

REAKSI ESTERIFIKASI GARAM ASAM LEMAK DENGAN ALKIL KLORIDA BERANTAI PANJANG MENGGUNAKAN TRIDODEKILAMIN HIDROKLORIDA SEBAGAI KATALIS PERPINDAHAN DUA FASA

Henry F. Aritonang¹ dan Herling D. Tangkuman¹

¹Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Sam Ratulangi, Manado

Diterima 14-02-2009; Diterima setelah direvisi 27-02-2009; Disetujui 01-03-2009

ABSTRACT

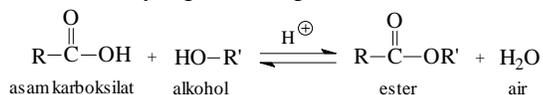
Henry F. Aritonang and H. D. Tangkuman, 2009. Esterification reaction of fatty acid salt with long chain of alkyl chloride used tridodecylamine hydrochloride as catalyst of two phase transfer.

Synthesis of didodecyl azelate produced by esterification reaction of disodium azelate salt with dodecyl chloride used tridodecylamine hydrochloride as catalyst of two phase transfer was 34,123 gram (65,11 %). Product of ester didodecyl azelate was identified by IR spectrometry which shows strong absorption at 1700-1600 cm^{-1} indicating ester group C=O and ¹H-NMR spectra showed that the number of protons ester was five lingkungan chemistry yang berbeda.

Keywords : synthesis, esterification, fatty acid salt, alkyl chloride, tridodecylamine hydrochloride, ester didodecyl azelate

PENDAHULUAN

Ester dapat disintesis dengan mereaksikan asam karboksilat dan alkohol menggunakan katalis asam yang disertai pemanasan. Pembuatan



Dari persamaan reaksi ini dapat dikatakan bahwa reaksi esterifikasi Fischer merupakan reaksi kesetimbangan (reversibel), sehingga untuk mendapatkan hasil ester yang banyak dapat dilakukan dengan menggunakan alkohol berlebih (Matsjeh, 1993). Namun demikian, reaksi ini tidak berlaku untuk asam lemak tak jenuh rantai panjang karena katalis asam sulfat adalah zat pengoksidasi kuat sehingga asam lemak tersebut akan teroksidasi/pecah, oleh karena itu penanganannya harus hati-hati. Sedangkan bila menggunakan asam klorida sebagai katalis, maka alkohol yang digunakan harus benar-benar kering dan asam kloridanya anhidrat (Christie, 1993). Disamping itu, reaksi esterifikasi ini juga terbatas untuk asam karboksilat rantai panjang, dimana makin panjang rantai atau makin besar gugus karboksilat tersebut maka reaksi makin lambat dan sulit terbentuk (Morrison and Boyd, 1987).

Reaksi esterifikasi dapat dilakukan melalui reaksi kimia yang disebut interesterifikasi atau pertukaran ester yang didasarkan pada prinsip transesterifikasi Friedel-Craft (Ketaren, 1989).

ester dengan cara demikian disebut esterifikasi Fischer. dimana secara umum reaksinya dapat ditulis sebagai berikut :

Reaksi interesterifikasi secara umum dilakukan dengan mereaksikan dua buah ester untuk menghasilkan dua buah ester yang baru.

Reaksi transesterifikasi disebut juga sebagai alkoholisis sebab terjadi pembentukan ester dan alkohol dari reaksi antara ester dan alkohol lain (Smith, 1994; Aritonang, 2006; Aritonang, 2003)

Penggunaan kation kuarterner dalam pembentukan ester juga dapat dilakukan yaitu dengan cara pirolisis garam tetrametilammonium dari asam lemak (Merker and Scott, 1961; Mobashery and Johnston, 1985), namun demikian reaksi ini memerlukan suhu yang tinggi (Christie, 1993). Untuk mengatasi hal tersebut, perlu dikembangkan metode esterifikasi untuk mempermudah reaksi terutama untuk asam lemak rantai panjang dan menghindari penggunaan suhu yang tinggi. Tujuan penelitian ini yaitu untuk melakukan reaksi esterifikasi antara garam asam lemak dengan alkil klorida berantai panjang menggunakan tridodekilamin hidroklorida sebagai katalis perpindahan dua fasa.

