}}} = \frac{-1,67}{5,513 \cdot 10^{-3}}$$

$$= -302,920$$

t_{tabel} pada $\alpha = 0,05$ dan d.k 4 = 2,776

(lihat lampiran 2)

$$|t_{hitung}| > t_{tabel} \rightarrow H_0 \text{ ditolak}$$

Untuk mengetahui apakah hasil sintesis senyawa I'(NFD) metode pendingin es kering lebih tinggi dari pada metode pendingin campuran es+natrium klorida digunakan uji "t" (poited t test) satu arah pada $\alpha= 0,05$

$$t_{hitung} = -302,920$$

t_{tabel} pada $\alpha 0,05$ dan d.k 4 = 2,132

(lihat lampiran 2)

$$|t_{hitung}| > t_{tabel} : \text{ maka } H_0 \text{ ditolak}$$

BAB 6

PEMBAHASAN

Sintesis turunan nitrofurfural telah dilakukan melalui dua tahap reaksi, yaitu reaksi pembentukan senyawa NFD (senyawa I') dilanjutkan dengan reaksi pembentukan senyawa NFH (senyawa II'), NFFH (senyawa II'') dan NFNFH (senyawa II''').

Pada tahap pertama pembentukan senyawa I' dengan jalan mereaksikan material awal furfural dengan campuran asetat anhidrida, asam nitrat dan asam sulfat dihasilkan kristal putih. Pada senyawa furfural sebelum direaksikan perlu dilakukan destilasi dengan penurunan tekanan untuk menghindari terdapatnya furfural yang telah teroksidasi.

Reaksi pada tahap pertama sangat dipengaruhi oleh temperatur (Vogel Al, 1968), sehingga pada tahap pertama digunakan dua macam metode. Metode A: dengan pendingin campuran es+natrium klorida dan metode B dengan pendingin es kering. Ternyata kedua metode tersebut memberikan persentase hasil yang berbeda secara bermakna (lihat halaman 52). Sintesis senyawa I' dengan pendingin es kering memberikan hasil rata-rata 82,99%, lebih besar dibandingkan dengan pendingin campuran es+natrium klorida yang memberikan hasil rata-rata 57,02% (lihat tabel 5.2.).

Sintesis senyawa I' dengan pendingin campuran es+natrium klorida memberikan hasil rata-rata 57,02%. Hasil ini lebih kecil dibandingkan bila sintesis se-

nyawa I' dilakukan dengan pendingin es kering, hal ini dapat disebabkan karena reaksi yang terjadi tidak seluruhnya menghasilkan senyawa I' tetapi membentuk senyawa-senyawa lain. Pada sintesis senyawa I' dengan pendingin campuran es+natrium klorida, terlihat adanya hasil samping berupa cairan seperti minyak yang larut dalam etanol. Furfural dengan adanya asam dan pemanasan akan mengalami oksidasi dan pemecahan inti furan membentuk resin, sehingga diduga cairan tersebut merupakan senyawa resin (Fengel, 1995).

Dalam sintesis senyawa I', bila furfural ditambahkan pada temperatur di atas 5°C maka akan terjadi perubahan warna dari campuran, dimana cairan yang semula jernih berubah menjadi kuning dan selanjutnya berubah menjadi hijau dan bila dibiarkan dalam temperatur kamar cairan akan berubah menjadi hitam, hal ini menunjukkan bahwa furfural yang ditambahkan mengalami oksidasi dan pemecahan inti furan. Oleh karena itu untuk menghindari terjadinya oksidasi dan pemecahan inti furan sebaiknya reaksi dilakukan pada temperatur rendah, yaitu di bawah 5°C (Xiaorong, 1990). Campuran es+natrium klorida dapat memberikan kondisi temperatur sampai -5°C , sedangkan menggunakan es kering akan memberikan kondisi temperatur yang lebih rendah yaitu sampai -78°C (Perin D.D., Armarego W.L.F., 1989), meskipun demikian temperatur harus tetap dimonitor agar tidak di atas 5°C . Furfural yang ditambahkan pada campuran penitrasi tetes demi tetes akan menghasilkan panas yang dapat meningkatkan temperatur reaksi, maka perlu dijaga sehingga panas yang dihasilkan tidak menyebabkan naiknya temperatur di atas 5°C . Pada penggunaan es kering memungkinkan tercapainya kondisi yang demikian sehingga diperoleh hasil reaksi

yang lebih besar daripada penggunaan campuran es+natrium klorida sebagai pendingin.

Karena gugus karbonil dari aldehida mudah teroksidasi, maka penting untuk melindungi gugus tersebut ketika suatu senyawa aldehida aromatik akan dinitrasi. Salah satu metode proteksi tersebut adalah dengan memberikan gugus diasetat pada gugus karbonil sebelum reaksi nitration (Warren,1985), sehingga pada tahap pertama percobaan pembentukan diasetat dan nitration dilakukan pada temperatur reaksi dibawah 5°C dan digunakan pereaksi asam nitrat-asetat anhidrida, dengan asam sulfat sebagai katalis.

Pembentukan senyawa I' didapat dari campuran asam nitrat-asetat anhidrida dan furfural . Mula-mula terjadi pemecahan (dissosiasi) dari asetat anhidrida menjadi ion asilium dan ion asetil, selanjutnya ion-ion tersebut akan menyerang gugus karbonil pada senyawa furfural membentuk furfural diasetat. Furfural diasetat yang terbentuk selanjutnya mengalami nitration membentuk senyawa I' (lihat gambar 2.8.).

Senyawa I' ditinjau dari strukturnya mengandung inti furan, gugus fungsi nitro dan gugus asetil. Dari uji kemurnian yang meliputi kromatografi lapis tipis dengan menggunakan beberapa eluen menghasilkan satu noda (tabel 5.7.) dan titik lebur memberikan suhu lebur yang tetap (tabel 5.6.), hal ini menunjukkan bahwa senyawa di atas murni. Dari data spektrum serapan ultraviolet-tampak, senyawa I' dalam pelarut aseton memberikan serapan pada panjang gelombang 325,4 nm (gambar 5.13.). Pemeriksaan dengan spektrofotometer infra merah menghasilkan serapan-serapan puncak di daerah 1759, 1543, 1370, 1221 dan

3137 (gambar 5.17.). C=O ester muncul pada 1759 cm^{-1} (posisi puncak 9), C-O eter muncul pada 1221 cm^{-1} (posisi puncak 14), gugus $-\text{NO}_2$ yang muncul pada 1543 cm^{-1} (posisi puncak 11) dan 1350 cm^{-1} dan C-H aromatik yang muncul pada 3137 cm^{-1} (posisi puncak 2). Dari hasil tersebut dapat disimpulkan bahwa senyawa I' identik dengan senyawa NFD.

Setelah diketahui sudah terbentuk senyawa NFD, maka dilanjutkan dengan proses reaksi tahap ke dua yaitu masing-masing reaksi pembentukan tiga macam senyawa turunan nitrofurana (NFH, NFFH, dan NFNFH).

