

KONVERSI DAN KARAKTERISASI ISOEUGENOL ASETAT MENJADI VANILIN ASETAT

Asep Kadarohman, Heli Siti H, M. Salman Fareza
Jurusan Kimia FPMIPA Universitas Pendidikan Indonesia, Bandung

ABSTRAK

Seiring dengan laju pertumbuhan penduduk dan kebutuhan dunia, maka sebagian besar kebutuhan vanilin di dunia dibuat secara sintesis. Selain vanilin sintetik, vanilin asetat dapat juga digunakan sebagai bahan alternatif dikarenakan memiliki sifat dan aroma mirip dengan vanilin. Pada penelitian ini dilakukan konversi isoeugenol asetat menjadi vanilin asetat dengan menggunakan *microwave* pada kondisi bebas pelarut serta melakukan karakterisasi terhadap produk vanilin asetat yang diperoleh. Hasil konversi menghasilkan randemen vanilin asetat sebesar 26,04 % pada kondisi pemanasan *microwave* dengan daya 600 W selama 5 menit. Hasil karakterisasi dengan spektrofotometer ultra violet (UV) menunjukkan puncak pada panjang gelombang maksimum 256,5 nm yang khas untuk kromofor benzen. Hasil karakterisasi dengan *Fourier Transform Infra Red* (FTIR) menunjukkan puncak pada bilangan gelombang 2734 cm^{-1} dan 2852 cm^{-1} yang khas menunjukkan adanya vibrasi ikatan C-H aldehida serta puncak pada bilangan gelombang 1701 cm^{-1} yang menunjukkan adanya vibrasi karbonil suatu aldehida. Karakterisasi dengan *Proton-Nuclear Magnetic Resonance* ($^1\text{H-NMR}$) menunjukkan adanya sinyal pada geseran kimia 2,30 (s, 3H); 3,90 (s, 3H); 4,91; 7,27 (d, 1H); 7,55 (dd, 1H); 7,60 (d, 1H); 9,94 (s, 1H). Geseran kimia pada 9,94 ppm menunjukkan khas untuk atom H yang terikat pada gugus aldehida. Karakterisasi dengan *Carbon-Nuclear Magnetic Resonance* ($^{13}\text{C-NMR}$) menunjukkan sinyal 10 buah atom C pada geseran kimia 20,5; 56,6; 112,6; 124,7; 125,1; 137,0; 146,4; 153,6; 170,1; 193,1. Karakterisasi dengan *Gas Chromatography-Mass Spectra* (GC-MS) menunjukkan m/z senyawa tersebut 194. Hasil karakterisasi secara keseluruhan menunjukkan bahwa hasil konversi isoeugenol asetat menjadi vanilin asetat telah berhasil dilakukan.

Kata kunci: konversi, karakterisasi, vanilin asetat

PENDAHULUAN

Vanilin merupakan senyawa kimia yang sering digunakan sebagai perisa pada makanan dan pada konsentrasi yang tinggi dapat digunakan sebagai antioksidan (Heuvel, 2001). Secara alami untuk mendapatkan senyawa vanilin dapat diperoleh dengan cara isolasi dari buah vanilla (*Vanilla planifolia Andrews*). Namun seiring dengan laju pertumbuhan penduduk dan kebutuhan dunia akan bahan pengharum dan pewangi makanan, minuman dan bahan kosmetika maka selain dihasilkan dari isolasi buah vanilla sebagian besar kebutuhan vanilin di dunia dibuat secara sintesis (Suwarso, dkk, 2002). Tingginya pangsa pasar vanilin sintesis ini disebabkan oleh ketidakmampuan produsen vanilin alami untuk mencukupi kebutuhan konsumen dan faktor harga yang sangat mahal. Saat ini perbandingan harga vanilin sintesis dengan vanili alami adalah 1 : 10 sampai 1 : 15 (SIPUK, 2007). Selain vanilin

sintetik, vanilin asetat dapat juga digunakan sebagai bahan alternatif dikarenakan memiliki sifat yang hampir sama dengan vanilin.