BAHAN DAN METODE

Bahan dan Alat

Bahan kimia yang digunakan adalah asam laurat, asam oleat, asam sulfat, kalsium klorida anhidrat, metanol, logam natrium, toluena, natrium karbonat, natrium sulfat anhidrat, dietileter, posfor triklorida, kloroform, kalium permanganat, kalium hidroksida, etanol, gas nitrogen, larutan natrium klorida, natrium klorida, asam klorida, silika gel G-60 dan tridodekilamin diperoleh dari MERCK (Darmstadt, Germany). Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah satu set alat refluks, alat-alat gelas, evaporator Buchii, spektrofotometer FT-IR (Shimadzu FTIR 8201 PC) dan spektrometer $^1\text{H-NMR}$ (JEOL, JNM-MY 60).

Sintesis Metil Laurat

Sebanyak 0,2 mol asam laurat dimasukkan ke dalam labu leher tiga volume 500 mL kemudian ditambahkan 80 mL metanol. Labu dihubungkan dengan pengaduk magnet, penangas air yang diberi air es, kondensor yang dialiri air dan ujungnya dihubungkan dengan tabung yang berisi CaCl_2 anhidrat dan kapas. Melalui corong penetes sambil diaduk ditambahkan secara perlahan 4 mL asam sulfat pekat. Campuran direfluks selama 3 jam. Hasil reaksi yang diperoleh diuapkan melalui rotarievaporator untuk menghilangkan metanol. Residu yang tertinggal dalam labu dilarutkan dalam 150 mL heksana kemudian dicuci berturut-turut sebanyak dua kali dengan 25 mL akuades. Hasil cucian dikeringkan dengan Na_2SO_4 anhidrat kemudian disaring, selanjutnya metil laurat yang diperoleh dihitung rendemennya dan diidentifikasi melalui pemeriksaan spektroskopi infra merah.

Sintesis Dodekanol

Sebanyak 1,2 mol natrium dan 68 mL toluena kering ditempatkan dalam labu alas leher tiga, kemudian labu dihubungkan dengan pengaduk magnet, penangas minyak dan kondensor yang dialiri air. Selanjutnya dilakukan pemanasan hingga natrium melebur lalu diaduk dan penangas minyak diganti dengan penangas air yang diberi air es. Melalui corong penetes, ditambahkan 0,2 mol larutan metil laurat dalam 50 mL metanol absolut. Setelah penambahan ester selesai dilakukan, pemanasan mulai dilakukan hingga semua natrium bereaksi. Campuran reaksi kemudian didestilasi untuk menghilangkan toluena dan metanol. Kemudian residunya dalam

keadaan masih panas dipindahkan ke corong pisah dan dicuci tiga kali dengan 70 mL air panas untuk menghilangkan natrium laurat. Dodekanol selanjutnya diekstraksi dengan dietil eter, kemudian ekstrak dicuci dengan larutan natrium karbonat dan akuades. Lapisan eter diberi Na_2SO_4 anhidrat kemudian eter dipisahkan dengan cara didestilasi. Dodekanol yang diperoleh dihitung rendemennya dan diidentifikasi melalui pemeriksaan spektroskopi infra merah.

Sintesis Dodekil Klorida

Sebanyak 5 mL PCl_3 ditempatkan dalam labu alas leher tiga kemudian labu dihubungkan dengan pengaduk magnet, penangas air yang diberi es dan kondensor yang dialiri air dan corong penetes. Melalui corong penetes sambil diaduk secara perlahan dalam keadaan dingin diteteskan sebanyak 0,1 mol dodekanol yang sebelumnya dilarutkan dalam 20 mL kloroform. Setelah penambahan dodekanol selesai, campuran reaksi direfluks selama 6 jam. Kelebihan PCl_3 yang tidak ikut bereaksi diuapkan. Kemudian hasil reaksi disaring serta dibilas dengan 50 mL kloroform. Filtrat hasil saringan diuapkan melalui rotarievaporator kemudian residu yang tertinggal adalah dodekil klorida. Selanjutnya hasil reaksi ini dihitung rendemennya dan diidentifikasi dengan spektrofotometer FT-IR.

