

SINTESIS SENYAWA RISINOLEIL DIETANOLAMIDA MELALUI REAKSI AMIDASI ASAM RISINOLEAT DENGAN DIETANOLAMINA

Suci Amalia

Jurusan Kimia, Fakultas Saintek UIN Maliki Malang

ABSTRACT

There was a synthesis of derived amida of risinoleat acid compound through amidasi reaction. Risinoleat Acid obtained through metil risinoleat isolation from jarak oil through trans-esterifikasi reaction using natrium metoksida, and then doing hidrolisis metil risinoleat. Amidasi reaction to risinoleat acid was obtained by adding dietanolamina to the high temperature during 6 hours. Structure confirmation from the result compound is characterized by spektrometer IR and GC-MS.

Amidasi risinoleat acid reaction and dietanolamina produce risinoleil dieanolamida compound as like thick liquid, chocolate yellowness coloured with rendemen 45,26 %. The lost of acid karbonil cluster absorption from analysis IR result to alkanolamida compound cannot convince that amida compound is 100% formed.

Key words: *risinoleat acid, dietanolamina, amidasi reaction, jarak oil*

PENDAHULUAN

Sebagai negara tropis Indonesia memiliki beraneka ragam tumbuhan hayati yang sangat bermanfaat bagi kehidupan manusia. Salah satu tanaman hayati yang dapat ditemui di semua negara tropis atau subtropis termasuk Indonesia adalah tanaman jarak (*Ricinus communis*). Minyak jarak atau *Castor oil* dapat diperoleh dari hasil pengepresan dan hasil ekstraksi pelarut biji jarak. Minyak jarak mengandung trigliserida asam-asam lemak terutama asam risinoleat dengan konsentrasi sekitar 87 % sehingga sering disebut trigliserida asam risinoleat. Sumber trigliserida yang memiliki gugus fungsi hidroksil dengan satu asam lemak

berkonsentrasi tinggi, seperti pada *Castor oil*, sedikit sekali dijumpai.

Asam risinoleat memiliki tiga gugus fungsi pada strukturnya yaitu gugus karbonil pada atom C1, gugus rangkap dua pada atom C9–C10, dan gugus hidroksil pada atom C12. Sebagian besar turunan asam risinoleat dihasilkan melalui reaksi gugus karbonilnya (Ogunniyi, 2001). Lebih dari 90 % reaksi-reaksi dalam industri kimia minyak (*oleochemistry*) terjadi pada gugus karbonil dari asam lemak, sedangkan kurang dari 10 % terjadi pada gugus alkil dan gugus lain (Biermann, 2000).

Pemanfaatan minyak jarak secara langsung tidak begitu banyak,

manfaat yang lebih banyak diperoleh dari turunan asam risinoleat yang merupakan komponen utama minyak jarak. Pada gugus karbonil asam risinoleat dan turunannya dapat dikenakan bermacam-macam reaksi antara lain *trans*-esterifikasi, hidrolisis, epoksidasi, halogenasi, amidasi, dll. Salah satu reaksi yang masih jarang dilakukan adalah reaksi amidasi terhadap gugus karbonil asam risinoleat dan turunannya menggunakan pereaksi basa alkanolamina menghasilkan suatu senyawa alkanolamida.

Alkanolamida merupakan salah satu senyawa yang dapat diturunkan dari asam lemak dan merupakan produk reaksi kondensasi alkanolamina primer atau sekunder dengan asam lemak, metil ester, atau trigliserida (Gervajio, 2005). Alkanolamida merupakan surfaktan nonionik yang secara luas digunakan sebagai agen pengemulsi yang stabil. Senyawa ini juga digunakan dalam industri farmasi, kosmetik, kebutuhan rumah tangga seperti sampho dan deterjen, serta sebagai agen pengontrol busa, aditif bahan bakar, *corrosion inhibitors* (Rosen, 2004). Sifat kimia dari suatu senyawa alkanolamida sangat bervariasi, tergantung dari panjang cincin hidrokarbon dan sifat substituen

pada atom nitrogen (Bilyk dkk., 1992). Senyawa alkanolamida yang dapat digunakan sebagai surfaktan akan efektif dengan semakin banyaknya gugus hidrofilik dan sangat cocok ketika diaplikasikan sebagai surfaktan pada kosmetik.

