

STUDI PENGARUH WAKTU REAKSI TERHADAP SINTESIS SENYAWA ORGANONITROGEN BERBASIS α -PINENA MELALUI REAKSI RITTER

Aliya Fatma, Mohammad Farid Rahman*, Siti Mariyah Ulfa

Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Brawijaya
Jl. Veteran Malang 65145

*Alamat korespondensi, Tel : +62-341-575838, Fax : +62-341-575835
Email: m_farid@ub.ac.id

ABSTRAK

Penelitian ini bertujuan untuk mensintesis senyawa organonitrogen dari bahan dasar α -pinena dengan pelarut asetonitril dan katalis asam melalui reaksi *Ritter*. Optimasi reaksi dilakukan dengan variasi waktu pengadukan yaitu selama 6 jam, 10 jam dan 15 jam. α -Pinena yang dipakai adalah hasil isolasi dari minyak terpentin melalui distilasi fraksinasi dengan kadar 88,46%. Reaksi antara α -pinena dan asetonitril yang dikatalisis oleh H_2SO_4 97% pada berbagai variasi waktu reaksi menghasilkan tiga senyawa dominan. Produk 1 adalah N-(2,6,6-trimetilbisiklo[3.1.1] heptan-2-il)asetamida, produk 2 adalah N-(2-(4-metilsikloheks-3-enil)propan-2-il)asetamida, dan produk 3 adalah N-(1,7,7-trimetilbisiklo[2.2.1]heptan-2-il) acetamide. Dengan bertambahnya waktu reaksi dari 6 jam ke 15 jam, persentase terbentuknya produk 2 dan 3 mengalami peningkatan sedangkan produk 1 mengalami penurunan. Hal ini dipengaruhi oleh ketebalan produk asetamida yang terbentuk, produk 2 dan 3 memiliki struktur yang lebih stabil dibandingkan produk 1. Produk asetamida yang lain juga dihasilkan tetapi dengan persentase yang kecil.

Kata kunci: α -pinena, reaksi *Ritter*, senyawa asetamida, senyawa organonitrogen, waktu reaksi,

ABSTRACT

The aim of this research is to synthesize organonitrogen compound using α -pinene as starting material which reacted with acetonitrile and acid catalysts through *Ritter* reaction. The reactions were optimized by modifying a reaction time varied from 6, 10, and 15 hours. α -Pinene used in this reaction was isolated from turpentine oil by fractional distillation in 88.46%. There were three major products obtained from reaction of α -pinene, acetonitrile and H_2SO_4 97%, that is, N-(2,6,6-trimethylbicyclo[3.1.1]heptan-2-yl)acetamide as product 1, N-(2-(4-methylcyclohex-3-enyl)propan-2-yl) acetamide as product 2, and N-(1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-yl)acetamide as product 3. The percentage of product 2 and product 3 were increased by the increasing of reaction time, while product 1 was decreased. This result is considered by different stability of product structure. Product 2 and 3 should be the most stable structure than product 2. The other acetamide derivatives were also produced but in low percentage.

Key words: α -pinena, *Ritter* reaction, acetamide compound, organonitrogen compound, reaction time,

PENDAHULUAN

Senyawa organonitrogen adalah senyawa hidrokarbon yang memiliki minimal satu atom nitrogen pada strukturnya [1]. Reseptor tubuh dapat berinteraksi dengan senyawa organonitrogen melalui mekanisme secara biokimia [2]. Sintesis senyawa ini masih perlu dikembangkan, terutama dengan memanfaatkan bahan dasar yang melimpah di Indonesia seperti minyak terpentin yang didalamnya banyak mengandung senyawa hidrokarbon, yaitu

α -pinena. Reaksi sederhana yang dilakukan untuk menambahkan atom N kedalam suatu rantai hidrokarbon dikenal dengan reaksi *Ritter*.

Secara umum, reaksi *Ritter* merupakan reaksi adisi terhadap alkohol atau alkena dengan nitril menjadi amida dengan bantuan katalis asam [3]. α -Pinena mempunyai ikatan rangkap pada atom C₂=C₃ sehingga berpotensi menjadi bahan dasar pada reaksi *Ritter*. Salah satu contoh reaksi *Ritter* adalah sintesis 1,3-dimetil-6,7-dimetoksi-3,4-dihidroisoquinolina dari metileugenol dan asetonitril yang dikatalisis oleh H₂SO₄ [4]. Penelitian lain yang dilakukan oleh Hidayat (2011) adalah sintesis N-[1-metil-1-(4-metil-sikloheks-3-enil)-ethyl]-asetamida dari bahan dasar α -pinena dan asetonitril dengan katalis H₂SO₄ menghasilkan rendemen sebanyak 51,31% [5]. Optimasi yang telah dilakukan pada reaksi *Ritter* adalah variasi katalis, menggunakan CuBr₂, CuCl, CuBr, Cu(OTf)₂ dan CuI pada reaksi antara benzonitril dan benzil bromida dengan waktu reaksi selama 5 jam [6]. Dari beberapa penelitian diatas, variasi waktu reaksi belum pernah dilakukan. Hal ini penting untuk dipelajari karena dengan bertambahnya waktu reaksi diharapkan terjadi peningkatan produk asetamida yang dihasilkan.

