

PENGARUH VARIASI JUMLAH MOL ASETONITRIL TERHADAP PRODUK SINTESIS SENYAWA ORGANONITROGEN BERBASIS α -PINENA HASIL ISOLASI DARI MINYAK TERPENTIN

Ivtarina Wulandari, Moh. Farid Rahman*, Elvina Dhiaul Iftitah

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 mengetahui pengaruh variasi jumlah mol asetonitril terhadap kuantitas produk senyawa organonitrogen yang disintesis dari α -pinena dan asetonitril. Isolasi α -pinena dari minyak terpentin dilakukan dengan menggunakan metode distilasi fraksinasi. Sintesis senyawa organonitrogen dilakukan pada temperatur ruang selama 5 jam dengan perbandingan mol α -pinena : asetonitril : asam sulfat (1:1:4), (1:5:4), dan (1:10:4). Hasil penelitian menunjukkan kadar senyawa α -pinena hasil distilasi adalah 88,46%. Produk yang dihasilkan adalah *N*-(1,7,7-trimetilbisiklo [2,2,2] heptan-2-il)asetamida dan *N*-(2,6,6-trimetilbisiklo [3,1,1] heptan-2-il)asetamida. Efisiensi produk *N*-(1,7,7-trimetilbisiklo [2,2,2] heptan-2-il)asetamida pada variasi (1:1:4), (1:5:4), dan (1:10:4) adalah 7,78%, 10,277% dan 1,45%. Sedangkan produk *N*-(2,6,6-trimetilbisiklo [3,1,1] heptan-2-il)asetamida masing-masing adalah 2,34%, 2,67%, dan 0,188%.

Kata kunci: α -pinena, minyak terpentin, reaksi *Ritter*, sintesis senyawa organonitrogen

ABSTRACT

This research aimed to determine the effect of variation of moles acetonitrile on the quantity of organonitrogen compound synthesized products from α -pinene and acetonitrile. The isolation of α -pinene from turpentine oil over fractional distillation method. The synthesis of organonitrogen compounds is done at room temperature for 5 hours with the mole ratio α -pinene : acetonitrile : sulfuric acid (1:1:4), (1:5:4), and (1:10:4). These results showed that the amount of α -pinene produced from fractional distillation is 88,46%. Organonitrogen compounds were obtained are *N*-(1,7,7-trimetilbisiklo [2,2,2] heptane-2-yl) acetamide and *N*-(2,6,6-trimetilbisiklo [3,1,1] heptane-2-yl) acetamide. Efficiency of product *N*-(1,7,7-trimetilbisiklo[2,2,2] heptan-2-yl)acetamide of variation (1:1:4), (1:5:4), and (1:10:4) are 7,78%, 10,277% and 1,45%. Whereas product *N*-(2,6,6-trimetilbisiklo[3,1,1]heptan-2-yl)acetamide are 2,34%, 2,67%, and 0,188%.

Key words: α -pinene, turpentine oil, *Ritter* reaction, synthesis organonitrogen compound

PENDAHULUAN

Potensi sumber daya alam di Indonesia adalah hutan pinus yang luas. Komponen utama pada getah pinus adalah rosin atau gondorukem (60%) dan minyak terpentin. Gondorukem banyak diperdagangkan, sedangkan minyak terpentin masih jarang dimanfaatkan karena nilai jualnya sangat rendah [1]. Komponen utama dalam minyak terpentin adalah α -pinena yaitu

sekitar 70-85%, dan sisanya terdiri atas β -pinena, Δ -karen dan δ -longifolen [2]. Senyawa α -pinena dapat diisolasi dari minyak terpenin dengan distilasi dengan pengurangan tekanan [3]. Metode distilasi dengan pengurangan tekanan dipilih karena lebih mudah dan efisiensi penggunaan pelarut, serta tidak akan merusak senyawa yang ada pada minyak karena adanya pemanasan yang tinggi [4].

Senyawa α -pinena merupakan cairan tidak berwarna berwujud cair dengan bau yang khas minyak terpenin [1]. Senyawa α -pinena mempunyai gugus alkena, sehingga berpotensi sebagai *starting material* yang mudah untuk dikonversi menjadi senyawa lain. Reaksi yang dimaksudkan adalah reaksi *Ritter* yang dapat merubah nitril menjadi *N*-alkil amida pada media asam kuat. Pada reaksi ini akan terbentuk karbokation sebagai intermediet, karena senyawa α -pinena mempunyai kerangka bisiklik yang memungkinkan adanya penataan ulang karbokation [5].

