

**SINTESIS ESTER ARABINOVANILAT DENGAN METODE FISCHER
MENGUNAKAN PELARUT ASETON**

KARYA UTAMA SARJANA KIMIA

RIDWAN ALI

0303030533



Departemen Kimia

Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam

Universitas Indonesia

Depok

2008

**SINTESIS ESTER ARABINOVANILAT DENGAN METODE FISCHER
MENGUNAKAN PELARUT ASETON**

**Skripsi ini diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar
Sarjana Sains**

Oleh :

Ridwan Ali

0303030533



2008

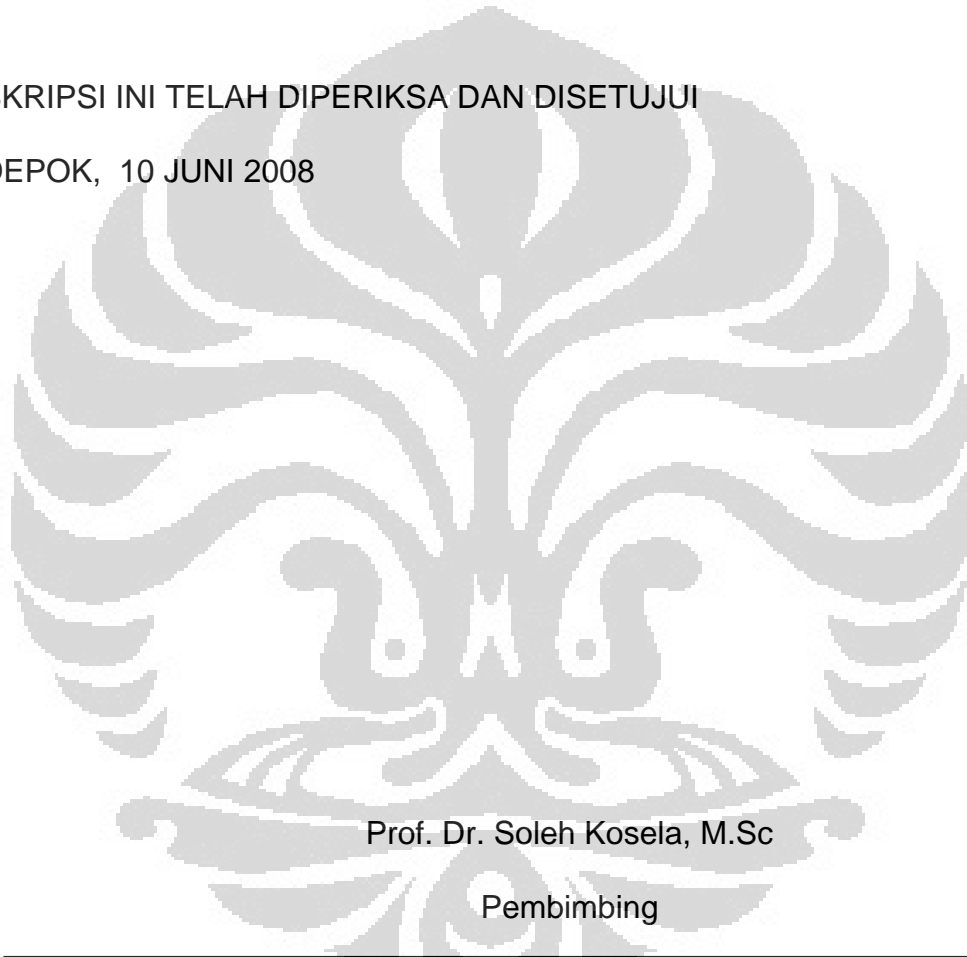
JUDUL SKRIPSI : SINTESIS ESTER ARABINOVANILAT DENGAN METODE
FISCHER MENGGUNAKAN PELARUT ASETON

NAMA : RIDWAN ALI

NPM : 0303030533

SKRIPSI INI TELAH DIPERIKSA DAN DISETUJUI

DEPOK, 10 JUNI 2008



Prof. Dr. Soleh Kosela, M.Sc

Pembimbing

Tanggal lulus Ujian Sidang Sarjana :

Penguji I : Drs. Sultan Badjri, M.Si

Penguji II : Drs. Riswiyanto, M.Si

Penguji III : Dr. Widayanti Wibowo

“Tidak ada Tuhan melainkan Allah Yang Maha Penyantun dan Pemurah. Maha Suci Allah, Tuhan pemelihara ‘arasy Yang Maha Agung. Segala puji bagi Allah Tuhan seru sekalian alam. KepadaMulah aku memohon sesuatu yang mewajibkan rahmatMu, dan sesuatu yang mendatangkan ampunanMu, dan memperoleh keuntungan pada tiap-tiap kebaikan dan keselamatan dari segala dosa. Janganlah Engkau biarkan dosa daripada diriku, melainkan Engkau ampuni dan tidak ada sesuatu kesulitan melainkan Engkau beri jalan keluar, dan tidak pula suatu hajat yang mendapat kerelaanMu, melainkan Engkau kabulkan. Wahai Tuhan Yang Paling Pengasih dan Penyayang.”