Sintesis Asam Azelat

Sebanyak 0,1 mol asam oleat dilarutkan dalam larutan KOH jenuh. Ke dalam wadah volume 5 L, dimasukkan 75 gram KMnO_4 dan 1,5 L akuades, dipanaskan sampai suhu 35°C sambil diaduk hingga semua permanganat larut. Kemudian campuran tersebut dipanaskan sampai suhu 60°C , lalu ditambahkan garan kalium oleat, diaduk selama 20-30 menit dan ditambahkan asam sulfat pekat sebanyak 75 mL. Setelah 10 menit, campuran disaring dalam keadaan hangat. Filtrat yang diperoleh dikristalisasi, disaring dan kristal yang diperoleh dikeringkan dalam oven 100°C , selanjutnya kristal ini dihitung rendemennya, ditentukan titik leburnya, kemudian diidentifikasi dengan spktrskopi FT-IR.

Sintesis Dikalium Azelat

Kedalam labu alas bulat 250 mL dicampurkan 0,1 mol asam azelat, 0,22 mol KOH dan 100 mL etanol absolut. Dilengkapi dengan pengaduk magnet, pendingin refluks dan dilakukan pemanasan dibawah refluks selama

30 menit. Setelah itu, pemanasan dihentikan dan campuran dibiarkan mencapai suhu kamar. Campuran reaksi dirotarievaporasi untuk menguapkan etanolnya. Residu yang tertinggal dilarutkan dalam 20 mL air panas sambil diaduk. Campuran reaksi dituangkan kedalam 150 mL larutan jenuh natrium klorida, diaduk kuat-kuat sambil didinginkan. Kristal yang terbentuk disaring lalu dicuci dengan sedikit larutan jenuh natrium klorida sebanyak dua kali, kemudian dibilas dengan metanol 60% dan selanjutnya dengan metanol kering. Kemudian kristal dikeringkan pada suhu 60 – 80 °C di atas gelas arloji dalam oven, selanjutnya dihitung rendemennya dan diidentifikasi dengan spektrofotometer FT-IR.

Pembuatan Gas HCl

Sebanyak 100 gram NaCl dimasukkan ke dalam labu yang berprinsip seperti pesawat Kipp's. Setelah dirangkai sedemikian rupa, kemudian diteteskan asam sulfat pekat secara perlahan dari atas untuk membentuk gas HCl. Dalam reaksi antara tridodekilamin (cair) dengan gas HCl dilakukan terus menerus sampai terbentuk padatan tridodekilamin hidroklorida (atau tridodekilammonium klorida) yang akan digunakan sebagai katalis dalam sintesis ester dialkil azelat.