Senyawa organonitrogen berpotensi sebagai bahan baku obat yang berkaitan dengan penyakit gangguan sistem syaraf pusat seperti alzheimer dan parkinson [6]. Sintesis senyawa asetamida dari α -pinena dan asetonitril menggunakan katalis H_2SO_4 telah dilakukan dengan perbandingan jumlah mol reaktan 1:1:4 menghasilkan produk *N*-[1-metil-1-(4-metil-sikloheks-3-enil)-etil]-asetamida dengan rendemen 51,31% sebagai produk utama, serta senyawa *N*-(2,6,6,-trimetil bisiklo(3,1,1) hept-2-il) asetamida (4,86%) dan *N*-(1,5-Dimetil-1-vinil-heks-4-enil)-asetamida (20,29%) sebagai produk samping. Sintesis dilakukan selama 5 jam dalam temperatur ruang [7].

Melalui penelitian ini, dilakukan modifikasi dari penelitian sebelumnya [7] yaitu variasi jumlah mol asetonitril dalam reaksi *Ritter*. Variasi ini dilakukan guna mengetahui optimasi penggunaan reagen nitril pada pembentukan senyawa organonitrogen melalui reaksi *Ritter*.

METODA PENELITIAN

Bahan dan Alat

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini meliputi α -pinena yang diisolasi dari minyak terpenin yang didapatkan dari PERUM PERHUTANI Surabaya, Na_2SO_4 anhidrat, CH_3CN , $NaHCO_3$, dietil eter, H_2SO_4 97% (b/b), air suling, garam dapur, dan gas N_2 . Semua bahan dari Merck berderajat proanalisis (p.a). Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini meliputi seperangkat alat gelas, seperangkat alat distilasi pengurangan tekanan, pengaduk

magnet, seperangkat spektrofotometer inframerah Shimadzu 8400S, dan seperangkat kromatografi gas-spektrometer massa GCMS-QP2010S Shimadzu.

Prosedur

Isolasi α -Pinena dari Minyak Terpentin

Minyak terpentin diambil sebanyak 250 mL dan dikeringkan dengan Na_2SO_4 kemudian dimasukkan dalam labu alas bulat yang telah dirangkai dalam seperangkat alat distilasi fraksinasi dengan menggunakan kolom *vigreux* 30 cm. Kemudian dilakukan distilasi fraksinasi dengan pengurangan tekanan pada temperatur 98°C dan tekanan 100 mmHg sampai distilat tidak menetes lagi. Hasil tiap fraksi yang diperoleh diukur berat jenis dengan piknometer dan dikarakterisasi dengan KG-SM dan FTIR.

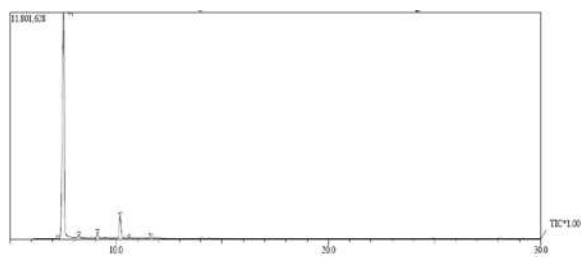
Variasi Jumlah Mol Asetonitril pada Reaksi *Ritter*

α -pinena sebanyak 16,8 mL (0,1 mol) dan dimasukkan dalam labu alas bulat leher 3 yang dilengkapi termometer, ditambahkan CH_3CN 5,2 mL (0,1 mol) dan dibiarkan dalam kondisi dingin (temperatur 0°C). H_2SO_4 97% ditambahkan sebanyak 21,95 mL (0,4 mol) ditambah tetes demi tetes sambil diaduk. Reaksi dibiarkan selama 5 jam sambil tetap diaduk pada temperatur kamar. Campuran dituangkan kedalam air es. Perlakuan yang sama dilakukan pada variasi jumlah mol asetonitril, 0,5 mol (26,1 mL) dan 1 mol (51,1 mL). Diekstraksi dengan dietil eter 2 kali 30 mL. Fasa organik yang diperoleh dinetralkan dengan NaHCO_3 jenuh dan ditambahkan NaCl jenuh. Diekstraksi 2 kali dengan dietil eter sebanyak 15 mL. Dikeringkan dengan Na_2SO_4 anhidrat, dan didekantasi. Filtrat diuapkan pelarutnya dengan gas N_2 dan hasilnya dianalisis dengan KG-SM dan FT-IR.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Isolasi α -Pinena dari Minyak Terpentin

Senyawa α -pinena diisolasi dari minyak terpentin menggunakan distilasi fraksinasi dengan pengurangan tekanan pada temperatur 98°C tekanan 100 mmHg. Kadar senyawa α -pinena setelah distilasi berdasarkan analisa dengan KG-SM adalah 88,46%.