Pada proses reaksi pembentukan senyawa II' dilakukan dengan mereaksikan senyawa NFD dengan senyawa hidrazina, setelah terlebih dahulu melakukan reaksi hidrolisis terhadap NFD dengan asam klorida, sehingga terbentuk kembali gugus aldehida bebas. Kemudian dari senyawa 5-nitrofurfural yang dihasilkan dilanjutkan dengan reaksi berikutnya untuk menghasilkan senyawa II'. Demikian pula pada sintesis senyawa II'' dan senyawa II'''. Pada sintesis senyawa II', senyawa II'' dan senyawa II''' tidak perlu mengisolasi 5-nitrofurfural dari larutan hasil hidrolisis.

Pada tahap ini senyawa NFD dengan adanya asam klorida akan mengalami hidrolisis membentuk senyawa 5-nitro-2-furanmetanadiol dan selanjutnya dengan adanya pemanasan akan terjadi dehidrasi membentuk 5-nitrofurfural. 5-nitrofurfural selanjutnya mengalami pembentukan senyawa II' dengan penambahan hidrazina (gambar 2.9.). Untuk reaksi pembentukan senyawa II'' dan senyawa II''' mirip dengan senyawa II' hanya berbeda pada penambahan pereaksi hidrazina. Untuk reaksi pembentukan senyawa II'' penambahan hidrazina diganti

dengan fenilhidrazina, sedangkan untuk reaksi pembentukan senyawa II^{'''} penambahan hidrazina diganti dengan 4-nitro-fenil hidrazina.

Hidrolisis pada reaksi tahap ke dua, semula digunakan asam sulfat memberikan hasil reaksi relatif kecil (<15%) dan berwarna lebih tua dan kehitam-hitaman daripada hasil reaksi dengan menggunakan asam klorida. Setelah digunakan asam klorida memberikan hasil reaksi yang lebih besar (>50%). Hal ini karena asam sulfat akan menyebabkan sebagian gugus karbonil dari senyawa aldehida mengalami polimerisasi (Fieser,1960) maka hasil reaksi menjadi lebih sedikit.

Setelah dilakukan pemisahan dan pemurnian dengan kromatografi lapis preparatif terhadap senyawa II', senyawa II'' dan senyawa II''' hasil sintesis dilakukan uji kromatografi lapis tipis (KLT) dengan berbagai komposisi eluen didapatkan satu noda yang berbeda baik harga R_f nya maupun warna yang ditimbulkan pada saat disinari ultra violet dengan panjang gelombang 254 nm. Hasil uji KLT dapat dilihat pada tabel 5.7. dan tabel 5.9., menunjukkan bahwa telah terbentuk senyawa yang berlainan dengan senyawa NFD.

6.1. ANALISIS SPEKROSKOPI MEMBUKTIKAN BAHWA HASIL REAKSI ADALAH SENYAWA NFH, NFFH DAN NFNH

Analisis spektroskopi senyawa II', II'' dan senyawa II''' dilakukan dengan mengamati gugus-gugus yang terdapat pada struktur turunan nitrofurannya tersebut dari spektrogram-spektrogram serapan ultra violet-tampak, infra merah dan spektroskopi massa yang diperoleh. Untuk spektrogram serapan ultra violet-

tampak dan spektroskopi massa dapat membandingkannya dengan gugus-gugus yang terdapat pada senyawa NFD.

Pemakaian senyawa NFD sebagai pembanding disebabkan karena turunan nitrofurannya yang sesuai dengan hasil sintesis tidak terdapat di pasaran sehingga tidak dapat diperoleh.

Perbedaan struktur antara senyawa II', II'' dan senyawa II''' dengan senyawa antara NFD adalah pada substituen yang terikat pada atom C karbonil. Senyawa II', II'' dan senyawa II''' hasil sintesis mempunyai gugus imina dan tidak mempunyai gugus karbonil, sedangkan senyawa antara NFD tidak terdapat gugus imina dan terdapat gugus karbonil dari senyawa ester.

6.1.1. ANALISIS SPEKTROSKOPI MEMBUKTIKAN HASIL REAKSI ADALAH SENYAWA NFH

Dari spektra hasil analisis senyawa II' pada gambar 5.14. dan gambar 5.18., dapat diamati gugus-gugus yang terdapat dalam struktur NFH seperti yang terdapat pada bab hasil penelitian.

Hasil pemeriksaan spektrum senyawa II' dan senyawa NFD dengan peralatan spektroskopi serapan ultra violet-tampak dengan pelarut aseton. Senyawa NFD dalam pelarut aseton (gambar 5.13.) memberikan serapan pada panjang gelombang 325,4 nm. Sedangkan untuk senyawa II' (gambar 5.14.) memberikan serapan pada panjang gelombang maksimum 375,2 nm. Hal ini menunjukkan senyawa hasil sintesis tidak identik dengan senyawa NFD. Munculnya serapan pada panjang gelombang ini disebabkan adanya pengaruh perubahan gugus

-O-CO-CH₃ pada NFD. Pada penambahan asam klorida tampak adanya puncak serapan pada 377,4 nm. Membandingkan spektrum II' dalam aseton dengan senyawa II' dalam aseton + asam klorida terlihat adanya pergeseran batokrom. Hal ini menunjukkan adanya gugus amino.

Pengubahan gugus -O-CO-CH₃ pada senyawa NFD, menjadi hidrazona juga dapat dibuktikan dengan cara membandingkan spektrum infra merah senyawa II', yaitu gugus C=O pada NFD nampak pada 1759 cm⁻¹ (posisi puncak 9) (gambar 5.17). Pada spektrum senyawa NFH hasil sintesis (gambar 5.18.) terjadi perubahan menjadi gugus C=N yang muncul pada 1650 cm⁻¹ (posisi puncak 31) dan gugus -NH₂ (amina primer) yang muncul dua puncak lemah pada 3200 cm⁻¹ dan 3175 cm⁻¹, yang didukung dengan bentuk dari puncak spektrumnya yang lemah dan posisinya menandakan adanya gugus amina primer (Silverstein RM., 1991).

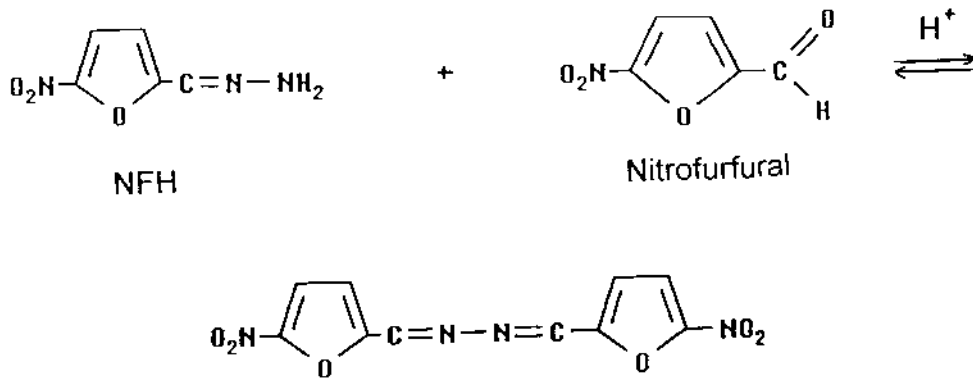
Gugus -NO₂ yang terikat pada inti furan tetap ada, baik sebelum maupun sesudah reaksi. Hal ini dibuktikan dengan hasil spektrum infra merah dari NFD dan senyawa II'. Pada spektrum infra merah senyawa NFD adanya gugus -NO₂ muncul pada bilangan gelombang 1508 cm⁻¹ (posisi puncak 12), 1350 cm⁻¹ serta 604 cm⁻¹ (posisi puncak 27) dengan puncak yang tajam, sedangkan pada spektrum infra merah senyawa II' muncul pada bilangan gelombang 1540 cm⁻¹ (posisi puncak 33), 1370 cm⁻¹ (posisi puncak 38) dan 780 cm⁻¹ (posisi puncak 46) (gambar 5.18).

