



UNIVERSITAS INDONESIA

SINTESIS VANILIL BUTIL ETER DARI VANILIN CAP X

SKRIPSI

**LISTARINA
0906601462**

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
PROGRAM STUDI EKSTENSI FARMASI
DEPOK
JANUARI 2012**



UNIVERSITAS INDONESIA

SINTESIS VANILIL BUTIL ETER DARI VANILIN CAP X

SKRIPSI

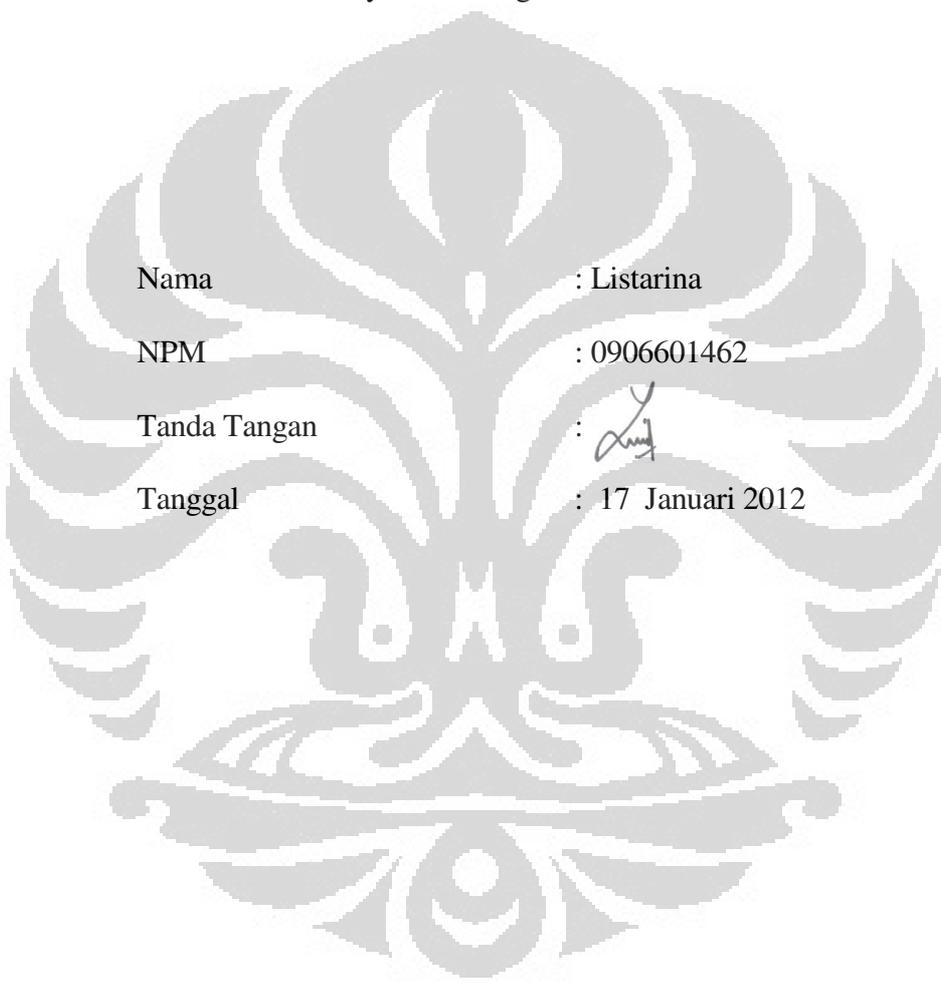
**Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar
Sarjana Farmasi**

**LISTARINA
0906601462**

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
PROGRAM STUDI EKSTENSI FARMASI
DEPOK
JANUARI 2012**

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

Skripsi ini adalah hasil karya saya sendiri, dan semua sumber baik yang dikutip maupun dirujuk telah saya nyatakan dengan benar.



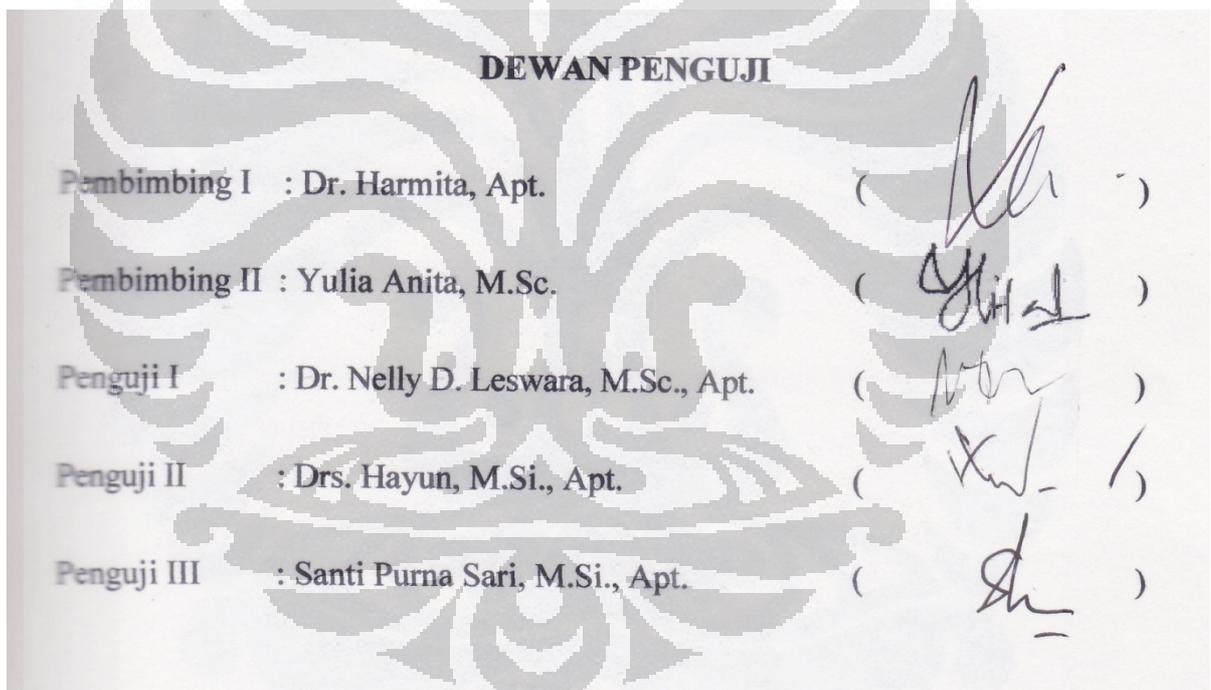
Nama : Listarina
NPM : 0906601462
Tanda Tangan : 
Tanggal : 17 Januari 2012

HALAMAN PENGESAHAN

Skripsi ini diajukan oleh :

Nama : Listarina
NPM : 0906601462
Program Studi : Ekstensi Farmasi
Judul : Sintesis Vanilil Butil Eter dari Vanilin Cap X

Telah berhasil dipertahankan di hadapan Dewan Penguji dan diterima sebagai bagian dari persyaratan yang diperlukan untuk memperoleh gelar Sarjana Farmasi pada Program Studi Ekstensi Farmasi, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Indonesia



Ditetapkan di : Depok
Tanggal : 17 Januari 2012

KATA PENGANTAR

Alhamdulillah segala puji dan syukur penulis panjatkan kehadirat Allah SWT, karena berkat rahmat dan karunia-Nya, penulis dapat menyelesaikan penelitian dan penulisan skripsi ini. Skripsi dengan judul Sintesis Vanilil Butil Eter dari Vanilin Cap X ini diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Sarjana Farmasi pada Program Studi Ekstensi Farmasi Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Indonesia.

Dalam penyusunan skripsi ini, tak lepas dari bantuan serta bimbingan dari berbagai pihak. Untuk itu, pada kesempatan ini, dengan segala kerendahan hati, penulis ingin menyampaikan terima kasih dan rasa hormat kepada

1. Prof. Dr. Yahdiana Harahap, MS., Apt., selaku Ketua Departemen Farmasi FMIPA UI yang telah memberikan kesempatan untuk melakukan penelitian dan penyusunan skripsi ini.
2. Dra. Azizahwati, M.S, Apt., selaku Ketua Program Sarjana Ekstensi Departemen Farmasi FMIPA UI yang telah memberikan kesempatan untuk melakukan penelitian dan penyusunan skripsi ini.
3. Dr. Harmita, Apt., selaku pembimbing I atas kesabarannya dalam membimbing, mengarahkan, memberikan petunjuk, bantuan, nasehat, dan perhatian, serta dukungan moril selama penelitian dan penyusunan skripsi ini.
4. Yulia Anita, M.Sc, selaku pembimbing II atas segala bimbingan, arahan, saran, bantuan serta dukungan moril selama penelitian dan penyusunan skripsi ini.
5. Nadia Farhanah Syafhan, S.Farm, M.Si, selaku pembimbing akademik yang telah memberikan bimbingan selama menempuh pendidikan di Farmasi UI.
6. Drs. Hayun, M.Si., Apt., selaku Ketua Laboratorium Analisis Kimia Kuantitatif, serta Bapak Rustam Paun dan Mba Lia Indriana selaku Laboran Laboratorium Analisis Kimia Kuantitatif atas segala kesempatan dan bantuan yang telah diberikan selama penulis melakukan penelitian.
7. Seluruh dosen beserta staf Departemen Farmasi FMIPA UI atas segala ilmu pengetahuan dan didikannya serta bantuannya selama ini.

8. Dr. Muhammad Hanafi, selaku Kepala Bidang Bahan Alam, Pangan dan Farmasi Pusat Penelitian Kimia LIPI, Kawasan PUSPIPTEK, Serpong yang telah memberikan izin dan kesempatan kepada penulis untuk melakukan penelitian di PP Kimia LIPI, kawasan PUSPIPTEK Serpong.
9. Prof. Dr. Leonardus Broto Sugeng Kardono, selaku *senior research* di Pusat Penelitian LIPI, Kawasan PUSPIPTEK Serpong yang telah memberikan izin dan kesempatan kepada penulis untuk melakukan penelitian di PP Kimia LIPI, kawasan PUSPIPTEK Serpong.
10. Ayahanda Abukosim dan Ibunda Salimah, yang selalu memberikan kasih sayang, dukungan, semangat, doa, motivasi baik moril maupun materiil. Tanpa doa dan kerja keras papa dan mama, penulis tidak akan bisa menempuh pendidikan yang tinggi.
11. Kakak-kakakku tersayang (Rismayanti, Sholahuddin, Ardiansyah) atas segala bantuan, doa dan semangat selama penulis menempuh pendidikan ini.
12. Seluruh teman-teman Farmasi Ekstensi 2009 atas segala keceriaan yang kita lewati bersama-sama.
13. Semua pihak yang tidak dapat disebutkan satu per satu, yang telah memberikan dukungannya selama penelitian dan penulisan skripsi ini.

Harapan penulis semoga skripsi ini dapat bermanfaat terhadap perkembangan ilmu pengetahuan pada umumnya dan Farmasi pada khususnya.

Penulis

2012

**HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI
TUGAS AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS**

Sebagai sivitas akademik Universitas Indonesia, saya yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama : Listarina
NPM : 0906601462
Program Studi : Ekstensi
Departemen : Farmasi
Fakultas : Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Jenis karya : Skripsi

demi pengembangan ilmu pengetahuan, menyetujui untuk memberikan kepada Universitas Indonesia Hak Bebas Royalti Noneksklusif (*Non-exclusive Royalty Free Right*) atas karya ilmiah saya yang berjudul :

Sintesis Vanilil Butil Eter dari Vanilin Cap X

beserta perangkat yang ada (jika diperlukan). Dengan Hak Bebas Royalti Noneksklusif ini Universitas Indonesia berhak menyimpan, mengalihmedia/formatkan, mengelola dalam bentuk pangkalan data (database), merawat, dan mempublikasikan tugas akhir saya selama tetap mencantumkan nama saya sebagai penulis/pencipta dan sebagai pemilik Hak Cipta.

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya.

Dibuat di : Depok

Pada tanggal : 17 Januari 2012

Yang menyatakan



(Listarina)

ABSTRAK

Nama : Listarina
Program studi : Ekstensi Farmasi
Judul : Sintesis Vanilil Butil Eter dari Vanilin Cap X

Vanilin adalah suatu bahan tambahan makanan yang digunakan sebagai pemberi rasa pada kue, minuman ringan, dan lain-lain. Seiring dengan perkembangan zaman, derivat suatu vanilin yaitu vanilil butil eter dapat digunakan sebagai pemberi rasa hangat atau yang disebut dengan *warming agent*. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mensintesis vanilil butil eter dari vanilin cap X dan memperoleh kadar vanilil butil eter hasil sintesis. Sintesis vanilil butil eter menggunakan katalis natrium borohidrida. Sintesis dilakukan dalam kondisi asam kuat dan dinetralisasi dengan larutan Na_2CO_3 . Vanilil butil eter hasil sintesis diuji kemurniannya dengan KLT densitometri, pembentukan gugus eter diidentifikasi dengan spektrofotometer infra merah, waktu retensi dan kadar vanilil butil eter hasil sintesis dianalisis dengan kromatografi gas. Dari hasil analisis dengan spektrofotometer infra merah dan kromatografi gas, senyawa vanilil butil eter hasil sintesis sama dengan standar vanilil butil eter. Pada kromatografi gas, analisis dilakukan dengan kolom VB-wax (60 m x 0,32 mm), temperatur kolom terprogram 160-220°C, kenaikan 2°C/menit dan dipertahankan selama 5 menit. Suhu injektor dan suhu detektor masing-masing 230 dan 250°C; laju alir gas helium 1,0 ml/menit, volume penyuntikkan 1,0 μl , dan dideteksi dengan detektor ionisasi nyala. Pada kondisi optimum waktu retensi standar vanilil butil eter adalah 10,094 menit dan waktu retensi vanilil butil eter hasil sintesis adalah 10,095 menit. Kadar vanilil butil eter hasil sintesis adalah $38,01 \pm 0,63\%$. Rendemen senyawa vanilil butil eter hasil sintesis sebesar 79,86%.

Kata kunci : Vanilin Cap X, Vanilil Butil Eter, Natrium Borohidrida, Spektrofotometer Inframerah, Kromatografi Gas
xiii+63 halaman: 23 gambar; 8 tabel; 12 lampiran
Daftar acuan: 35 (1970-2011)

ABSTRACT

Name : Listarina
Program study : Pharmacy Extention
Title : Synthesis Vanillyl Butyl Ether from Vanillin X

Vanillin is a food additive used as a flavoring in cakes, soft drinks, and others. Along with the times, a vanillin derivative is vanillyl butyl ether could be used as warming agents. The aim of this study were to synthesis vanillyl butyl ether from vanillin X and to obtain the levels of vanillyl butyl ether's synthesis compound. Synthesis vanillyl butyl ether used catalytic sodium borohydride. Synthesis performed in strongly acidic conditions and neutralized with Na₂CO₃ solution. The purity of vanillyl butyl ether's synthesis were detected by thin layer chromatography-densitometry, structure ether's formation were identified by infrared spectrophotometry, retention time and levels of vanillyl butyl ether were determined by gas chromatography. From the analysis by infrared spectrophotometry and gas chromatography, vanillyl butyl ether's synthesis compound equal of standard vanillyl butyl ether. Analysis was performed using gas chromatography with VB-wax column (60 m x 0,32 mm), column temperature was programmed 160-220°C, increased by 2°C/minute and held for 5 minutes. The temperature of injector and detector were 230 and 250°C; helium gas flow rate was 1,0 ml/minute; injection volume was 1,0 µl, and detected with a flame ionization detector. At this optimum condition, retention time of standard vanillyl butyl ether was 10,094 minutes and retention time of vanillyl butyl ether's synthesis compound was 10,095 minutes. The levels of vanillyl butyl ether's synthesis compound was 38,01 ± 0,63%. The yield of vanillyl butyl ether's synthesis was 79,86 %.

Key words : Vanillin Cap X, Vanillyl Butyl Ether, Sodium Borohydride, Infrared Spectrophotometer, Gas Chromatography

xiii+63 pages: 23 figures; 8 tables; 12 appendices

Bibliography: 35 (1970-2011)

DAFTAR ISI

	Halaman
HALAMAN JUDUL	ii
HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS	iii
HALAMAN PENGESAHAN	iv
KATA PENGANTAR	v
HALAMAN PERSETUJUAN PUBLIKASI TUGAS AKHIR.....	vii
ABSTRAK	viii
ABSTRACT	ix
DAFTAR ISI	x
DAFTAR GAMBAR	xi
DAFTAR TABEL.....	xii
DAFTAR LAMPIRAN.....	xiii
BAB 1. PENDAHULUAN	1
1.1. Latar Belakang	1
1.2. Tujuan Penelitian	2
BAB 2. TINJAUAN PUSTAKA	3
2.1. Vanilin	3
2.2. Vanilil Butil Eter	5
2.3. <i>Warming Agent</i>	6
2.4. Spektrofotometer Inframerah	6
2.5. Kromatografi Gas	7
2.6. Metode Analisis Vanilin	8
BAB 3. METODE PENELITIAN	11
3.1. Tempat dan Waktu penelitian	11
3.2. Alat dan Bahan	11
3.3. Cara Kerja	13
BAB 4. HASIL DAN PEMBAHASAN	18
4.1. Karakterisasi Vanilin Cap X	19
4.2. Sintesis Vanilil Butil Eter	20
4.3. Analisis Senyawa Vanilil Butil Eter Hasil Sintesis secara Kromatografi Gas.....	22
BAB 5. KESIMPULAN DAN SARAN	26
5.1. Kesimpulan	26
5.2. Saran	26
DAFTAR ACUAN	27

DAFTAR GAMBAR

	Halaman
Gambar 2.1 Rumus struktur vanilin.....	3
Gambar 2.2 Rumus struktur vanilil butil eter	5
Gambar 2.3 Diagram skematik pada kromatografi gas	8
Gambar 3.1 Alat penentu titik lebur (Stuart Sientific).....	30
Gambar 3.2 TLC Scanner 3 (Camag)	30
Gambar 3.3 Spektrofotometer infra merah FTIR 8400S (Shimadzu).....	31
Gambar 3.4 Alat kromatografi gas Shimadzu GC-17A.....	31
Gambar 4.1 Vanilin teknis (cap X)	32
Gambar 4.2 Vanilil butil eter hasil sintesis.....	32
Gambar 4.3 Kromatogram KLT-densitometri vanilin teknis (cap X) pada panjang gelombang 230 nm dengan fase gerak heksan - etil asetat (3:1)	33
Gambar 4.4 Kromatogram KLT-densitometri standar vanilil butil eter pada panjang gelombang 282 nm dengan fase gerak heksan - etil asetat (3:1)	33
Gambar 4.5 Kromatogram KLT-densitometri vanilil butil eter hasil sintesis pada panjang gelombang 282 nm dengan fase gerak heksan - etil asetat (3:1)	34
Gambar 4.6 Spektrum infra merah vanilin	35
Gambar 4.7 Spektrum infra merah vanilin teknis (cap X).....	36
Gambar 4.8 Spektrum infra merah standar vanilil butil eter	37
Gambar 4.9 Spektrum infra merah vanilil butil eter hasil sintesis.....	38
Gambar 4.10 Hasil <i>overlay</i> spektrum infra merah vanilin cap X, vanilil butil eter hasil sintesis, dan standar vanilil butil eter	39
Gambar 4.11 Kromatogram vanilin cap X 102 µg/ml (waktu retensi 6,615 menit)	40
Gambar 4.12 Kromatogram standar vanilil butil eter 60.040 µg/ml (waktu retensi 10,098 menit)	41
Gambar 4.13 Kromatogram standar vanilil butil eter 6004 µg/ml (waktu retensi 10,094 menit)	42
Gambar 4.14 Kromatogram vanilil butil eter hasil sintesis 2036 µg/ml (waktu retensi 10,095 menit)	43
Gambar 4.15 Kromatogram standar vanilil butil eter 402,268 µg/ml (waktu retensi 10,094 menit)	44
Gambar 4.16 Kurva kalibrasi standar vanilil butil eter.....	45