Pada penelitian ini akan dilakukan reaksi *Ritter* untuk mensintesis senyawa asetamida dengan bahan dasar α -pinena pada waktu reaksi 6, 10, dan 15 jam. α -Pinena yang digunakan berasal hasil isolasi minyak pinus atau minyak terpentin menggunakan metode distilasi fraksinasi dengan pengurangan tekanan.

METODA PENELITIAN

Bahan dan Alat

Kromatografi-Gas Spektrometer-Massa (KG-SM) type Shimadzu QP-2010P, Spektrometer FT-IR Shimadzu 8400S, dan seperangkat alat destilasi fraksinasi.

Minyak terpentin dari PERHUTANI Unit II Surabaya. Dietil eter, asetonitril, asam sulfat, NaHCO₃, Na₂SO₄ anhidrat yang digunakan dalam penelitian ini mempunyai derajat pro analisis (*p.a*) dan gas N₂.

Isolasi α -Pinena dari Minyak Terpentin Menggunakan Distilasi Fraksinasi Pengurangan Tekanan

Minyak terpentin sebanyak 250 mL dikeringkan menggunakan Na₂SO₄ anhidrat. Setelah itu dilakukan distilasi fraksinasi dengan kolom vigreux 30 cm pada tekanan 100

mmHg (titik didih 98-108°C) hingga distilat berhenti menetes. Fraksi yang diperoleh diukur berat jenisnya menggunakan piknometer dan dikarakterisasi dengan KG-SM dan spektrometer IR.

Sintesis Senyawa Organonitrogen dari α -Pinena melalui Reaksi Ritter

Sebanyak 16,8 mL (0,1 mol) α -pinena dimasukkan dalam labu alas bulat leher tiga yang dilengkapi dengan termometer. Kemudian ditambahkan dengan asetonitril sebanyak 5,2 mL (0,1 mol) dan didinginkan sampai temperatur 0°C. Ditambahkan H_2SO_4 97% sebanyak 22 mL (0,4 mol) secara perlahan-lahan tetes demi tetes sambil diaduk sampai suhu ruang. Pengadukan dilanjutkan masing-masing selama 6, 10, dan 15 jam pada temperatur kamar. Setelah itu campuran hasil reaksi dimasukkan kedalam corong pisah yang telah berisi 100 mL air es dan dilakukan ekstraksi menggunakan 30 mL dietil eter sebanyak 2 kali. Fasa organik dinetralkan dengan larutan $NaHCO_3$ jenuh dan ditambahkan dengan 20 mL larutan $NaCl$ jenuh dan dingin. Fasa organik yang diperoleh dikumpulkan, dikeringkan dengan Na_2SO_4 anhidrat dan disaring. Filtrat yang dihasilkan dipekatkan dengan mengalirkan gas N_2 . Senyawa hasil reaksi dianalisis dengan KG-SM dan FT-IR.

HASIL DAN PEMBAHASAN

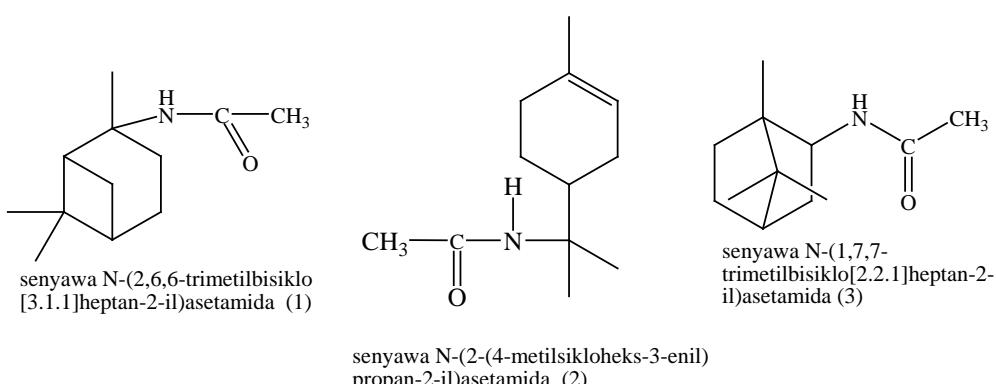
Distilasi fraksinasi minyak terpentin yang dilakukan pada tekanan 100 mmHg menghasilkan dua fraksi dengan berat jenis dan titik didih yang disajikan pada Tabel 1. Diantara kedua fraksi tersebut, fraksi I memiliki kemiripan sifat fisik dengan senyawa standar α -pinena [7]. Analisis dengan KG-SM menunjukkan kadar α -pinena dalam fraksi sebesar 88,46%.