Gugus eter (C-O-C) yang ada pada inti tetap ada, baik sebelum maupun sesudah reaksi. Hal ini dibuktikan dengan membandingkan hasil spektrum infra

merah senyawa NFD dan senyawa II'. Pada spektrum infra merah dari NFD gugus C-O-C muncul pada puncak 1221 cm^{-1} (posisi puncak 14), gugus C=C muncul pada 1601 cm^{-1} (posisi puncak 10), gugus C-H aromatik muncul pada 3137 cm^{-1} (posisi puncak 2), 905 cm^{-1} (posisi puncak 17) dan 693 cm^{-1} (posisi puncak 24). Sedangkan dari spektrum infra merah senyawa II' gugus eter muncul pada 1220 cm^{-1} (posisi puncak 40), gugus C=C muncul pada 1460 cm^{-1} (posisi puncak 34), serta gugus C-H aromatik muncul pada 700 cm^{-1} (posisi puncak 48) (gambar 5.18.).

Senyawa NFH relatif tidak stabil karena adanya gugus $-\text{NH}_2$ bebas (March J., 1985). Dari spektrum massa senyawa II' terdapat berat molekul yang lebih besar yaitu hampir dua kali berat molekul NFH.

Dari data spektrum infra merah terdapat dua puncak lemah pada 3200 cm^{-1} dan 3175 cm^{-1} (posisi puncak 2) yang menandakan gugus amina primer (gambar 5.18.). Dari spektrum massa terdapat fragmen-fragmen ion m/z 155 dan m/z 278. m/z 155 menunjukkan fragmen ion NFH, sedangkan m/z 278 menunjukkan fragmen ion hasil sampingnya yaitu hasil reaksi antara NFH dengan nitrofurfural (gambar 6.24.). Jadi dari hasil reaksi didapatkan campuran senyawa NFH dan hasil sampingnya.



5-Nitro-2-furfuraldehida-5'-nitro-2'-furfuraldehida hidrazona
(Hasil samping)

Gambar 6.24. Reaksi antara senyawa NFH dan nitrofurfural

6.1.2. ANALISIS SPEKTROSKOPI MEMBUKTIKAN HASIL REAKSI ADALAH SENYAWA NFFH

Dari hasil penetapan analisis senyawa II" hasil sintesis dengan spektroskopi yang ada pada gambar 5.15.; 5.19; dan 5.22. dapat diamati gugus-gugus yang terdapat dalam struktur NFFH seperti yang terdapat pada bab hasil penelitian.

Bila dibandingkan spektrum senyawa II" dengan spektrum senyawa NFD dengan peralatan spektroskopi serapan ultra violet-tampak dengan pelarut aseton. Senyawa NFD memberikan serapan pada panjang gelombang maksimum 325,4 nm. Sedangkan untuk senyawa II" memberikan serapan pada panjang gelombang maksimum 448,0 nm. Hal ini menunjukkan senyawa hasil sintesis tidak identik dengan senyawa NFD. Munculnya serapan pada panjang gelombang ini disebabkan adanya pengaruh perubahan gugus $-O-CO-CH_3$ pada NFD menjadi gugus $-C=N-NH-C_6H_5$. Pada penambahan asam klorida tampak adanya puncak

serapan baru pada 453,0 nm. Membandingkan spektrum senyawa II" dalam aseton dengan senyawa II" dalam aseton + asam klorida terlihat adanya pergeseran batokrom pada pita. Hal ini menunjukkan bahwa terdapat gugus amino (gambar 5.15.).

Pengubahan gugus $-O-CO-CH_3$ pada senyawa NFD menjadi gugus $-C=N-NH-C_6H_5$ juga dapat dibuktikan dengan cara membandingkan spektrum infra merah senyawa II", yaitu adanya gugus $C=O$ pada NFD nampak pada 1759 cm^{-1} (posisi puncak 9)(gambar 5.17.). Pada spektrum senyawa II" (gambar 5.19.) terjadi perubahan menjadi gugus $C=N$ yang muncul pada 1561 cm^{-1} (posisi puncak 28), dan gugus $-NH-$ (amina sekunder) yang muncul satu puncak pada 3304 cm^{-1} (posisi puncak 12) yang menunjukkan adanya gugus amina sekunder (Silverstein RM, 1991).

Berdasarkan spektrum massa senyawa II" yang ditunjukkan oleh gambar 5.22., dapat dibaca adanya beberapa puncak yang berasal dari fragmen-fragmen ion hasil pemecahan senyawa NFFH. Puncak-puncak tersebut adalah m/z 231 (M^+) dengan kelimpahan 100% merupakan berat molekul senyawa NFFH. m/z 184 (M^+-47) menunjukkan adanya fragmen ion setelah pemecahan gugus $-NO_2$ dan satu ion H^+ . m/z 155 ($154+H$) menunjukkan adanya fragmen ion setelah pemecahan ion fenil. m/z 103 menunjukkan fragmen ion fenildiazo. m/z 77 menunjukkan fragmen ion fenil. Untuk lebih jelasnya dapat dilihat pada lampiran 5, tabel 6.15.

Tabel 6.15. Pola fragmentasi senyawa II" (Silverstein R.M., 1991; Pretsch E., 1989)

m/z	Jenis fragmentasi
231	M ⁺
184	M ⁺ - (NO ₂) - (H)
155	M ⁺ - (C ₆ H ₅) + (H)
77	M ⁺ - A

Keterangan : A = O₂N-C₄H₄O-CH=N-NH⁺

Pada inti furan tetap ada gugus nitro (-NO₂), baik sebelum maupun sesudah reaksi. Hal ini dapat dibuktikan dengan hasil spektrum infra merah dari NFD dan senyawa II". Spektrum infra merah senyawa NFD menunjukkan gugus nitro muncul pada bilangan gelombang 1508 cm⁻¹ (posisi puncak 12), 1350 cm⁻¹ dan 604 cm⁻¹ (posisi puncak 27) dengan puncak yang tajam, sedangkan pada spektrum infra merah senyawa II" hasil sintesis muncul pada bilangan gelombang 1490 cm⁻¹ (posisi puncak 31), 1235 cm⁻¹ (posisi puncak 39) dan 804 cm⁻¹ (posisi puncak 47).