Vanilin asetat merupakan senyawa dengan memiliki aroma mirip dengan vanilin (Rasasti, 2006) dan juga biasa digunakan untuk zat aditif pada makanan. Selain itu adanya gugus reaktif aldehida maka akan menyebabkan vanillin asetat dapat dengan mudah teroksidasi sehingga dapat juga digunakan sebagai bahan antioksidan (Rasasti, 2006). Vanilin asetat dapat disintesis dengan berbagai macam cara yaitu dengan proses asetilasi senyawa vanilin, mereduksi vanillin secara elektrolitik sehingga menghasilkan vanilil alkohol yang kemudian dilakukan asetilasi, dan oksidasi isoeugenol asetat dengan asam kromat dengan kehadiran asam sulfanilik (Burdock, 1997).

Pada penelitian sebelumnya yang dilakukan oleh Rasasti (2006), sintesis vanilin asetat dilakukan dengan metode *bacth* yaitu dengan cara melarutkan isoeugenol asetat dengan menggunakan diklorometana dan air

kemudian dioksidasi dengan $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ dan penambahan surfaktan Tween 80 pada pemanasan suhu 36°C selama 1-4 jam. Secara umum, proses pemanasan dalam reaksi organik menggunakan pemanasan tradisional seperti dengan menggunakan penangas minyak, penangas pasir, dan penangas mantel. Pemanasan dengan cara ini biasanya membutuhkan waktu yang lebih lama sehingga dapat mengakibatkan terjadinya dekomposisi baik pada substrat, pereaksi, maupun produk yang dihasilkan. Hal ini berbeda bila proses pemanasan tersebut menggunakan teknik gelombang mikro, dimana pemanasan dengan gelombang mikro akan mengurangi terjadinya dekomposisi terhadap produk yang dihasilkan atau dekomposisi yang diakibatkan oleh produk tersebut (Lidstrom, 2001). Selain itu banyaknya pereaksi yang digunakan pada saat proses sintesis tersebut tentunya dapat memberikan pengaruh terhadap efisiensi dan ramah tidaknya proses tersebut.

Pada penelitian kali ini akan dilakukan konversi isoeugenol asetat menjadi vanilin asetat dengan menggunakan gelombang mikro pada kondisi bebas pelarut. Reaksi bebas pelarut (reaksi dalam keadaan padatan) memiliki beberapa keuntungan seperti mengurangi polusi, mengurangi biaya dalam suatu prosedur, menyederhanakan suatu prosedur, dan menghemat tenaga kerja (Nagendrappa, 2002). Oksidator yang digunakan pada proses sintesis tersebut adalah campuran $\text{KMnO}_4/\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Luu, 2009)

METODE PENELITIAN

Bahan

Bahan-bahan yang digunakan adalah isoeugenol asetat, KMnO_4 , $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Na_2SO_4 anhidrat, silika gel untuk kromatografi kolom ukuran 0,04-0,063 mm, silika Art 7733/impreg, air suling, dietileter, etilasetat, N-heksan, kloroform, dan aseton.

Peralatan

Alat yang digunakan adalah alat-alat gelas, neraca analitik, botol vial, rotary evaporator Buchi, oven, pompa vakum dan cawan Buchner, *magnetic stirrer*, *Microwave* Elektrolux, kolom kromatografi, mortar, *chamber* untuk KLT, pipa kapiler, lampu UV, *Fourier Transform Infra Red* (FTIR) Shimadzu 8400, Spektrofotometer UV-Vis mini Shimadzu 1240, *Proton-Nuclear Magnetic Resonance* ($^1\text{H-NMR}$) JEOL ECA 500-500 MHz, *Carbon-*

Nuclear Magnetic Resonance ($^{12}\text{C-NMR}$) JEOL ECA 500-125 MHz, *Gas Chromatography-Mass Spectra* (GC-MS) Shimadzu QP-5050 Series (Class-5000 Ver 2.2).