DAFTAR TABEL

	Halaman
Tabel 4.1 Karakterisasi nilai Rf yang dihasilkan senyawa pemula, pembanding dan senyawa hasil sintesis pada fase gerak, heksan-etil asetat (3:1)	46
Tabel 4.2 Spektrum infra merah standar vanilil butil eter	46
Tabel 4.3 Spektrum infra merah vanilil butil eter hasil sintesis.....	46
Tabel 4.4 Pemilihan kondisi analisis optimum standar vanilil butil eter dengan variasi temperatur awal kolom dan laju alir gas pembawa	47
Tabel 4.5 Karakterisasi waktu retensi (t_R) yang dihasilkan senyawa standar vanilil butil eter dan vanilil butil eter hasil sintesis	48
Tabel 4.6 Data hasil perhitungan berat jenis sampel.....	49
Tabel 4.7 Data kurva kalibrasi dan linearitas standar vanilil butil eter.....	50
Tabel 4.8 Data penetapan kadar vanilil butil eter hasil sintesis	51



DAFTAR LAMPIRAN

	Halaman
Lampiran 1 Reaksi sintesis vanilil butil eter dari vanilin.....	52
Lampiran 2 Perhitungan kadar vanilin cap X	53
Lampiran 3 Perhitungan persentase rendemen sintesis vanilil butil eter.....	54
Lampiran 4 Cara perhitungan jumlah plat teoritis, tinggi setara plat teoritis, faktor ikutan dan resolusi	55
Lampiran 5 Cara perhitungan berat jenis.....	56
Lampiran 6 Cara memperoleh persamaan regresi linier	57
Lampiran 7 Cara perhitungan standar deviasi atau simpangan baku.....	58
Lampiran 8 Cara perhitungan kadar sampel	59
Lampiran 9 Surat izin penelitian di PUSPIPTEK LIPI Serpong	60
Lampiran 10 Sertifikat analisis vanilin	61
Lampiran 11 Sertifikat analisis vanilil butil eter.....	62
Lampiran 12 Sertifikat analisis natrium borohidrida	63



BAB 1 PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Berdasarkan data *Food and Agricultural Organization* (FAO), Indonesia adalah negara penghasil vanilin nomor dua terbanyak di dunia setelah Madagaskar, dengan memasok 23% kebutuhan vanilin dunia pada tahun 2006 lalu. Indonesia termasuk negara terbesar disamping Madagaskar dan Uganda yang memproduksi dan mengekspor vanilin sehingga memenuhi kebutuhan pasar dunia. Walaupun demikian, Indonesia masih mengimpor vanilin dalam bentuk kering utuh dan olahan vanilin kering berupa ekstrak vanilin, oleoresin, bubuk dan lain-lain, yang digunakan untuk memenuhi kebutuhan dalam negeri dan sebagian lainnya diekspor kembali. Hingga saat ini, Indonesia belum mampu memproduksi bentuk olahan vanilin kering secara maksimal sehingga permintaan dalam negeri terhadap produk-produk tersebut masih tergantung pada negara pengekspor vanilin seperti Korea, Amerika Serikat dan Papua New Guinea. Hal ini kemungkinan besar disebabkan vanilin kering di Indonesia masih memiliki kualitas rendah dibandingkan potensi sebenarnya (Zahorik, 2011).

Vanilin (4-hidroksi-3-metoksibenzaldehida) mempunyai rumus molekul $C_6H_8O_3$; berat molekul 152,15; merupakan serbuk halus berbentuk jarum, putih hingga jingga agak kuning; mempunyai rasa dan bau yang khas. Dibuat secara sintesis dari eugenol atau benzoin, juga dari limbah (lignin) industri kertas (Kirk & Othmer, 1997).

Pada makanan, vanilin biasanya digunakan sebagai pemanis atau sebagai penambah rasa, tidak hanya sebagai perasa vanila, tetapi juga penambah rasa pada mentega, coklat dan semua perasa beraroma buah-buahan, krim soda, dan sebagainya. Vanilin juga sering digunakan dalam bidang kosmetik sebagai pemberi aroma pada parfum, seperti parfum beraroma vanila (Kirk & Othmer, 1997).

Seiring dengan berkembangnya waktu, saat ini turunan vanilin dapat juga digunakan sebagai *warming agent* atau yang bisa disebut zat penghangat. Zat

penghangat berfungsi untuk menimbulkan atau meningkatkan sensasi atau rasa hangat. Zat yang biasanya digunakan sebagai *warming agent* diantaranya bubuk *capsicum* (paprika merah), tingtur paprika merah, ekstrak paprika merah, capsaicin, homocapsaicin, homodihidrocapsaicin, vanilil alkohol derivat alkil eter, seperti vanilil etil eter, vanilil butil eter, vanilil pentil eter, vanilil heksil eter, vanilin propilen glikol asetat, etil vanilin propilen glikol asetat, ekstrak jahe, minyak jahe, gingeol, dan gingeron (Sagawa, Yoshinobu & Yusuke, 2006).

Karena Indonesia penghasil vanilin yang saat ini pemanfaatannya belum maksimal, maka perlu dibuat derivat lainnya seperti senyawa vanilil butil eter yang digunakan sebagai *warming agent*. Pada penelitian ini disintesis senyawa vanilil butil eter yang berasal dari bahan baku vanilin cap X yang banyak digunakan oleh masyarakat sebagai bahan pengharum dan pemberi aroma pada makanan dan minuman.

Pada penelitian sebelumnya disintesis senyawa vanilil propil eter dengan mereaksikan vanilin dengan NaOH dan pelarutnya yaitu propanol. Kemudian ditambahkan NaBH₄ dan direaksikan dalam kondisi asam kuat. Lalu larutan dinetralkan dengan larutan basa (Akira & Yoshida, 1980).

1.2. Tujuan Penelitian

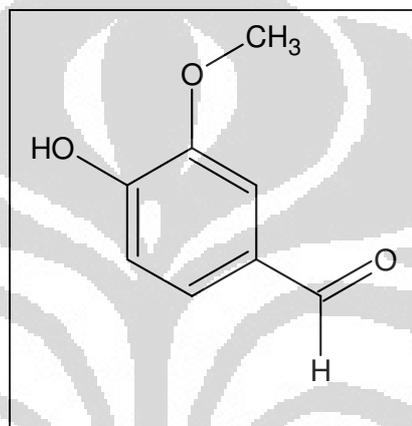
- 1.2.1 Memperoleh hasil sintesis senyawa vanilil butil eter
- 1.2.2 Memperoleh kadar vanilil butil eter

BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Vanilin

2.1.1 Monografi (Departemen Kesehatan Republik Indonesia, 1995 ; Merck Index, 2001 ; Sigma-Aldrich, 2011)

Struktur molekul vanilin dapat dilihat pada Gambar 2.1 sebagai berikut:



(sumber : Merck Index, 2001, telah diolah kembali)

Gambar 2.1 Rumus struktur vanilin

Rumus molekul	: $C_8H_8O_3$
Bobot molekul	: 152,14 g/mol
Sinonim	: 4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde, vanillic aldehyde methyl protocatechuic aldehyde
Nomos CAS	: 121-33-5
Pemerian	: serbuk hablur halus berbentuk jarum, putih hingga agak kuning, rasa dan bau khas
Kelarutan	: sukar larut dalam air; mudah larut dalam etanol, dalam kloroform, dalam eter dan dalam larutan alkali hidroksida tertentu; larut dalam gliserin dan dalam air panas
Titik didih	: 284-285°C
Titik lebur	: 81-83°C
Penyimpanan	: dalam wadah tertutup rapat dan terlindung dari cahaya

Fungsi : pemberi rasa dan aroma

2.1.2 Kegunaan Vanilin

Sampai beberapa tahun terakhir, 85% dari produksi vanilin digunakan sebagai pemberi rasa pada es krim, permen, cookies, puding, kue, minuman ringan, dan lain-lain. Vanilin juga digunakan dalam deodoran, parfum, dan sebagai *masking agent* pada obat-obatan dan vitamin. Pada konsentrasi yang tinggi, vanilin bisa digunakan sebagai antioksidan (Kirk & Othmer, 1970).

Secara alami untuk mendapatkan senyawa vanilin dapat diperoleh dengan cara isolasi buah vanilla (*Vanilla planifolia* Andrews). Namun seiring dengan laju pertumbuhan penduduk dan kebutuhan dunia akan bahan pengharum makanan, minuman dan kosmetika maka selain dihasilkan dari buah vanilla, sebagian besar kebutuhan vanilin dunia dibuat dengan cara sintesis (Kirk & Othmer, 1970).

2.1.3 Derivat Vanilin dan Senyawa yang Terkait (Kirk & Othmer, 1970)

- a. Etil vanilin (3-etoksi-4-hidroksibenzaldehid, bourbonal, vanilla)
 $C_2H_4O(OH)C_6H_3CHO$

Etil vanilin berbentuk kristal putih, titik leleh 77-78°C, larut dalam etil alkohol. Etil vanilin digunakan sebagai pemberi rasa dan aroma, sama seperti vanilin, namun tidak sekuat vanilin. Etil vanilin dijual dengan nama dagang Ethavan (Monsanto Co) dan Vanaldol (Fries Bros).

- b. Asam vanilat (4-hidroksi-4-metoksibenzoid acid), $CH_3O(OH)C_6H_3COOH$
 Sebanyak 2,5 bagian larut dalam 100 ml air pada temperatur 100°C. Asam vanilat sangat larut dalam etil alkohol dan etil eter.

- c. Ester asam vanilat

Dibuat dari asam vanilat dalam alkohol, contohnya etil vanilat. Etil vanilat tidak larut dalam air, sangat larut dalam etil alkohol dan eter dan larut dalam alkalis. Digunakan dalam makanan, seperti dalam ikan asin dan buah-buahan segar

- d. Asetovanillon (4-hidroksi-3-metoksiasetofenon, apocynin), $CH_3COC_6H_3(OH)OCH_3$

Sangat larut dalam air panas; 7,7 gr larut dalam 100 gram etil alkohol pada temperatur 90°C; larut dalam eter dan benzene dan tidak larut dalam petroleum eter.

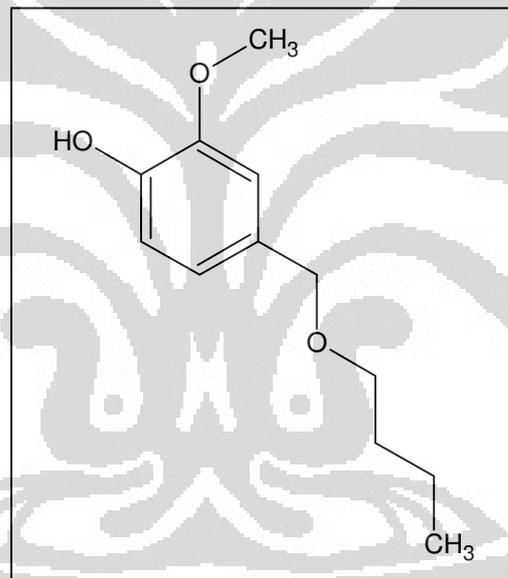
e. Veratraldehid ($(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$)

Dibuat dengan metilasi vanilin menggunakan metil sulfat dan sodium hidroksida.

2.2 Vanilil Butil Eter

2.2.1 Monografi (Sigma-Aldrich; ChemSpider)

Struktur molekul vanilil butil eter dapat dilihat pada Gambar 2.2 sebagai berikut:



(sumber : Sigma-Aldrich, 2011, telah diolah kembali)

Gambar 2.2. Rumus struktur vanilil butil eter

Rumus molekul	: $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_3$
Bobot molekul	: 210,27 g/mol
Sinonim	: 4-butoxymethyl-2-methoxyphenol
Nomos CAS	: 82654-98-6
Pemerian	: cairan kental berwarna kuning pucat, bau lemah
Kelarutan	: tidak larut dalam air; larut dalam alkohol, dalam pelarut organik, dalam air (236,4 mg/L, pada temperatur 25°C)

Titik didih : 241°C
 Fungsi : pemberi rasa dan aroma; *warming agent*

2.3 *Warming Agent*

Warming agent adalah senyawa yang digunakan untuk memberikan sensasi pemanasan atau efek pemanasan ketika diaplikasikan pada permukaan tubuh, dan setelah diaplikasikan secara topikal dapat menimbulkan sensasi atau efek dingin. *Warming agent* digunakan sebagai bahan aktif atau eksipien dalam sediaan farmasi, kosmetik atau agen terapeutik dari kombinasi dua atau lebih *warming agent* (Kumamoto & Tatsuo, 2002).

Contoh senyawa yang dikenal untuk memberikan sensasi hangat atau yang disebut *warming agent* adalah alkohol polihidrat, bubuk *capsicum* (paprika merah) bubuk, tingtur *capsicum*, ekstrak *capsicum*, capsaicin, homocapsaicin, homodihydrocapsaicin, vanilil alkohol turunan alkil eter seperti vanilil etil eter, vanilil butil eter, vanilil pentil eter, dan vanilil heksil eter, isovanilil alkohol alkil eter, etil vanilil alkohol alkil eter, turunan alkohol veratril, turunan benzil alkohol tersubstitusi, benzil alkohol alkil eter tersubstitusi, vanilin propilen glikol asetat, etil vanilin propilen glikol asetat, ekstrak jahe, minyak jahe, gingeol, dan gingeron (Kumamoto & Tatsuo, 2002).

2.4 Spektrofotometer Inframerah

Data spektrum inframerah dapat digunakan untuk mengetahui gugus fungsi yang terdapat pada senyawa. Spektrofotometri infra merah merupakan suatu metode analisis kimia yang digunakan untuk menganalisis molekul senyawa organik, dalam hal ini mendeteksi gugus fungsional, mengidentifikasi senyawa dan menganalisis campuran (Skoog & Leary, 1992).

Daerah Infra merah dibagi menjadi tiga sub daerah, yaitu :

- Sub daerah infra merah dekat ($\lambda = 780 \text{ nm} - 2,5 \text{ }\mu\text{m}$; $\nu = 14290 - 4000 \text{ cm}^{-1}$)
- Sub daerah infra merah sedang ($\lambda = 2,5 \text{ }\mu\text{m} - 15 \text{ }\mu\text{m}$; $\nu = 4000 - 666 \text{ cm}^{-1}$)
- Sub daerah infra merah jauh ($\lambda = 15 \text{ }\mu\text{m} - 50 \text{ }\mu\text{m}$; $\nu = 666 - 200 \text{ cm}^{-1}$)

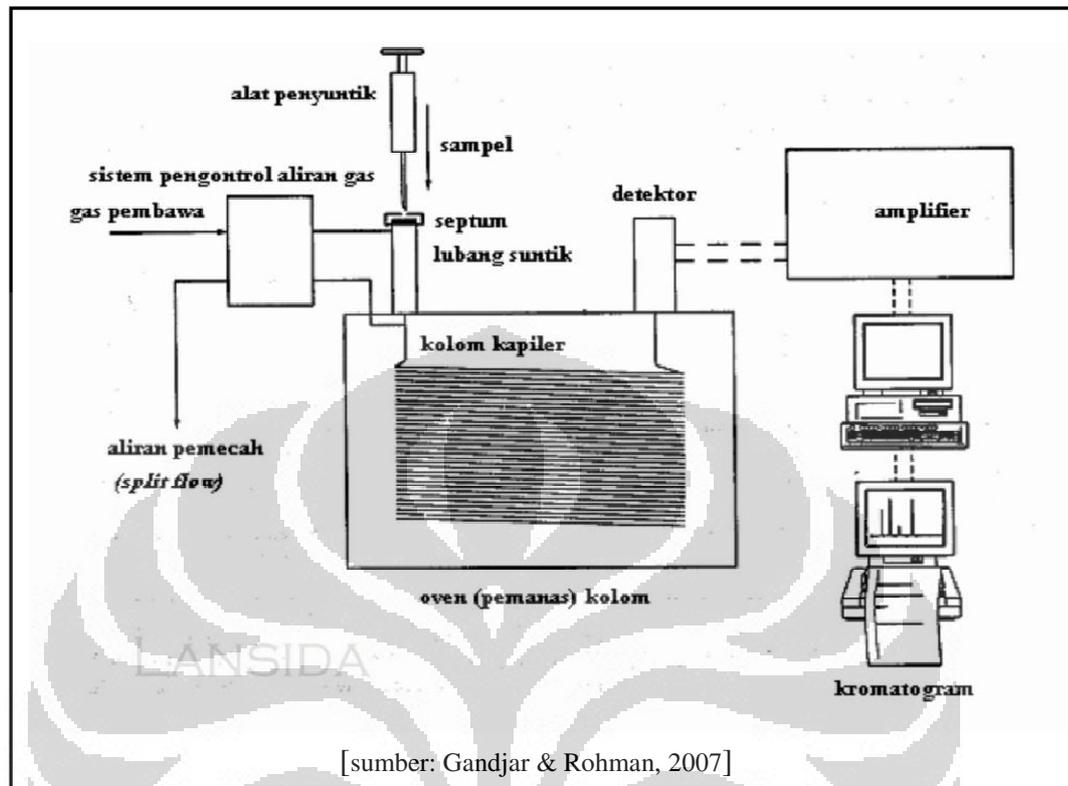
Dari ketiga sub daerah tersebut, hanya sub daerah infra merah sedang yang lazim digunakan untuk elusidasi struktur senyawa organik (Harmita, 2006).

Dua molekul senyawa yang berbeda struktur kimianya, berbeda pula spektrum infra merahnya. Hal ini dikarenakan macam ikatan yang berbeda, frekuensi vibrasinya tidak sama, serta walaupun macam ikatan sama, tetapi mereka berada dalam senyawa yang berbeda, frekuensi vibrasinya juga berbeda (karena kedua ikatan yang sama tersebut berada dalam lingkungan yang berbeda). Sehingga dapat dikatakan bahwa spektrum infra merah merupakan sidik jari dari suatu senyawa. Dalam spektrum infra merah, yang perlu diperhatikan adalah letaknya (frekuensinya), bentuk (melebar atau tajam), intensitas pita (kuat, sedang, lemah) untuk identifikasi (Harmita, 2006 ; Sudjadi, 1985).

2.5 Kromatografi Gas

2.5.1 Prinsip Kromatografi Gas

Kromatografi gas merupakan teknik pemisahan yang mana solut-solut yang mudah menguap (dan stabil terhadap panas) bermigrasi melalui kolom yang mengandung fase diam dengan suatu kecepatan yang tergantung pada rasio distribusinya. Pada umumnya solut akan terelusi berdasarkan pada peningkatan titik didihnya, kecuali jika ada interaksi khusus antara solut dengan fase diam. Fase gerak yang berupa gas akan mengelusi solut dari ujung kolom lalu menghantarkannya ke detektor. Penggunaan suhu yang meningkat (biasanya pada kisaran 50-350°C) bertujuan untuk menjamin bahwa solut akan menguap dan karenanya akan cepat terelusi (Gandjar & Rohman, 2007).