Gugus eter (C-O-C) pada inti furan tetap ada baik sebelum maupun sesudah reaksi. Hal ini dibuktikan dengan membandingkan hasil spektrum infra merah senyawa NFD dan senyawa II". Spektrum infra merah dari NFD menunjukkan gugus C-O-C muncul pada puncak 1221 cm⁻¹ (posisi puncak 14), gugus C=C muncul pada 1601 cm⁻¹ (posisi puncak 10), gugus C-H aromatik muncul pada 3137 cm⁻¹ (posisi puncak 2), 905 cm⁻¹ (posisi puncak 17), 683 cm⁻¹ (posisi puncak 24). Sedangkan pada spektrum infra merah senyawa II" gugus C-O-C

muncul pada 1200 cm^{-1} (posisi puncak 40), gugus C=C muncul pada 1601 cm^{-1} (posisi puncak 27) dan 1490 cm^{-1} (posisi puncak 31), gugus C-H aromatik muncul pada 3138 cm^{-1} (posisi puncak 13), 700 cm^{-1} (posisi puncak 50) (gambar 5.19.).

Keberadaan gugus-gugus fungsi yang dimiliki struktur NFFH telah dapat dibuktikan oleh spektrogram-spektrogram diatas yang saling menunjang satu dengan yang lain. Adanya ion molekul dengan m/z 231 pada spektrum massa yang sesuai berat molekul senyawa, ditunjang dengan hasil KLT dan titik lebur, dapat dikatakan bahwa senyawa II" identik dengan senyawa NFFH.

6.1.3. ANALISIS SPEKTROSKOPI MEMBUKTIKAN HASIL REAKSI ADALAH SENYAWA NFNFH

Hasil penetapan analisis senyawa II"" nampak pada spektra pada gambar 5.16.; 5.20.; dan 5.23., dapat diamati gugus yang terdapat dalam struktur NFNFH.

Spektrum serapan ultra violet-tampak senyawa II"" dalam pelarut aseton memberikan serapan pada panjang gelombang maksimum $440,4\text{ nm}$ (gambar 5.16.). Sedangkan senyawa NFD dalam pelarut aseton memberikan serapan pada panjang gelombang maksimum $325,4\text{ nm}$. Senyawa II" memberikan serapan pada panjang gelombang maksimum $448,0\text{ nm}$. Hal ini menunjukkan senyawa hasil sintesis tidak identik dengan senyawa NFD. Bila mengamati terjadinya pergeseran panjang gelombang maksimum antara senyawa II"" dan senyawa II", hal ini terjadi karena pengaruh perubahan gugus $-C=N-NH-C_6H_5$



pada NFFH menjadi gugus $-C=N-NH-C_6H_4-NO_2$. Perbedaan substituen menyebabkan terjadinya pergeseran ke arah panjang gelombang yang lebih pendek (pergeseran biru).

Pada penambahan asam klorida tampak adanya puncak serapan baru pada 444,0 nm. Membandingkan spektrum senyawa II''' dalam aseton dengan senyawa II''' dalam aseton + asam klorida terlihat adanya pergeseran batokrom pada pita (gambar 5.16.). Hal ini menandakan bahwa terdapat gugus amino.

Perubahan gugus $-O-CO-CH_3$ pada senyawa NFD, menjadi gugus $-C=N-NH-C_6H_4-NO_2$ juga dapat dibuktikan dengan cara membandingkan spektrum infra merah senyawa II''' , yaitu gugus $C=O$ pada NFD nampak pada 1759 cm^{-1} (posisi puncak 9), pada spektrum senyawa II''' terjadi perubahan menjadi gugus $C=N$ yang muncul pada 1574 cm^{-1} (posisi puncak 32) dan gugus $-NH-$ (amina sekunder) yang muncul pada 3273 cm^{-1} (posisi puncak 15), 1635 cm^{-1} (posisi puncak 30), dan 1597 cm^{-1} (posisi puncak 31) (gambar 5.20.).

Spektrum massa senyawa II''' menunjukkan bagaimana rantai dapat pecah pada beberapa tempat, tetapi pemutusan -pemutusan terjadi terutama pada rantai cabang, ion limpahan yang paling utama adalah m/z 276 (M^+) merupakan berat molekul dari senyawa NFNFH. m/z 229 (M^+-47) menunjukkan adanya fragmen ion setelah pemecahan satu gugus $-NO_2$ dan satu ion H^+ . m/z 183 (M^+-93) menunjukkan adanya fragmen ion setelah pemecahan dua gugus $-NO_2$ dan satu ion H^+ . m/z 155 ($154+H$) menunjukkan adanya fragmen ion setelah pemecahan gugus nitrofurana (gambar 5.23.). Untuk lebih jelasnya dapat dilihat pada lampiran 6, tabel 6.15.

Tabel 6.16. Pola fragmentasi senyawa II''' (Silverstein R.M, 1991; Pretsch E., 1989)

m/z	Jenis fragmentasi
276	M ⁺
229	M ⁺ - (NO ₂) - (H)
155	M ⁺ - A + (H)
66	M ⁺ - B - (NO ₂)

Keterangan : A = O₂N-C₄H₃B = ⁺CH=N-NH-C₆H₄-NO₂

Adanya gugus nitro baik sebelum maupun sesudah reaksi dapat dibuktikan dengan hasil spektrum infra merah dari NFD dan senyawa II'''. Spektrum infra merah senyawa NFD menunjukkan gugus nitro muncul pada bilangan gelombang 1508 cm⁻¹ (posisi puncak 12), 1350 cm⁻¹ dan 604 cm⁻¹ (posisi puncak 27) dengan puncak yang tajam, sedangkan pada spektrum infra merah senyawa II''' muncul pada bilangan gelombang 1472 cm⁻¹ (posisi puncak 35), 1329 cm⁻¹ (posisi puncak 37) dan 845 cm⁻¹ (posisi puncak 46).

Adanya gugus eter pada inti furan baik sebelum maupun sesudah reaksi dapat dibuktikan dengan membandingkan spektrum infra merah senyawa NFD dan senyawa II'''. Pada spektrum infra merah dari NFD gugus C-O-C muncul pada puncak 1221 cm⁻¹ (posisi puncak 14), gugus C=C muncul pada 1601 cm⁻¹ (posisi puncak 10), gugus C-H muncul pada 3137 cm⁻¹ (posisi puncak 2). Sedangkan pada spektrum infra merah senyawa II''' gugus C-O-C muncul pada puncak 1271 cm⁻¹ (posisi puncak 39), gugus C=C muncul pada 1518 cm⁻¹ (posisi puncak

34), gugus C-H muncul pada 3113 cm^{-1} (posisi puncak 16), 695 cm^{-1} (posisi puncak 51) (gambar 5.20.).