Berbagai penelitian tentang metode pembuatan senyawa alkanolamida telah dilakukan. Feairheller dkk., (1994) telah mensintesis senyawa alkanolamida dengan mereaksikan asam palmitat dan etanolamina dengan perbandingan 1:10. Reaksi dilakukan pada temperatur 50-60 °C selama 8 jam dan didapatkan produk berupa *N*-(2-hidroksietil)-palmitamida dengan rendemen 95 %. Awang dkk., (2006) telah melakukan sintesis senyawa alkanolamida dari asam 9,10-dihidroksi stearat dengan etanolamina dan propanolamina, dan dihasilkan rendemen 87 % dan 77 %.

Hasil informasi dari beberapa jurnal yang telah dilaporkan yaitu oleh Dzulkefly dkk., (1997), Feairheller dkk., (1994), dan Kang dkk., (2008), menunjukkan bahwa karakterisasi dari senyawa alkanolamida yang diperoleh, dilakukan hanya dengan analisis IR dan sebagian lagi dengan ¹³C-NMR. Konfirmasi produk yang diperoleh

dengan GC-MS jarang sekali dilaporkan. Untuk itu ingin dibuktikan apakah hasil analisis spektra IR yang hanya menunjukkan serapan gugus amida dari produk yang terbentuk tanpa adanya serapan gugus karbonil dari bahan dasar awal, sudah dapat menunjukkan bahwa asam lemak atau turunan asam lemak telah terkonversi sempurna menjadi senyawa amida.

Analisis terhadap produk alkanolamida dari bahan dasar metil risinoleat telah dilakukan, yaitu mereaksikan metil risinoleat dengan etanolamina dan dietanolamina. Hal menarik untuk diteliti yaitu pembentukan senyawa alkanolamida yang berasal dari asam risinoleat yang direaksikan dengan dietanolamina.

BAHAN DAN METODE

Alat-Alat Penelitian

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah Spektrometer Inframerah (IR, Shimadzu 8201-PC dan Prestige-21), Kromatografi Gas (GC, Hewlett Packard 5890 series II), dan Kromatografi Gas-Spektrometer Massa (GC-MS, Shimadzu QP-2010S).

Bahan-Bahan Penelitian

Bahan utama yang digunakan pada penelitian ini adalah: minyak jarak

(Brataco), *N,O*-bis(trimetilsilil)trifluoroasetamida (BSTFA) (Aldrich), NaOH, KOH, etanol, metanol, HCl 37 % (b/v), Na₂SO₄ anhidrat, dietil eter, logam Na, kloroform, petroleum eter (PE). Selain minyak jarak dan BSTFA semua bahan tersebut berasal dari Merck dengan kualitas pro analitik.

Prosedur

Pada penelitian ini dilakukan isolasi metil risinoleat melalui reaksi *trans*-esterifikasi pada minyak jarak. Reaksi *trans*-esterifikasi dilakukan dengan mengaduk campuran 100 g minyak jarak, 300 mL metanol, dan 3 mL larutan natrium metoksida selama 60 menit pada temperatur kamar. Setelah proses destilasi, ekstraksi dengan petroleum eter, dan evaporasi, produk yang masih merupakan campuran metil ester dianalisis menggunakan spektrometer IR dan GC.