Gambar 2.3. Diagram skematik pada kromatografi gas

2.6 Metode Analisis Vanilin

2.6.1 Analisis Aroma Organik yang Berasal dari Ekstrak Vanila (*Vanilla planifolia* G.Jackson) secara Kromatografi Gas-Spektroskopi Massa (Silva, *et al*, 2006)

2.6.1.1 Preparasi Sampel

Sebanyak 300 gram sampel dipotong sebesar 2-5 cm, dinginkan dengan larutan nitrogen, kemudian blender menjadi serbuk. 500 mg dari serbuk vanila disuspensikan dengan 10 ml air, dan sisanya ditambahkan campuran pelarut organik yaitu pentan-dietil eter (1:1) dan pentan-diklormetan (2:1), kemudian dihomogenisasi selama dua menit.

2.6.1.2 Kondisi Analisis

Analisis dilakukan dengan menggunakan alat kromatografi gas (model 6890; Hewlett-Pack) yang dilengkapi dengan detektor mass spektrometer (model

5973 Hewlett-Pack), menggunakan kolom kapiler. Analisis dilakukan dengan gas pembawa helium dengan laju alir 1,1 ml/menit.

2.6.2 Formasi dan Degradasi Furfuril Alkohol, 5-Methylfurfuril Alkohol, Vanilil Alkohol, and Etil Eternya pada *Barrel-Aged Wines* (Spillman, Alan, Dimitra, Kevin dan Mark, 1998)

2.6.2.1 Sintesis Vanilil Etil Eter dari Vanilil Alkohol

Vanilil etil eter disintesis dengan cara larutan vanilil alkohol (1 gr) ditambahkan dengan asam perklorat 70% sebanyak 1,5 ml dalam etanol 50 ml pada temperatur ruangan, disaturasi dengan larutan sodium bikarbonat 25 ml dan dievaporasi dengan vakum.

2.6.2.2 Kondisi Analisis

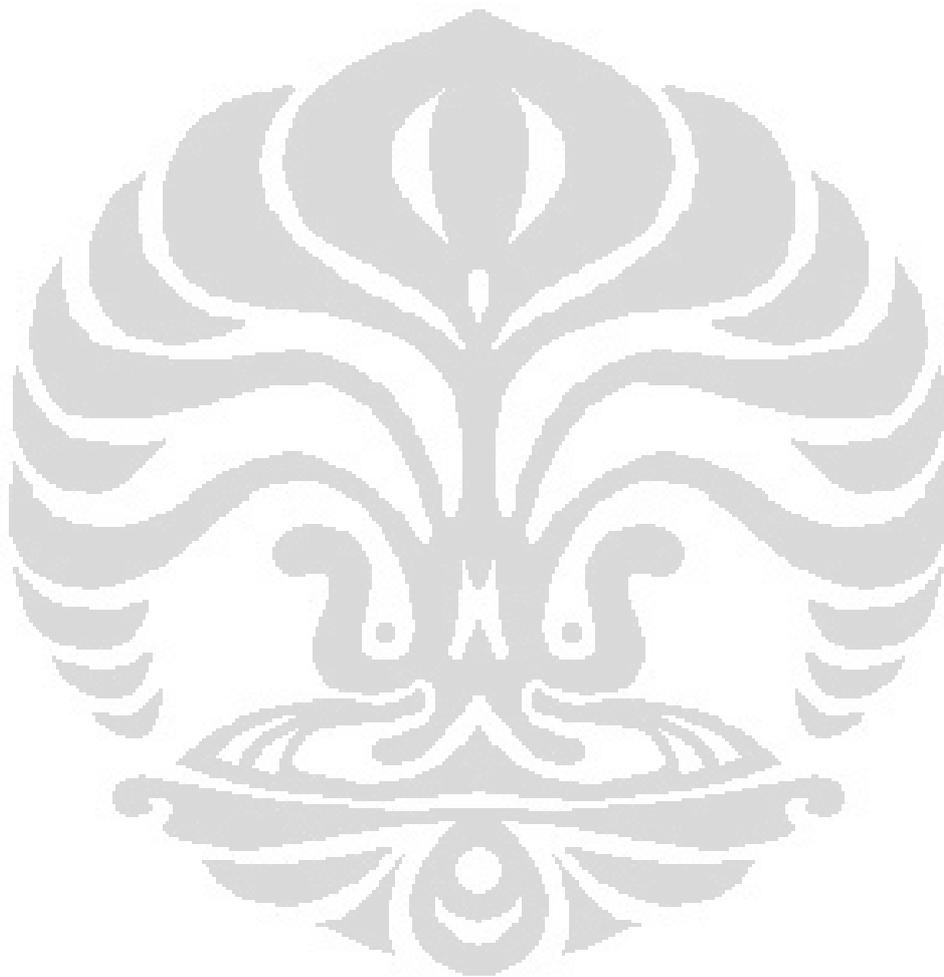
Analisis dilakukan dengan menggunakan alat kromatografi gas-spektrometer massa (model 5890 A Seri II; Hewlett-Packard). Kolom kapiler 30 m x 0,25 mm yang dikemas dengan DB-1701. Temperatur oven dimulai pada 60°C selama 2 menit, lalu dinaikkan sampai temperatur 250°C selama 10 menit dan temperatur dipertahankan selama 20 menit. Temperatur injektor dan detektor 220°C dan 275°C, volume yang diinjeksikan 3 µl.

2.6.3 Vanilil Alkohol Derivatif (Akira & Yoshida, 1980)

2.6.3.1 Sintesis Vanilil Propil Eter

5-10% larutan kaustik soda, propanol dicampurkan ke dalam vanilin dengan perbandingan mol yang sama. Lalu ke dalam larutan tersebut dicampurkan natrium borohidrida sebanyak setengah dari mol vanilin. Propanol bisa juga digunakan sebagai pelarutnya dengan perbandingan 20 kali mol vanilin. Larutan ini kemudian direaksikan pada suhu kurang lebih 35°C selama 3-5 jam. Disini terbentuk senyawa boron dari vanilil alkohol. Selanjutnya pada suhu ruangan larutan diasamkan dengan asam klorida pekat, dipanaskan, pada suhu 70°C terjadi reaksi pembentukan eter. Setelah reaksi selesai, larutan dinetralkan dengan larutan basa. Lapisan minyak diekstrak dengan pelarut, dikeringkan, lalu didestilasi untuk

mendapatkan vanilil propil eter. Karakterisasi hasil sintesis dilakukan dengan spektrofotometer infra merah, kromatografi gas spektrometer massa.



BAB 3

METODE PENELITIAN

3.1 Tempat dan Waktu Penelitian

Penelitian ini dilakukan di laboratorium Pusat Penelitian Kimia, kawasan PUSPIPTEK LIPI Serpong dan di Laboratorium Kimia Analisis Kuantitatif Departemen Farmasi, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Indonesia, Depok mulai dari Oktober 2011 sampai dengan Desember 2011.

3.2 Alat dan Bahan

3.2.1 Alat

Spektrofotometer inframerah FTIR 8400S (Shimadzu), Alat penentu titik lebur (Bibby-Stuart Scientific), TLC Scanner 3 (Camag), Kromatografi gas Shimadzu model GC-17A yang dilengkapi dengan detektor ionisasi nyala, kolom kapiler dengan panjang 60 meter, diameter dalam 0,25 mm, dengan fase diam VB-wax, gas pembawa helium; pemroses data *Class GC Solution*; integrator CBM-102; *microsyringe* 5 μ l (Hamilton Co.Nevada); pengaduk magnetik (Barnstead Thermolyne Cimarec); mikropipet (Eppendorf); chamber KLT; labu destilasi; corong pisah; piknometer; neraca analitik; oven; lemari asam; dan alat-alat gelas yang umum digunakan dalam analisa kuantitatif.

3.2.2 Bahan

Standar vanilin (Merck); vanilin teknis cap X yang dibeli di supermarket di Depok yang berasal dari PT Guna Cipta; standar vanilil butil eter (Sigma-Aldrich); n-butanol p.a (Merck); natrium hidroksida (Merck); natrium borohidrida (Merck); natrium karbonat (Merck); etil asetat p.a (Merck); heksan p.a (Merck); kalium bromida; lempeng silika gel F₂₅₄ (Merck); aquadest.

3.2.3 Penyiapan Larutan

3.2.3.1 Pembuatan Larutan Induk Standar Vanilin dan Vanilin Cap X

Ditimbang secara seksama lebih kurang 50 mg standar vanilin dan vanilin cap X, masukkan ke dalam labu ukur 5,0 ml, kemudian dilarutkan dengan etil asetat sampai tanda batas labu ukur sehingga diperoleh konsentrasi larutan standar vanilin dan vanilin cap X 10.000 $\mu\text{g/ml}$ (10.000 ppm). Selanjutnya, dilakukan pengenceran untuk mendapatkan larutan dengan konsentrasi tertentu.

3.2.3.2 Pembuatan Larutan Induk Standar Vanilil Butil Eter

Ditimbang secara seksama lebih kurang 300 mg standar vanilil butil eter di dalam labu ukur 5,0 ml yang sudah ditara kemudian dilarutkan dengan etil asetat sampai tanda batas labu ukur sehingga diperoleh konsentrasi larutan standar vanilil butil eter 60.000 $\mu\text{g/ml}$ (60.000 ppm). Selanjutnya dilakukan pengenceran untuk mendapatkan larutan dengan konsentrasi tertentu.

3.2.3.3 Pembuatan Larutan Induk Vanilil Butil Eter Hasil Sintesis

Ditimbang secara seksama lebih kurang 100 mg vanilil butil eter hasil sintesis di dalam labu ukur 5,0 ml yang sudah ditara kemudian dilarutkan dengan etil asetat sampai tanda batas labu ukur sehingga diperoleh konsentrasi larutan vanilil butil eter hasil sintesis 20.000 $\mu\text{g/ml}$ (20.000 ppm). Selanjutnya dilakukan pengenceran untuk mendapatkan larutan dengan konsentrasi tertentu.

3.2.3.4 Pembuatan Larutan NaOH 6%

Ditimbang secara seksama lebih kurang 6 gram NaOH dan dimasukkan ke dalam beaker gelas 100,0 ml, kemudian dilarutkan dengan aquadest sampai 100,0 ml sehingga diperoleh larutan NaOH 6%.

3.2.3.5 Pembuatan Larutan Na_2CO_3 10%

Ditimbang secara seksama lebih kurang 5 gram Na_2CO_3 dan dimasukkan ke dalam beaker gelas 50,0 ml, kemudian dilarutkan dengan aquadest sampai batas sehingga diperoleh larutan Na_2CO_3 10%.

3.3 Cara Kerja

3.3.1 Karakterisasi Vanilin Cap X

3.3.1.1 Penentuan Jarak Lebur

Vanilin cap X dimasukkan ke dalam mikropipeter yang tertutup salah satu ujungnya. Mikropipeter dimasukkan ke dalam alat penentu titik lebur dan pemanas dihidupkan 30°C sebelum titik lebur, kenaikan temperatur diatas $1^{\circ}\text{C}/\text{menit}$ temperatur pertama kali zat mulai melebur hingga melebur seluruhnya dicatat sebagai jarak lebur.

3.3.1.2 Karakterisasi Vanilin Cap X dengan Spektrofotometer Inframerah

Lebih kurang 2 mg vanilin cap X ditimbang kemudian digerus dengan kalium bromida yang telah dikeringkan selama 24 jam pada temperatur 105°C . Dibuat *baseline* menggunakan kalium bromida, kemudian campuran dianalisa pada bilangan gelombang 4000 cm^{-1} sampai 400 cm^{-1} . Spektrum serapan infra merah zat vanilin cap X dibandingkan dengan spektrum serapan vanilin standar.

3.3.2 Sintesis Vanilil Butil Eter

3.3.2.1 Pembentukan Senyawa

Sebanyak 2,28 g (0,015 mol) vanilin cap X dan 18 g (0,3 mol) n-butanol ditimbang, lalu dimasukkan ke dalam labu destilasi 250,0 ml yang telah berisi *stirrer*. Kemudian ditambahkan larutan NaOH 6% ke dalam labu destilasi, diaduk dengan alat pengaduk magnetik dengan pengaturan temperatur 35°C selama lebih kurang 1 jam. Selanjutnya ditambahkan lebih kurang 0,285 g (0,0075 mol) (NaBH_4) ke dalam labu destilasi, diaduk dan dijaga pada temperatur 35°C selama 4 jam. Setelah 4 jam, pada temperatur ruang ditambahkan HCl(p) 37% sebanyak lebih kurang 20,0 ml sampai pH asam (2-0), diaduk pada temperatur 70°C selama 1 jam. Pada temperatur ruang, ditambahkan 25,0 ml larutan natrium karbonat 10% sampai pH netral dan terbentuk lapisan minyak. Kemudian larutan dimasukkan ke dalam corong pisah 250,0 ml, lalu ambil lapisan minyak (Akira & Yoshida, 1980).

3.3.2.2 Uji Kemurnian Senyawa Hasil Sintesis dengan Kromatografi Lapis Tipis (KLT)

Eluen heksan-etil asetat (3:1) dijenuhkan dalam bejana kromatografi. Sejumlah vanilin cap X, standar vanilil butil eter dan senyawa vanilil butil eter hasil sintesis dilarutkan dalam etil asetat dengan konsentrasi 100 µg/mL. Masing-masing larutan tersebut ditotolkan pada lempeng kromatografi lapis tipis dan kemudian dielusi sampai garis batas. Bercak yang dihasilkan dibandingkan antara senyawa vanilil butil eter hasil sintesis dengan senyawa vanilin cap X dan standar vanilil butil eter.

3.3.2.3 Identifikasi Pembentukan Gugus Eter Senyawa Hasil Sintesis dengan Spektrofotometer Inframerah

Lebih kurang 2 mg senyawa hasil sintesis ditimbang kemudian digerus dengan kalium bromida yang telah dikeringkan selama 24 jam pada temperatur 105⁰C. Dibuat *baseline* menggunakan kalium bromida, kemudian campuran dianalisa pada bilangan gelombang 4000 cm⁻¹ sampai 400 cm⁻¹. Spektrum serapan infra merah vanilil butil eter hasil sintesis dibandingkan dengan spektrum serapan standar vanilil butil eter dan vanilin cap X. Dari spektrum serapan infra merah ini diidentifikasi pembentukan gugus eter dari sintesis vanilin cap X menjadi senyawa vanilil butil eter.

3.3.2.4 Penentuan Kadar Vanilin Cap X dengan Kromatografi Gas

Sebanyak 0,5 ml dari larutan standar vanilin dan vanilin cap X 1000 ppm dipipet dan dimasukkan ke dalam labu ukur 5,0 ml, kemudian dilarutkan dengan etil asetat dan dicukupkan volumenya hingga batas sehingga diperoleh larutan standar vanilin dan vanilin cap X dengan konsentrasi 100 ppm.

Sebanyak 1,0 µL larutan standar vanilin dan vanilin cap X dengan konsentrasi 100 ppm disuntikkan ke dalam alat kromatografi gas. Analisis dilakukan menggunakan kromatografi gas Shimadzu model GC 17A yang dilengkapi detektor ionisasi nyala, kolom kapiler VB wax dengan panjang 60 m dan diameter dalam 0,32 mm. Elusi dengan temperatur terprogram dilakukan

dengan temperatur awal kolom 100°C dengan kenaikan temperatur 2°C/menit hingga 140°C dan dipertahankan selama 5 menit. Temperatur injektor dan detektor diatur masing-masing 230°C dan 250°C. Elusi dilakukan dengan laju alir gas pembawa 1,2 ml/menit. Perbandingan luas puncak sampel dengan luas puncak standar dicatat dan dihitung kadarnya dengan persamaan kurva kalibrasi.

3.3.3 Analisis Vanilil Butil Eter dengan Kromatografi Gas

3.3.3.1 Optimasi Kondisi Analisis Vanilil Butil Eter

a. Penentuan Waktu Retensi Vanilil Butil Eter

Sebanyak 1,0 µL larutan standar vanilil butil eter dengan konsentrasi 60.000 ppm disuntikkan pada alat kromatografi gas. Parameter yang diubah adalah temperatur awal kolom dan laju alir gas pembawa.

Analisis dilakukan menggunakan kromatografi gas Shimadzu model GC 17A yang dilengkapi detektor ionisasi nyala, kolom kapiler VB wax dengan panjang 60 m dan diameter dalam 0,32 mm. Elusi dengan temperatur terprogram dilakukan dengan variasi temperatur awal kolom 160°C, 170°C atau 180°C dengan kenaikan temperatur 2°C/menit hingga 220°C dan dipertahankan selama 5 menit. Temperatur injektor dan detektor diatur masing-masing 230°C dan 250°C. Elusi dilakukan dengan variasi laju alir gas pembawa 1,0; 1,2 dan 1,5 ml/menit. Masing-masing kondisi dicatat waktu retensinya.

b. Penentuan Temperatur Kolom untuk Analisis Vanilil Butil Eter Hasil Sintesis

Sebanyak 1,0 µL larutan standar vanilil butil eter hasil sintesis dengan konsentrasi 60000 ppm disuntikkan ke dalam alat kromatografi gas. Analisis dilakukan menggunakan kromatografi gas Shimadzu model GC 17A yang dilengkapi detektor ionisasi nyala, kolom kapiler VB wax dengan panjang 60 m dan diameter dalam 0,32 mm. Elusi dengan temperatur terprogram dilakukan dengan variasi temperatur awal kolom 160°C, 170°C dan 180°C dengan kenaikan temperatur 2°C/menit hingga 220°C dan dipertahankan selama 5 menit. Temperatur injektor dan detektor diatur masing-masing 230°C dan 250°C. Elusi dilakukan dengan laju alir gas pembawa 1,2 ml/menit. Dari ketiga hasil percobaan

dipilih hasil dengan jumlah lempeng teoritis (N) terbesar, HETP terkecil, waktu retensi (t_R) yang relatif singkat, faktor ikutan (T_f) yang kecil.

c. Penentuan Laju Alir Gas Pembawa untuk Analisis Vanilil Butil Eter Hasil Sintesis

Sebanyak 1,0 μL larutan standar vanilil butil eter dengan konsentrasi 60000 ppm disuntikkan ke dalam alat kromatografi gas. Analisis dilakukan menggunakan kromatografi gas Shimadzu model GC 17A yang dilengkapi detektor ionisasi nyala, kolom kapiler VB wax dengan panjang 60 m dan diameter dalam 0,32 mm. Elusi dengan temperatur terprogram dilakukan dengan temperatur awal kolom terpilih dengan kenaikan temperatur $2^\circ\text{C}/\text{menit}$ hingga 220°C dan dipertahankan selama 5 menit. Temperatur injektor dan detektor diatur masing-masing 230°C dan 250°C . Elusi dilakukan dengan variasi laju alir gas pembawa yaitu 1,0; 1,2 dan 1,5 ml/menit. Dari ketiga hasil percobaan dipilih hasil dengan jumlah lempeng teoritis (N) terbesar, HETP terkecil, waktu retensi (t_R) yang relatif singkat, faktor ikutan (T_f) yang kecil.

3.3.3.2 Perhitungan Berat Jenis Vanilil Butil Eter Hasil Sintesis

Piknometer kosong yang bersih dan kering dengan volume 10,0 ml ditimbang seksama sampai stabil sebanyak tiga kali. Piknometer lalu diisi dengan aquadest hingga memenuhi rongga yang ada pada tutup piknometer kemudian ditimbang. Selisih berat antara piknometer kosong dan piknometer yang berisi aquadest dihitung.

