

SINTESIS ETIL SITRONELAT DENGAN REAKSI ESTERIFIKASI FISCHER ANTARA ETANOL DENGAN ASAM SITRONELAT HASIL REAKSI OKSIDASI SITRONELAL

SYNTHESIS OF ETHYL SITRONELLATE WITH FISCHER ESTERIFICATION REACTION BETWEEN ETHANOL AND SITRONELIC ACID SITRONELAL OXIDATION REACTION RESULT

Oleh: Dwi Lestari, C. Budimarwanti., M.Si
Jurusan Pendidikan Kimia, FMIPA Universitas Negeri Yogyakarta
dwillestari323@gmail.com ; cornelia_budimarwanti@uny.ac.id

Abstrak

Tujuan dari penelitian ini adalah mensintesis senyawa asam sitronelat yang dihasilkan dari oksidasi sitronelal dengan senyawa perak oksida dan selanjutnya mensintesis senyawa etil sitronelat yang dihasilkan melalui reaksi esterifikasi Fischer antara etanol dengan asam sitronelat dari hasil oksidasi sitronelal. Sintesis senyawa asam sitronelat dilakukan dengan mengoksidasi sitronelal menggunakan perak oksida (Ag_2O) sebagai oksidator yang diperoleh dari reaksi antara larutan perak nitrat ($AgNO_3$) dan larutan natrium hidroksida ($NaOH$). Reaksi oksidasi sitronelal berlangsung dalam waktu 35 menit pada suhu 55-60 °C. Senyawa hasil reaksi oksidasi sitronelal diidentifikasi menggunakan KLT, spektrofotometer IR, dan GC-MS. Selanjutnya hasil oksidasi di esterifikasi Fisher dengan etanol menggunakan katalis asam sulfat pekat. Reaksi dilakukan pada suhu 45-50 °C. Hasil esterifikasi diidentifikasi menggunakan KLT, spektrofotometer IR, dan GC-MS. Hasil penelitian menunjukkan bahwa asam sitronelat terbentuk saat reaksi oksidasi berlangsung pada kondisi suhu 55-60 °C. Asam sitronelat yang dihasilkan berwujud cairan jernih tak berwarna, dan berbau green grassy. Kemurnian dari asam sitronelat yang diperoleh sebesar 74,98% dengan rendemen 27,6%. Selanjutnya hasil esterifikasi yaitu etil sitronelat yang dihasilkan, berwujud cairan dengan aroma kuat nangka. Kemurnian senyawa etil sitronelat sebesar 71,11% dengan rendemen 44,89%.

Kata kunci : sitronelal, oksidasi, perak oksida, asam sitronelat, esterifikasi Fischer, etil sitronelat.

Abstract

The aim of this research is to synthesize ethyl citronellate compounds produced from two reaction is citronellal oxidation with silver oxide compounds then, Fischer esterification reactions between ethanol and citronellic acid from citronellal oxidation results. The synthesis of citronellic acid compounds was performed by oxidizing citronellally using silver oxide (Ag_2O) as the oxidizer obtained from the reaction between the silver nitrate solution ($AgNO_3$) and the sodium hydroxide ($NaOH$) solution. The citronellal oxidation reaction takes place within 35 minutes at 55-60 °C. Compounds of citronellal oxidation reaction results were identified using TLC, IR spectrophotometer, and GC-MS. Further oxidation results in Fisher esterification with ethanol using concentrated sulfuric acid catalyst. The reaction is carried out at a temperature of 45-50 °C. The esterification results were identified using TLC, IR spectrophotometer, and GC-MS. The results showed that citronelic acid was formed when the oxidation reaction took place at a temperature of 55-60 °C. Citronelic acid produced in the form of clear liquid colorless, and smelling green grassy. The purity of citronellic acid obtained was 74.98% with a yield of 27.6%. Further esterification results are ethyl citronelat produced, liquid form with strong aroma of jackfruit. The purity of ethyl citronellate compound was 71.11% with 44.89% yield.

Keywords: citronellal, oxidation, silver oxide, citronellic acid, esterification of Fischer, ethyl citronellate.