Metil risinoleat sebanyak 58 g ditambahkan 17,85 g KOH dalam 180 mL etanol dimasukkan dalam labu leher tiga. Campuran ini direfluks selama 2 jam pada temperatur 79-80 °C. Hasil refluks dimasukkan ke dalam corong pisah dan diasamkan dengan larutan HCl 0,6 M sampai pH 2, dan diekstrak dengan 240 mL dietil eter. Lapisan atas

diambil dan dicuci dengan aquades sampai netral, kemudian dikeringkan dengan Na_2SO_4 anhidrat. Pelarut dietil eter dievaporasi dan residu yang diperoleh dianalisis dengan spektrometer IR.

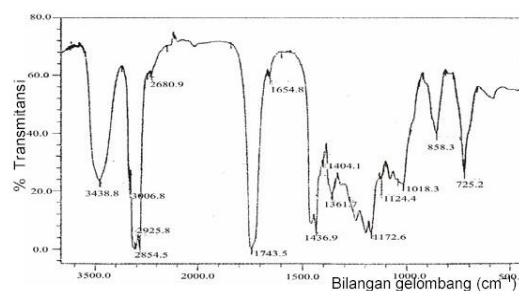
Reaksi amidasi terhadap 13,86 g (40 mmol) asam risinoleat dan 42,1 g (400 mmol) dietanolamina untuk menghasilkan risinoleil dietanolamida, saat reaksi berlangsung temperatur dijaga pada $170\text{ }^\circ\text{C}$ selama 6 jam. Hasil yang diperoleh diekstrak dengan larutan kloroform-metanol 1:1, dan dicuci dengan akuades. Produk yang diperoleh berupa cairan berwarna coklat kekuningan, selanjutnya diidentifikasi dengan spektrometer IR dan GC-MS. Untuk analisis menggunakan GC-MS pada produk amidasi asam risinoleat dilakukan derivatisasi silil terlebih dahulu.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Trans-esterifikasi Minyak Jarak

Trans-esterifikasi merupakan reaksi antara ester dengan alkohol menghasilkan ester baru dan alkohol baru yang dapat dikatalisis baik oleh asam atau basa. *Trans*-esterifikasi terhadap minyak jarak dilakukan untuk mengubah asam-asam lemak yang

terikat pada ester trigliserida menjadi campuran metil esternya. Metil risinoleat dalam penelitian ini diisolasi melalui reaksi *trans*-esterifikasi menggunakan katalis basa natrium metoksida dan metanol berlebih terhadap minyak jarak.

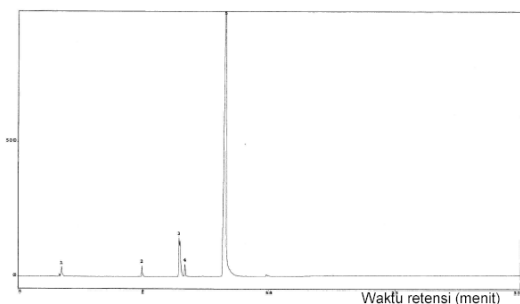


Gambar 1. Spektra IR metil risinoleat hasil *trans*-esterifikasi minyak jarak

Metil risinoleat merupakan komponen utama campuran metil ester hasil reaksi *trans*-esterifikasi. Hal ini didasarkan pada asumsi bahwa asam risinoleat adalah komponen utama penyusun minyak jarak yaitu 87 % (Formo dkk., 1979). Untuk analisis produk *trans*-esterifikasi digunakan spektrometer IR (Gambar 1). Serapan melebar dengan intensitas sedang pada daerah $3438,8\text{ cm}^{-1}$ karakteristik menunjukkan adanya vibrasi rentangan gugus hidroksil ($-\text{OH}$) alkohol. Serapan lemah dan tajam di daerah $3006,8\text{ cm}^{-1}$ disebabkan oleh vibrasi rentangan $\text{C}_{\text{sp}^2}-\text{H}$ ($-\text{CH}=\text{CH}-$), diperkuat dengan adanya serapan pada daerah $1654,8\text{ cm}^{-1}$

yang menunjukkan vibrasi dari gugus alkena ($-C=C-$) dan serapan tajam pada daerah $725,2\text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan vibrasi bengkokan $C-H$ *cis*-alkena ke luar bidang. Adanya serapan tajam dengan intensitas kuat di daerah $1743,5\text{ cm}^{-1}$ karakteristik vibrasi gugus karbonil ($-C=O$) ester.