Sintesis Ester Didodekil Azelat

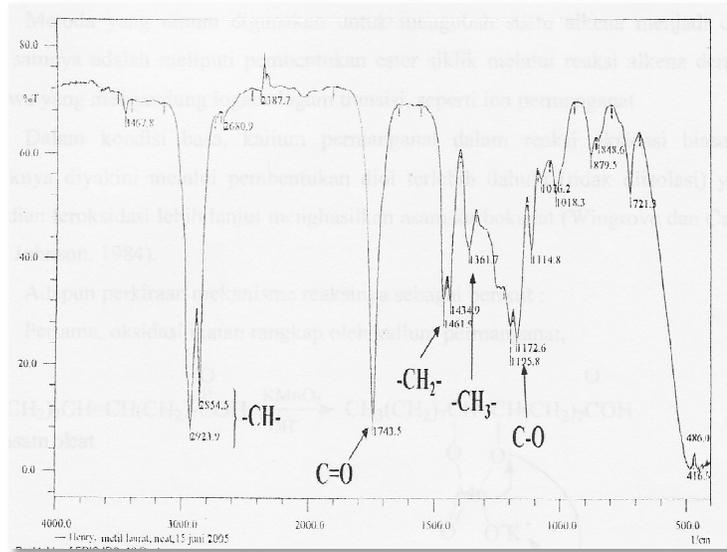
Kedalam labu leher tiga volume 250 mL ditempatkan 0,3 mol tridodekilammonium klorida. Melalui corong penetes dimasukkan pelarut kloroform ke dalam labu reaksi. Kemudian sebanyak 0,15 mol dikalium azelat yang telah diserbukkan dimasukkan ke dalam labu reaksi dengan diikuti pengaliran gas nitrogen. Campuran reaksi diaduk selama 15 menit sehingga dikalium azelat tersebut larut dalam kloroform. Selanjutnya diteteskan sebanyak 0,2 mol dodekil klorida

melalui corong penetes secara tetes demi tetes. Penambahan dodekil klorida diikuti dengan pengadukan pada suhu kamar selama 1 jam. Setelah itu, campuran reaksi direfluks selama 6 jam pada suhu 60-70 °C. Hasil reaksi yang diperoleh setelah diuapkan pelarutnya, dilarutkan kembali dalam heksana dan dicuci dengan akuades, kemudian hasil cucian dikeringkan dengan natrium sulfat anhidrat. Setelah heksana diuapkan, residu diuji kemurniannya melalui pemeriksaan kromatografi lapis tipis serta pemurniannya dilakukan secara kolom kromatografi menggunakan adsorben silika gel G-60 dengan eluen tertentu yang akan dicari dan sesuai untuk pemisahan ester tersebut. Kebenaran strukturnya dibuktikan melalui pemeriksaan spektroskopi FT-IR dan ¹H-NMR

HASIL DAN PEMBAHASAN

Sintesis Metil Laurat

Pada pembuatan metil ester laurat dari sebanyak 0,2 mol asam laurat yang direaksikan dengan metanol dengan katalis asam sulfat diperoleh metil laurat sebanyak 35,52 gram (83%). Selanjutnya hasil pemeriksaan analisa spektroskopi inframerah untuk metil ester laurat memberikan puncak-puncak frekuensi vibrasi pada daerah bilangan gelombang 2921,9-2854,5 cm⁻¹, 1743,5 cm⁻¹, 1461,9 cm⁻¹, 1361,7 cm⁻¹, dan 11,95,8 cm⁻¹ (Gambar 1). Frekuensi vibrasi 2921,9-2854,5 cm⁻¹ menunjukkan vibrasi ulur C-H sp³ pada CH₃ maupun CH₂ dan ini diperkuat pada frekuensi 1461,9 cm⁻¹ dan pada 11,95,8 cm⁻¹. Munculnya serapan pada frekuensi 1361,7 cm⁻¹ menunjukkan vibrasi C-O-C dan ini membuktikan bahwa gugus OH dari asam lemak diganti oleh gugus O-CH₃. Serapan pada frekuensi 1743,5 cm⁻¹ menunjukkan serapan khas dari gugus C=O.