Cara Kerja

Preparasi PP/4CSP

Dilartukan $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (CSP) (71,856 gram) kedalam air suling. Setelah semua CSP larut maka ditambahkan KMnO_4 (PP) (11,376 gram) kemudian dipanaskan pada suhu 80°C selama 10 menit sambil diaduk hingga homogen dengan *magnetic stirrer*. Setelah larutan tersebut dingin dimasukkan ke dalam botol vial berukuran 100 mL yang kemudian dievaporasi dengan menggunakan evaporator hingga didapatkan padatan yang berwarna ungu kecoklatan. Padatan tersebut dihaluskan dengan mortar hingga menjadi serbuk yang homogen.

Proses Konversi Isoeugenol asetat Menjadi Vanilin asetat

Ditimbang isoeugenol asetat sebanyak 0,103 gram dan PP/4CSP sebanyak 2,316 gram yang kemudian dicampurkan kedalam gelas kimia 100 mL dan ditutup dengan aluminium foil. Dipanaskan ke dalam *microwave* dengan daya dan waktu tertentu. Setelah dingin, ditambahkan 50 mL dietileter kemudian diaduk dengan *magnetic stirrer* selama 15 menit. Disaring dengan menggunakan cawan Buchner dan pompa vakum kemudian diambil filtratnya. Filtrat kemudian dimasukkan kedalam botol vial yang telah diketahui bobotnya lalu dievaporasi dengan evaporator. Botol vial kemudian ditimbang kembali. Dilakukan analisa dengan GC-MS untuk mengetahui kadar vanilin asetat yang terbentuk dan dilihat daya serta waktu yang optimum pada proses oksidasi tersebut.

Isolasi dan Pemurnian Vanilin asetat

Isolasi dan pemurnian dilakukan dengan menggunakan Kromatografi Flash (KF) dengan menggunakan eluen etilasetat-heksan (1:9) dan silika gel sebagai fasa diam.

HASIL PENELITIAN

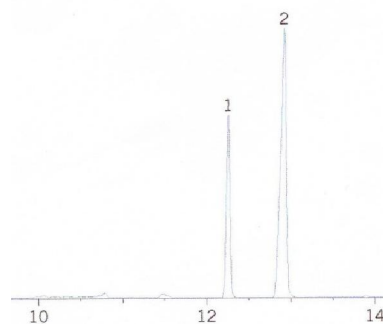
Proses Konversi Isoeugenol asetat Menjadi Vanilin asetat

Pada daya 200 W dengan variasi waktu dapat terlihat bahwa kondisi proses pemanasan selama 15 menit memberikan hasil vanilin asetat yang optimum yaitu 16,04 %. Sementara pada kondisi pemanasan selama 10 menit memberikan hasil yang minimum bahkan tidak terbentuk vanillin asetat sama sekali. Pada daya 400 W dengan variasi waktu dapat terlihat bahwa kondisi proses pemanasan selama 5 menit memberikan hasil vanilin asetat yang optimum yaitu 17,17 %. Sementara pada kondisi pemanasan selama 15 menit memberikan hasil yang minimum yaitu 7,12 %. Pada daya 600 W dengan variasi waktu dapat terlihat bahwa kondisi proses pemanasan selama 5 menit memberikan hasil vanilin asetat yang paling optimum yaitu 26,89 %. Sementara pada kondisi pemanasan selama 10 menit isoeugenol asetat masih sebagai komponen mayor yaitu sebanyak 84,71 %. Pada waktu pemanasan 20 menit tidak terbentuk vanilin asetat sama sekali bahkan seluruh isoeugenol asetat sudah berubah

menjadi senyawa lain. Keseluruhan hasil konversi tersebut dapat dilihat pada Tabel 1.