Analisis GC terhadap produk reaksi *trans*-esterifikasi (Gambar 2) menunjukkan adanya metil risinoleat dengan kadar $86,19\%$ pada waktu retensi (t_R) 8,3 menit. Berdasarkan hasil analisis dengan GC dan IR, dapat disimpulkan bahwa isolasi metil risinoleat minyak jarak menghasilkan metil risinoleat sebagai komponen utama dengan rendemen $70,10\%$.



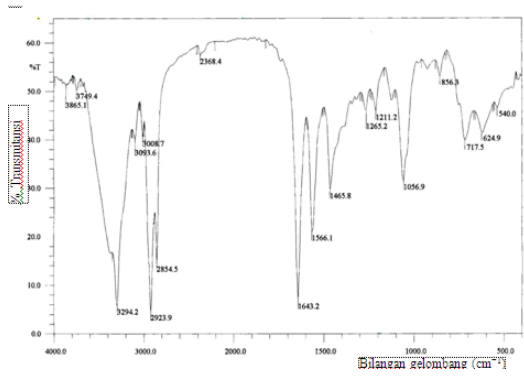
Gambar 2. Kromatogram GC hasil *trans*-esterifikasi minyak jarak

Sintesis Risinoleil Dietanolamida

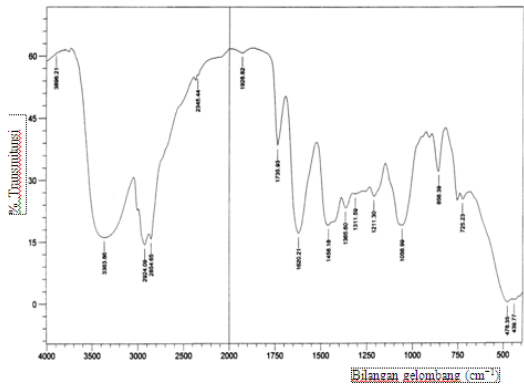
Analisis terhadap produk alkanolamida dari bahan dasar metil risinoleat telah dilakukan, yaitu mereaksikan metil risinoleat dengan etanolamina dan dietanolamina. Hasil

analisis spektrometer IR produk reaksi amidasi ditunjukkan Gambar 3 (Suryanti, 2008) dan Gambar 4 (Wardhani, 2008). Dari Gambar 3 menunjukkan metil risinoleat terkonversi sempurna menjadi senyawa amida, dengan tidak munculnya serapan dari vibrasi gugus karbonil ($-C=O$) ester di daerah $1743,5\text{ cm}^{-1}$, sedangkan dari Gambar 4 menunjukkan adanya serapan dari vibrasi gugus karbonil ($-C=O$) ester di daerah $1743,5\text{ cm}^{-1}$, diasumsikan metil risinoleat belum terkonversi seluruhnya menjadi senyawa amida walaupun telah dilakukan optimasi temperatur hingga 12 jam dengan waktu optimum 10 jam.

Hasil penelitian yang telah dipublikasikan penulis menunjukkan bahwa hasil amidasi asam 9,10,12-trihidroksi stearat (THSA) dengan monoalkanolamina, dialkanolamina, dan diamina berlangsung sempurna, sehingga perlu dilakukan pembuktian apakah sintesis dialkanolamida dari suatu asam akan memberikan hasil yang lebih baik dibandingkan amidasi dari suatu esternya. Untuk itu dilakukan analisa terhadap pembentukan produk amidasi asam risinoleat dengan dietanolamina.