Gambar 1. Kromatogram α -pinena hasil distilasi dari minyak terpentin

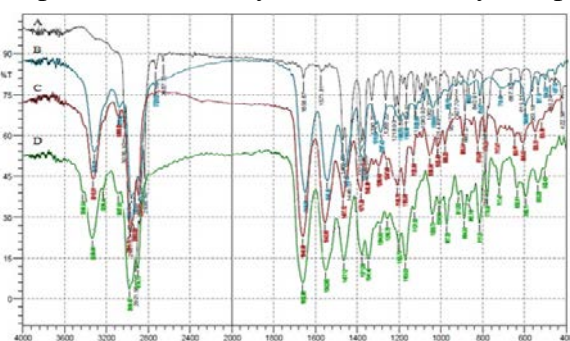
minyak terpentin setelah distilasi (Gambar 1). Sifat fisika minyak terpentin sebelum dan setelah distilasi dapat dibandingkan dengan SNI 01-5009.3-2001 [8]. Tabel perbandingan disajikan pada Tabel 1.

Tabel 1. Data fraksi distilat minyak terpenin

Parameter Fisik	Sebelum Distilasi	Setelah Distilasi	α -Pinena standar (SNI)
Kenampakan	Kekuningan	Jernih	Cairan jernih
Berat Jenis	0,8768 g/mL	0,874 g/mL	0,848-0,865 g/mL
Kadar α -pinena (KG-SM)	83,93%	88,46%	-

Variasi Jumlah Mol Asetonitril pada Reaksi Ritter

Analisis senyawa hasil sintesis menggunakan spektrofometer FT-IR dan KG-SM. Spektra IR dari masing-masing variasi menunjukkan kemiripan. Jika spektrum FT-IR senyawa hasil sintesis dibandingkan dengan senyawa hasil distilasi, maka terdapat perbedaan serapan dari keduanya (Gambar 2), yaitu pada daerah sekitar 1600-1700 cm^{-1} dan daerah



Gambar 2. Perbandingan spektrum FT-IR α -pinena(A), senyawa hasil sintesis variasi mol 1:1:4 (B), 1:5:4 (C), dan 1:10:4 (D)

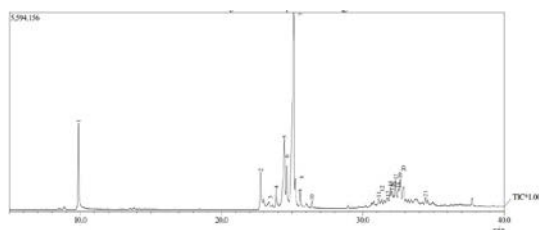
3200-3600 cm^{-1} . Sehingga dapat dikatakan pada senyawa hasil sintesis telah terjadi reaksi Ritter karena terdapat serapan amida yang khas, yaitu pada C=O karbonil didaerah sekitar 1600-1700 cm^{-1} , dan didukung dengan serapan didaerah 3000-3500 cm^{-1} yang merupakan serapan dari N-H amina sekunder. Data gugus fungsi pada spektrum FT-IR produk hasil sintesis disajikan pada Tabel 2.

Tabel 2. Data gugus fungsi pada spektrum FT-IR produk hasil sintesis

Variasi mol 1:1:4	Bilangan Gelombang (cm^{-1})		Gugus Fungsi
	Variasi mol 1:5:4	Variasi mol 1:10:4	
3309,62	3312,51	3308,66	Vibrasi uluran N-H
1648,06	1649,99	1652,88	Vibrasi uluran C=O
1542,95	1542,95	1542,95	Vibrasi tekukan N-H
1287,40	1286,43	1284,50	Vibrasi uluran C-N

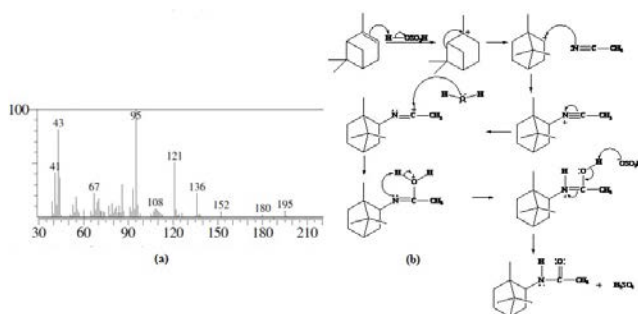
Senyawa hasil sintesis juga dianalisis dengan KG-SM. Analisis dengan KG-SM terhadap produk hasil sintesis dilakukan dengan menggunakan kolom AGILENTJ%W DB-1 yang memiliki fasa diam dimetilpolisiloksan. Senyawa asetamida yang dihasilkan memiliki berat molekul 195. Pada variasi jumlah mol 1:1:4 puncak tertinggi adalah pada puncak ke-7 dengan % area 42,05%, kromatogram terdapat pada Gambar 3. Komponen ini memiliki berat molekul 195 dengan $m/z = 41, 43, 67, 95, 108, 121, 136, 152, 180, 195$, spektra massa pada