PENDAHULUAN

Indonesia adalah negara tropis yang kaya sumber daya alam. Kekayaan yang menonjol itu telah dikenal dunia sejak lama Sampai hari ini Indonesia masih memainkan peran penting dalam

perdagangan rempah-rempah, termasuk minyak atsiri beserta turunannya. Minyak atsiri dan turunannya adalah bagian utama dalam dunia flavour dan fragrance. Minyak sereh wangi adalah salah satu contoh minyak atsiri yang

penting. Indonesia termasuk produsen terbesar minyak sereh wangi dunia (Lucia Wiwid.W, 2015). Namun, fokus pengembangan industri minyak sereh di Indonesia masih terbatas pada produksi minyak sereh, belum terolah dan masih merupakan bahan baku (*raw material*) (Prashinta, 2016).

Sitronelal merupakan isolat dengan kadar terbesar dalam minyak sereh yang kandungannya mencapai 32-45 %. Senyawa tersebut merupakan golongan metabolit monoterpen dengan rumus molekul $C_{10}H_{18}O$ (3,7-dimetil-6-oktenal) yang berwarna kekuningan dan mudah menguap pada suhu kamar. Sitronelal dapat mengalami reaksi oksidasi dengan perak nitrat (Ag_2O) menghasilkan senyawa asam sitronelat. Asam sitronelat memiliki gugus $-COOH$ sehingga asam sitronelat merupakan golongan asam karboksilat (Maharani, Nindyashinta : 2017). Menurut Prashinta Nita Damayanti (2016) senyawa asam karboksilat dapat menghasilkan senyawa baru jika dilakukan esterifikasi Fischer dengan senyawa alkohol dengan bantuan asam pekat. Salah satu ester turunan dari minyak sereh ini adalah etil sitronelat. Cara untuk memperoleh ester etil sitronelat adalah dengan jalan mensintesis etil sitronelat secara laboratorium.

Pada penelitian ini dilakukan sintesis senyawa etil sitronelat melalui reaksi esterifikasi Fischer antara etanol dan senyawa asam sitronelat hasil oksidasi sitronelal. Asam sitronelat yang digunakan berasal dari hasil oksidasi sitronelal dengan perak oksida. Selanjutnya senyawa hasil oksidasi diesterifikasi menggunakan esterifikasi

Fischer dengan senyawa alkohol yaitu etanol dengan bantuan katalis asam sulfat pekat.

METODE PENELITIAN

Alat dan Bahan

Erlenmeyer, Corong pisah, Pipet volumr, alumunium foil, penyaring panas, pengaduk magnet, Termometer, Kertas saring, Hot Plate, Neraca analitik, FTIR, GC-MS, Sitronelal p.a.Merck, $AgNO_3$ p.a.Merck, pelet NaOH, akuades, H_2SO_4 pekat, Asam sitronelat hasil oksidasi sitronelal, etanol, dan Na_2SO_4 anhidrat.

Prosedur Larutan 5,95 gram $AgNO_3$ (35 mmol) dicampurkan dengan larutan dari 1,485 gram NaOH (37 mmol), kemudian diaduk selama 5 menit. Endapan perak oksida yang terbentuk disaring kemudian dicuci dengan akuades. Oksidator perak oksida basah ditambahkan 50 ml akuades dan 2,96 gram pellet NaOH sambil diaduk kuat, kemudian temperatur dinaikkan. Saat mencapai $55-60^\circ C$ 4,62 gram sitronelal (30 mmol) dimasukkan ke dalam campuran kemudian diaduk kuat selama kurang lebih 35 menit. Campuran disaring dengan kertas saring dan filtratnya diasamkan dengan asam sulfat pekat sampai terbentuk asam sitronelat yang tidak larut lagi. Larutan didiamkan sampai terbentuk dua fasa (fasa air-fasa organik) yang selanjutnya dipisahkan dengan corong pisah. Selanjutnya fasa organik ditambah Na_2SO_4 anhidrat dan dipisahkan sehingga diperoleh fasa organik bebas air. Tahap selanjutnya adalah esterifikasi. Sebanyak 1,02 gram (0,0060 mol) asam sitronelat dimasukkan ke dalam labu leher tiga yang dilengkapi dengan pendingin balik, termometer, pengaduk magnet yang diputar dengan kecepatan