(HR. Turmudzi dan Ibnu Abi Aufa)

Doa ini dipanjatkan penulis se usai melaksanakan shalat hajat.

ABSTRAK

RIDWAN ALI (0303030533)

SINTESIS ESTER ARABINOVANILAT DENGAN METODE FISCHER MENGUNAKAN PELARUT ASETON

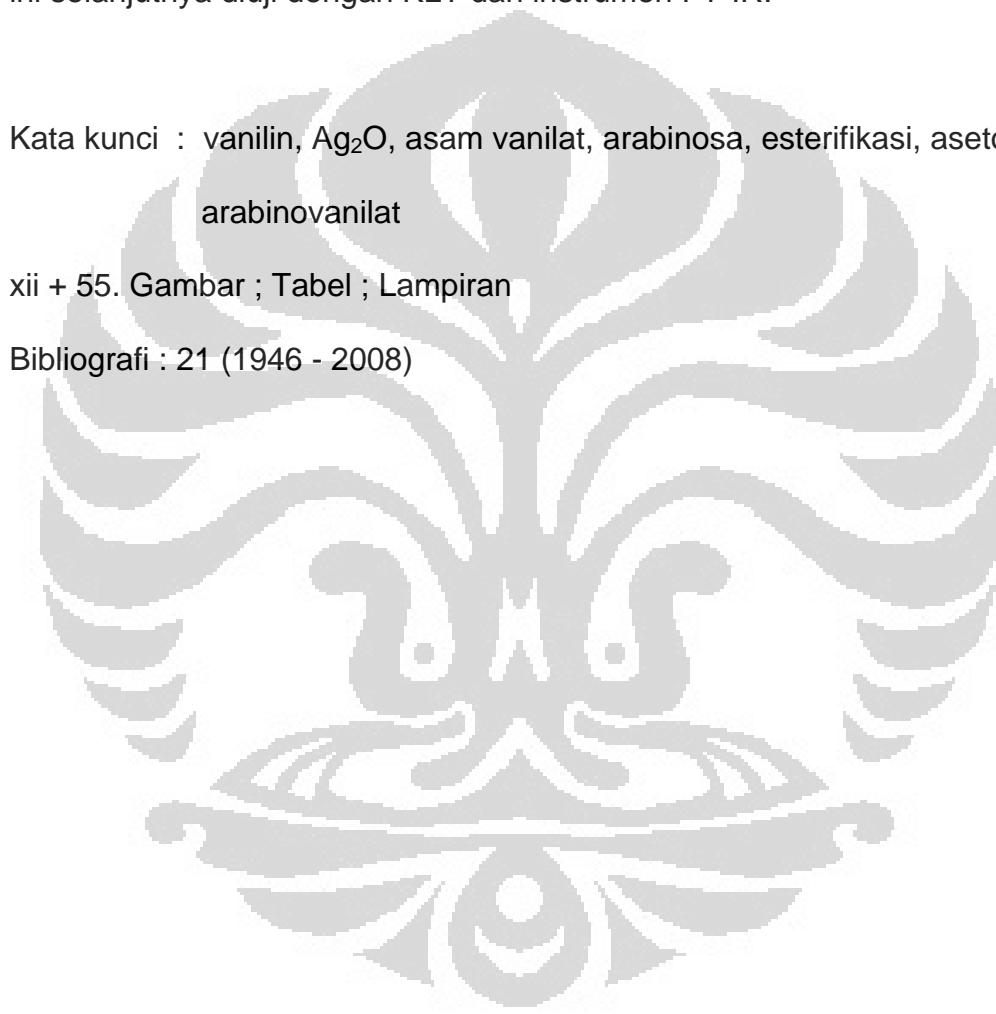
Ester adalah salah satu senyawa derivat asam karboksilat selain asil halida, anhidrida asam, dan amida yang dapat dibuat dengan mereaksikan asam karboksilat dengan alkohol. Reaksi pembuatan ester lebih dikenal sebagai reaksi esterifikasi dimana gugus hidroksil (-OH) dari asam karboksilat dapat disubstitusi oleh gugus alkoksi (-OR) dari alkohol. Reaksi esterifikasi merupakan reaksi kesetimbangan yang bersifat reversibel (bolak-balik). Pada penelitian ini senyawa ester berhasil disintesis dari arabinosa dan asam vanilat. Arabinosa merupakan senyawa karbohidrat dengan jenis monosakarida aldopentosa yang diketahui memiliki empat gugus alkohol (*tetra-ol*), sedangkan asam vanilat merupakan senyawa aromatik yang memiliki gugus karboksilat, metoksi, dan fenolik. Asam vanilat yang digunakan berasal dari vanilin yang telah dioksidasi oleh oksidator Ag_2O . Berat asam vanilat yang diperoleh sebanyak 3,5551 g dengan rendemen 84,57 %. Dari uji KLT diketahui R_f asam vanilat yaitu 0,50 dan R_f vanilin 0,84 pada eluen petroleum eter : etil asetat = 2 : 3. Metode yang digunakan pada esterifikasi arabinosa dengan asam vanilat adalah metode esterifikasi Fischer dengan alat refluks menggunakan pelarut aseton. Pelarut aseton dipilih karena bersifat netral sehingga tidak mempengaruhi aktivitas katalis asam dalam sistem esterifikasi.