Dari keberadaan gugus-gugus fungsi yang dimiliki struktur NFNFH telah dapat dibuktikan oleh spektrogram-spektrogram diatas yang saling menunjang satu dengan yang lain. Adanya ion molekul dengan m/z 276 pada spektrum massa yang sesuai dengan berat molekul senyawa, ditunjang dengan hasil KLT dan titik lebur, dapat dikatakan bahwa telah terbentuk turunan nitrofurana (NFNFH) yang diharapkan dengan kata lain senyawa IIⁱⁱⁱ identik dengan senyawa NFNFH.

BAB 7

KESIMPULAN

Dari penelitian yang telah dilakukan dapat diambil kesimpulan sebagai berikut:

- Reaksi pada tahap pertama pembentukan senyawa NFD dengan metode pendingin es kering memberikan persentase hasil yang lebih tinggi daripada dengan metode pendingin campuran es+natrium klorida.
- Sintesis senyawa turunan nitrofurana yaitu: NFH, NFFH dan NFNFH dengan material awal furfural masing-masing dengan dua tahapan reaksi memberikan persentase hasil sebesar 65,95%, 64,59% dan 90,59%.

SARAN

Bila dilakukan sintesis senyawa-senyawa turunan nitrofurana dengan material awal furfural, perlu diperhatikan :

- Pada reaksi tahapan I pembentukan NFD, kondisi reaksi harus benar-benar bebas dari pengaruh air atau uap air, agar diperoleh NFD dengan hasil maksimal.
- Pada reaksi tahapan II, khususnya reaksi hidrolisis sebaiknya digunakan asam klorida.
- Pada sintesis NFH sebaiknya penambahan hidrazina dibuat berlebih sehingga dapat mengurangi terjadinya pembentukan senyawa lain yang merupakan hasil reaksi antara NFH dan nitrofurfural.

DAFTAR PUSTAKA

- Acheson RM., 1976. An Introduction to The Chemistry of Heterocyclic Compound 3th ed., New York : John Willey and Sons, pp.123-132,154-156.
- Adams R., Johnson JR., Wilcox CF., 1970. Laboratory Experiments in Organic Chemistry 6th edition, The Macmillan Company, London. pp. 76-78
- _____, 1990. Toxicology and Carcinogenesis Studies of Furfural (CAS No. 98-01-1) in F344/N Rats and B6C3F, Mice (Gavage studies), <http://ntp-server.nichs.nih.gov/ntp/docs/LT-studies/tr382>.
- Bruice PY., 1995. Organic Chemistry, New Delhi, Prentice-Hall, Inc., pp. 778-779.
- Carter KN., 1995. Meaningful Melting Points, *J. Chem. Educ.* (72). pp.647-648.
- Ebel S., 1992. Obat Sintetik, diterjemahkan oleh: Dr. Mathilda BW., Gajah Mada University Press, Yogyakarta. hal. 571-572.
- Fengel D., Wegener G., 1995. Kayu. Reaksi Kimia, Ultra struktur. Terjemahan H. Sastroamidjojo. Yogyakarta : Gajah Mada University Press., hal.256.
- Fessenden , 1992. Kimia Organik ed. 3 , diterjemahkan oleh A.H. Pudjaatmaka Ph.D., Dr. N.M. Surdia M.Sc., Penerbit Erlangga, Jakarta.
- Ferguson LW., 1969. Text Book of Organic Chemistry 7th ed., New York: Van Nostrand Pinhold Co., Affiliated East West Press PVP Ltd., pp.560-561.
- Fieser, 1975. Reagents for Organic Synthesis Vol. 5, New York: John Wiley and Sons Inc., p.475.
- Fieser LF., Fieser M., 1960. Organic Chemistry, 3rd edition. The Waverly Press, Boston. p.580.
- Finar I.L., 1986. Organic Chemistry Vol. 1, London Longman Group Ltd., pp.639-642.
- Friebolin H., 1991. Basic One- and Two- Dimensional NMR Spectroscopy, translated by Becconsall, VCH Weinheim. pp. 30-52.
- Fuhrhop J. and Penzlin G., 1984. Organic Synthesis 1st ed., Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim, pp. 149-150.
- Hardjono S., 1991. Spektroskopi edisi 2, Penerbit Liberty, Yogyakarta.

- Hendrickson P.S., 1988. Kimia Organik, terjemahan Joedodibroto Roehyati dan Purbo-Hadiwidjono S.W., Penerbit ITB Bandung.
- Kemp W., 1986. NMR in Chemistry a Multinuclear Introduction, Macmillan education Ltd. pp. 216-227.
- Khan Q.A., Shamsi F.A., Hadi S.M., 1995. Mutagenicity of furfural in plasma DNA, *J. Cancer-Lett.*, 89 (1).pp. 95-99.
- Khan Q.A., Hadi S.M., 1994. Inactivation and repair of bacteriophage lambda by furfural, *J. Biochem. Mol. Biol. Int.*, 32(2). pp.38-44.
- Kimoto E., Tanaka H., Ohmoto T., Chaomi M., 1993. Analysis of the transformation products of dehydro-L-ascorbic acid by ion-pairing high-performance liquid chromatography, *J. Anal. Biochem.* (214), pp.38-44.
- Lagalante A.F., Jacobson R.J., Bruno T.J., 1996. UV/Vis Spectroscopic Evaluation of 4-Nitropyridin N-Oxide as a Solvatochromic Indicator for the Hydrogen-Bond Donor Ability of Solvents, *J. Org. Chem.* (61). pp.6404-6406.
- Loudon G.M., 1995. Organic Chemistry 3rd ed., Philadelphia, The Benjamin/ Cummings Publishing Company Inc., pp. 904-906.
- Macek K., 1972. Pharmaceutical Application on Thin Layer Chromatography, Amsterdam: Elsevier Publishing Company, pp.262-264.
- March J., 1985. Advances Organic Chemistry 3th ed., New York :John Willey and Sons. pp. 344-345, 468-470, 804-806, 861.
- Morison R.T., Boyn R.N., 1992. Organic Chemistry 6th ed., New Delhi: Prentice-Hall Inc., p.673.
- Mulja M. dan Suharman, 1995., Analisis Instrumental, Airlangga University Press, hal. 60-62, 117, 121-135.
- Noller C.R., 1976. Chemistry of Organic Compound 3rd ed., WB. Sounder Company, Philadelphia and London, pp. 666 - 667.
- Othmer K., 1985. Concise Encyclopedia of Chemical Technology, New York: John Willey and Sons, pp.101, 542-545.
- Perrin D.D., Armarego W.L.F., 1989. Purification of Laboratory Chemicals, 3rd ed. Pergamon Press plc., p.42.