Tabel 1. Parameter fisik fraksi-fraksi dari hasil distilasi minyak terpentin

Parameter fisik	Fraksi I	Fraksi II	α -Pinena Standar [7]
Berat jenis (g/mL)	0,864	0,881	0,8634
Titik didih (°C/760 mmHg)	156,43	157,38	156

α -Pinena hasil isolasi kemudian direaksikan dengan asetonitril dan H_2SO_4 97% dengan variasi waktu reaksi selama 6, 10, dan 15 jam. Senyawa hasil reaksi dianalisis menggunakan FT-IR dan KG-SM. Hasil analisis spektrum IR menunjukkan terdapat serapan lemah pada daerah sekitar 3300 cm^{-1} yang berasal dari vibrasi ulur N–H dan didukung adanya serapan kuat pada daerah sekitar 1648 cm^{-1} yang berasal dari vibrasi ulur C=O amida.

Analisis dengan KG-SM menunjukkan produk sintesis dengan persen area terbesar adalah senyawa dengan berat molekul m/z 195. Berdasarkan analisis pola fragmentasi, diperkirakan produk yang dihasilkan adalah senyawa turunan asetamida dengan rumus struktur yang ditampilkan pada Gambar 1. Pola fragmentasi pada senyawa N-(2,6,6-trimetilbisiklo[3.1.1]heptan-2-il)asetamida (**1**) mempunyai m/z 195, 152, 136, 121, 115 serta puncak dasar pada m/z 43. Pola fragmentasi senyawa senyawa N-(2-(4-metilsikloheks-3-enil)propan-2-il)asetamida (**2**) mempunyai m/z 195, 136, 121, 109 sebagai puncak dasar. Sementara untuk senyawa senyawa N-(1,7,7-trimetilbisiklo[2.2.1]heptan-2-il)asetamida (**3**) memiliki pola fragmentasi yang mempunyai m/z 195, 180, 152, 136, 121, 108 dan puncak dasar pada m/z 95.



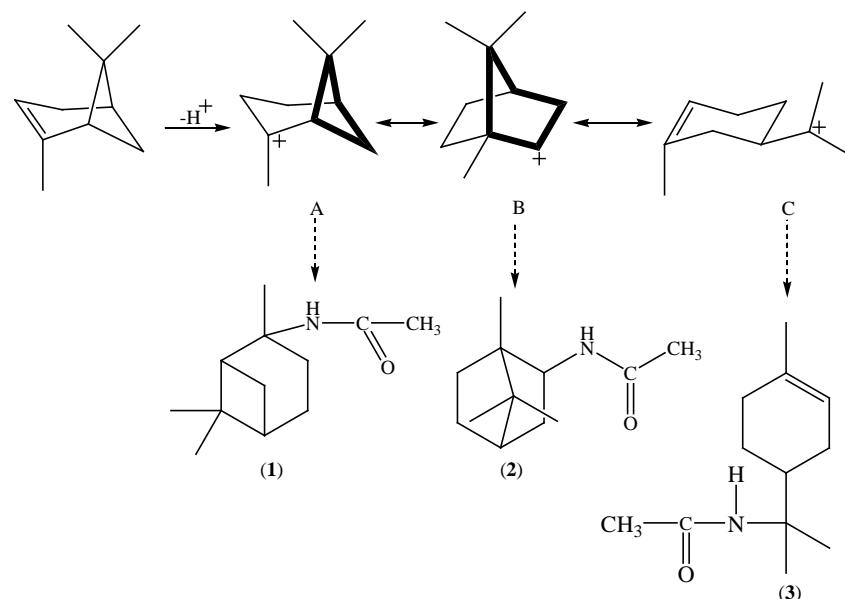
Gambar 1. Produk utama hasil sintesis

Kuantitas yang dihasilkan dari reaksi *Ritter* pada berbagai waktu reaksi berdasarkan KG-SM disajikan pada Tabel 2. Dengan bertambahnya waktu reaksi dari 6 jam ke 15 jam, produk **1** mengalami penurunan sebanyak 1,3%, sebaliknya produk **2** dan **3** meningkat, masing-masing 4,46% dan 26,06%. Penurunan produk **1** dan peningkatan produk **2**, **3** dapat dianalisis berdasarkan kestabilan karbokation pada senyawa intermediatnya.