Isolasi dan Pemurnian Vanilin asetat

Hasil isolasi merupakan padatan seperti balsam berwarna putih dan berbau khas seperti vanillin dengan randemen yang dihasilkan sebesar 26,04 %. Pengukuran dengan GC-MS didapatkan kemurnian vanillin asetat sebesar 73,16 % dengan waktu retensi 12,903 dan perbandingan m/z 194

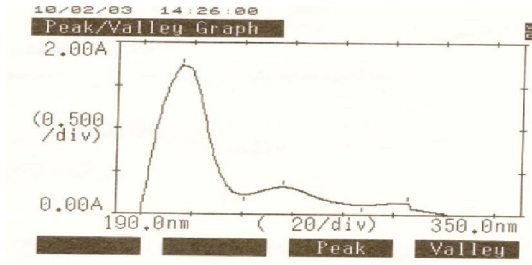


Tabel 1. Hasil konversi Isoeugenol asetat menjadi Vanilin asetat (GCMS)

Kondisi		Isoeugenol asetat (%)	Vanilin asetat (%)	Komponen lain (%)
Daya (W)	Waktu (menit)			
264	5	48,49	14,3	37,21
	10	53,66	-	46,34
	15	60,75	16,04	23,21
	20	37,98	14,52	47,5
400	5	47,65	17,17	35,18
	10	71,98	9,36	18,66
	15	50,63	7,12	42,25
	20	37,70	15,19	47,11
600	5	33,49	26,89	39,62
	10	84,71	-	15,29
	15	18,03	2	79,97
	20	-	-	100

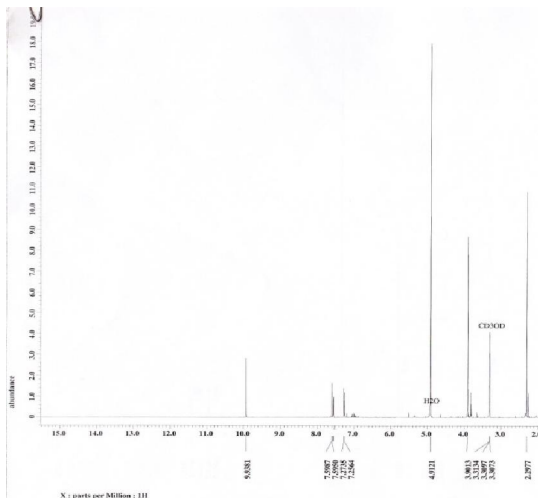
Karakterisasi Vanilin asetat

Berdasarkan hasil spektrum UV muncul puncak pada panjang gelombang 256, 5 nm merupakan puncak dari adanya suatu kromofor terkonjugasi yaitu turunan benzen



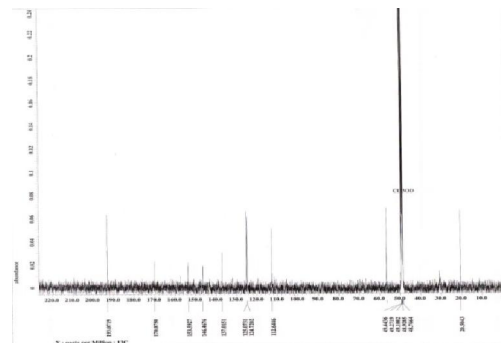
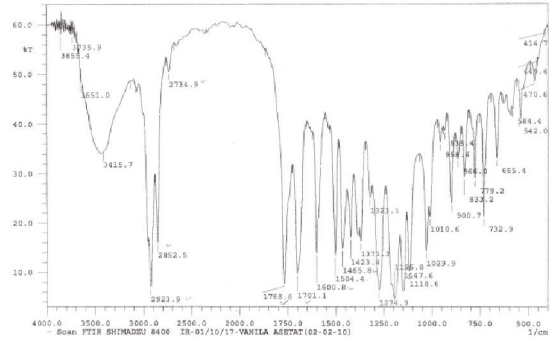
Karakterisasi dengan IR muncul bilangan gelombang pada 2852 dan 2734 cm^{-1} merupakan

Berdasarkan hasil analisa dengan menggunakan NMR ^1H didapatkan spektrum vanilin asetat yang muncul pada geseran kimia sebagai berikut: NMR ^1H (500 MHz) (ppm) = 2,30 (s, 3H); 3,90 (s, 3H); 4,91; 7,27 (d,1H); 7,55 (dd, 1H); 7,60 (d,1H) ; 9,94 (s,1H).