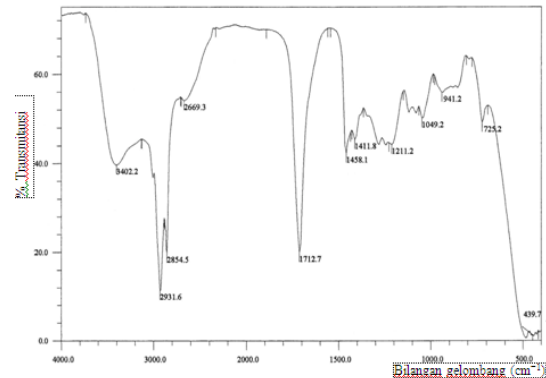
Gambar 3. Spektra IR produk amidasi metil risinoleat dan etanolamina



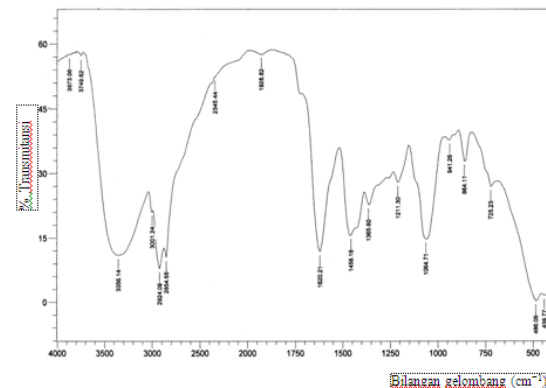
Gambar 4. Spektra IR produk amidasi metil risinoleat dan dietanolamina

Identifikasi produk amidasi yang berupa cairan kental berwarna coklat kekuningan dilakukan menggunakan spektrometer IR. Jika spektra produk amidasi asam risinoleat dan dietanolamina (Gambar 6) dibandingkan dengan spektra IR asam risinoleat (Gambar 5) sebagai bahan awalnya, maka dapat dilihat bahwa terdapat serapan baru yang muncul pada $1620,21\text{ cm}^{-1}$ yang karakteristik vibrasi gugus karbonil (-C=O) amida dan diperkuat serapan pada daerah $1064,71$

cm^{-1} karakteristik vibrasi gugus -C-N- .



Gambar 5. Spektra IR asam risinoleat hasil hidrolisis metil risinoleat

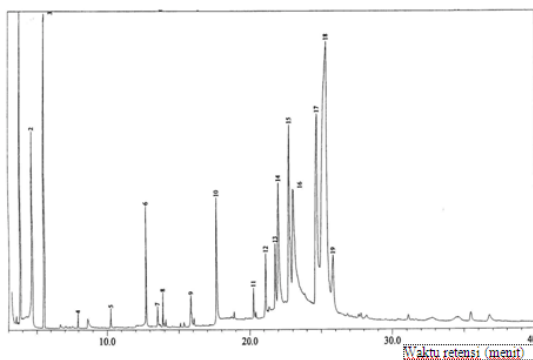


Gambar 6. Spektra IR produk amidasi asam risinoleat dan dietanolamina

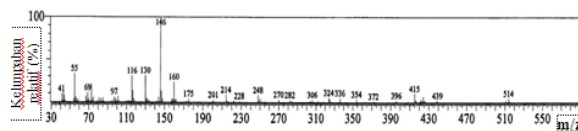
Serapan pada daerah $3356,14\text{ cm}^{-1}$ yang merupakan karakteristik vibrasi gugus hidroksil (-O-H) bertambah intensitasnya. Serapan lemah dan tajam di daerah $3001,24\text{ cm}^{-1}$ disebabkan oleh vibrasi rentangan $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$ (-CH=CH-), diperkuat dengan adanya serapan tajam pada daerah $725,23\text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan vibrasi bengkokan C-H *cis*-alkena ke luar bidang. Serapan karakteristik dari

vibrasi gugus alkil $C_{sp^3}-H$ tetap muncul. Dari spektra IR pada Gambar 6 juga ditunjukkan hilangnya serapan pada daerah $1697,36\text{ cm}^{-1}$ yang karakteristik vibrasi gugus karbonil ($-C=O$) asam.