Perbandingan mol antara arabinosa dengan asam vanilat yang digunakan adalah 1 : 4 karena diharapkan semua gugus asam dapat tersubstitusi ke gugus alkohol. Pemanasan pada proses esterifikasi dilakukan selama 24 jam pada temperatur 65 °C. Berat ester yang diperoleh sebesar 0,5156 g dengan rendemen 85,86 %. Ester ini selanjutnya diuji dengan KLT dan instrumen FT-IR.

Kata kunci : vanilin, Ag_2O , asam vanilat, arabinosa, esterifikasi, aseton,
arabinovanilat

xii + 55. Gambar ; Tabel ; Lampiran

Bibliografi : 21 (1946 - 2008)

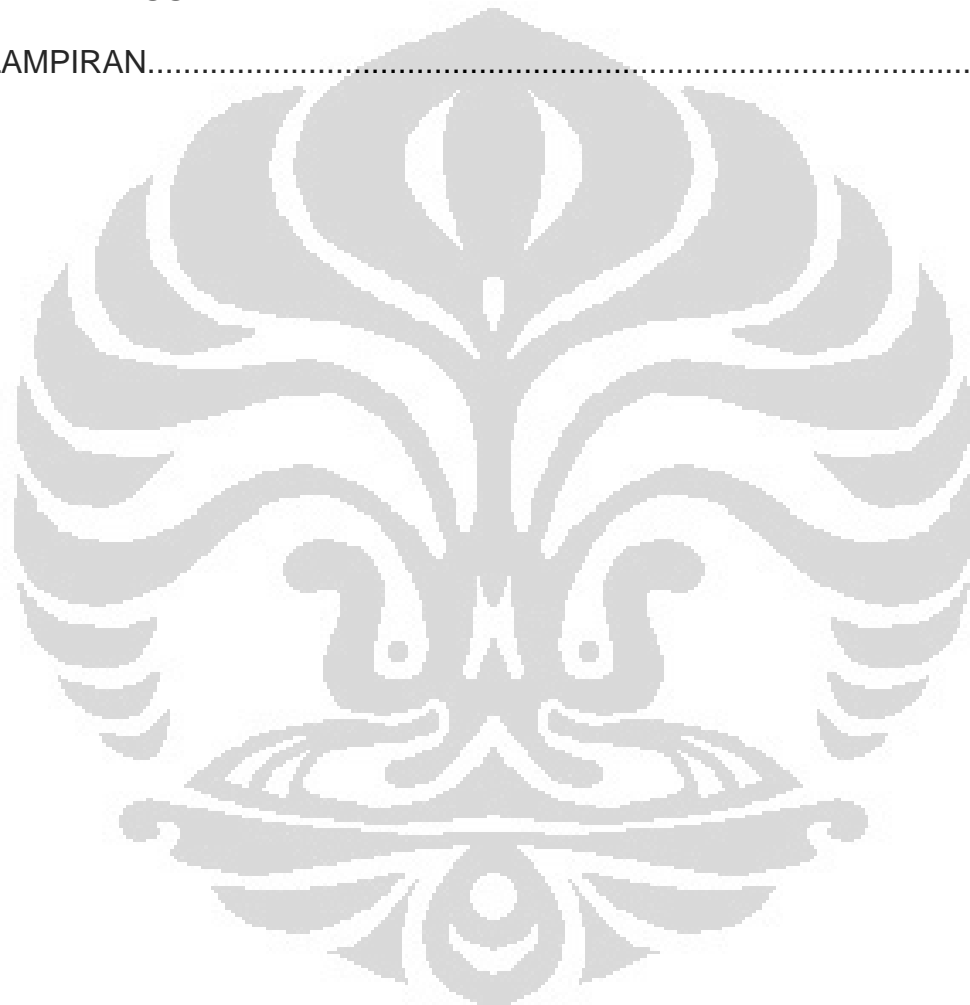


DAFTAR ISI

	Halaman
KATA PENGANTAR	i
ABSTRAK	iv
DAFTAR ISI	vi
DAFTAR GAMBAR	ix
DAFTAR TABEL	xi
DAFTAR LAMPIRAN	xii
BAB I. PENDAHULUAN.....	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Tujuan Penelitian.....	3
BAB II. TINJAUAN PUSTAKA.....	4
2.1 Ester.....	4
2.2 Arabinosa.....	6
2.3 Vanilin	8
2.4 Asam Vanilat	11
2.5 Pembuatan Asam Vanilat.....	11
2.6 Esterifikasi.....	12
2.6.1 Cara Deanstark	14
2.6.2 Cara Refluks (Konvensional.....	15
2.7 Kromatografi Lapisan Tipis (KLT).....	16
2.8 Spektroskopi Infra Merah (FT-IR).....	18

BAB III. ALAT, BAHAN, DAN METODE PENELITIAN.....	20
3.1 Alat.....	20
3.2 Bahan.....	20
3.3 Metode Penelitian.....	21
3.3.1 Pembuatan Asam Vanilat	21
3.3.1.1 Oksidasi Vanilin.....	21
3.3.1.2 Ekstraksi Asam Vanilat.....	21
3.3.1.3 Uji Kemurnian Asam Vanilat.....	22
3.3.2 Esterifikasi Asam Vanilat dengan Arabinosa.....	22
3.3.2.1 Esterifikasi Cara Deanstark	22
3.3.2.2 Esterifikasi Cara Refluks.....	23
3.3.3 Proses Pemurnian Ester Arabinovanilat.....	24
3.3.4 Uji Kemurnian Ester Arabinovanilat.....	24
BAB IV. HASIL DAN PEMBAHASAN	25
4.1 Pembuatan Asam Vanilat	25
4.2 Pemurnian Asam Vanilat	29
4.3 Uji Kemurnian Asam Vanilat.....	29
4.3.1 Uji KLT Asam Vanilat	29
4.3.2 Uji FT-IR Asam Vanilat	31
4.4 Esterifikasi Asam Vanilat dengan Arabinosa	34
4.5 Pemurnian Ester Arabinovanilat	38
4.6 Uji Kemurnian Ester Arabinovanilat	40
4.6.1 Uji KLT Ester Arabinovanilat.....	40

4.6.2 Uji FT-IR Ester Arabinovanilat	42
BAB V. KESIMPULAN DAN SARAN	44
5.1 Kesimpulan.....	44
5.2 Saran.....	45
DAFTAR PUSTAKA.....	46
LAMPIRAN.....	48