konstan dan penangas air. Sebanyak 1 tetes asam sulfat pekat ditambahkan ke dalam labu leher tiga. Campuran diaduk selama 15 menit. Selama pengadukan tersebut ditambahkan 0,299 gram etanol. Kemudian diaduk selama 2 jam pada suhu 46°C. Hasil reaksi dikeringkan dengan Na₂SO₄ anhidrat, ditimbang lalu dikarakterisasi.

Teknik Analisis Data

1. Analisis kualitatif

Teknik analisis kualitatif yang digunakan dalam penelitian ini adalah dengan menggunakan KLT, spektroskopi IR, dan GC-MS. KLT digunakan untuk mengetahui Rf secara teliti. Spektroskopi IR digunakan untuk mengetahui gugus fungsional yang ada dalam senyawa dan GC-MS digunakan untuk menentukan massa molekul dan kemurnian senyawa sehingga rumus struktur senyawa hasil sintesis dapat ditentukan.

2. Analisis kuantitatif Perhitungan persen rendemen dengan analisis kuantitatif menggunakan persamaan sebagai berikut:

a. Asam sitronelat hasil oksidasi sitronelal dengan perak oksida

$$\% \text{ Rendemen} = (\text{Berat hasil penelitian}) / (\text{Berat teoritis}) \times \text{kemurnian produk sintesis}$$

b. Etil sitronelat hasil esterifikasi etanol dengan asam sitronelat

$$\% \text{ Rendemen} = (\text{Berat hasil penelitian}) / (\text{Berat teoritis}) \times \text{kemurnian produk sintesis}$$

HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN

Hasil Pengamatan Oksidasi Sitronelal

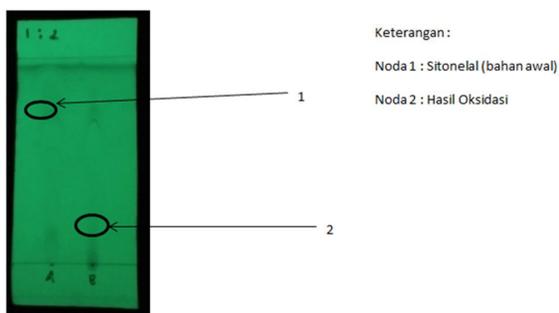
Tabel 1. Hasil oksidasi sitronelal dengan perak oksida

Parameter	Hasil oksidasi I	Hasil oksidasi II
Massa	Terbentuk dua fasa (tetapi tidak dapat dipisahkan karena hasil terlalu sedikit)	1,877 gram
Wujud	Cair	Cair
Warna	Coklat kehitaman	Tidak Berwarna
Bau	Menyengat	<i>Green grassy odor</i>

Pada Tabel 1. Telah disajikan hasil pengamatan oksidasi sitronelal. Pada oksidasi I tidak dilanjutkan karakterisasi dikarenakan terdapat pengotor berupa endapan hitam yang melayang-layang(gosong). Hal ini dapat disebabkan oleh beberapa faktor salah satunya penambahan asam sulfat pekat yang berlebih menyebabkan sampel terbakar dan gosong. Pada oksidasi II telah diperoleh 2 fasa, yaitu fasa air dan fasa organik. Fasa organik yang terbentuk berupa senyawa yang berwujud cair dan berbau green grassy dan tidak berwarna. Selanjutnya oksidasi II dilanjutkan karakterisasi dengan KLT, IR dan GCMS.

Kromatogram KLT Hasil Oksidasi Sitronelal

Eluen yang digunakan pada identifikasi ini adalah klorofom: heksana dengan perbandingan 1:1. Hasil KLT ditunjukkan pada Gambar 1.