Untuk analisis menggunakan GC-MS pada produk amidasi yang telah diperoleh dilakukan derivatisasi silil terlebih dahulu. Metode sililasi digunakan untuk mengganti proton aktif yang terdapat pada gugus $-OH$ dengan gugus alkil silil (TMS) dari reagen penderivat. Hasil kromatogram GC dari GC-MS risinoleil dietanolamida tersililasi (Gambar 7) menunjukkan adanya 19 puncak dengan 1 puncak utama. Puncak utama tersebut mempunyai waktu retensi 25,36 menit dengan persentase luas puncak total 35,84 % yang diperkirakan adalah senyawa risinoleil dietanolamida yang telah tersililasi.



Gambar 7. Kromatogram GC risinoleil dietanolamida tersililasi



Gambar 8. Spektra massa pada t_R 25,36 menit

Hasil analisis menggunakan spektrometer massa untuk puncak dengan waktu retensi 25,36 menit (Gambar 8) menunjukkan bahwa puncak tersebut merupakan fragmentasi dari senyawa risinoleil dietanolamida yang telah tersililasi. Dari spektra massa tersebut tidak terlihat puncak dengan m/z 602 yang merupakan berat molekul senyawa risinoleil dietanolamida yang tersililasi. Hal ini menandakan bahwa senyawa tersebut tidak stabil sehingga langsung mengalami fragmentasi menghasilkan m/z 514 yaitu fragmen M-88 dan puncak dengan m/z 146 merupakan puncak dasar dari spektra tersebut.

Berdasarkan hasil analisis IR dan GC-MS menunjukkan bahwa reaksi amidasi pada temperatur tinggi, efektifitas dan reaktifitas suatu asam karboksilat lebih baik dibandingkan dalam bentuk esternya. Hal ini berbeda dengan biasanya, dimana umumnya pembentukan suatu senyawa amida diperoleh dari mengaktivasi turunan asam karboksilat seperti asil halida, anhidrida asam atau esternya dengan ammonia atau amina (Furniss, dkk.,

1989). Meskipun, metode ini kurang menguntungkan karena terbentuknya produk lain, reaksi yang eksotermis, dan kondisi yang kompleks (Smith dan March, 2001).

Reaksi amidasi asam karboksilat dengan amina tidak akan langsung membentuk amida, tetapi reaksi ini dapat dibuat dengan hasil yang memuaskan pada temperatur kamar atau kondisi yang lunak dengan menggunakan agent pengkopling (Kang, dkk., 2008). Pembuatan amida melalui ester karboksilat lebih sering digunakan daripada bentuk asamnya dalam reaksi. Namun, pada banyak ester sederhana ($R = \text{Me, Et, dll}$), sangat tidak reaktif dan dibutuhkan katalis basa yang sangat kuat seperti ion sianida dan tekanan tinggi (Smith dan March, 2001). Hal inilah yang menyebabkan mengapa asam risinoleat lebih efektif dan reaktif dibandingkan metil risinoleat pada suhu tinggi.

Berdasarkan hasil penelitian ini membuktikan bahwa adanya suatu serapan dari gugus fungsi karbonil amida hasil analisis spektra IR tidak dapat menyakinkan bahwa senyawa amida 100 % terbentuk. Hal ini ditunjukkan dengan munculnya beberapa puncak dari kromatogram GC

senyawa amida tersililasi, salah satunya yaitu adanya asam risinoleat yang merupakan bahan awal dari senyawa risinoleil dietanolamida, meskipun hasil analisis spektra IR tidak menunjukkan adanya serapan pada daerah $1712,7 \text{ cm}^{-1}$ yang karakteristik serapan gugus karbonil asam. Adanya asam risinoleat ditunjukkan dengan munculnya puncak nomer 10 (Gambar 7) pada waktu retensi (t_R) 17,63 menit hasil analisis GC-MS.