Gambar 4(a). Produk pada puncak tertinggi ini adalah *N*-(1,7,7-trimetilbisiklo[2,2,2]heptan-2-il)asetamida.



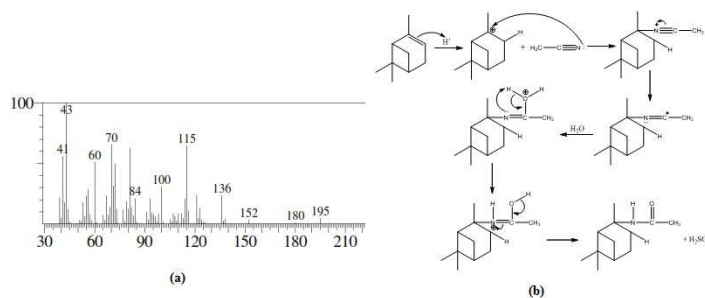
Gambar 3. Kromatogram KG-SM penyusun senyawa hasil sintesis dengan variasi jumlah mol 1:1:4

Mekanisme reaksi pembentukan senyawa *N*-(1,7,7-trimetilbisiklo[2,2,2]heptan-2-il)asetamida dimulai dari pembentukan karbokation menjadi bentuk yang stabil kemudian adanya gugus nitril masuk membentuk senyawa amida. Mekanisme reaksi terdapat pada Gambar 4(b).



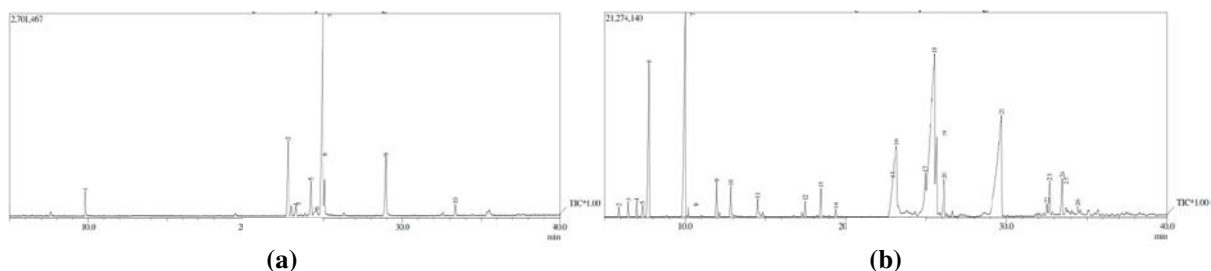
Gambar 4. Spektra massa (a) dan mekanisme reaksi (b) pembentukan senyawa *N*-(1,7,7-trimetilbisiklo [2,2,2] heptan -2- il)asetamida

Puncak tertinggi ke-2 yaitu pada waktu retensi 22,770 menit dengan % area 5,31% memiliki $m/z = 41, 43, 60, 70, 84, 100, 115, 136, 152, 180, 195$, spektra massa pada Gambar 5 (a). Produk pada puncak ini adalah *N*-(2,6,6-trimetilbisiklo[3,1,1]heptan-2-il)asetamida. Mekanisme reaksi pembentukan senyawa tersebut seperti pada Gambar 5 (b).



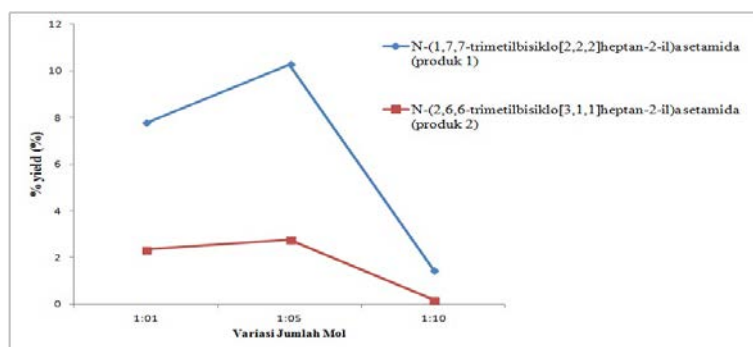
Gambar 5. Spektra massa (a) dan mekanisme reaksi (b) pembentukan senyawa *N*-(2,6,6-trimetilbisiklo[3,1,1]heptan-2-il)asetamida