- Pretsch E., Seibl J., Clerc T., 1989. Table of Spectral data for Structure Determination of Organic Compounds 2nd ed., Springer-Verlag New York Berlin Heidelberg.
- Sardjoko, 1993. Rancangan obat, cetakan pertama, Gadjah Mada University Press, hal.8,31.
- Shen-Chu Kuo, Chun-Hsiung Wu, Li-Jiau Huang, 1981. Synthesis and Antimicrobial Activity of Methyl-5-nitro-3,4-diphenyl furan-2-carboxylate and related Compounds, *J. Chem. Pharm. Bull.* (3), pp. 635-645.
- Siswandono, Bambang S., 1995. Kimia Medisinal, Airlangga University Press., hal. 111.
- Silverstein R.M., Bassler G.C., Morrill T.C., 1991. Spectrometric Identification of Organic Compounds, fifth ed., New York: John Wiley and Sons Inc.
- Sing PR., 1980. Experimental Organic Chemistry, New York:Mc Graw Hill Publishing Company Ltd., pp.11-13.
- Solomons GT., 1997. Fundamental of Organic Chemistry, 5th edition, John Wiley and Sons, Canada.
- Sriner RC., Fuson RC., Curtin DY., Morrill TC., 1980. The Systematic Identification of Organic Chemistry, 6th ed., New York : John Wiley and Sons. pp. 164,319- 320.
- Stahl E., 1969. Thin Layer Chromatography a Laboratory Hand Book 2th ed., New York : Springer Verlag Berlin Heidelberg, 217-225, 547, 859.
- Suzuki H., Takeuchi T., Mori T., 1996. Ozone-Mediated Nitration of Phenylalkyl Ethers, Phnylacetic Esters, and Related Compounds with Nitrogen Dioxide. The Highest *Ortho* Substitution Observed in the Electrophilic Nitration of Arenes, *J. Org. Chem.*,(61). pp. 5944-5947.
- Thomas McCullough C.S.C., 1972. Furfural-Ubiquitous Natural Product, *J.Chem. Educ.* (49), p. 836.
- Uddin S., Hadi SM., 1995. Reactions of fufural and methylfurfural with DNA, *J. Biochem. Mol.Biol. Int.*, 35 (1). pp.185-195.
- Yamamoto M., 1984. Mekanisme Reaksi Kimia Organik (terj), diterbitkan oleh Jurusan Kimia IKIP Surabaya, hal. 177, 183-184.
- Warren S., 1994. Sintesis Organik Pendekatan Diskoneksi (terj), Gadjah Mada University Press., hal. 48-49, 92-96, 155.

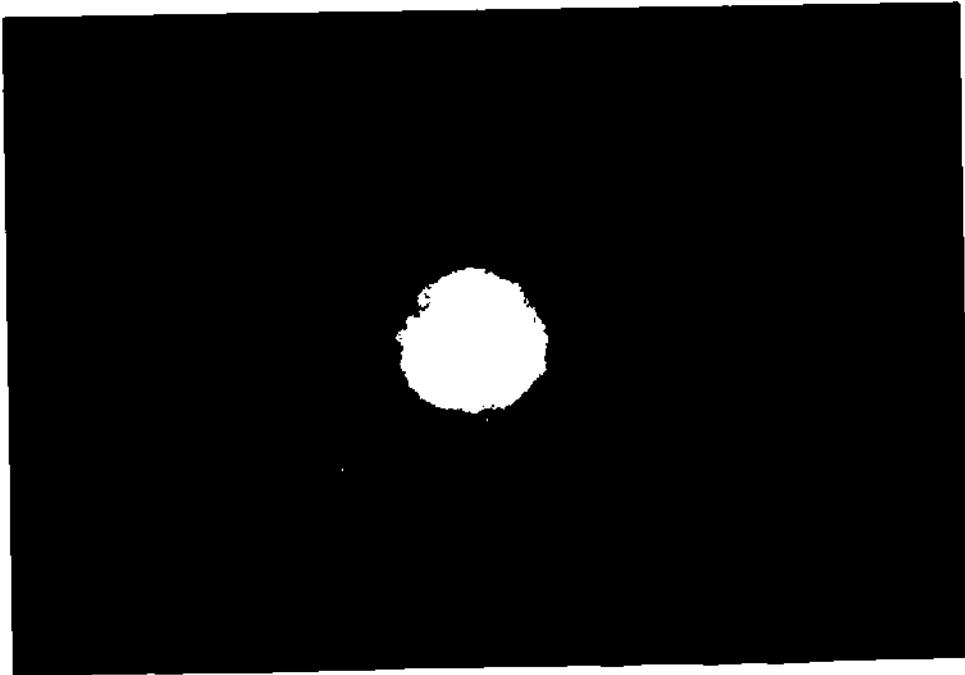
- William C.S., 1987. *Statistika untuk Biologi, Farmasi, Kedokteran dan Ilmu yang bertautan*, diterjrmahkan oleh Suroso, Terbitan ke dua, Penerbit ITB, Bandung.
- Wilson C.O., 1971. *Text book of Organic Medicinal and Pharmaceutical Chemistry* 6th ed., Philadelphia Lippincott Company, pp. 205-206.
- Xiaorong Li, Qianguang Liu, 1990. *Synthesis of 5-nitrofurfural diacetat and 5-nitrofurfural semicarbazone*, *J. Chem. Educ.* (67), pp. 986-987.
- Vishoni N.K., 1979. *Advanced Practical Organic Chemistry* 1th ed., New Delhi : Vaces Publishing House PVT Ltd., pp. 550-551.
- Vogel A.I., 1967. *A Text-book of Practical Organic Chemistry* 3rd ed., London : Longmans, Green and Co Ltd., p. 523.

Lampiran 1

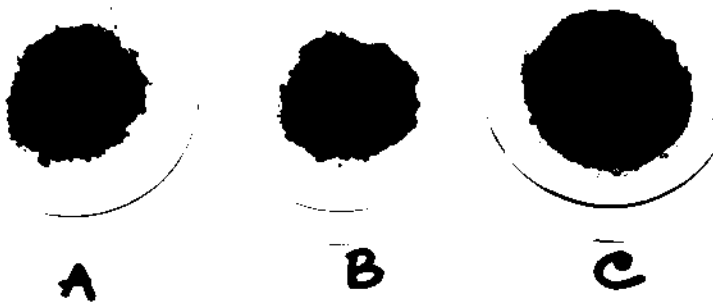
Untuk sembarang d. k. yang diketahui, tabel menunjukkan nilai t yang berpadanan dengan berbagai aras peluang, t yang diperoleh adalah berarti pada aras yang diketahui jika t yang diperoleh itu sama atau lebih besar daripada nilai yang diperlihatkan oleh tabel.