Piknometer kemudian dikosongkan dan dikeringkan kembali. Lalu sejumlah sampel diisikan ke dalamnya hingga memenuhi rongga yang ada pada tutup piknometer, kemudian ditimbang. Selisih berat antara piknometer kosong dan piknometer yang berisi sampel dihitung dan dibagi dengan selisih berat antara piknometer kosong dan piknometer berisi aquadest sehingga diperoleh berat jenis dari sampel.

3.3.3.3 Pembuatan Kurva Kalibrasi dan Linearitas Standar Vanilil Butil Eter

Sebanyak 1 ml dari larutan induk standar vanilil butil eter 60000 ppm dipipet dan dimasukkan ke dalam labu ukur 10,0 ml kemudian dilarutkan dengan etil asetat dan dicukupkan volumenya hingga batas sehingga diperoleh larutan standar vanilil butil eter dengan konsentrasi 6000 ppm. Dari larutan tersebut selanjutnya dilakukan pengenceran hingga diperoleh 6 larutan standar vanilil butil eter dengan konsentrasi 100, 200, 300, 400, 500, dan 600 ppm. Kemudian disuntikkan ke dalam alat kromatografi gas dengan kondisi analisis terpilih. Dibuat kurva kalibrasi dengan membandingkan luas puncak standar terhadap konsentrasi standar, kemudian dibuat persamaan regresi linier dan dihitung koefisien korelasinya.

3.3.3.4 Uji Kualitatif dan Kuantitatif Larutan Vanilil Butil Eter Hasil Sintesis

Sebanyak 0,5 ml dari larutan vanilil butil eter hasil sintesis 4000 ppm dipipet dan dimasukkan ke dalam labu ukur 5,0 ml kemudian dilarutkan dengan etil asetat dan dicukupkan volumenya hingga batas sehingga diperoleh larutan vanilil butil eter hasil sintesis dengan konsentrasi 400 ppm. Kemudian diinjeksikan sebanyak 1,0 μ L larutan vanilil butil eter hasil sintesis ke dalam alat kromatografi gas dengan kondisi analisis terpilih.

Kromatogram yang diperoleh dipakai untuk:

a. Analisis kualitatif

Waktu retensi yang diperoleh dicatat dan dibandingkan dengan waktu retensi standar.

b. Analisis kuantitatif

Perbandingan luas puncak sampel dengan luas puncak standar dicatat dan dihitung kadarnya dengan persamaan kurva kalibrasi.

BAB 4 HASIL DAN PEMBAHASAN

Penelitian ini dimaksudkan untuk mensintesis senyawa vanilil butil eter dari bahan dasar vanilin teknis yang beredar di pasaran. Kebanyakan senyawa vanilin digunakan sebagai bahan pengharum dan penambah aroma pada makanan, minuman maupun kosmetika. Namun, turunan dari vanilin itu sendiri yaitu vanilil butil eter dapat digunakan sebagai obat yaitu sebagai bahan *warming agent* (Hiroyasu & Kumamoto, 2002).

Warming agent adalah senyawa yang digunakan untuk memberikan sensasi pemanasan atau efek pemanasan ketika diaplikasikan pada permukaan tubuh. *Warming agent* digunakan sebagai bahan aktif atau eksipien dalam sediaan farmasi, kosmetik atau agen terapeutik dari kombinasi dua atau lebih *warming agent*. Untuk itu dengan disintesisnya suatu senyawa vanilil butil eter diharapkan dapat meningkatkan manfaat atau kegunaan vanilin yang hanya digunakan sebagai bahan tambahan makanan, minuman maupun kosmetika.

Pada penelitian ini, digunakan vanilin cap X sebagai bahan baku untuk sintesis vanilil butil eter dikarenakan vanilin cap X hanya digunakan sebagai bahan tambahan makanan, padahal bisa digunakan sebagai *warming agent*. Vanilin cap X ini merupakan vanilin yang telah lama beredar di pasaran dan sering digunakan di masyarakat dan juga komposisi dari vanilin cap X ini mengandung vanilin sebesar $\pm 90\%$.

Sebelum mensintesis senyawa vanilil butil eter, dilakukan karakterisasi terlebih dahulu terhadap vanilin cap X yang digunakan sebagai bahan baku untuk membandingkan vanilin cap X dengan standar vanilin dan membuktikan apakah vanilin cap X dapat digunakan sebagai bahan baku dalam sintesis vanilil butil eter agar diperoleh senyawa yang diinginkan.

Sintesis vanilil butil eter dilakukan dengan mereaksikan bahan dasar vanilin yang diambil dari pasaran, direaksikan dengan pelarutnya yaitu butanol dengan basa kuat dan direaksikan dengan suatu katalis. Disini digunakan suatu katalis yaitu natrium borohidrida (NaBH_4) untuk mengubah suatu gugus aldehid yang terdapat pada vanilin menjadi suatu vanilil alkohol. Kemudian direaksikan

dengan suatu asam kuat atau dalam kondisi asam kuat pada temperatur 70°C dan dihasilkan pH sangat asam (1 atau 0). Kemudian larutan dinetralkan dengan larutan Na₂CO₃ sampai pH 7. Terbentuk lapisan minyak, ambil lapisan minyak tersebut (Akira & Yoshida, 1980).

Senyawa vanilil butil eter yang telah disintesis diuji kemurniannya dengan menggunakan kromatografi lapis tipis, diidentifikasi pembentukan gugus eter dengan menggunakan spektrofotometer inframerah dan dianalisis dengan kromatografi gas untuk menentukan waktu retensi dan memperoleh kadar vanilil butil eter.

4.1 Karakterisasi Vanilin Cap X

Sebelum dilakukan sintesis senyawa vanilil butil eter dilakukan karakterisasi terlebih dahulu terhadap senyawa bahan baku yaitu vanilin cap X yaitu penentuan jarak lebur dan karakterisasi spektrum infra merah. Karakterisasi ini dilakukan untuk membandingkan senyawa vanilin sebagai bahan baku yang akan digunakan dengan standar vanilin agar pada saat dilakukan sintesis senyawa vanilil butil eter didapatkan hasil sintesis yang baik.

4.1.1 Penentuan Titik Lebur Vanilin Cap X

Penentuan titik lebur ini bertujuan untuk membandingkan titik lebur vanilin teknis cap X dengan standar vanilin sehingga vanilin teknis cap X bisa dijadikan sebagai bahan baku untuk sintesis vanilil butil eter. Dari hasil penentuan jarak lebur didapatkan jarak lebur vanilin cap X adalah 81-83°C. Jarak lebur vanilin cap X ini dibandingkan dengan jarak lebur standar vanilin yaitu 81-83°C. Dengan adanya kesamaan titik lebur antara standar vanilin dan vanilin cap X, maka dapat digunakan sebagai bahan baku.

4.1.2 Karakterisasi dengan Spektrum Infra Merah

Penentuan spektrum infra merah ini bertujuan untuk membandingkan spektrum infra merah vanilin cap X dengan vanilin standar. Apabila terdapat persamaan spektrum infra merah setelah di *overlay* antara vanilin cap X dengan vanilin standar, maka vanilin cap X dapat digunakan sebagai bahan baku.

Spektrum infra merah senyawa vanilin cap X memperlihatkan puncak-puncak pada bilangan gelombang $3589,65-3026,41\text{ cm}^{-1}$; $2864,39$; $1772,64\text{ cm}^{-1}$; $1666,56\text{ cm}^{-1}$, 1510 cm^{-1} ; $1454,38\text{ cm}^{-1}$; $1290,42$; $860,28\text{ cm}^{-1}$; dan $812,06$. Gambar spektrum infra merah vanilin cap X dapat dilihat pada Gambar 4.7.

Elusidasi struktur dengan spektrometer infra merah menunjukkan bahwa terdapatnya gugus aromatis tri substitusi (1,2,4) pada bilangan gelombang 860 cm^{-1} dan 812 cm^{-1} , gugus aromatis C=C pada 1454 cm^{-1} dan 1510 cm^{-1} , gugus C=O aldehyd pada 1666 cm^{-1} , gugus -CH aldehyd pada 2864 cm^{-1} , dan gugus OH (ikatan hidrogen) pada $3589-3026\text{ cm}^{-1}$. Dari data bilangan gelombang yang dihasilkan, senyawa vanilin teknis cap X menunjukkan gugusan yang bersesuaian dengan senyawa standar vanilin sehingga vanilin cap X dapat dijadikan sebagai bahan baku dalam sintesis senyawa vanilil butil eter.

4.2 Sintesis Vanilil Butil Eter

4.2.1 Pembentukan Senyawa

Pada sintesis vanilil butil eter direaksikan vanilin teknis cap X dengan larutan NaOH 6% dengan perbandingan mol yang sama, lalu dilarutkan dengan pelarutnya yaitu butanol dengan perbandingan 20 kali mol vanilin dikarenakan butanol digunakan untuk melarutkan vanilin cap X. Lalu ke dalam larutan tersebut ditambahkan katalis NaBH_4 dengan perbandingan mol setengah dari mol vanilin. Katalis NaBH_4 digunakan sebagai pereduksi untuk mereduksi gugus aldehyd pada vanilin cap X menjadi vanilil alkohol. Larutan ini kemudian direaksikan pada temperatur kurang lebih 35°C selama 3-5 jam. Disini terbentuk senyawa boron dari vanilil alkohol. Selanjutnya pada temperatur ruangan larutan diasamkan dengan asam klorida pekat, dipanaskan pada temperatur 70°C untuk mempercepat reaksi pembentukan eter. Setelah reaksi selesai, larutan dinetralkan dengan larutan Na_2CO_3 . Terbentuk lapisan minyak, lalu lapisan minyak diambil.

Reaksi antara 2,28 g vanilin, larutan NaOH 6%, 18 g butanol dan 0,285 g NaBH_4 menghasilkan produk berupa larutan berwarna coklat kemerahan sebanyak 2,2823 gram atau memiliki persentase rendemen sebesar 79,86%. Larutan senyawa hasil sintesis dapat dilihat pada Gambar 4.2.

4.2.2 Uji Kemurnian Senyawa Hasil Sintesis dengan Kromatografi Lapis Tipis (KLT)

Pada analisa kualitatif secara kromatografi lapis tipis (KLT) dilakukan dengan membandingkan nilai Rf. Sebelum karakterisasi dengan kromatografi lapis tipis, dilakukan pemilihan fase gerak yang sesuai. Fase gerak yang dipilih harus bisa memisahkan dengan baik antara vanilin cap X dengan standar vanilil butil eter dan menghasilkan Rf yang sama antara standar vanilil butil eter dan senyawa vanilil butil eter hasil sintesis dan hendaknya menghasilkan satu bercak untuk menguji kemurniannya.

Analisa kualitatif secara KLT dengan menggunakan fase gerak heksan-etil aasetat (3:1) menghasilkan Rf sebesar 0,65. Elusi standar vanilil butil eter dan senyawa vanilil butil eter hasil sintesis dilakukan pada panjang gelombang 282 nm. Sebelumnya dilakukan variasi fase gerak lalu dipilih fase gerak yang baik dengan perbandingan yang baik, untuk mengelusi larutan. Pada uji kemurnian ini, vanilil butil eter hasil sintesis dan standar vanilil butil eter menghasilkan Rf sebesar 0,65. Hasil elusi senyawa hasil sintesis dibandingkan dengan senyawa pembanding bisa dilihat pada Tabel 4.1. Hasil kromatogram KLT dapat dilihat pada Gambar 4.5.

4.2.3 Identifikasi Pembentukan Gugus Eter dengan Spektrofotometer Infra Merah

Spektrum infra merah senyawa hasil sintesis memperlihatkan puncak-puncak pada bilangan gelombang $3549,14 - 3091,99 \text{ cm}^{-1}$; $1606,76 \text{ cm}^{-1}$; $1462,09 \text{ cm}^{-1}$; $1273,06 \text{ cm}^{-1}$; $856,42 \text{ cm}^{-1}$; dan $817,85 \text{ cm}^{-1}$. Gambar spektrum infra merah senyawa hasil sintesis dapat dilihat pada Gambar 4.9.

Elusidasi struktur dengan spektrofotometer infra merah menunjukkan bahwa terdapatnya gugus aromatis tri substitusi (1,2,4) pada bilangan gelombang 856 cm^{-1} dan 817 cm^{-1} , gugus aromatis C=C pada 1462 cm^{-1} , gugus OH (ikatan hidrogen) pada $3549-3091 \text{ cm}^{-1}$, gugus C-O eter pada 1273 cm^{-1} . Dari data bilangan gelombang yang dihasilkan, senyawa vanilil butil eter hasil sintesis menunjukkan gugusan yang bersesuaian dengan senyawa standar vanilil butil eter. Pada identifikasi dengan spektrofotometer ini, terbentuk gugus eter pada bilangan

gelombang 1273 cm^{-1} . Data karakterisasi dengan spektrum infra merah dapat dilihat pada Tabel 4.3.

4.2.4 Kadar Vanilin Cap X dengan Kromatografi Gas

Sebanyak $1,0\ \mu\text{L}$ larutan standar vanilin dan larutan standar vanilin cap X dengan konsentrasi $400,2\ \text{ppm}$ disuntikkan pada alat kromatografi gas dengan kondisi analisis optimum dan kemudian dihitung kadar vanilin cap X dengan membandingkan luas puncak larutan vanilin standar dengan larutan vanilin cap X. Dari hasil analisis didapatkan kadar vanilin cap X adalah $90,70\%$. Kadar vanilin cap X ini digunakan untuk menghitung rendemen senyawa vanilil butil eter hasil sintesis dikarenakan vanilil butil eter disintesis dengan menggunakan vanilin cap X sebagai bahan baku. Data selengkapnya dapat dilihat pada Gambar 4.11, Lampiran 2 dan Lampiran 3.

4.3 Analisis Senyawa Vanilil Butil Eter Hasil Sintesis secara Kromatografi Gas

4.3.1 Optimasi Kondisi Analisis Vanilil Butil Eter

Optimasi kondisi analisis perlu dilakukan untuk mendapatkan kondisi analisis vanilil butil eter yang memiliki ketepatan dan ketelitian yang baik. Kondisi analisis yang diharapkan adalah kondisi analisis yang dapat menghasilkan waktu retensi yang singkat serta pemisahan yang baik. Parameter yang divariasikan pada proses optimasi ini adalah temperatur kolom dan laju alir gas pembawa. Parameter yang digunakan untuk memilih kondisi analisis optimum adalah jumlah pelat teoritis (N), tinggi setara plat teoritis (*High Equivalent to a Theoretical Plate / HETP*), waktu retensi (t_R), dan faktor ikutan (T_f). Jumlah plat teoritis dan HETP merupakan parameter untuk mengukur efisiensi kolom, dimana bila suatu metode memiliki nilai efisiensi kolom yang tinggi maka pemisahan yang terjadi juga akan baik. Suatu metode memiliki efisiensi kolom yang baik bila nilai N tinggi atau HETP kecil.

4.3.1.1 Penentuan Waktu Retensi Vanilil Butil Eter

Sebanyak $1,0\ \mu\text{L}$ larutan standar vanilil butil eter, larutan vanilil butil eter hasil sintesis disuntikkan ke dalam alat kromatografi gas. Analisis dilakukan pada

temperatur awal kolom 180°C, dengan kenaikan temperatur 2°C/menit; temperatur injektor 230°C; temperatur detektor 250°C, laju alir gas pembawa (He) diatur 1,0 ml/menit. Dari hasil analisis ini tampak bahwa standar vanilil butil eter muncul pada waktu retensi 10,094 menit dan vanilil butil eter hasil sintesis pada 10,095 menit. Data selengkapnya dapat dilihat pada Tabel 4.5.

4.3.1.2 Penentuan Temperatur Kolom untuk Analisis Vanilil Butil Eter Hasil Sintesis

Sebanyak 1,0 µL larutan standar vanilil butil eter dengan konsentrasi 60.040 ppm disuntikkan pada alat kromatografi gas. Pada proses optimasi ini dilakukan dengan temperatur terprogram dengan temperatur awal kolom divariasikan 160, 170, dan 180°C, kenaikan temperatur 2°C/menit; temperatur injektor 230°C; temperatur detektor 250°C, laju alir gas pembawa (He) diatur 1,0 ml/menit.

Temperatur injektor dan detektor pada metode analisis vanilil butil eter ditetapkan 230°C dan 250°C. Penetapan temperatur injektor harus diatur lebih tinggi daripada temperatur kolom maksimum sehingga seluruh sampel dapat menguap segera setelah sampel disuntikkan. Temperatur detektor biasanya 15-30°C lebih tinggi dari titik didih senyawa yang dianalisis dan disesuaikan dengan detektor yang digunakan. Untuk detektor ionisasi nyala, temperatur detektor harus diatas 100°C bertujuan untuk mencegah terjadinya kondensasi uap air sehingga mengakibatkan pengkaratan pada detektor ionisasi nyala atau penghilangan (penurunan) sensitivitasnya (Gandjar & Rohman, 2007).

Dari hasil percobaan, diperoleh kondisi analisis optimum untuk penetapan kadar vanilil butil eter hasil sintesis adalah pada temperatur kolom 180°C. Data selengkapnya dapat dilihat pada Gambar 4.12, Tabel 4.4.

4.3.1.3 Penentuan Laju Alir Gas Pembawa untuk Analisis Vanilil Butil Eter Hasil Sintesis

Setelah didapatkan temperatur optimum, hal yang selanjutnya dilakukan adalah memvariasikan laju alir gas pembawa. Laju alir gas pembawa (He) dibuat bervariasi yaitu 1,0 ml/menit; 1,2 ml/menit; dan 1,5 ml/menit. Pertimbangan

variasi laju alir gas pembawa adalah diameter kolom yang digunakan. Pada penelitian ini kolom yang digunakan adalah kolom kapiler dengan diameter kecil sehingga laju alir yang digunakan memiliki rentang antara 0,2-2 ml/menit. Berdasarkan hasil percobaan ini kemudian ditetapkan laju alir optimum, yaitu laju alir dimana dihasilkan kromatogram dengan jumlah plat teoritis (N) terbanyak, HETP terkecil, faktor ikutan (Tf) yang kecil serta waktu retensi yang singkat.

Sebanyak 1,0 μ L larutan standar vanilil butil eter dengan konsentrasi 60.040 ppm disuntikkan pada alat kromatografi gas. Pada proses optimasi ini dilakukan dengan temperatur terprogram dengan temperatur awal kolom terpilih, kenaikan temperatur 2°C/menit; temperatur injektor 230°C; temperatur detektor 250°C, laju alir gas pembawa (He) divariasikan 1,0 ; 1,2 dan 1,5 ml/menit. Dari hasil percobaan, diperoleh kondisi analisis optimum untuk penetapan kadar vanilil butil eter hasil sintesis adalah pada laju alir 1,0 ml/menit. Data selengkapnya dapat dilihat pada Gambar 4.12, Tabel 4.4.

4.3.2 Perhitungan Berat Jenis Vanilil Butil Eter Hasil Sintesis

Berat jenis vanilil butil eter hasil sintesis didapatkan dengan membandingkan selisih berat piknometer berisi vanilil butil eter hasil sintesis dengan piknometer kosong terhadap selisih berat piknometer berisi aquadest dengan piknometer kosong. Dari hasil analisis diketahui bahwa berat jenis vanilil butil eter hasil sintesis adalah 1,0072 g/ml. Data selengkapnya dapat dilihat pada Tabel 4.6.