KESIMPULAN

Reaksi *trans*-esterifikasi minyak jarak dengan katalis NaOCH_3 menghasilkan metil risinoleat sebagai komponen utama dengan rendemen 70,10 %. Reaksi amidasi pada asam risinoleat dengan dietanolamina menghasilkan senyawa risinoleil dietanolamida yang berupa cairan kental berwarna coklat kekuningan dengan rendemen 45,26 %, tidak adanya serapan gugus karbonil asam dari hasil analisis spektrometer IR untuk senyawa alkanolamida tidak dapat menyakinkan bahwa senyawa amida 100 % terbentuk.

DAFTAR PUSTAKA

Awang, R., Whye, C.K., Basri, M., Ismail, R., Ghazali, R., and Ahmad, S., 2006,

- Alkanolamides from 9,10-dihydroxystearic Acid, *J. of Oil Palm Research*, 18: 231-238
- Biermann, U., Friedt, W., and Lang, S., 2000, New Synthesis with Oils and Fats as Renewable Raw Materials for The Chemical Industry, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 39:2206-2224
- Bilyk, A., Bistline, R. G., Piazza, G. J., Fairheller, S.H., and Hass, M.J., 1992, A Novel technique for preparation of secondary fatty amide. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 69:488-491
- Dzulkefly, K., Hamdan, S., Zaizi, D., Anuar, K., and Badri, M., 1997, Synthesis and Characterization of The Monoethanolamide from Palm Oil, *J. of Oil Palm Research*, 9(2):61-68
- Fairheller, S.H., Bistline, R.G., Bilyk, A., Dudley, R.L., Kozempel, M.F., and Haas, M.J., 1994, A Novel Technique for The Preparation of Secondary Fatty Amides III: Alkanolamides, Diamides and Alkylamides, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 71:863-866
- Formo, M.N., Jungerman, E., Narris, F.A., dan Sonntag, N.O.V., 1979, *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, Volume 1, Edisi 4, New York: John Wiley and Sons, Inc.
- Furniss, B.S., Hannaford, A.J., Smith, P.W.G., and Tatchell, A.R., 1989, *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*, Edisi 5, New York: Longman Scientific & Technical and Wiley
- Gervajio, G.C., 2005, *Bailey's Industrial Oil and Fat Product*, Edisi 6, New York: John Wiley and Sons, Inc.
- Kang, S. B., Yim, H. S., Won, J. E., Kim, M. J., Kim, J. J., Kim, H. K., Lee, S. G., and Yoon, Y. J., 2008, Effective Amidation of Carboxylic Acids Using (4,5-Dichloro-6-oxo-6H-pyridazin-1-yl)phosphoric Acid Diethyl Ester, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 29(5):1025-1032
- Ogunniyi, D.S., 2001, Castor Oil: A Vital Industrial raw Material, *J. Sci. Ind. Res.*, 43:378-380
- Rosen, M.J., 2004, *Surfactants and Interfacial Phenomena*, Edisi 3, New York: John Wiley and Sons, Inc.
- Suryanti, A.D., 2008, Sintesis Senyawa Risinoleil Etanolamida dan Uji Karakterisasi Sebagai Surfaktan Nonionik, Skripsi, Yogyakarta: FMIPA Universitas Gadjah Mada
- Smith, M.B., dan March, J., 2001, *March's Advanced Organic Chemistry*, Edisi 5, New York: John Wiley and Sons, Inc.
- Wardhani, T.A.K., 2008, Sintesis dan Karakterisasi Senyawa Risinoleil Dietanolamida Sebagai Surfaktan Nonionik dari Minyak Jarak (*Ricinus Communis*), Skripsi, Yogyakarta: FMIPA Universitas Gadjah Mada.