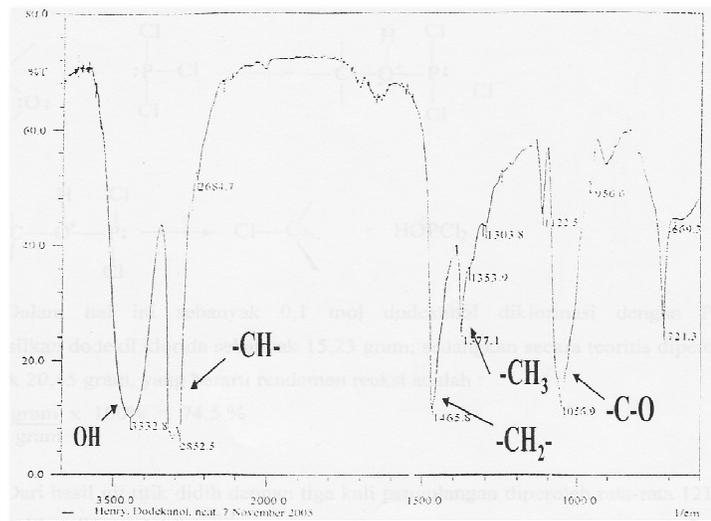


Gambar 1. Spektrum IR senyawa metil ester laurat

Sintesis Dodekanol

Pada pembuatan alkohol asam lemak (dodekanol), dari sebanyak 0,2 mol metil ester laurat yang digunakan menghasilkan dodekanol sebanyak 22,32 gram (60%). Selanjutnya hasil pemeriksaan analisa spektroskopi inframerah untuk dodekanol memberikan puncak-puncak frekuensi vibrasi pada daerah bilangan gelombang $3500\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$, $3000\text{-}2852\text{ cm}^{-1}$, $1750\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$, $1440\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$, $1377,1\text{-}1353,9\text{ cm}^{-1}$, dan $1056,9$

cm^{-1} . Frekuensi vibrasi pada daerah $1750\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ dan munculnya frekuensi pada daerah $3500\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan vibrasi ulur OH dan serapan lainnya muncul pada frekuensi $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan vibrasi C-H sp^3 dari CH_2 maupun CH_3 dan ini diperkuat pada frekuensi $1440\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$. Frekuensi pada daerah $1377,1\text{-}1353,9\text{ cm}^{-1}$ untuk CH_3 . Serapan pada frekuensi $1056,9\text{ cm}^{-1}$ merupakan vibrasi dari C-O-H.



Gambar 2. Spektrum IR senyawa dodekanol

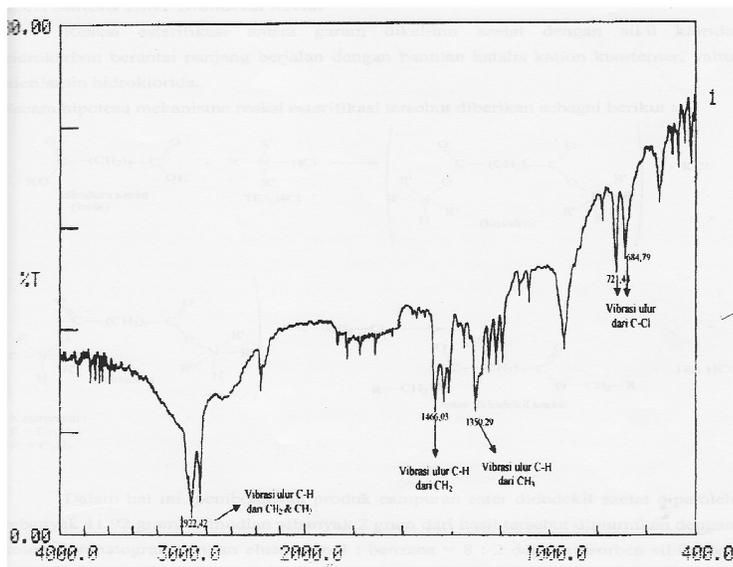
Sintesis Dodekil Klorida

Reaksi klorinasi ini berjalan seperti reaksi SN_2 dimana terjadi pembentukan alkyl klorida dan H_3PO_3 yang berwarna kuning yang selanjutnya

mengalami oksidasi menjadi H_3PO_4 yang berwarna putih. Terbentuknya alkil klorida dibuktikan dengan hilangnya frekuensi vibrasi pada daerah $3500\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ dan munculnya

frekuensi pada daerah $1425-1415\text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan vibrasi C-Cl dan ini diperkuat pada

frekuensi $850-600\text{ cm}^{-1}$.