4.3.3 Pembuatan Kurva Kalibrasi dan Linearitas Standar Vanilil Butil Eter

Pembuatan kurva kalibrasi bertujuan untuk kepentingan analisis secara kuantitatif, yaitu untuk menghitung kadar zat yang terkandung dalam sampel. Persamaan kurva kalibrasi merupakan hubungan antara sumbu x dan y. Deretan konsentrasi yang dibuat dinyatakan sebagai nilai sumbu x dan perbandingan area yang diperoleh dari pengukuran dinyatakan sebagai sumbu y. Kurva kalibrasi dibuat dengan menghubungkan respon detektor yang dihasilkan oleh sedikitnya lima konsentrasi analit berbeda. Harga koefisien korelasi (r) yang semakin mendekati nilai 1 menyatakan hubungan yang semakin linier antara konsentrasi

dengan area kromatogram yang dihasilkan sehingga kadar zat yang dianalisis dapat dihitung dengan menggunakan persamaan regresi linier yang telah diperoleh (Gandjar & Rohman, 2007).

Pembuatan kurva kalibrasi standar vanilil butil eter dilakukan pada konsentrasi 102,07; 200,53; 300,20; 402,27; 504,34; dan 600,40 $\mu\text{g/ml}$, sedangkan konsentrasi vanilil butil eter hasil sintesis dibuat tetap yaitu 400,2 $\mu\text{g/ml}$. Persamaan regresi linier dari kurva kalibrasi standar vanilil butil eter $y = 3490,6462 + 29,5875x$ dengan koefisien korelasi $r = 0,9995$.

4.3.4 Analisis Kualitatif dan Analisis Kuantitatif

4.3.4.1 Analisis kualitatif

Analisis kualitatif dilakukan dengan membandingkan waktu retensi dari sampel dengan standar. Berdasarkan hasil uji waktu retensi dari standar vanilil butil eter adalah 10,094 menit dan vanilil butil eter hasil sintesis adalah 10,095 menit. Data selengkapnya dapat dilihat pada Gambar 4.13, Gambar 4.14 dan Tabel 4.5.

4.3.4.2 Analisis kuantitatif

Analisis kuantitatif pada senyawa vanilil butil eter hasil sintesis dilakukan dengan menyuntikkan sebanyak 1,0 μL larutan standar vanilil butil eter dengan konsentrasi 400,2 ppm pada alat kromatografi gas dengan kondisi analisis optimum dan kemudian dihitung kadarnya dengan rumus persamaan kurva kalibrasi. Larutan disuntikkan ke dalam alat kromatografi gas sebanyak tiga kali. Dari hasil analisis didapat kadar rata-rata vanilil butil eter adalah $38,01 \pm 0,63\%$. Data selengkapnya dapat dilihat pada Gambar 4.15, Gambar 4.16, Tabel 4.7, Tabel 4.8 dan Lampiran 8.

BAB 5

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1. Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian yang diperoleh dapat diambil kesimpulan, yaitu :

- 5.1.1 Senyawa vanilil butil eter yang disintesis sama dengan standar vanilil butil eter dilihat dari spektrum infra merah, harga Rf, dan waktu retensi pada kromatografi gas.
- 5.1.2 Kondisi analisis optimum untuk analisis senyawa vanilil butil eter secara kromatografi gas diperoleh pada temperatur kolom 180°C dengan laju alir 1,0 ml/menit.
- 5.1.3 Kadar rata-rata vanilil butil eter hasil sintesis sebesar $38,01 \pm 0,63\%$

5.2. Saran

Perlu dicari prosedur sintesis senyawa vanilil alkil eter dengan metode dan cara analisis yang berbeda, jika dilakukan dengan metode yang sama perlu dianalisis senyawa vanilil alkil eter yang lain, misalnya heksil, pentil dan perlu dicari prosedur pemurnian yang lebih baik.

DAFTAR ACUAN

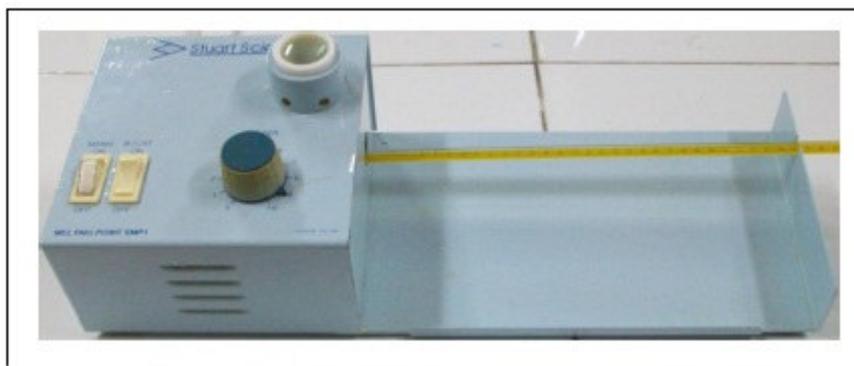
- Akira, A., & Yoshida, T (1980). Vanillyl Alcohol Derivatives. *Japanese Patent Document*. Japan : **57009729** (A), 211-217.
- Braithwaite, A., & Smith, F. J. (1999). *Chromatographic Methods* (5th ed.). Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.
- Cahyadi, W (2008). *Bahan Tambahan Pangan Edisi Kedua*. Jakarta : Bumi Aksara, 117-118.
- Departemen Kesehatan Republik Indonesia. (1995). *Farmakope Indonesia*, edisi IV. Jakarta: Departemen Kesehatan Republik Indonesia, 822.
- Fessenden R.J., Fessenden J.S. (1986). *Kimia Organik Edisi Ketiga Jilid I* (Aloysius Hadyana Pudjaatmaka Ph.D, Penerjemah) Jakarta : Erlangga, 265-269, 289-292 .
- Furniss B.S., Hannaford A.J., Smith P.W.G., Tatchell A.R. (1989) *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry., Fifth edition*. United States : John Wiley and Sons.
- Gandjar, I.G & Rohman, A. (2007). *Kimia Farmasi Analisis*. Yogyakarta: Pustaka Pelajar, 420-421.
- Halber, S., Koenig, T., Kohlen, E., Klerk, D., Winkel (2010). Flavour Improving Substances. *United States Patent Document*. United State : **0087524**.
- Harmita. (2006). *Buku Ajar Analisis Fisikokimia*. Departemen Farmasi FMIPA UI, Depok, 40.
- Hendayana, S. (1994). *Kimia Analitik Instrumen, Edisi Kesatu*. Semarang : IKIP Semarang Press.
- Jager, L.S.D., Perfetti, G.A., Diachenko, G.W. (2008). Comparison of Headspace-SPME-GC-MS and LC-MS for the detection and quantification of Coumarin, Vanillin and Ethyl Vanillin in Vanilla Extract Product. *Journal of Food Chemistry* : **107**. 1701-1709.

- Jennings, W., Mittlefehldt, E., & Stremple, P. (1987). *Analytical Gas Chromatography* (2nd ed.). California : Academic Press.
- Joan, E. H. (2007). Compositions Providing a Heating Sensation for Oral or Dermal Delivery. *United States Patent Document*. United State : **0148103** (A1).
- Kirk R.E., Othmer D.F. (1970). *Encyclopedia Of Chemical Technology Volume 21*. United States : John Wiley & Sons, 181-182.
- Kirk R.E., Othmer D.F. (1997). *Encyclopedia Of Chemical Technology Volume 24*. United States : John Wiley & Sons, 817-821.
- Kumamoto, H., Tatsuo, K. (2002). Warming Composition and Delivery Systems Therefor. *United States Patent Document*. United State : **0119231** (A1).
- Lee G.R., Eugene B.F. (2004). *Modern Practice of Gas Chromatography*. United State : John Wiley and Sons.
- McNair, H. M. & Miller, J. M. (1998). *Basic Gas Chromatography*. New York : John Willey & Sons.
- Merck (2011). *Spesification Vanillin-108510*.
- Merck (2011). *Spesification Sodium Borohidrida-845048*.
- Morrison R.T., Boyd R.N (2002). *Organic Chemistry, Sixth edition*. New Delhi : Prentice-Hall of India Private Limited.
- Sagawa, K., Yoshinobu, T., Yusuke A., (2006). Topically Applied Circulation Enhancing Agent and Skin and Hair Cosmetic and Bath Agent Containing The Same. *United State Patent document*. United State : **0287390** (A1).
- Shiroyama, K., Sawano, K., Hideaki,O., (2001). Cool Feeling Composition. *United State Patent Document*. United State : **6328982** (B1).
- Sigma-Aldrich. (2011). *Safety Data Sheet Sigma-W379603*.

- Silva, A.P., *et al.*, (2006). GC-MS and GC-Olfactometry Analysis of Aroma Compounds in a Representative Organic Aroma Extract from Cured Vanilla (*Vanilla planifolia* G. Jackson) beans. *Journal of Food Chemistry* : **99**. 728-735.
- Silverstein R.M., Webster F.X., Kiemle D.J. (2005). *Spectrometric Identification of Organic Compounds, Seventh edition*. New York : John Wiley and Sons.
- Skoog D.A., Leary J. (1992). *Principles of Instrumental Analysis. Fourth Edition*. USA : Saunders College Publishing, 83-144.
- Smith, Ann. (Ed.). (2001). *The Merck Index Thirteenth Edition*. New Jersey: Merck.
- Spillman, J. P., Alan P., Dimitra, L., Kevin, H., Mark, A (1998). Formation and Degradation of Furfuryl Alcohol, 5-Methylfurfuryl Alcohol, Vanillyl Alcohol, and Their Ethyl Ethers in Barrel-Aged Wines. *Journal of Agriculture Food Chemistry*. 657-663.
- Stuart, B. (2004). *Infrared Spectroscopy Fundamentals and Application*. United State : John Wiley and Sons.
- Sudjadi. (1985). *Penentuan Struktur Senyawa Organik*. Penerbit Fakultas Farmasi UGM. 129-250.
- Ullmann's. (2003). *Encyclopedia of Industrial Chemistry, Volume 14*. United State : John Wiley and Sons.
- Winkel, C., Kaouas, A., Noomen, S.N., Renes, H. (2010). Flavour Modulating Substances. *United States Patent Document*. United State : **0129515** (A1).
- Wittkowski, R., & Matissek, R. (1990). *Capillary Gas Chromatography In Food Control and Research*. Pennsylvania: Technomic Publishing.
- Zahorik, S. (2011). *Potensi Tanaman Vanilla*. <http://www.apoteker.info/PojokHerbal/vanila.html>. Diakses 10 September 2011



GAMBAR



Gambar 3.1. Alat penentu titik lebur (Stuart Scientific)



Gambar 3.2. TLC Scanner 3 (Camag)



Gambar 3.3. Spektrofotometer infra merah FTIR 8400S (Shimadzu)



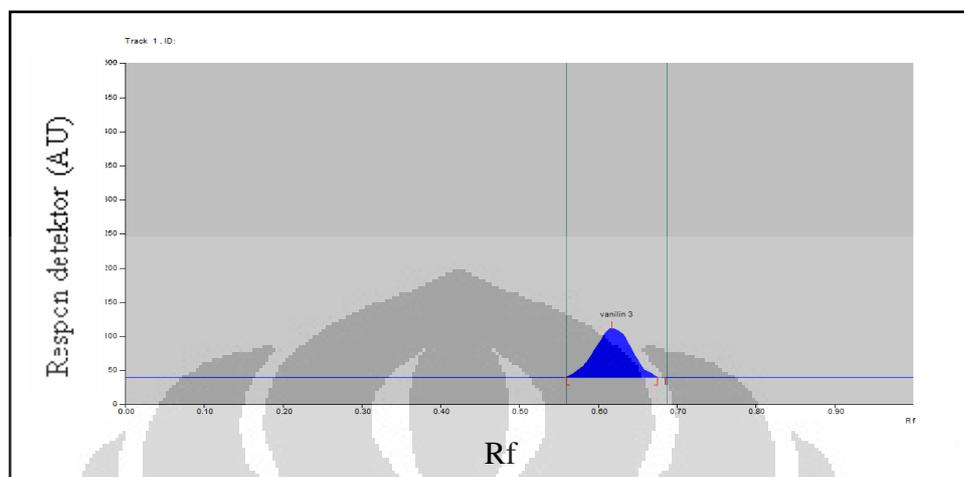
Gambar 3.4. Alat kromatografi gas Shimadzu GC-17A



Gambar 4.1. Vanilin teknis (cap X)

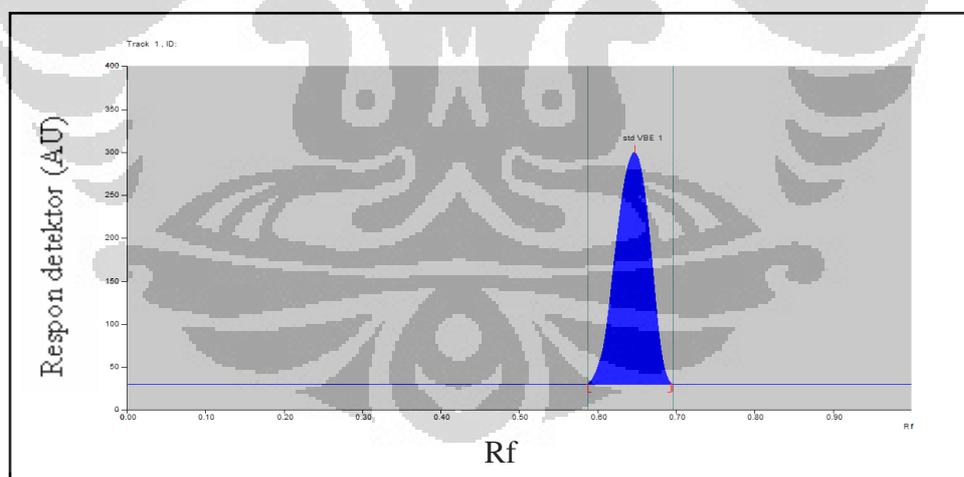


Gambar 4.2. Vanilil butil eter hasil sintesis



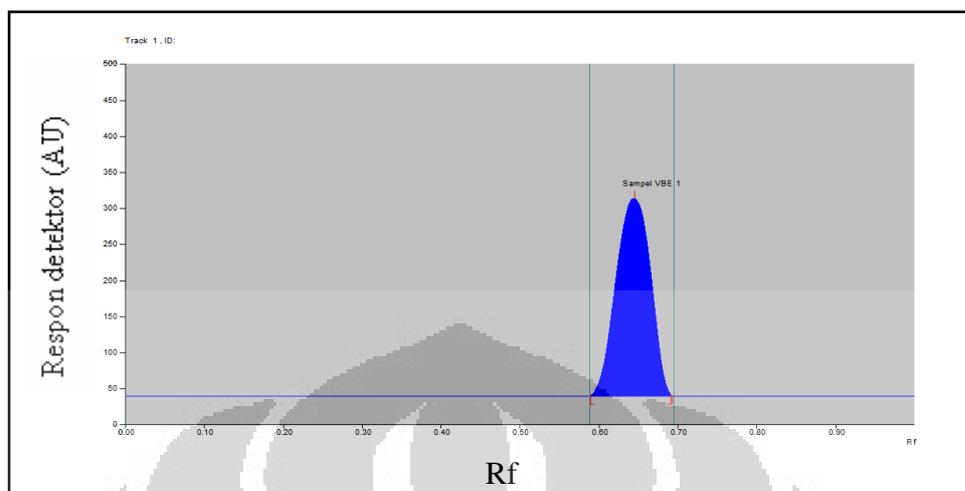
Keterangan : Rf vanilin teknis sebesar 0,39

Gambar 4.3. Kromatogram KLT-densitometri vanilin teknis (cap X) pada panjang gelombang 230 nm dengan fase gerak heksan-etil asetat (3:1)



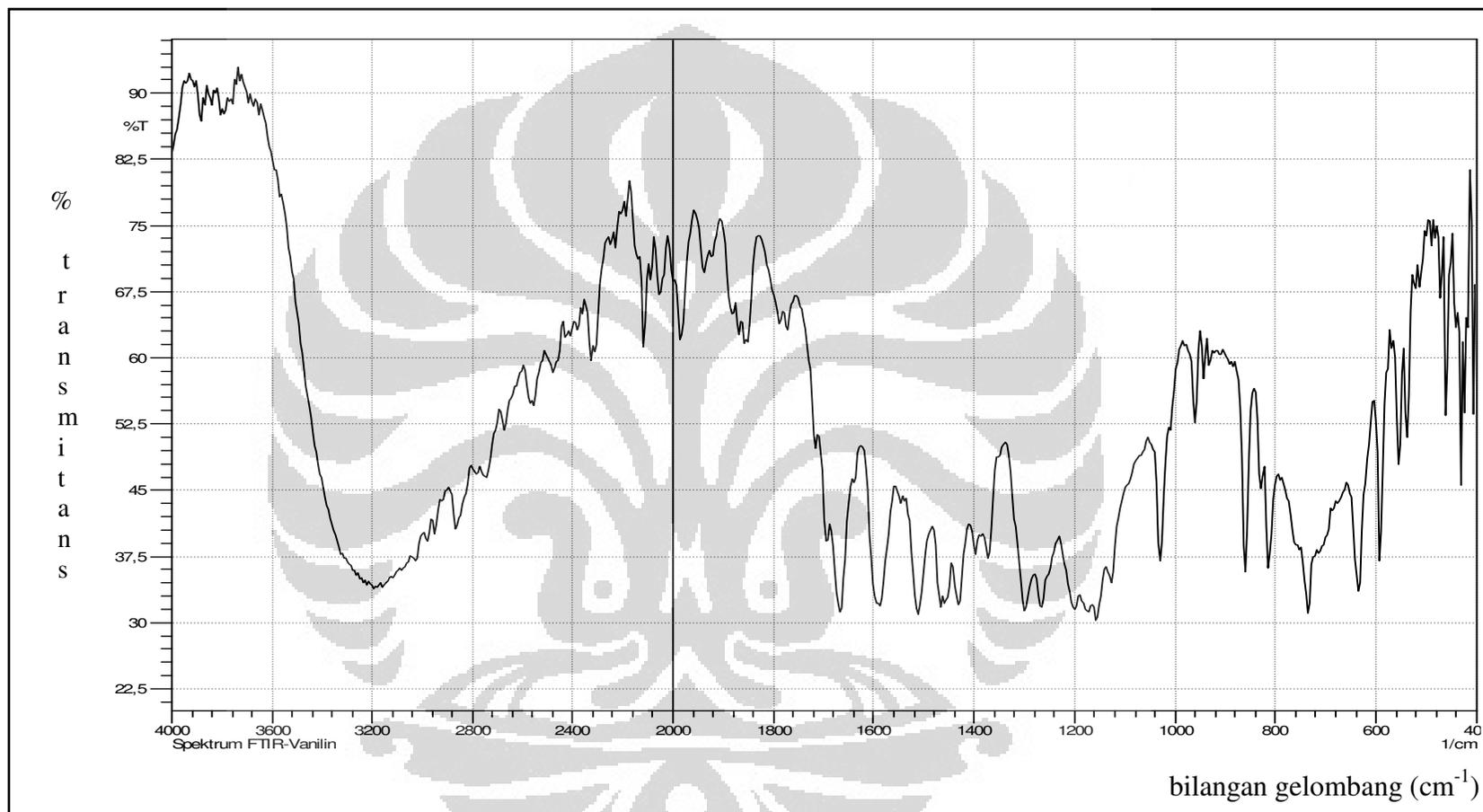
Keterangan : Rf standar vanilil butil eter sebesar 0,65