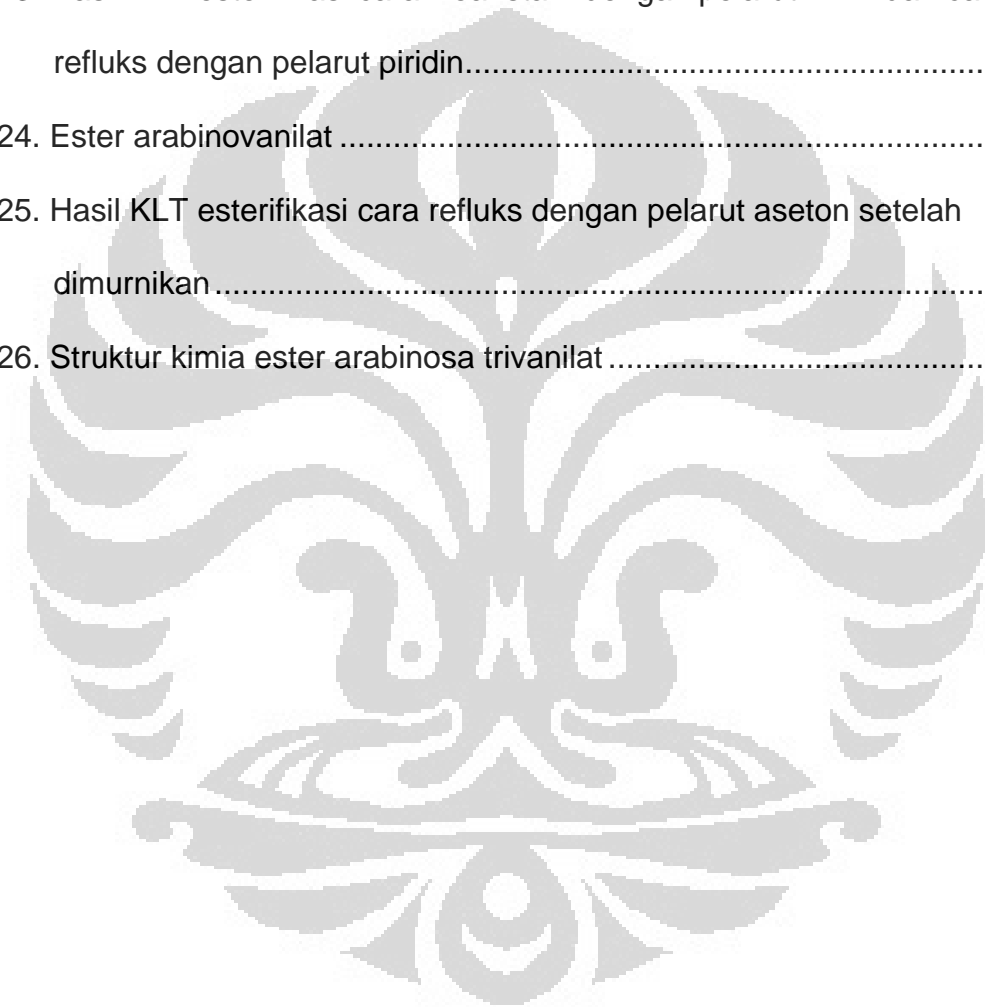


DAFTAR GAMBAR

Halaman

1. Struktur senyawa ester <i>Chinese</i> gallotannin	2
2. Hubungan sintetik senyawa ester dengan senyawa lain.....	5
3. Proyeksi Fischer dan proyeksi Haworth D-arabinosa	6
4. Proyeksi Fischer dari D-arabinosa dan L-arabinosa	7
5. Mutarotasi D-arabinosa.....	8
6. Struktur vanilin	9
7. Reaksi sintesis vanilin dari eugenol	9
8. Fermentasi glukovanilin	10
9. Tanaman <i>Vanilla planifolia</i>	10
10. Struktur asam vanilat	11
11. Reaksi oksidasi vanilin menjadi asam vanilat	12
12. Mekanisme reaksi esterifikasi Fischer	13
13. Alat Deanstark	15
14. Alat refluks	16
15. Spektrofotometer FT-IR	19
16. Endapan Ag ₂ O	26
17. Endapan Ag	27
18. Garam dari senyawa fenol	28
19. Asam vanilat hasil sintesis	29