Sedangkan hasil pengukuran dengan NMR ^{13}C , didapatkan spektrum vanilin asetat yang muncul pada geseran kimia sebagai berikut NMR ^{13}C (50 MHz) (ppm) = 20,5; 56,6; 112,6; 124,7; 125,1; 137,0; 146,4; 153,6; 170,1; 193,1

khas untuk vibrasi ikatan $-\text{C}-\text{H}$ (aldehid) yang muncul sebagai 2 puncak. Pada bilangan gelombang 1768 cm^{-1} dan 1701 cm^{-1} muncul puncak kuat yang menunjukkan khas untuk vibrasi ikatan pada senyawa karbonil. Pada bilangan gelombang 1600 cm^{-1} dan 1465 cm^{-1} menunjukkan daerah serapan $\text{C}=\text{C}$ aromatik.



KESIMPULAN

Berdasarkan keseluruhan data hasil konversi yang diperoleh tidak ditemukan perbandingan lurus antara kenaikan daya serta lamanya waktu pemanasan terhadap kenaikan jumlah vanilin asetat yang dihasilkan. Hasil konversi isoeugenol asetat menjadi vanilin asetat menghasilkan randemen vanilin asetat sebesar 26,04 % dengan kemurnian 73,16 % pada kondisi pemanasan *microwave* dengan daya 600 W selama 5 menit. Berdasarkan keseluruhan

hasil karakterisasi tersebut menunjukkan bahwa senyawa yang didapatkan adalah vanilin asetat.

DAFTAR PUSTAKA

- Burdock, G.A. (1997). *Encyclopedia of Food and Color Additives*, Volume III. CRC Press Inc.
- Heuvel, R.H. H. van den, Fraaije, M.W., Laane, C., Willem J. H. van Berkel. (2001). "Enzymatic Synthesis of Vanilin". *J. Agric. Food Chem.*, 49, p.2954-2958.
- Lidstrom, P., Tierney, J., Wathey, B., Westman, J. (2001). "Microwave assisted organic synthesis-a review", *Tetrahedron*, 57, p.9225-9283.
- Luu, T.X.T., Lam, T.T., Le, T.N., Duus, F. (2009). "Fast and Green Microwave-Assisted Conversion of Essential Oil Allylbenzenes into the Corresponding Aldehydes via Alkene Isomerization and Subsequent Potassium Permanganate Promoted Oxidative Alkene Group Cleavage", *Molecules*, 14, 3411-3424;
- Nagendrappa, Gopalpur. (2002). "Organic Synthesis under Solvent-Free Condition: An Environmentally Benign Procedure I", *Resonance*, p59-68.
- Rasasti, Diyana. (2006). *Oksidasi Isoeugenol asetat dan Uji Aktivitas Antioksidan Senyawa Turunannya*, Skripsi, Fakultas Pendidikan Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, UPI.
- Sistem Informasi Terpadu Pengembangan Usaha Kecil (SIPUK). (2007). Perkebunan Vanili. [Online] Tersedia: <http://www.bi.go.id/sipuk/id/?id=4&no=21005&idrb=42501> (14 Oktober 2009)
- Suwarso, W.P., Sukri, T., Wijaya, H. (2002). "Reaksi Penataan Ulang Sigmatropik Hidrogen [1,3] Secara Termal dan Reaksi Penataan Ulang Prototropik [1,3] yang Dikatalisis oleh Katalis Transfer Fase (PTC), (18)-Crown Ether-6: Semi-Sintesis Vanili dari Eugenol". *Makara Sains*, 6, (1).