Gambar 4.4. Kromatogram KLT-densitometri standar vanilil butil eter pada panjang gelombang 282 nm dengan fase gerak heksan-etil asetat (3:1)

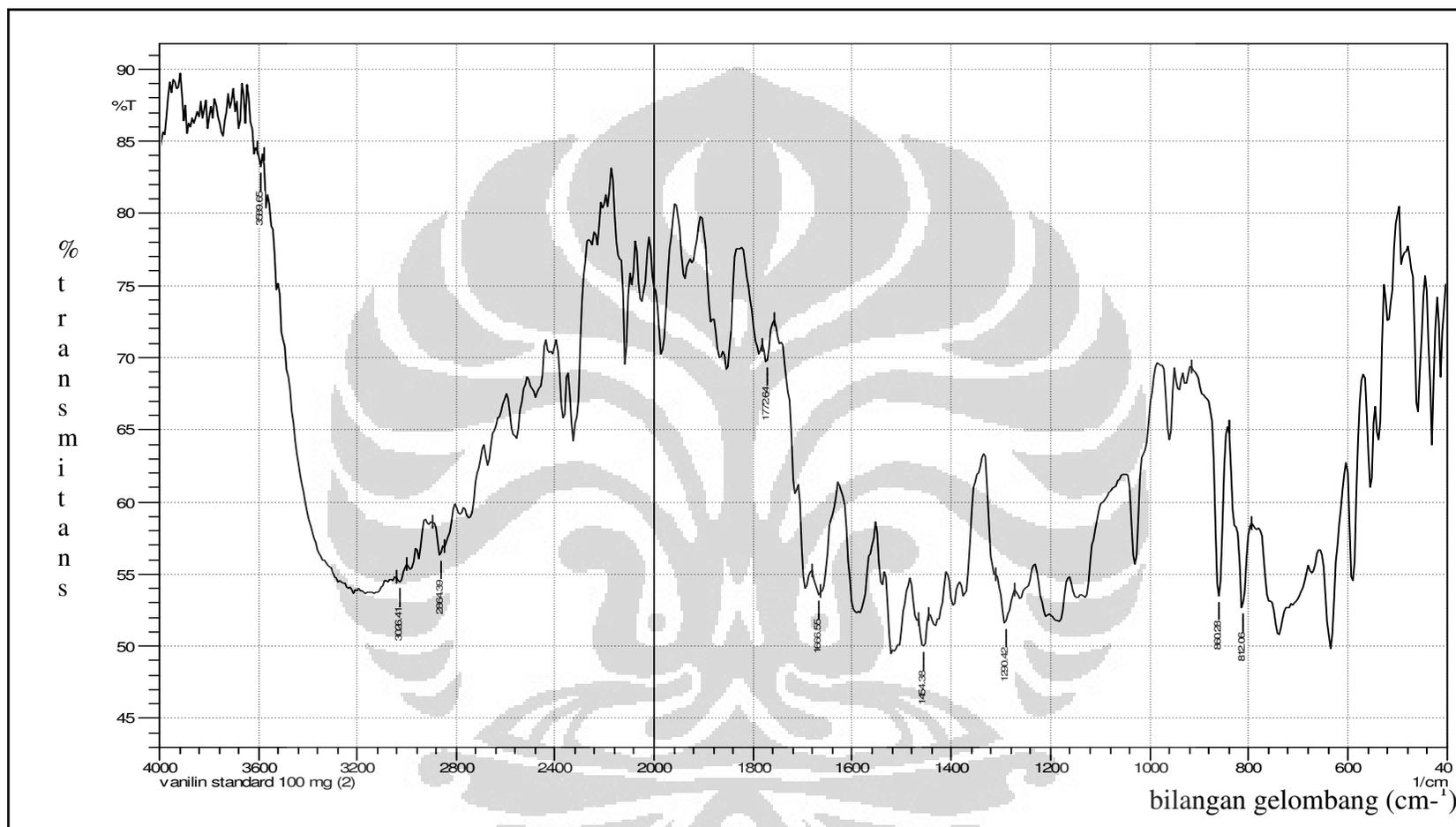


Keterangan : Rf vanilil butil eter hasil sintesis sebesar 0,65

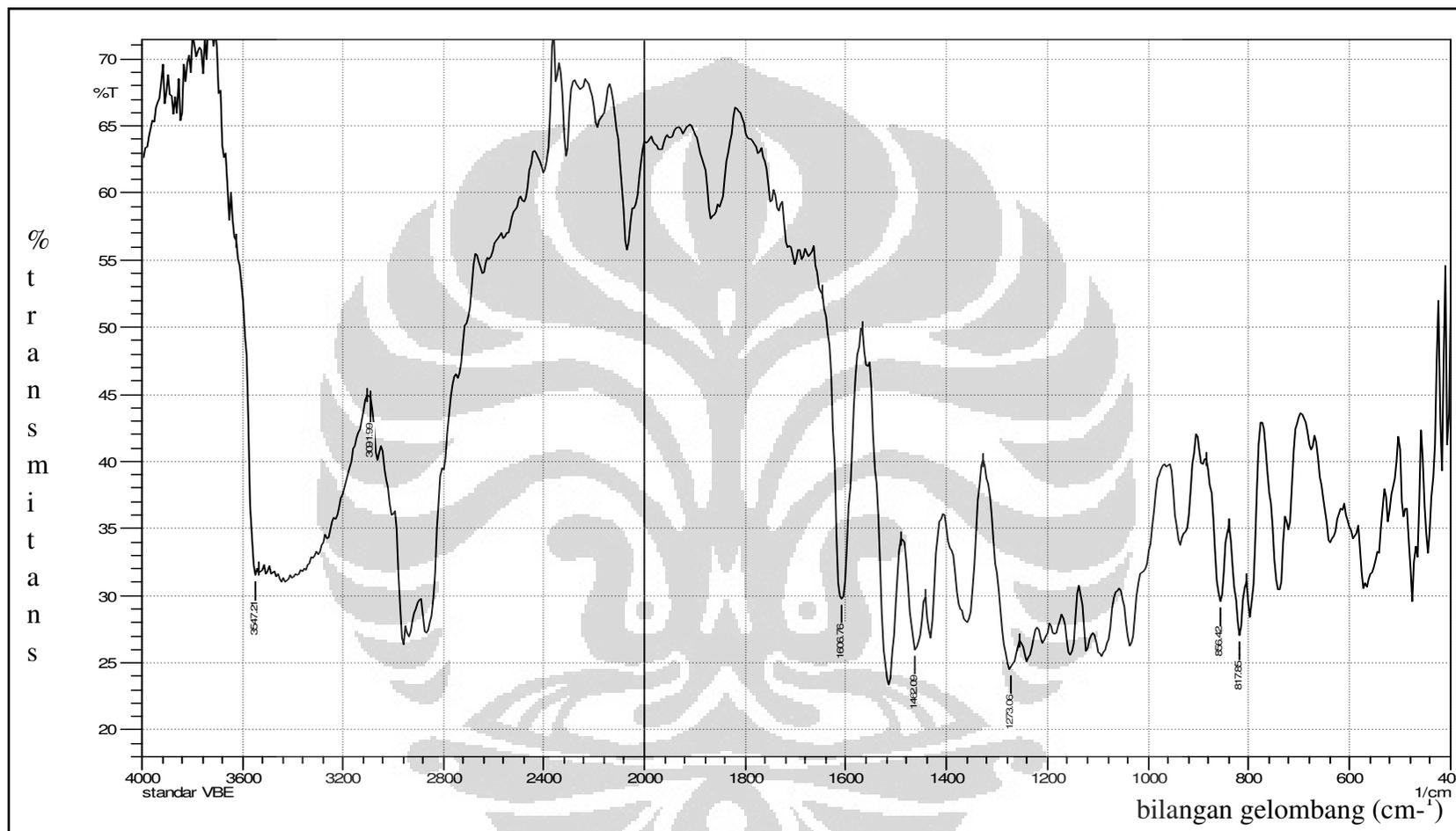
Gambar 4.5. Kromatogram KLT-densitometri vanilil butil eter hasil sintesis pada panjang gelombang 282 nm dengan fase gerak heksan-etil asetat (3:1)



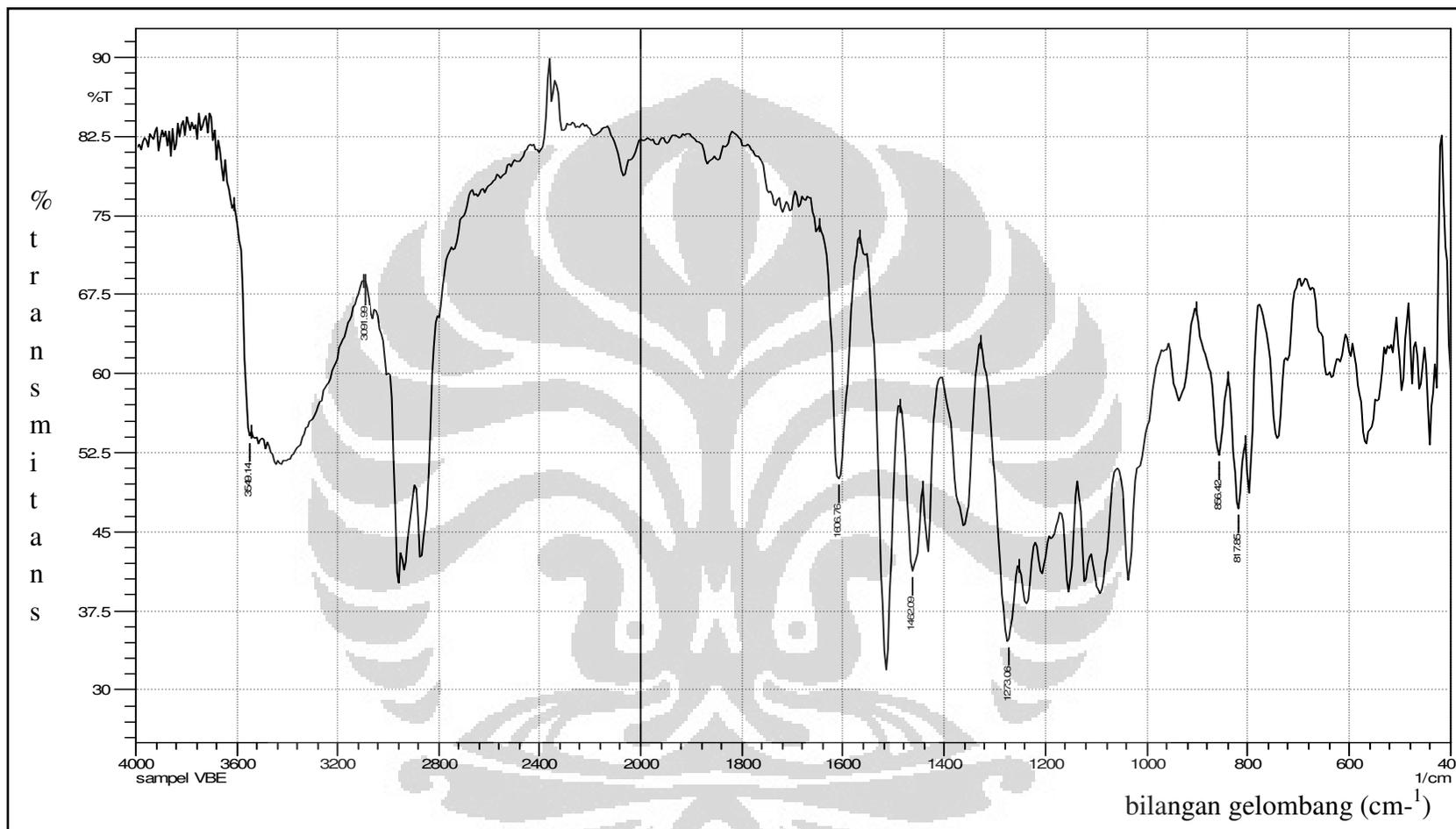
Gambar 4.6. Spektrum infra merah vanilin



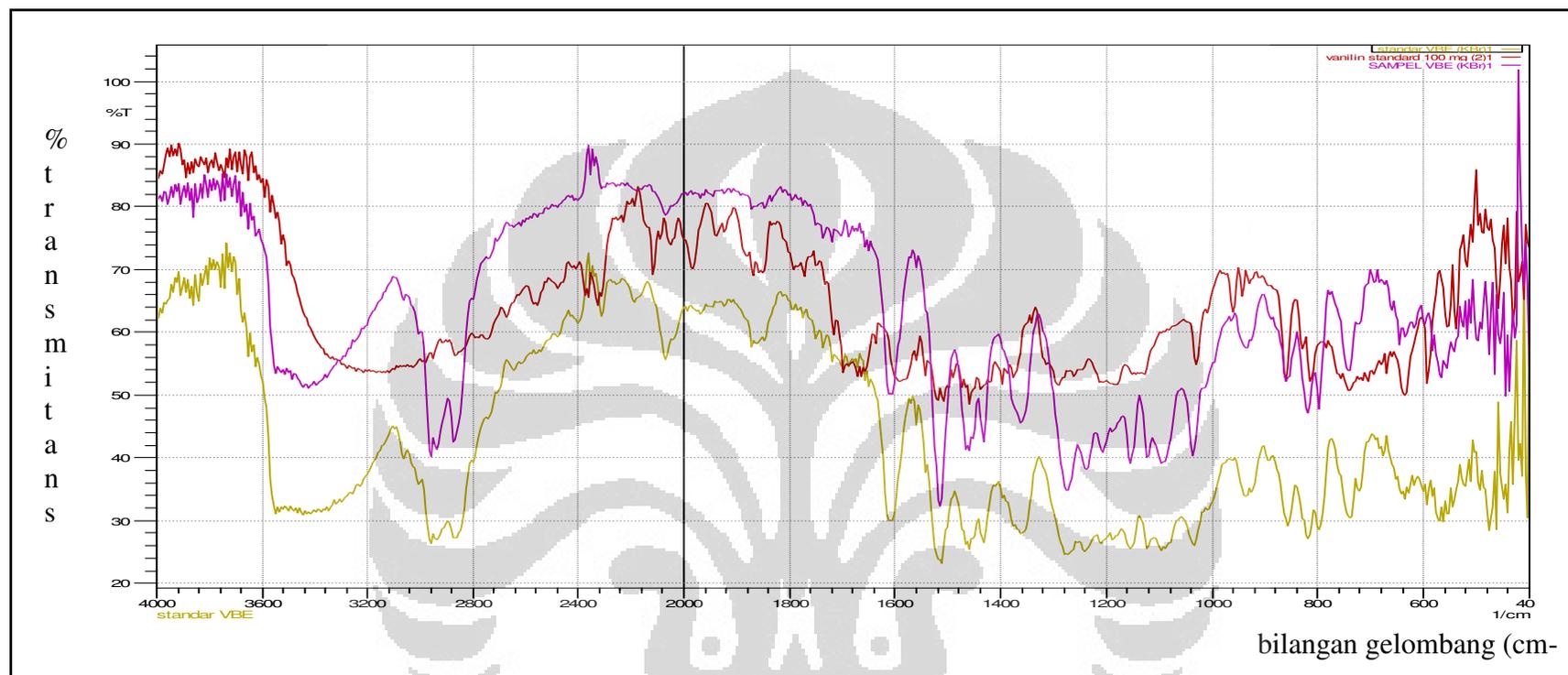
Gambar 4.7. Spektrum infra merah vanilin teknis (cap X)



Gambar 4.8. Spektrum infra merah standar vanilil butil eter



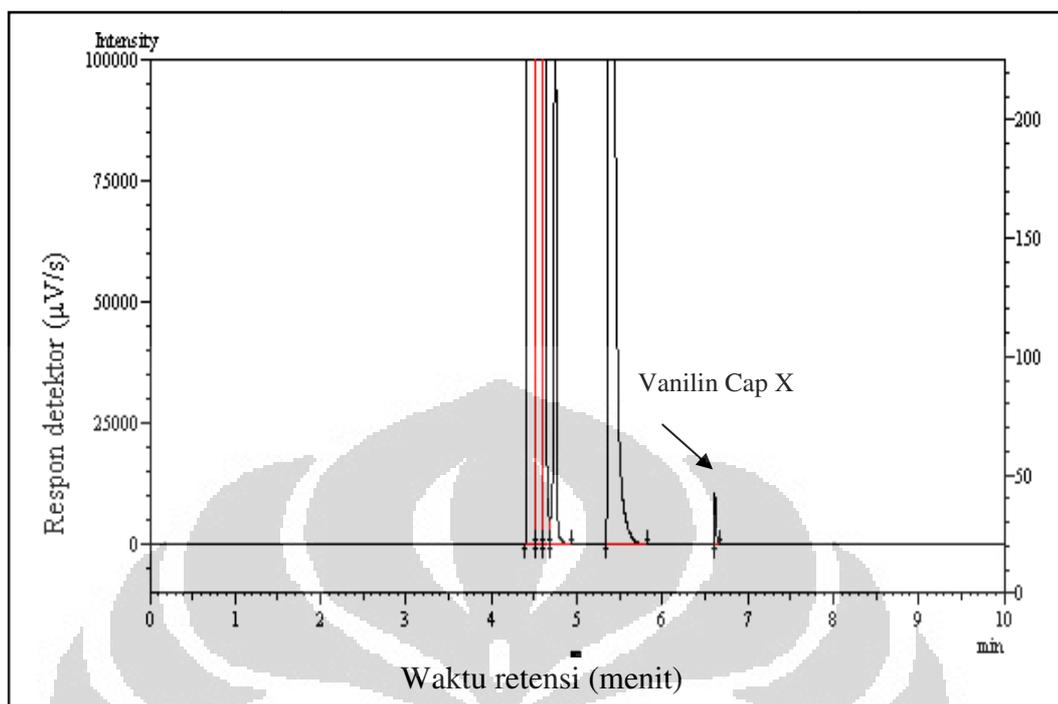
Gambar 4.9. Spektrum infra merah vanilil butil eter hasil sintesis



Keterangan :

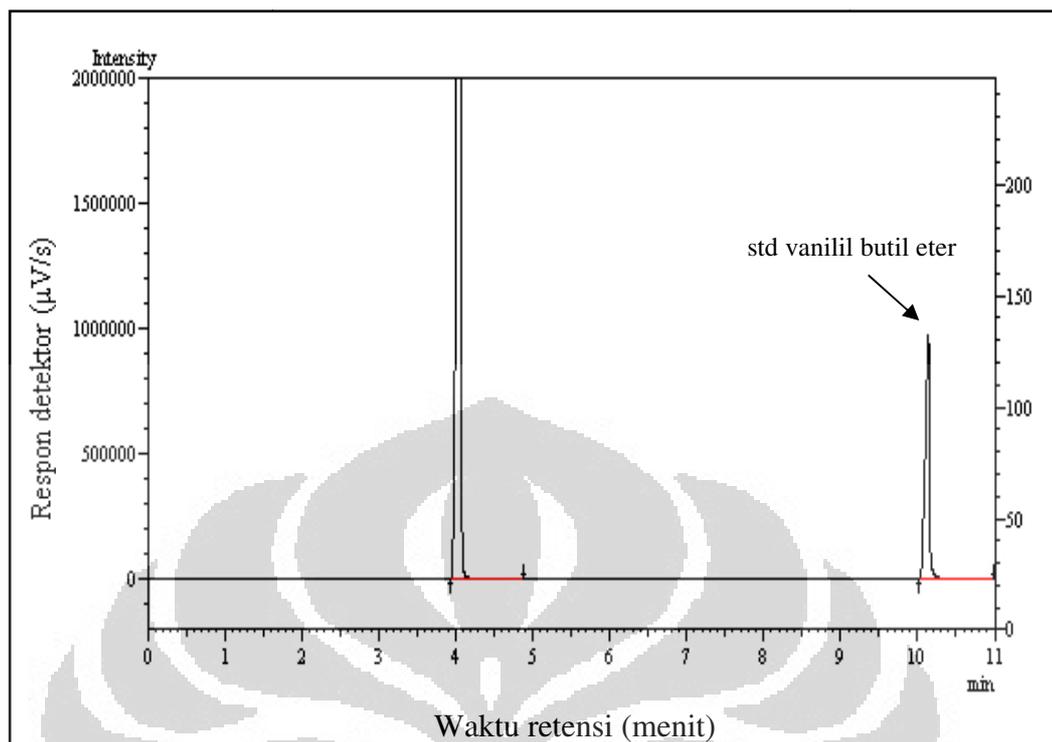
- Spektrum infra merah vanilin teknis (cap X)
- Spektrum infra merah vanilil butil eter hasil sintesis
- Spektrum infra merah standar vanilil butil eter