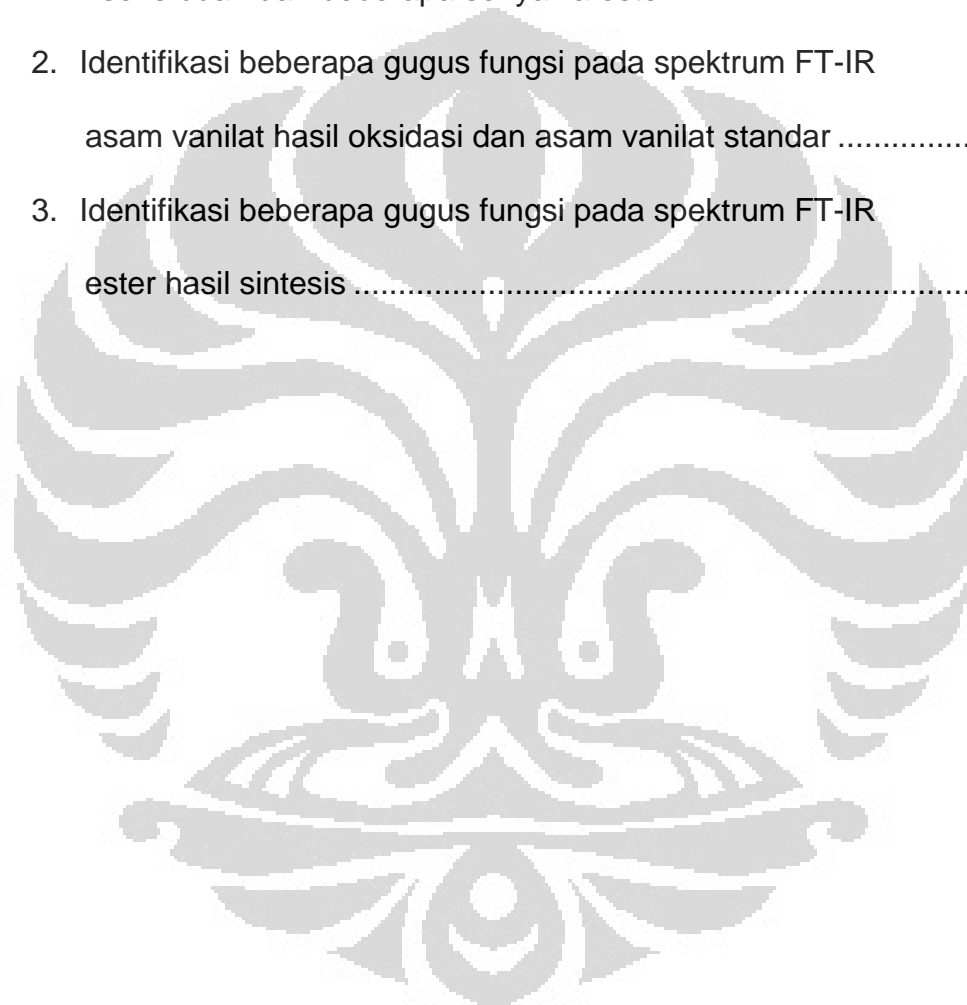
20. Hasil KLT asam vanilat dan vanilin	30
21. Struktur dimer asam karboksilat.....	33
22. Hasil KLT esterifikasi cara refluks dengan pelarut aseton sebelum dimurnikan	37
23. Hasil KLT esterifikasi cara Deanstark dengan pelarut DMF dan cara refluks dengan pelarut piridin.....	38
24. Ester arabinovanilat	40
25. Hasil KLT esterifikasi cara refluks dengan pelarut aseton setelah dimurnikan	41
26. Struktur kimia ester arabinosa trivanilat	42



DAFTAR TABEL

Halaman

1. Esens buah dari beberapa senyawa ester	5
2. Identifikasi beberapa gugus fungsi pada spektrum FT-IR asam vanilat hasil oksidasi dan asam vanilat standar	32
3. Identifikasi beberapa gugus fungsi pada spektrum FT-IR ester hasil sintesis	43



DAFTAR LAMPIRAN

Halaman

1. Skema kerja	48
2. Pembuatan asam vanilat.....	49
3. Mekanisme reaksi esterifikasi Fischer.....	50
4. Esterifikasi Arabinovanilat.....	51
5. Spektrum FT-IR vanilin.....	52
6. Spektrum FT-IR asam vanilat hasil oksidasi vanilin	53
7. Spektrum FT-IR asam vanilat standar.....	54
8. Spektrum FT-IR ester arabinovanilat	55

BAB I

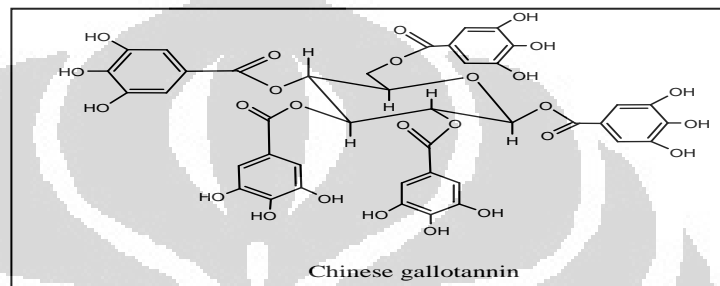
PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Senyawa monosakarida adalah suatu metabolit primer yang menjadi salah satu sumber energi dan *sweetener* untuk keperluan hidup. Senyawa monosakarida di alam dapat terdiri dari lima atom karbon ($C_5H_{10}O_5$) dan enam atom karbon ($C_6H_{12}O_6$) dimana rumus empirisnya adalah $C_n(H_2O)_n$. Dari rumus tersebut dapat diketahui bahwa karbohidrat merupakan senyawa karbon yang “terhidrat”, dengan nilai nisbah karbon terhadap hidrogen dan oksigen dalam perbandingan 1 : 2 : 1¹. Kata “sakarida” itu sendiri diturunkan dari bahasa Yunani yang berarti “gula”. Kelompok ini dibagi menjadi monosakarida, oligosakarida, dan polisakarida. Salah satu jenis senyawa sakarida yang digunakan pada penelitian ini adalah arabinosa. Arabinosa termasuk golongan monosakarida aldopentosa yang memiliki empat gugus alkohol (*tetra-ol*). Dengan banyaknya gugus hidroksil pada arabinosa maka dapat dibuat derivatnya, salah satunya adalah bentuk esternya dengan senyawa yang mengandung gugus karboksilat, dalam hal ini asam vanilat. Asam vanilat diperoleh dari hasil oksidasi senyawa vanilin yang memiliki gugus aldehid.