d. k.	Aras keberartian untuk uji satu arah					
	.10	.05	.025	.01	.005	.0005
	Aras keberartian untuk uji dua arah					
	.20	.10	.05	.02	.01	.001
1	3.078	6.314	12.706	31.821	63.657	636.619
2	1.985	2.920	4.203	6.965	9.925	31.598
3	1.638	2.353	3.182	4.541	5.841	12.941
4	1.533	2.132	2.776	3.747	4.604	8.610
5	1.476	2.015	2.571	3.365	4.032	6.359
6	1.440	1.943	2.447	3.143	3.707	5.959
7	1.415	1.895	2.365	2.998	3.499	5.405
8	1.397	1.860	2.306	2.896	3.355	5.041
9	1.383	1.833	2.262	2.821	3.250	4.791
10	1.372	1.812	2.228	2.764	3.169	4.587
11	1.363	1.795	2.201	2.718	3.106	4.437
12	1.356	1.782	2.179	2.681	3.055	4.318
13	1.350	1.771	2.160	2.650	3.012	4.221
14	1.345	1.761	2.145	2.624	2.977	4.140
15	1.341	1.753	2.131	2.602	2.947	4.073
16	1.337	1.746	2.120	2.583	2.921	4.015
17	1.333	1.740	2.110	2.567	2.898	3.965
18	1.330	1.734	2.101	2.552	2.878	3.922
19	1.328	1.729	2.093	2.539	2.861	3.883
20	1.325	1.725	2.086	2.528	2.845	3.850
21	1.323	1.721	2.080	2.518	2.831	3.819
22	1.321	1.717	2.074	2.508	2.819	3.792
23	1.319	1.714	2.069	2.500	2.807	3.767
24	1.318	1.711	2.064	2.492	2.797	3.745
25	1.316	1.708	2.060	2.485	2.787	3.725
26	1.315	1.706	2.056	2.479	2.779	3.707
27	1.314	1.703	2.052	2.473	2.771	3.690
28	1.313	1.701	2.048	2.467	2.763	3.674
29	1.311	1.699	2.045	2.462	2.756	3.659
30	1.310	1.697	2.042	2.457	2.750	3.646
40	1.303	1.684	2.021	2.423	2.704	3.551
60	1.296	1.671	2.000	2.390	2.660	3.460
120	1.289	1.658	1.980	2.358	2.617	3.373
∞	1.282	1.645	1.960	2.326	2.576	3.291

Catatan kaki: Dari R. A. Fisher dan F. Yates, *Statistical tables for biological, agricultural, and medical research*, Edinburgh, Oliver and Boyd, Ltd., 1948. Diulang cetak seizin kedua penulis dan penerbit.

Lampiran 2

Gambar 25. Senyawa NFD hasil reaksi tahapan pertama

Lampiran 3

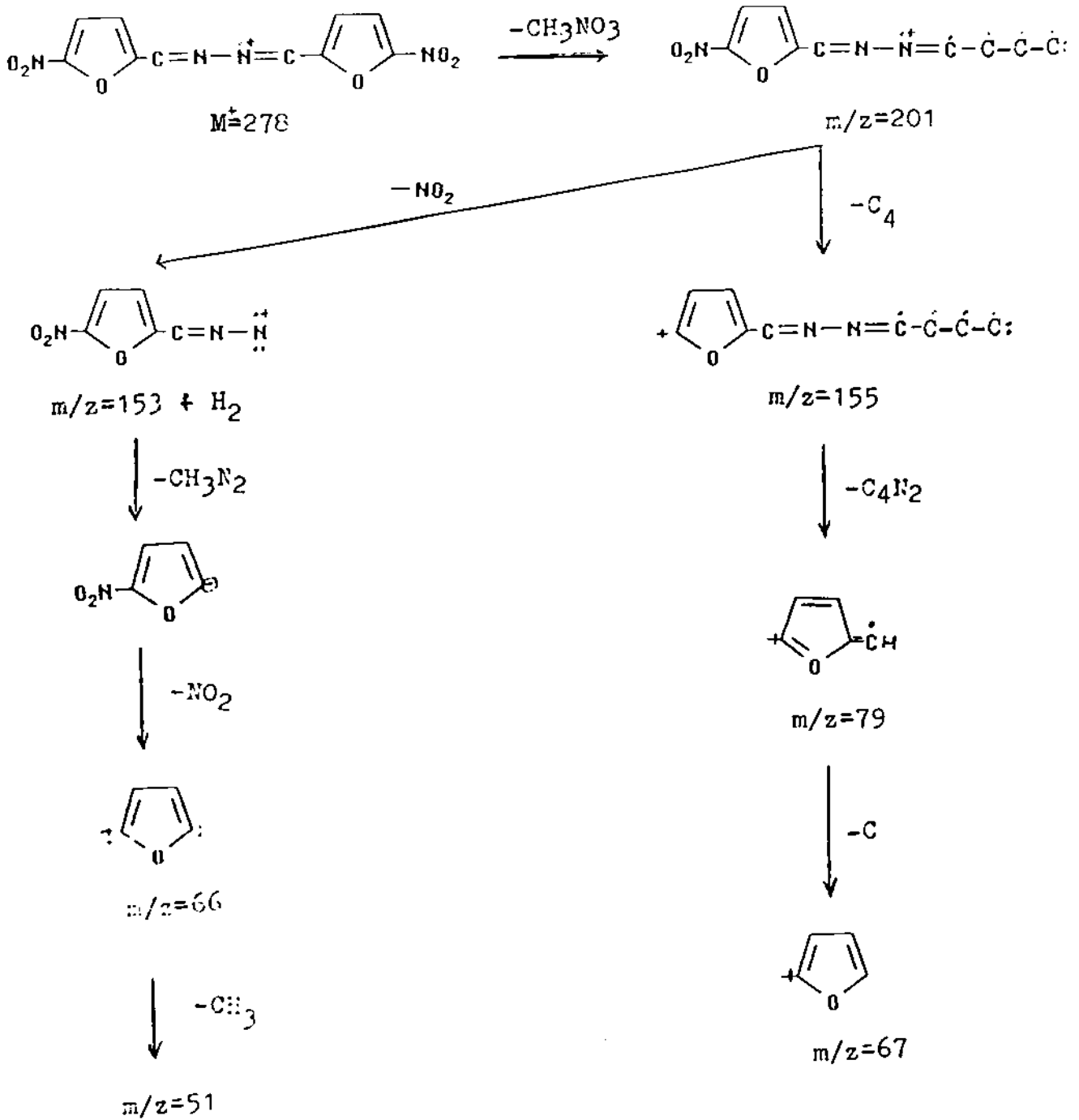
Gambar 26. Senyawa hasil reaksi tahapan ke dua