Gambar 4.10. Hasil *overlay* spektrum infra merah vanilin cap X, vanilil butil eter hasil sintesis, dan standar vanilil butil eter



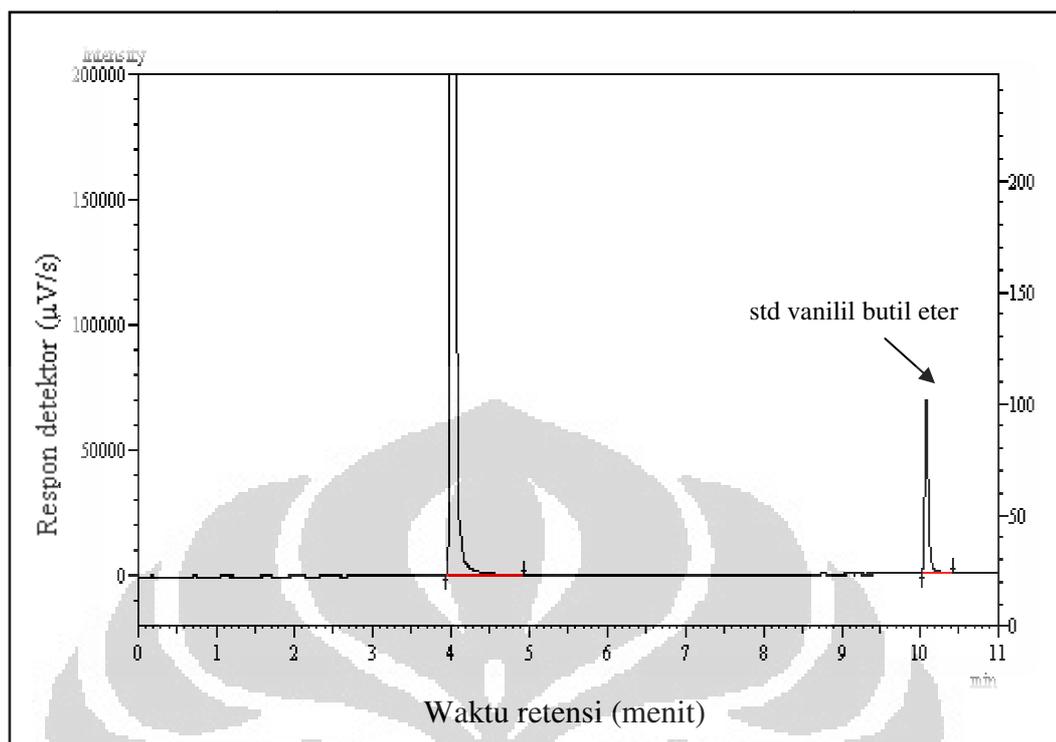
Keterangan : Kondisi: Kolom kapiler VB-Wax dengan panjang kolom 60 m; temperatur injektor 230°C; temperatur detektor 250°C; temperatur kolom 100°C, temperatur terprogram dengan kenaikan temperatur 2°C/menit sampai 220°C dengan laju alir gas pembawa (He) 1,2 mL/menit; volume penyuntikan 1,0 μL

Gambar 4.11. Kromatogram vanilin cap X 102 $\mu g/ml$ (waktu retensi 6,615 menit)



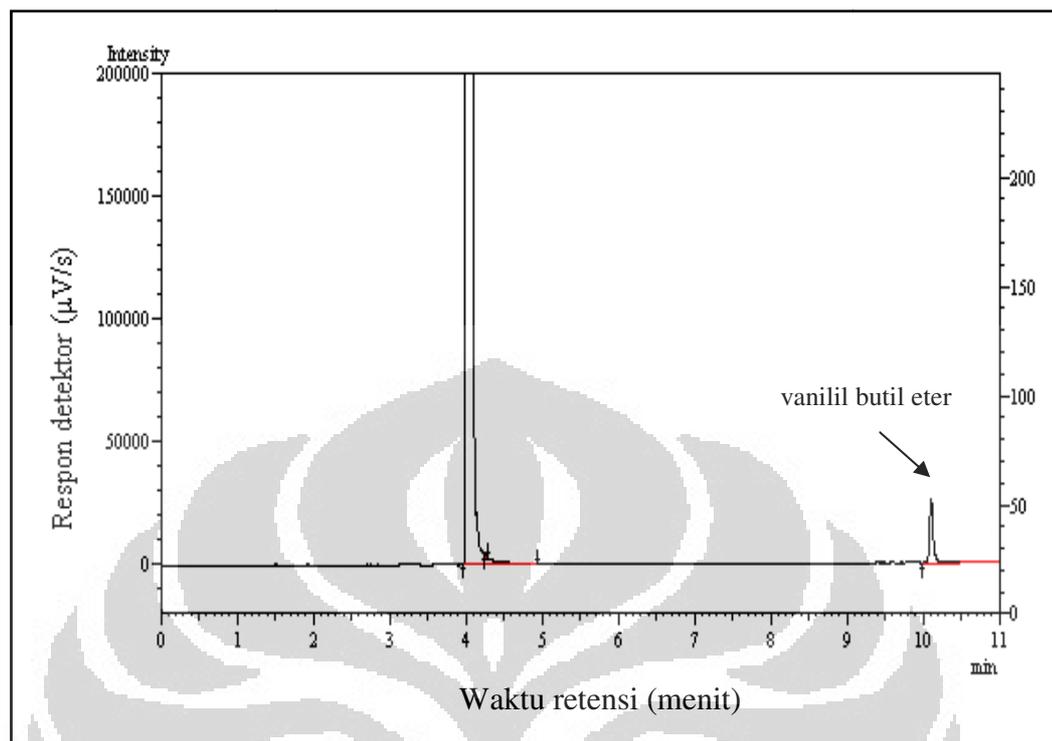
Keterangan : Kondisi: Kolom kapiler VB-Wax dengan panjang kolom 60 m; temperatur injektor 230°C; temperatur detektor 250°C; temperatur kolom 180°C, temperatur terprogram dengan kenaikan temperatur 2°C/menit sampai 220°C dengan laju alir gas pembawa (He) 1,0 mL/menit; volume penyuntikan 1,0 μL .

Gambar 4.12. Kromatogram standar vanilil butil eter 60.040 $\mu g/ml$ (waktu retensi 10,098 menit)



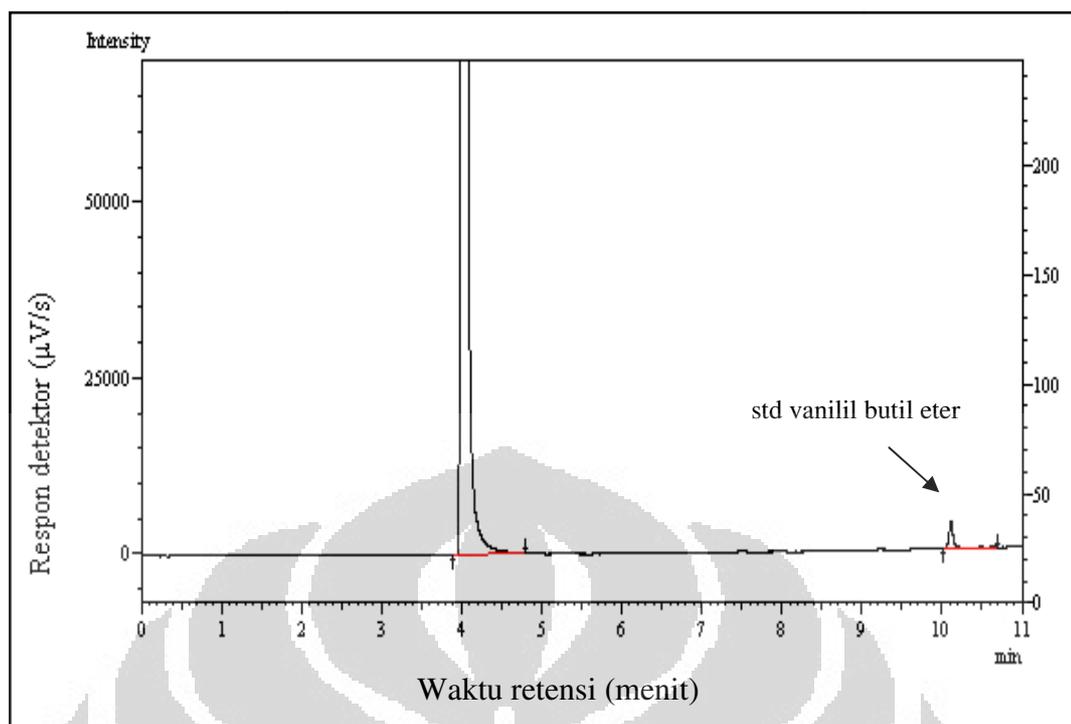
Keterangan : Kondisi: Kolom kapiler VB-Wax dengan panjang kolom 60 m; temperatur injektor 230°C ; temperatur detektor 250°C ; temperatur kolom 180°C , temperatur terprogram dengan kenaikan temperatur $2^{\circ}\text{C}/\text{menit}$ sampai 220°C dengan laju alir gas pembawa (He) $1,0 \text{ mL}/\text{menit}$; volume penyuntikan $1,0 \mu\text{L}$.

Gambar 4.13. Kromatogram standar vanilil butil eter $6004 \mu\text{g}/\text{ml}$ (waktu retensi 10,094 menit)



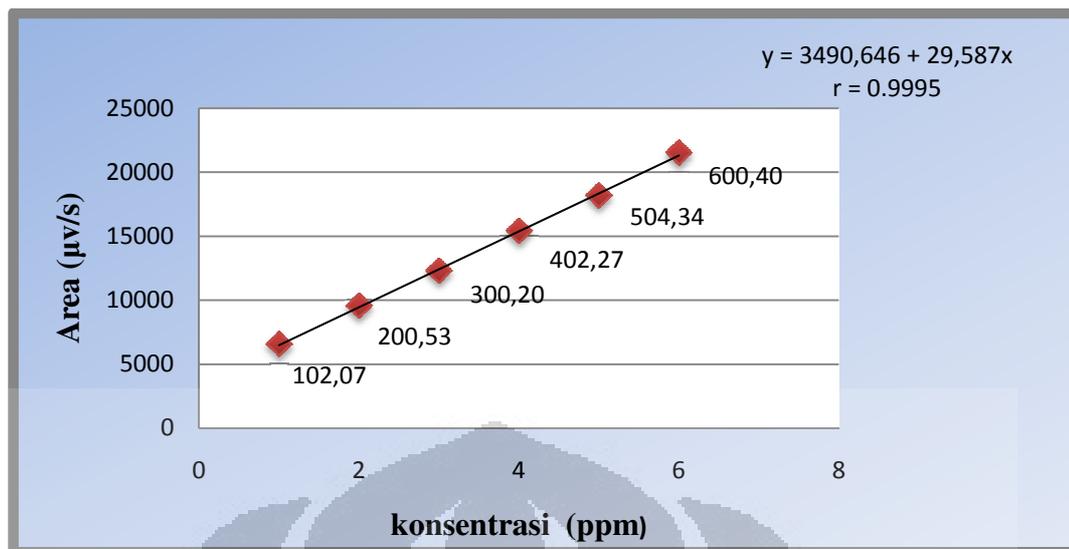
Keterangan : Kondisi: Kolom kapiler VB-Wax dengan panjang kolom 60 m; temperatur injektor 230°C; temperatur detektor 250°C; temperatur kolom 180°C, temperatur terprogram dengan kenaikan temperatur 2°C/menit sampai 220°C dengan laju alir gas pembawa (He) 1,0 mL/menit; volume penyuntikan 1,0 μL .

Gambar 4.14. Kromatogram vanilil butil eter hasil sintesis 2036 $\mu\text{g/ml}$ (waktu retensi 10,095 menit)



Keterangan : Kondisi: Kolom kapiler VB-Wax dengan panjang kolom 60 m; temperatur injektor 230°C ; temperatur detektor 250°C ; temperatur kolom 180°C , temperatur terprogram dengan kenaikan temperatur $2^{\circ}\text{C}/\text{menit}$ sampai 220°C dengan laju alir gas pembawa (He) $1,0 \text{ mL}/\text{menit}$; volume penyuntikan $1,0 \mu\text{L}$.

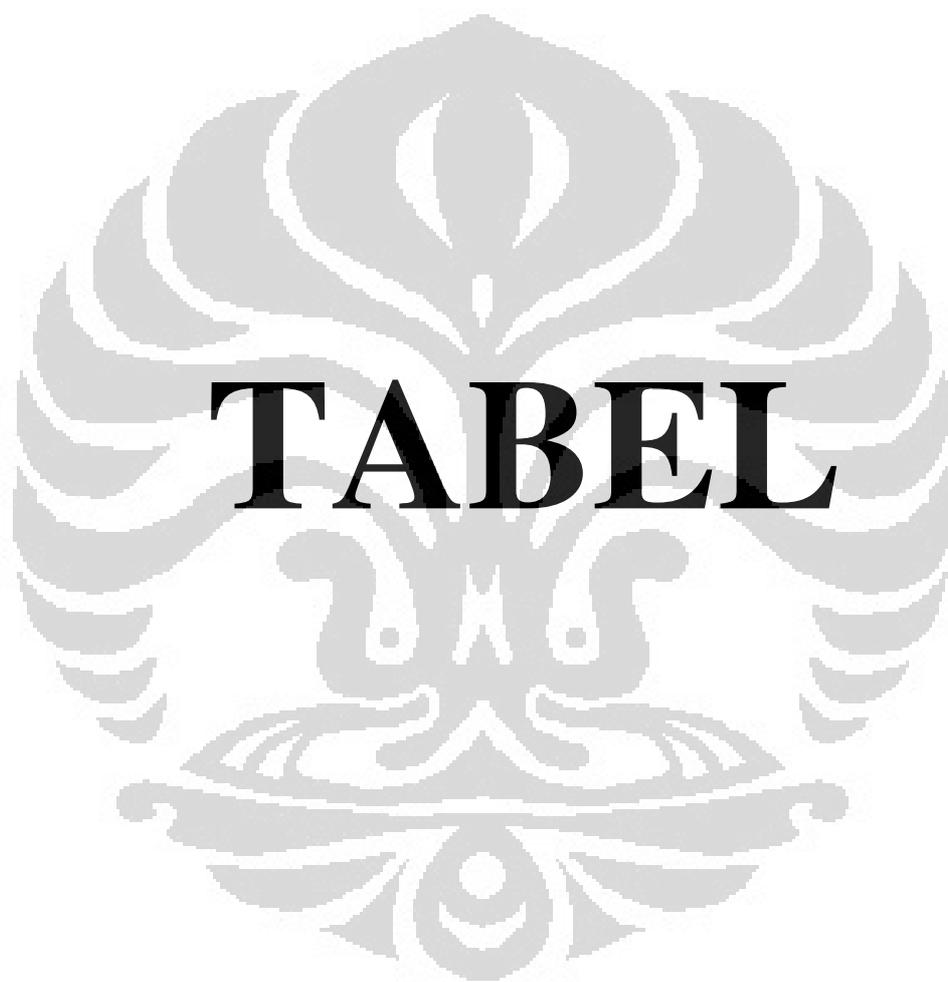
Gambar 4.15. Kromatogram standar vanilil butil eter $402,268 \mu\text{g}/\text{ml}$ (waktu retensi 10,094 menit)



Keterangan : Kondisi: Kolom kapiler VB-Wax dengan panjang kolom 60 m; temperatur injektor 230°C; temperatur detektor 250°C; temperatur kolom 180°C, temperatur terprogram dengan kenaikan temperatur 2°C/menit sampai 220°C dengan laju alir gas pembawa (He) 1,0 mL/menit; volume penyuntikan 1,0 µL.

Persamaan regresi linier kurva kalibrasi standar vanilil butil eter:
 $y = 3490,646 + 29,587 x$ dengan koefisien korelasi $r = 0,9995$

Gambar 4.16. Kurva kalibrasi standar vanilil butil eter



Tabel 4.1. Karakterisasi nilai Rf yang dihasilkan senyawa pemula, pembanding, dan senyawa hasil sintesis pada fase gerak heksan-etil asetat (3:1)

Senyawa	Nilai Rf
Vanilin teknis (cap X)	0,39
Standar vanilil butil eter	0,65
Vanilil butil eter hasil sintesis	0,65

Tabel 4.2. Spektrum infra merah standar vanilil butil eter

Gugus	Bilangan gelombang (cm^{-1})
Gugus aromatis =C-H	>3000
-C=C	1462,09
	1606,76
Trisubstitusi	817,85
	856,42
Gugus OH	3547,21 - 3091,99
C-O eter	1273,06

Tabel 4.3. Spektrum infra merah vanilil butil eter hasil sintesis

Gugus	Bilangan gelombang (cm^{-1})
Gugus aromatis =C-H	>3000
-C=C	1462,09
	1606,76
Trisubstitusi	817,85
	856,42
Gugus OH	3549,14 - 3091,99
C-O eter	1273,06

Tabel 4.4. Pemilihan kondisi analisis optimum standar vanilil butil eter dengan variasi temperatur awal kolom dan laju alir gas pembawa

Temperatur awal (°C)	Laju alir (ml/menit)	Waktu retensi (menit)	Faktor ikutan (Tf)	Jumlah lempeng Teoritis (N)	HETP (cm)
160	1,0	15,338	0,845	177869,930	0,0337
	1,2	14,028	0,843	169635,089	0,0353
	1,5	12,525	0,853	159347,679	0,0376
170	1,0	12,418	0,755	165094,164	0,0363
	1,2	11,211	0,748	143800,237	0,0417
	1,5	9,957	0,781	148974,412	0,0403
180	1,0	10,139	0,756	178609,977	0,0336
	1,5	9,089	0,744	156951,547	0,0382
	2,0	9,097	0,728	166218,753	0,0361

Keterangan : Kondisi optimum analisis menggunakan laju alir 1,0 ml/menit dengan temperatur awal kolom 180°C yang mempunyai nilai lempeng teoritis yang besar dan nilai HETP yang kecil

Tabel 4.5. Karakterisasi waktu retensi (t_R) yang dihasilkan senyawa standar vanilil butil eter dan vanilil butil eter hasil sintesis

Senyawa	Waktu retensi (menit)
Standar vanilil butil eter	10,094
Vanilil butil eter hasil sintesis	10,095

Keterangan : Kondisi: Kolom kapiler VB-Wax dengan panjang kolom 60 m; temperatur injektor 230°C; temperatur detektor 250°C; temperatur kolom 180°C, temperatur terprogram dengan kenaikan temperatur 2°C/menit sampai 220°C dengan laju alir gas pembawa Helium 1,0 ml/menit; volume penyuntikan 1,0 µL.