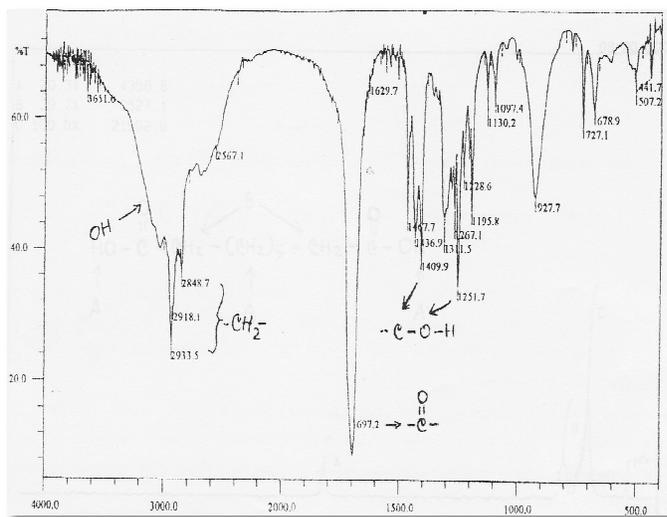


Gambar 3. Spektrum IR senyawa dodekil klorida.

Sintesis Asam Azelat

Sebanyak 0,1 mol asam oleat yang dilarutkan dalam larutan KOH jenuh dan 75 gram KMnO_4 menghasilkan asam azelat sebanyak 16,38 gram (87,13%). Titik lebur asam azelat mencapai 106°C . Data spectrum FT-IR menunjukkan puncak-puncak frekuensi vibrasi pada daerah bilangan gelombang $3400-2400\text{ cm}^{-1}$, $2933,5-2848,7\text{ cm}^{-1}$, $1697,2\text{ cm}^{-1}$, $1467,7-1409,9\text{ cm}^{-1}$, $1251,7\text{ cm}^{-1}$, dan $927,7\text{ cm}^{-1}$. Frekuensi vibrasi $3400-2400\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan vibrasi ulur

OH yang lebar. Ini diperkuat pada frekuensi $927,7\text{ cm}^{-1}$ yang merupakan tekukan OH di luar bidang. Munculnya frekuensi vibrasi $2933,5\text{ cm}^{-1}$, $2918,1\text{ cm}^{-1}$, $3400-2400\text{ cm}^{-1}$, dan $2848,7\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan vibrasi ulur C-H pada CH_2 (metilen). Serapan pada frekuensi $1697,2\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan serapan khas dari uluran gugus C=O asam karboksilat. Serapan pada frekuensi $1409,9\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan vibrasi ulur CH dari CH_2 (metilen), sedangkan frekuensi vibrasi $1251,7\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan tekukan C-O-H.

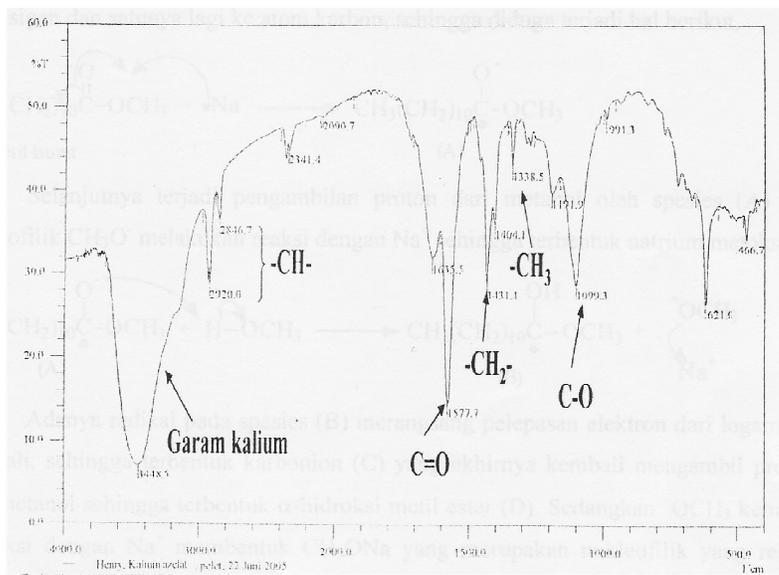


Gambar 4. Spektrum IR senyawa asam azelat.