Keterangan : A. NFH

B. NFFH

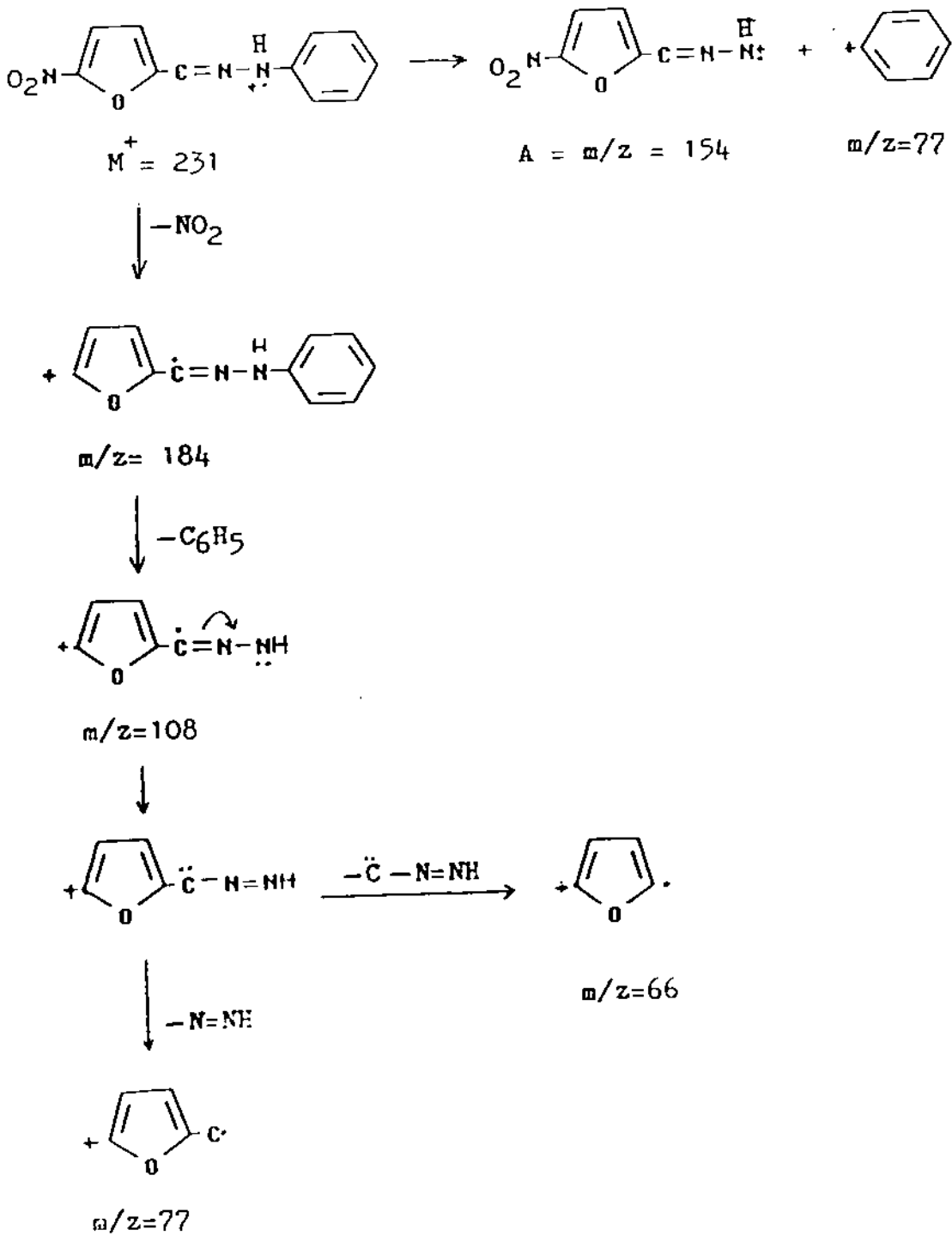
C. NFNFH

Lampiran 4.



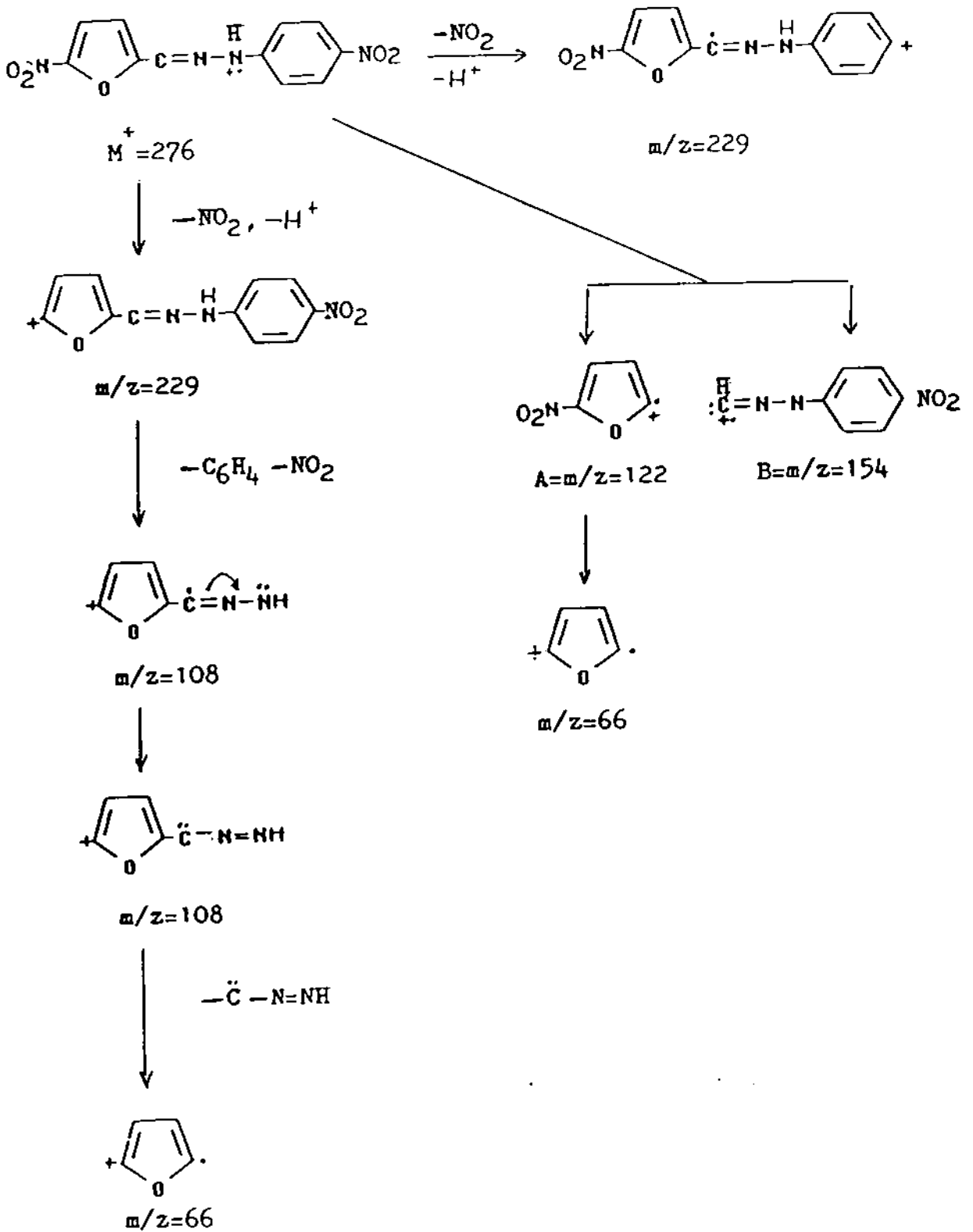
Gambar 27. Pola fragmentasi senyawa **II'** dan hasil sampingnya
(Silverstein R.M., 1991; Pretsch E., 1989)

Lampiran 5.



Gambar 28. Pola fragmentasi senyawa II''
 (Silverstein R.M., 1991; Pretsch E., 1989)

Lampiran 6.



Gambar 29. Pola fragmentasi senyawa II''''
 (Silverstein R.M., 1991; Pretsch E., 1989)