Senyawa ester dari arabinosa dengan asam vanilat menyerupai tannin (*Chinese gallotannin*), suatu tipe ester yang terdapat pada tanaman famili *Hamamelidaceae*, *Palonaceae*, *Ericaceae*, dan *Anacardiaceae*. Ester ini bukan merupakan produk sintetis melainkan berada di alam secara natural. Dari

strukturnya dapat dilihat bahwa senyawa tannin memiliki banyak gugus fenolik dari asam gallat sehingga diduga mempunyai aktivitas antioksidan yang tinggi. Bagian monosakarida dari *Chinese gallotannin* adalah glukosa dan bagian non-sakaridanya adalah asam gallat².



Gambar 1. Struktur senyawa ester *Chinese gallotannin*

Asam vanilat merupakan senyawa asam karboksilat yang juga memiliki gugus fenolik. Dengan demikian, diharapkan empat molekul asam vanilat dapat berikatan dengan satu molekul arabinosa untuk membentuk senyawa ester arabinovanilat yang nantinya mempunyai empat gugus fenolik didalamnya. Dengan semakin banyaknya gugus fenolik dalam senyawa ester hasil sintesis diperkirakan akan memiliki aktivitas yang kuat sebagai antioksidan. Asam vanilat dapat diperoleh dari oksidasi vanilin dengan oksidator Ag_2O yang dibuat dari larutan AgNO_3 dan NaOH .

1.2 Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan untuk menghasilkan senyawa ester arabinovanilat dari arabinosa dan asam vanilat (hasil oksidasi vanilin) dengan metode Fischer menggunakan pelarut aseton. Selain itu, penelitian ini dapat memperkaya khasanah ilmu pengetahuan dan meningkatkan nilai manfaat dari senyawa arabinosa maupun dari senyawa vanilin.



BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Ester

Ester merupakan salah satu senyawa derivat asam karboksilat (asam organik) dimana gugus hidroksilnya (-OH) digantikan oleh gugus alkoksi (-OR) dari alkohol. Pada penelitian ini senyawa asam karboksilat yang digunakan adalah asam vanilat sedangkan alkohol yang digunakan adalah monosakarida dari jenis arabinosa yang mempunyai satu gugus aldehid dan empat gugus alkohol (*tetra-ol*). Senyawa yang dikategorikan sebagai derivat asam karboksilat adalah senyawa-senyawa yang apabila dihidrolisis akan menghasilkan asam karboksilat³. Contoh derivat asam karboksilat selain ester adalah halida asam, anhidrida asam, amida serta nitril. Halida asam merupakan derivat yang paling reaktif karena mempunyai gugus pergi yang baik.

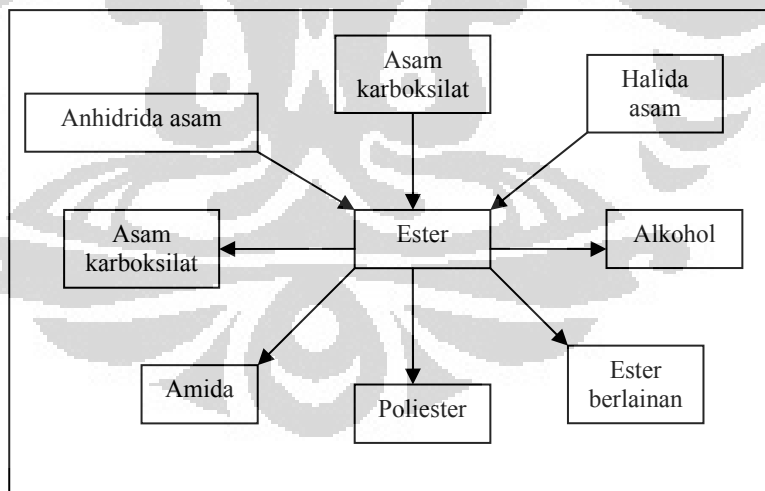
Kebanyakan ester merupakan zat yang berbau enak dan menyebabkan cita rasa dan harum dari banyak buah-buahan dan bunga⁴. Beberapa contoh senyawa ester yang beraroma buah dan banyak digunakan sebagai penyedap atau *esens* adalah sebagai berikut :

Tabel 1. Esens dari beberapa senyawa ester

Nama ester	Aroma buah
Pentil asetat	Pisang
Oktil asetat	Jeruk
Etil butirrat	Nanas
Pentil butirrat	Aprikot

Senyawa ester juga memiliki hubungan sintetik dengan senyawa lain.