Tabel 2. Produk sintesis yang dihasilkan

Produk	6 jam	10 jam	15 jam
1	9,94%	9,63%	8,64%
2	10,27%	10,30%	14,73%
3	35,81%	43,44%	61,87%

Senyawa intermediat produk **1-3** disajikan pada Gambar 2. Urutan kestabilan intermediat yang terlihat pada Gambar 2 yaitu C > B > A. Intermediat C stabil karena pada strukturnya tidak dipengaruhi adanya bisiklik dan adanya dua gugus metil mengakibatkan karbokation tersebut stabil akibat efek hiperkonjugasi. Intermediat B lebih stabil jika dibandingkan dengan intermediat A dikarenakan pada intermediat B berada dalam bentuk bisiklik yaitu siklik lima dan siklik lima. Adanya 2 siklik



Gambar 2. Intermediat produk hasil sintesis

lima dalam struktur intermediat tersebut berpengaruh pada sudut antar ikatan yang terbentuk. Pada siklik lima dihasilkan sudut ikatan sebesar 108° yang mendekati sudut ikatan untuk senyawa sikloheksana yaitu 109° [8]. Pada intermediat A tidak stabil karena dipengaruhi oleh adanya siklik empat pada strukturnya. Siklik empat ini mempunyai sudut ikatan 90° sehingga ikatan σ pada C–C lebih tegang dan mudah putus [8]. Oleh karena itu intermediat A kurang stabil. Bertambahnya waktu reaksi mengakibatkan meningkatnya produk sintesis yang berasal dari senyawa intermediat yang lebih stabil. Produk asetamida yang lain juga dihasilkan tetapi memiliki kuantitas yang sedikit.

KESIMPULAN

Berdasarkan penelitian yang dilakukan dapat disimpulkan bahwa produk utama yang terbentuk dari reaksi antara α -pinena dan asetonitril dengan prinsip reaksi *Ritter* adalah senyawa N-(1,7,7-trimetilbisiklo[2.2.1]heptan-2-il)asetamida (**3**). Senyawa organonitrogen yang terbentuk lainnya adalah senyawa N-(2,6,6-trimetilbisiklo[3.1.1]heptan-2-il)asetamida

(1) dan senyawa N-(2-(4-metilsikloheks-3-enil)propan-2-il)asetamida (2) yang diamati berdasarkan perbedaan waktu reaksi. Semakin lama waktu reaksi maka semakin meningkatkan kuantitas senyawa 3 dan 2, sedangkan kuantitas senyawa 1.

UCAPAN TERIMAKASIH

Terimakasih terhadap PERHUTANI Unit II Surabaya yang telah menyediakan minyak terpentin.

DAFTAR PUSTAKA

1. Nisyak, K., 2012, Sintesis Senyawa Organonitrogen dari Patchouli Alkohol Melalui Reaksi *Ritter* dengan Asetonitril dan Uji Toksisitasnya Terhadap Artemia salina Leach, Skripsi, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Brawijaya, Malang.
2. Rahman, M.F., Retnowati, R., dan Suratmo, 2011, *Derivatisasi α-Pinena : Sintesis Senyawa Organonitrogen dan Kajian Potensinya Sebagai Kandidat Obat, Proposal Penelitian*, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Brawijaya, Malang.
3. Shakeri, M. S., H. Tajik dan K. Niknam, 2012, Preparation of Different Amides Via *Ritter* Reaction from Alcohols and Nitriles in The Presence of Silica-Bonded N- Propyl Sulphamic Acid (SBNPSA) Under Solvent-Free Conditions, *Journal of Chemical Sciences*, 124, pp. 1025-1032.
4. Rahman, M, F. dan E. D. Iftitah, 2006, Sintesis 1,3-Dimetil-6,7-Dimetoksi-3,4-Dihidroisoquinolina dari Metileugenol: Penerapan Reaksi *Ritter* dalam Siklisasi Secara Langsung, *Indonesian Journal of Chemistry*, 6, pp. 286-291.
5. Hidayat, Z. R., 2011, Sintesis Senyawa Asetamida dari α-Pinena melalui Reaksi *Ritter* dan Uji Toksisitasnya Terhadap Artemia salina, Skripsi, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam , Universitas Brawijaya, Malang.
6. Qu, G. R., Y. W. Song, H. Y. Niu, H. M. Guo dan J. S. Fosseyac, 2012, Cu(OTf)₂-Catalysed *Ritter* Reaction: Efficient Synthesis of Amides from Nitriles and Halohydrocarbons in Water, *The Royal Society of Chemistry Advances*, 2, pp. 6161-6163.
7. Sarwar, A., 2012, *Plant Design for The Separation of Various Components from Turpentine Oil, Thesis*, Forest Products and Chemical Engineering Department of Chemical and Biological Engineering, Chalmers University of Technology, Göteborg.

8. Fessenden, R.J. dan J. S. Fessenden, 1986, *Kimia Organik Edisi Ketiga Jilid 1*, diterjemahkan oleh A. H. Pudjaatmaka, Jakarta, Erlangga.