Pada variasi jumlah mol 1:5:4 dan 1:10:4 kromatogram dengan puncak tertinggi merupakan produk *N*-(1,7,7-trimetilbisiklo[2,2,2]heptan-2-il)asetamida, mekanisme pada Gambar 4 (b). Sedangkan pada puncak tertinggi kedua merupakan puncak dari produk *N*-(2,6,6-trimetilbisiklo [3,1,1] heptan-2-il) asetamida, mekanisme reaksi pada Gambar 5 (b). Kromatogram hasil sintesis variasi mol 1:5:4 dan 1:10:4 pada Gambar 6.



Gambar 6. Kromatogram senyawa hasil sintesis variasi jumlah mol 1:5:4 (a), 1:10:4 (b)

Efisiensi produk *N*-(1,7,7-trimetilbisiklo[2,2,2] heptan-2-il)asetamida dari masing-masing variasi secara berurutan adalah sebesar 7,78%, 10,277% dan 1,45%, sedangkan produk *N*-(2,6,6-trimetilbisiklo[3,1,1]heptan-2-il)asetamida masing-masing adalah 2,34%, 2,67%, dan 0,188%. Grafik hubungan disajikan pada Gambar 7.



Gambar 7. Grafik hubungan antara perbandingan jumlah mol asetonitril terhadap % yield produk hasil sintesis

Kedua produk tersebut mencapai optimasi pada variasi 1:5:4. Produk 1 lebih banyak daripada produk 2. Karena berdasarkan urutan kestabilan karbiokation, karbokation yang menghasilkan produk 1 lebih stabil daripada karbokation yang menghasilkan produk 2. Sehingga karbokation yang stabil akan menghasilkan jumlah yang lebih tinggi.

KESIMPULAN

Senyawa organonitrogen yang dihasilkan adalah *N*-(1,7,7-trimetilbisiklo[2,2,2]heptan-2-il) asetamida dan *N*-(2,6,6-trimetilbisiklo[3,1,1]heptan-2-il)asetamida. Semakin banyak

jumlah mol asetonitril meningkatkan produk pada variasi 1:5:4 dan menurunkan produk pada variasi 1:10:4. %yield yang dihasilkan pada variasi (1:1:4), (1:5:4), (1:10:4) pada produk pertama adalah 7,78%, 10,277% dan 1,45%, sedangkan pada produk kedua adalah 2,34%, 2,67%, dan 0,188%.

UCAPAN TERIMAKASIH

PERUM PERHUTANI Surabaya yang telah memberikan bahan dasar berupa minyak terpentin, dan Laboratorium kimia organik.

DAFTAR PUSTAKA

1. Sastrohamidjojo, H., 2004, **Kimia Minyak Atsiri**, Gajah Mada University Press, Yogyakarta.
2. Silitonga, T., 1976, Laporan Lembaga Penelitian dan pengembangan Hasil Hutan Bogor, Prosiding Minyak Atsiri II, **Potensi dan Prospek Pemanfaatan Minyak Terpentin di Indonesia**, 166-171, 183, 186-188.
3. Rahman, M.F., dan Masruri, 2004, **Isomerisasi dalam Suasana Asam : Sintesis Senyawa Kairomon Adalia Bipunctata**, Laporan Penelitian, Fakultas MIPA Universitas Brawijaya, Malang
4. Abimanyu, H., Sulaswatty, A., Wuryaningsih., dan Agustian, E., 2003, **Teknologi Distilasi Terfraksi dalam Pemurnian Komponen Minyak Atsiri**, Pusat Penelitian Informatika-LIPI, Bandung.
5. Dragan, 1994, **On the Ritter Synthesis of N-Tert-Butylacrylamide (part II)* Reation Between tert-Butylalcohol and Acrylonitrile in Non-aqueous solvents**, *Iranian J. Of Polymer Science and Technology* vol 4 No 1.
6. 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.
7. Hidayat, Z.R., 2011, **Sintesis Senyawa Asetamida dari α -Pinena Melalui Reaksi Ritter dan Uji Toksisitasnya Terhadap *Artemia salina***, Skripsi, Fakultas MIPA Universitas Brawijaya, Malang.
8. Badan Standarisasi Nasional, 2001, **Minyak Terpentin SNI 01-5009.3**, Badan Standarisasi Nasional, Jakarta.