Sintesis Dikalium Azelat

Pada pembuatan dikalium azelat yang menggunakan 0,1 mol asam azelat dan KOH berlebih dalam etanol diperoleh 23,76 gram (90%) dikalium azelat. Selanjutnya hasil pemeriksaan analisa spektroskopi inframerah memberikan puncak-puncak frekuensi vibrasi pada daerah bilangan gelombang 3400-3200 cm^{-1}

menunjukkan vibrasi ulur garam kalium asam lemak. Serapan pada frekuensi 2920-2846,7 cm^{-1} menunjukkan vibrasi ulur C-H pada CH_2 dan ini diperkuat pada frekuensi 1431-1404 cm^{-1} . Serapan pada frekuensi 1577,7 cm^{-1} menunjukkan serapan dari gugus C=O. Serapan pada daerah frekuensi 1191,9-1099,3 cm^{-1} menunjukkan vibrasi C-O-K.

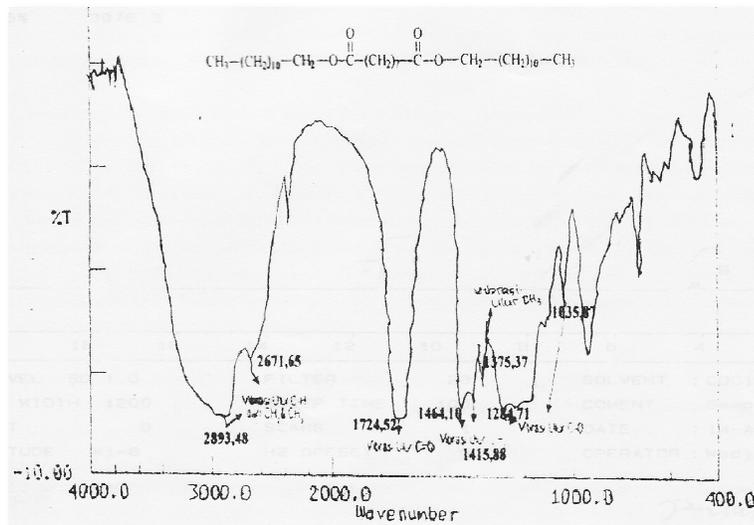


Gambar 5. Spektrum IR senyawa dikalium azelat.

Sintesis Ester Didodekil Azelat

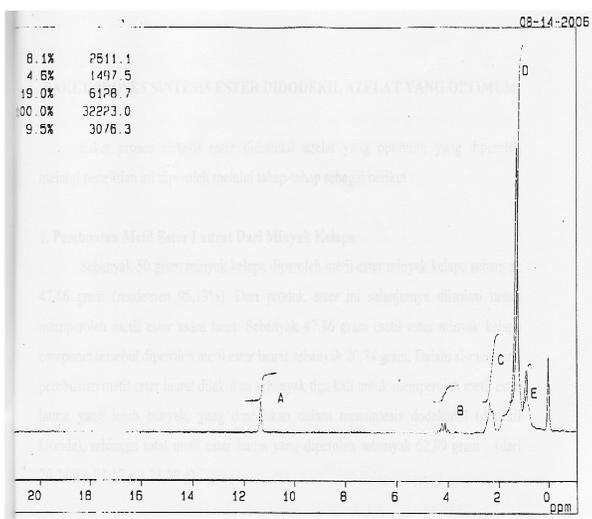
Pada pembuatan ester didodekil azelat yang menggunakan 0,2 mol dodekil klorida dengan 0,15 mol dikalium azelat dalam pelarut kloroform dengan katalis tridodekilamin hidroklorida diperoleh 41,92 gram (80%). Hasil yang diperoleh kemudian diperiksa kemurniannya melalui analisa KLT menggunakan berbagai developer dengan adsorben silika gel G-60 dan penampak noda uap iodium, ternyata memberikan noda lebih dari satu yang berarti hasil reaksi merupakan campuran. Setelah dimurnikan melalui kromatografi kolom dengan eluen etanol:benzene dengan adsorben