Tabel 4.6. Data hasil perhitungan berat jenis sampel

Selisih berat piknometer berisi aquadest dan kosong (gram)	Selisih berat piknometer berisi sampel dan kosong (gram)	Berat jenis sampel Vanilil Butil Eter (g/ml)	Rata – rata berat jenis sampel Vanilil Butil Eter
10,0799	10,1529	1,0072	
10,0800	10,1532	1,0073	1,0072
10,0802	10,1530	1,0072	

Tabel 4.7. Data kurva kalibrasi dan linearitas standar vanilil butil eter

Konsentrasi (ppm)	Area ($\mu\text{V/s}$)
102,07	6543
200,53	9531
300,20	12268
402,27	15380
504,34	18153
600,40	21493

Keterangan : Kondisi: Kolom kapiler VB-Wax dengan panjang kolom 60 m; temperatur injektor 230°C; temperatur detektor 250°C; temperatur kolom 180°C, temperatur terprogram dengan kenaikan temperatur 2°C/menit sampai 220°C dengan laju alir gas pembawa Helium 1,0 ml/menit; volume penyuntikan 1,0 μL .

Persamaan regresi linier kurva kalibrasi standar vanilil butil eter:

$$y = 3490,646 + 29,587 x \text{ dengan koefisien korelasi } r = 0,9995$$

Tabel 4.8. Data penetapan kadar vanilil butil eter hasil sintesis

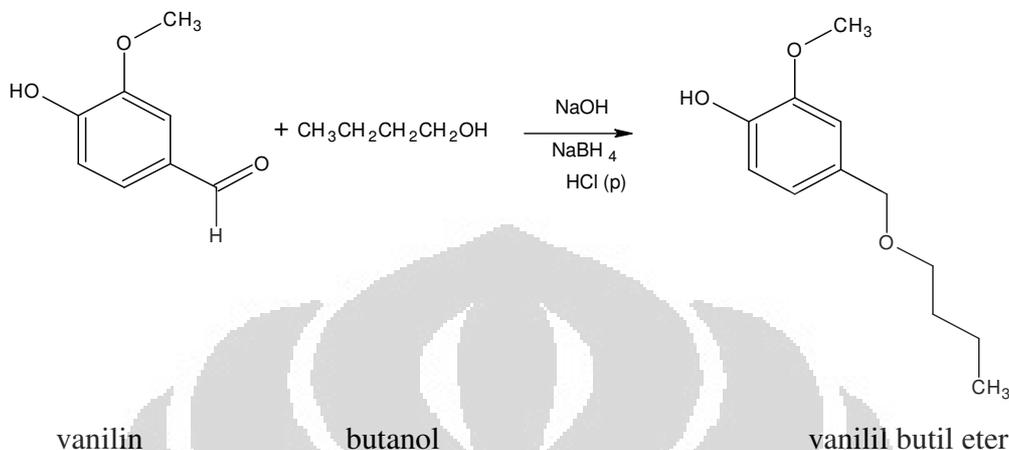
Berat yang ditimbang (g)	Area ($\mu\text{V/s}$)	Konsentrasi hitung (ppm)	% kadar	% kadar rata-rata
	14727	379,77	37,57	
1,018	14771	381,26	37,72	38,01 \pm 0,63%
	15074	391,50	38,73	

Keterangan : Kondisi: Kolom kapiler VB-Wax dengan panjang kolom 60 m; temperatur injektor 230°C; temperatur detektor 250°C; temperatur kolom 180°C, temperatur terprogram dengan kenaikan temperatur 2°C/menit sampai 210°C dengan laju alir gas pembawa (He) 1,0 mL/menit; volume penyuntikan 1,0 μl . Konsentrasi vanilil butil eter 400,20 $\mu\text{g/ml}$.



LAMPIRAN

Lampiran 1. Reaksi sintesis vanilil butil eter dari vanilin



Tahapan Sintesis Vanilil Butil Eter

- Sebanyak 2,28 g (0,015 mol) vanilin cap X dan 18 g (0,3 mol) n-butanol ditimbang, lalu dimasukkan ke dalam labu destilasi 250,0 ml yang telah berisi *stirrer*. n-butanol digunakan sebagai pelarut dan bertindak sebagai nukleofil sehingga jumlahnya berlebih (20 kali dari mol vanilin cap X).
- Tambahkan larutan NaOH 6% ke dalam labu destilasi dikarenakan katalis NaBH₄ bereaksi dengan larutan alkali (NaOH).
- Tambahkan lebih kurang 0,285 g (0,0075 mol) (NaBH₄) yang digunakan sebagai pereduksi gugus aldehyd pada vanilin sehingga menjadi vanilil alkohol.
- Setelah 4 jam pada temperatur ruang tambahkan HCl(p) 37% sampai pH asam (1-0), disini terbentuk senyawa boron dari vanilil alkohol. Lakukan pengadukan pada temperatur 70°C selama 1 jam untuk mempercepat reaksi pembentukan eter.
- Pada temperatur ruang tambahkan 25,0 ml larutan natrium karbonat 10% sampai pH netral dan terbentuk lapisan minyak.

Lampiran 2. Perhitungan kadar vanilin cap X

Perhitungan kadar vanilin cap X dengan perbandingan luas puncak

$$\text{Rumus} = \frac{A1}{A2} = \frac{C1}{C2}$$

$$\% \text{ kadar} = \frac{\text{kadar vanilin cap X (ppm)}}{\text{ppm larutan yang disuntik}}$$

Keterangan

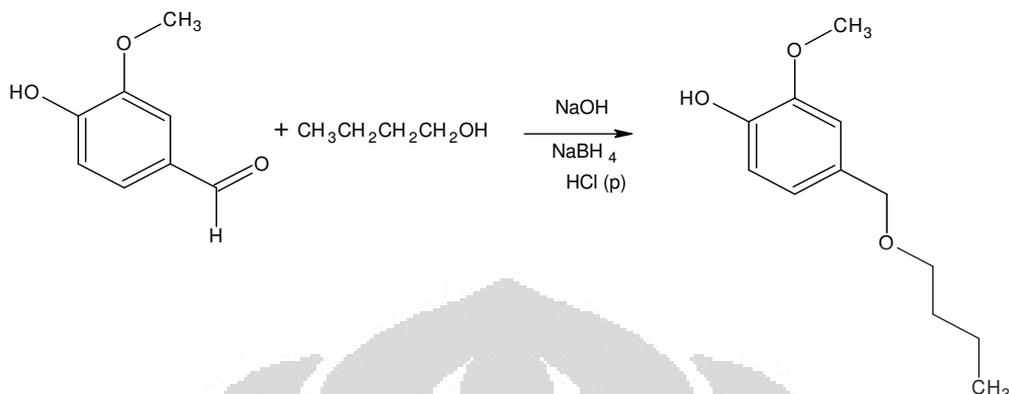
A1 = luas puncak vanilin standar ($\mu\text{v/s}$)

A2 = luas puncak vanilin cap X ($\mu\text{v/s}$)

C1 = kadar vanilin standar ($\mu\text{g/ml/ppm}$)

C2 = kadar vanilin cap X ($\mu\text{g/ml/ppm}$)

Lampiran 3. Perhitungan persentase rendemen sintesis vanilil butil eter



vanilin	butanol	vanilil butil eter
2,28 g	18 g	
(0,015 mol)	(0,3 mol)	(0,015 mol)

Keterangan :

$$\text{BM vanilin} = 152,15$$

$$\text{BM butanol} = 74,12$$

$$\text{BM vanilil butil eter} = 210,27$$

$$\text{mmol vanilin cap X} = 2,28 \text{ g} \times 90,7\% = \frac{2067,96 \text{ mg}}{152,15} = 13,591 \text{ mmol}$$

$$\text{mg vanilil butil eter} = 13,591 \text{ mmol} \times 210,27 = 2857,78 \text{ mg}$$

vanilil butil eter yang seharusnya terbentuk adalah 2857,78 mg

mg sintesis vanilil butil eter adalah 2282,3 mg

Persentase rendemen sintesis vanilil butil eter dari vanilin cap X

$$= \frac{2282,3 \text{ mg}}{2857,78 \text{ mg}} \times 100\% = 79,86\%$$

Lampiran 4. Cara perhitungan jumlah plat teoritis, tinggi setara plat teoritis, faktor ikutan, dan resolusi

$$N = 16 \left(\frac{t_R}{W} \right)^2$$

$$\text{HETP} = \frac{L}{N}$$

$$T_f = \frac{W_{0,05}}{2f}$$

$$R = 2 \frac{(t_{R2} - t_{R1})}{W_1 + W_2}$$

Keterangan :

N = Jumlah plat teoritis

t_R = Waktu retensi (menit)

W = *Width* / lebar puncak

HETP = *Height Equivalent to a Theoretical Plate* / tinggi setara plat teoritis (cm / plat)

L = *Length* / panjang kolom (cm)

T_f = *Tailing factor* / faktor ikutan

$W_{0,05}$ = Lebar puncak diukur pada titik yang ketinggiannya 5% dari tinggi puncak di atas garis dasar

Lampiran 5. Cara perhitungan berat jenis

$$\text{Berat jenis} = \frac{(\text{Berat piknometer berisi sampel} - \text{Berat piknometer kosong})}{(\text{Berat piknometer berisi aquadest} - \text{Berat piknometer kosong})}$$

Keterangan :

Satuan berat jenis dalam gram per ml (g/ml)



Lampiran 6. Cara memperoleh persamaan regresi linier

Persamaan garis $y = a + bx$

Untuk memperoleh nilai a dan b digunakan metode kuadrat terkecil (*least square*)

$$a = \frac{(\sum y_i)(\sum x_i^2) - (\sum x_i)(\sum y_i)}{N(\sum x_i^2) - (\sum x_i)^2}$$

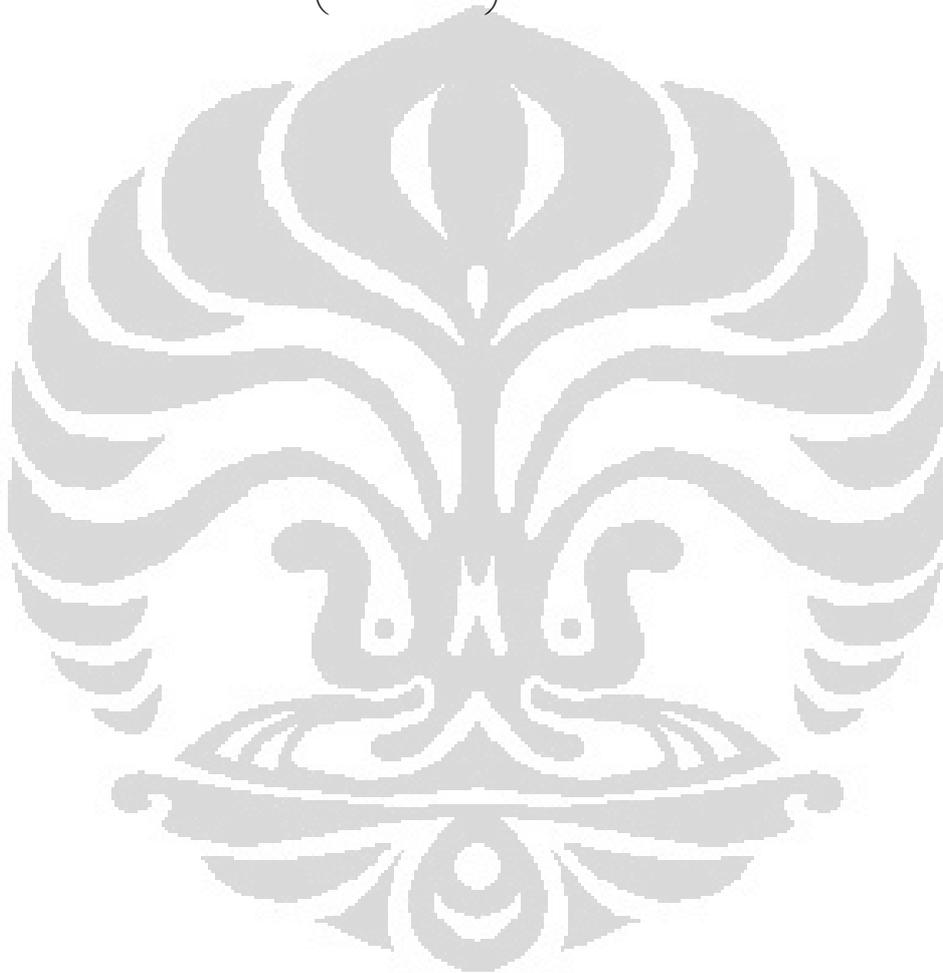
$$b = \frac{N(\sum x_i \cdot y_i) - (\sum x_i)(\sum y_i)}{N(\sum x_i^2) - (\sum x_i)^2}$$

Linearitas ditentukan berdasarkan nilai koefisien korelasi (r)

$$r = \frac{N(\sum x \cdot y) - (\sum x)(\sum y)}{\sqrt{(N(\sum x^2) - (\sum x)^2)(N(\sum y^2) - (\sum y)^2)}}$$

Lampiran 7. Cara perhitungan standar deviasi atau simpangan baku

$$\text{Simpangan baku (SD)} = \left(\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{N - 1} \right)^{1/2}$$



Lampiran 8. Cara perhitungan kadar sampel

Persamaan kurva kalibrasi

$$y = a + bx$$

y = perbandingan luas puncak

x = konsentrasi vanilil butil eter hasil sintesis ($\mu\text{g/ml}$)

% kadar sampel =

$$\text{konsentrasi vanilil butil eter terukur} \times \frac{\text{berat jenis sampel}}{\text{berat sampel yang ditimbang} \times 1000} \times 100\%$$

Lampiran 9. Surat izin penelitian di PUSPIPTEK LIPI, Serpong



UNIVERSITAS INDONESIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
DEPARTEMEN FARMASI
 Kampus UI Depok, 16424 Telp. (021) 7270031, 7864049, 78884557,
 78849001-3 Fax. 021.7863433
 E-mail: secretariat@farmasi.ui.ac.id

Nomor : 1366 /H2.F3.12/PDP.04.01/2011

11 Oktober 2011

Lamp. :

Hal : Izin melakukan penelitian.

Kepada : Yth. Prof. (Ris) Dr. Leonardus Broto S. Kardono
 Kepala Pusat Penelitian Kimia LIPI
 Kawasan PUSPIPTEK Serpong
 Di
 Jakarta.

Sehubungan dengan penelitian yang sedang dilakukan bagi mahasiswa Departemen Farmasi FMIPA-UI sbb :

Nama : Listarina

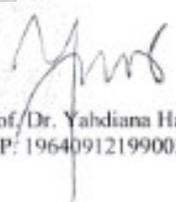
Npm. : 0906601462

Judul : Sintesis Senyawa Turunan Vanilin Alkil Eter dan Analisis Hasil Sintesis secara Kromatografi Gas

Bersama ini dengan hormat kami mohon bantuan Saudara kiranya dapat memberikan izin pada mahasiswa tersebut diatas untuk melakukan penelitian tentang sintesis senyawa turunan vanilin alkil eter di Pusat Penelitian Kimia LIPI, Serpong dengan bimbingan Ibu. Yulia Anita, M.Sc.

Demikianlah atas bantuan dan kerjasamanya kami ucapkan terima kasih.

Departemen Farmasi
 Ketua,


 Prof./Dr. Yabdiana Harahap, MS
 NIP: 196409121990032003

Lampiran 10. Sertifikat analisis vanilin



Specification

1.08510.1000 Vanillin suitable for use as excipient EMPROVE® exp
Ph Eur, BP, NF

	Spec. Values
Assay	
acidimetric; calculated on dried substance	99.0 - 101.0 %
UV, calculated on dried substance	97.0 - 103.0 %
Identity	passes test
Appearance of solution (5 %; ethanol 96 %)	passes test
Melting range	
lower value	≥ 81 °C
upper value	≤ 83 °C
As (Arsenic)	≤ 0.0003 %
Cu (Copper)	≤ 0.001 %
Pb (Lead)	≤ 0.001 %
Zn (Zinc)	≤ 0.001 %
Related substances (TLC)	passes test
Methanol (HS-GC)	≤ 3000 ppm
Other residual solvents (Ph. Eur./USP/ICH)	excluded by the production process
Readily carbonisable substance	passes test
Sulfated ash	≤ 0.05 %
Loss on drying	≤ 1.0 %

Residues of metal catalysts or metal reagents acc. to EMEA/C HMP/SWP/4446/2000 are not likely to be present.

Corresponds to Ph Eur BP, USP

Dr. Tanja Wagner

responsible laboratory manager quality control

This document has been produced electronically and is valid without a signature

Lampiran 11. Sertifikat analisis vanilil butil eter

SIGMA-ALDRICH

sigma-aldrich.com

SAFETY DATA SHEET

according to Regulation (EC) No. 1907/2006

Version 4.1 Revision Date 04.02.2011

Print Date 29.11.2011

GENERIC EU MSDS - NO COUNTRY SPECIFIC DATA - NO OEL DATA

IDENTIFICATION OF THE SUBSTANCE/MIXTURE AND OF THE COMPANY/UNDERTAKING

Product identifiers

Product name : Vanillyl butyl ether

Product Number : W379603

Brand : Aldrich

CAS-No. : 82654-98-6

Relevant identified uses of the substance or mixture and uses advised against

Identified uses : Laboratory chemicals, Manufacture of substances

Details of the supplier of the safety data sheet

Company : Sigma-Aldrich Pte Ltd
1 Science Park Road
#02-14 The Capricorn
Singapore Science Park Road II
SINGAPORE 117528
SINGAPORE

Telephone : +65 6779 1200

Fax : +65 6779 1822

Emergency telephone number

Emergency Phone # : 1-800-262-8200

HAZARDS IDENTIFICATION

Classification of the substance or mixture

Not a hazardous substance or mixture according to Regulation (EC) No. 1272/2008.

This substance is not classified as dangerous according to Directive 67/548/EEC.

Label elements

Caution - substance not yet tested completely.

Other hazards - none

COMPOSITION/INFORMATION ON INGREDIENTS

Substances

Formula : $C_{12}H_{18}O_3$ Relative density 1,057 g/cm³
Molecular Weight : 210,27 g/mol

Component	Concentration
4-(Butoxymethyl)-2-methoxy-phenol	
CAS-No. 82654-98-6	-

Lampiran 12. Sertifikat analisis natrium borohidrida



Specification

1.06371.0100 Sodium borohydride for analysis

	Spec. Values	
Assay (oxidimetric)	≥ 96.0	%
Identity	passes test	
Chloride (Cl)	≤ 0.5	%
Sulphate (SO ₄)	≤ 0.005	%
Heavy metals (as Pb)	≤ 0.005	%
As (Arsenic)	≤ 0.001	%
Bi (Bismuth)	≤ 0.0005	%
Fe (Iron)	≤ 0.005	%
Hg (Mercury)	≤ 0.00001	%
Sb (Antimony)	≤ 0.005	%
Se (Selenium)	≤ 0.0002	%

Dr. Tanja Wagner

responsible laboratory manager quality control

This document has been produced electronically and is valid without a signature