Rf noda 1 : 0,83

Rf noda 2 : 0,27

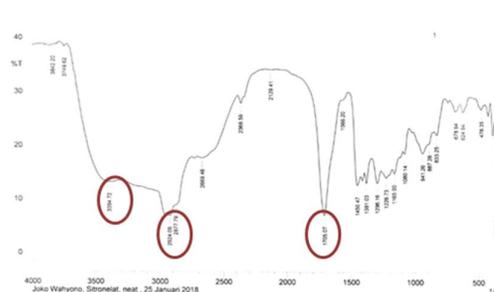
Pada hasil KLT ini senyawa asam sitronelat memiliki nilai Rf lebih rendah daripada senyawa sitronelal, hal ini sesuai dengan teori bahwa senyawa yang lebih polar akan tertahan pada silika gel yang juga memiliki sifat polar. Pada plat KLT terdapat noda yang mengekor, hal ini disebabkan karena penotolan sampel yang terlalu banyak.

Spektrum IR Senyawa Sitronelal dan Hasil Oksidasi Sitronelal

Spektroskopi IR digunakan untuk mengetahui gugus fungsi yang terdapat dalam senyawa sitronelal dan senyawa hasil oksidasi sitronelal. Spektum IR dari sitronelal dan hasil oksidasi sitronelal ditunjukkan pada Gambar 2 dan 3.



Gambar 2. Spektrum IR sitronelal

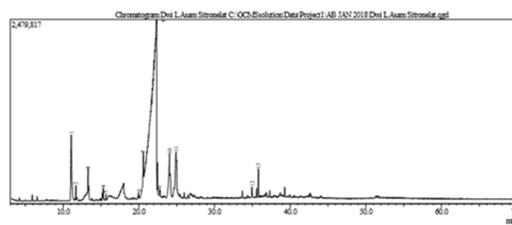


Gambar 3. Spektrum IR hasil oksidasi sitronelal

Spektrum IR senyawa hasil oksidasi yang diperoleh menunjukkan bahwa proses oksidasi telah berlangsung. Hal ini dibuktikan dengan hilangnya serapan dublet pada daerah 2715,77 cm^{-1} dan 2870,08 cm^{-1} yang menjadi ciri khas C-H aldehida. Pergeseran serapan dari 1720,50 cm^{-1} yang menunjukkan C=O aldehida menjadi 1705,07 cm^{-1} yang menunjukkan C=O asam karboksilat. Selain itu, terdapat serapan yang melebar di daerah antara 2400 – 3400 cm^{-1} tumpang tindih C-H alifatik pada serapan 2924,09 cm^{-1} dengan 2877,79 cm^{-1} menunjukkan gugus O-H dari asam karboksilat pada hasil oksidasi sitronelal.

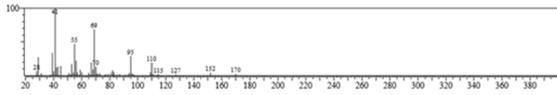
Spektrum GC-MS Hasil Oksidasi sitronelal

Kromatogram hasil GC senyawa hasil oksidasi dapat dilihat pada Gambar 4.



Gambar 4. Hasil GC oksidasi sitronelal
 Berdasarkan Gambar 4, puncak ke 8 dengan waktu retensi 22,355 menit dan % area sebesar 74,98 % diperkirakan merupakan puncak dari senyawa asam sitronelat. Hal ini diperkuat

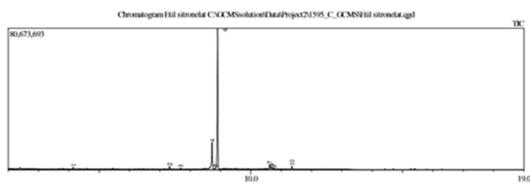
dengan massa atom relatif senyawa hasil oksidasi sitronelat adalah 170 dan fragmentasinya dapat diketahui pada Gambar 5.