silika gel, maka diperoleh ester didodekil azelat sebanyak 34,123 gram. Terjadinya ester didodekil azelat didukung oleh data analisa inframerah memberikan frekuensi vibrasi 3784,68-2893,48 cm^{-1} menunjukkan vibrasi ulur C-H dari CH_2 maupun CH_3 dan ini diperkuat pada frekuensi 1464,10-1415,88 cm^{-1} untuk CH_2 metilen dan frekuensi 1375,37 cm^{-1} untuk CH_3 . Serapan pada frekuensi 1724,52 cm^{-1} menunjukkan serapan khas dari gugus C=O ester dan ini diperkuat dengan munculnya serapan pada 11035,87-937,49 cm^{-1} yang menunjukkan vibrasi C-O-C ester.



Gambar 6. Spektrum IR senyawa ester didodekil azelat.

Pemeriksaan melalui spektroskopi resonansi magnet inti dari ester didodekil azelat memberikan pergeseran kimia pada daerah sekitar 1 ppm memperlihatkan proton dari CH₃-CH₂- yang bertetangga dengan dua proton dari CH₂ rantai panjang. Kemudian pada daerah sekitar 1,5 ppm memperlihatkan proton dari CH₂ rantai panjang. Pergeseran kimia pada daerah sekitar 2,2 ppm memperlihatkan proton dari CH₂ rantai panjang. Pergeseran kimia pada daerah 1,575 ppm memperlihatkan proton dari CH₂ yang bertetangga dengan gugus C=O dan pergeseran kimia pada daerah 4,1 ppm memperlihatkan proton dari CH₂ dari CH₂-O.



Gambar 7. Spektrum ¹H-NMR senyawa ester didodekil azelat

KESIMPULAN

Reaksi esterifikasi antara garam asam lemak dengan alkil klorida berantai panjang dapat dilakukan menggunakan tridodekilamin hidroklorida sebagai katalis perpindahan dua fasa.

DAFTAR PUSTAKA

- Aritonang, H.F. 2003. Pembuatan Asam Laurat dari Minyak Kelapa. *Jurnal Eugenia*. Vol 22 (1). p: 45-48
- Aritonang, H.F. 2006. Sintesis Metil Ester Asam Lemak Minyak Kelapa Melalui Reaksi Transesterifikasi Katalis Basa. *Jurnal Sains*. Vol. 6. No.1. p : 15 – 20
- Christie W.W. 1993. *Preparation Of Ester Derivatives Of Fatty Acids For Chromatographic Analysis*. In *Advances in Lipid Methodology-Two*, pp : 69-111. Oily Press. Dundee. Scotland
- Ketaren, S. 1989. *Minyak dan Lemak Pangan*. Edisis kedua UI Press. Jakarta
- Matsjeh, S. 1993. *Kimia Organik Dasar I*. FMIPA UGM. Yogyakarta
- Merker, R.L. and M.J. Scott. 1961. The Reaction of Alkyl Halides With Carboxylic Acids and Phenols in The Presence of Tertiary Amines. *J. Org. Chem*. Vol 26, pp: 5180-5182
- Mobashery, S and M. Johnston. 1985. A New Approach to The Preparation of N-Carboxy α -amino Acid Anhydrides. *J. Org. Chem*. Vol 50, pp : 2200-2202.
- Morrison, R.T. and R.N. Boyd. 1987. *Organic Chemistry*. Fifth Edition. Prentice-Hall of India Private Limited. New Delhi.
- Smith, M.B. 1994. *Organic Synthesis*. McGraw Hill International Edition. Connecticut. USA.