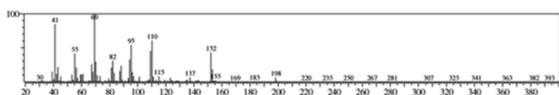
Gambar 7. Serapan IR hasil esterifikasi. Dari spektrum IR dapat diketahui bahwa telah terbentuk senyawa ester yang ditunjukkan dengan munculnya serapan gugus fungsi ester C=O pada $1735,93\text{ cm}^{-1}$ serta terdapat gugus fungsi C-O-C pada daerah $1149,57\text{ cm}^{-1}$.

Spektrum GC-MS Hasil Esterifikasi Asam Sitronelat

Hasil Oksidasi Sitronelat Kromatogram GC senyawa hasil esterifikasi asam sitronelat hasil oksidasi sitronelat ditunjukkan pada Gambar 8.



Gambar 8. Kromatogram GC hasil esterifikasi. Berdasarkan kromatogram GC diperoleh beberapa puncak namun terdapat satu puncak yang paling menonjol yaitu pada puncak keenam pada waktu retensi 8,905 menit. Kemurnian senyawa hasil esterifikasi sebesar 71,11%. Sedangkan untuk hasil spektrum MS dapat dilihat pada Gambar 9.



Gambar 9. Spektrum MS hasil esterifikasi. Dari spektrum MS tersebut telah diketahui massa molekul relatif senyawa hasil esterifikasi asam sitronelat dengan etanol adalah 198. Hal ini memperkuat perkiraan bahwa senyawa hasil esterifikasi asam sitronelat dengan etanol adalah

etil sitronelat yang memiliki massa molekul relatif 198 gram/mol.

SIMPULAN DAN SARAN

Simpulan

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa :

1. Reaksi oksidasi asam sitronelat dengan oksidator perak oksida telah berhasil dilakukan dan menghasilkan senyawa asam sitronelat dengan kemurnian 74,98% dan rendemen sebesar 23%. Senyawa hasil oksidasi yang diperoleh dari oksidasi sitronelat berbentuk cairan jernih tak berwarna dan berbau *green grassy odor*.
2. Reaksi esterifikasi Fisher antara asam sitronelat hasil oksidasi sitronelat dan etanol telah berhasil dilakukan dan menghasilkan senyawa ester etil sitronelat dengan kemurnian 71,11% dan rendemen sebesar 63%. Senyawa hasil esterifikasi berwarna kuning jernih dan berbau harum.

Saran

Reaksi oksidasi dan esterifikasi telah berhasil dilakukan, namun belum mencapai hasil yang maksimal, oleh karena itu terdapat beberapa saran dari penulis antara lain :

1. Mencari perbandingan mol oksidator perak oksida dan sitronelat secara optimal agar diperoleh hasil reaksi yang sesuai.
2. Jumlah mol salah satu pereaksi dibuat berlebih agar produk ester tidak kembali ke reaktan.

DAFTAR PUSTAKA

- Guenther, E.. (1990). *Minyak Atsiri Jilid IV A*. Jakarta : UI Press
- Lucia, Wiwid Wijayanti. 2015. *Isolasi Sitonellal dari Minyak Sereh Wangi (Cymbopogon Winterianus Jowit) dengan distilasi fraksinasi Pengurangan Tekanan*. Program studi Pendidikan Biologi : Universitas Sanata Dharma.
- Maharani, Nindyashinta D. 2017. *Sintesis Senyawa Asam Sitronellat dengan Metode Oksidasi Perak Oksida*. Yogyakarta : FMIPA UNY.
- Nita, Prashinta D. 2016. *Sintesis Senyawa Sitronelil Formiat melalui Reaksi Esterifikasi Fischer antara Asam Formiat dan Sitronelol Hasil Reduksi Sitronelat*. Yogyakarta : FMIPA UNY.
- Sriatun. 2016. *Elusidasi Struktur Senyawa Organik*. Yogyakarta : UNY Press.
- Sohibul,Himam. 2008. *Kromatografi Lapis Tipis*.ISBN 0706264665.
- Uswatun Chasana,Nuraini, dan Rurini Retnowati. *Esterifikasi L-Mentol dan Anhidrida Asetat dengan Variasi Rasio Mol Reaktan*. FMIPA Universitas Brawijaya : Malang.