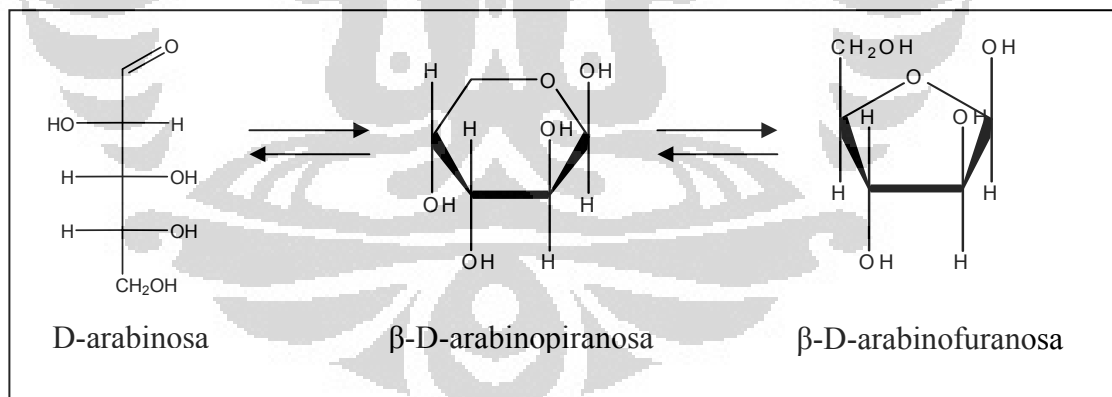
Diantaranya ester dapat dibuat dari senyawa anhidrida asam, asam karboksilat, ataupun halida asam. Selain itu, dari senyawa ester dapat dihasilkan senyawa asam karboksilat, amida, poliester, ester lain, dan alkohol. Hubungan ini dapat digambarkan sebagai berikut :



Gambar 2. Hubungan sintetik senyawa ester dengan senyawa lain

2.2 Arabinosa

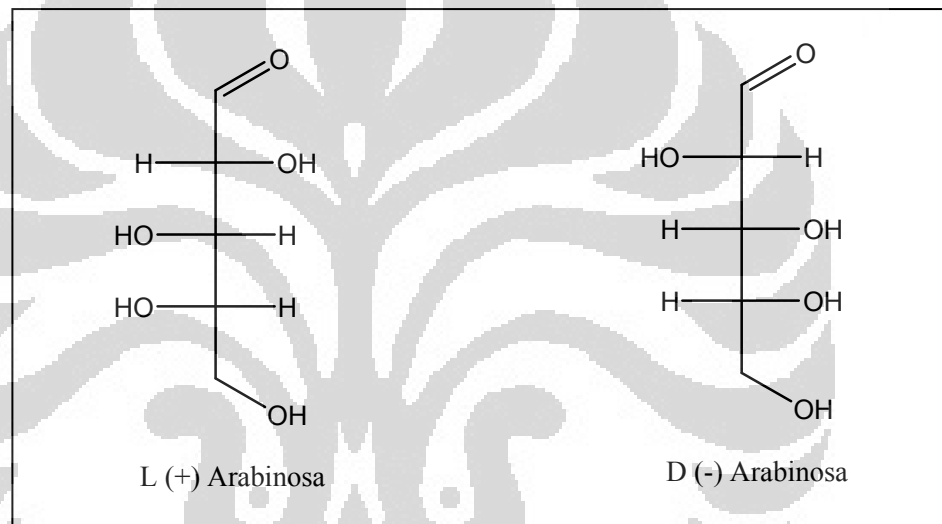
Arabinosa merupakan salah satu senyawa karbohidrat golongan monosakarida aldopentosa dengan lima atom karbon yang mengandung satu gugus aldehid dan empat gugus alkohol. Formulanya adalah $C_5H_{10}O_5$ dengan berat molekul 150,14 sma. D-arabinosa mempunyai konfigurasi yang sama dengan D-gliseraldehid, hanya saja berbeda pada rotasi optik spesifik $[\alpha]$. Campuran kesetimbangan dari anomer D-arabinosa (α dan β) memiliki rotasi spesifik $-105,0^\circ$. D(-) arabinosa merupakan gula pereduksi yang dapat mereduksikan Fehling maupun Tollens karena mempunyai $-OH$ laktol bebas. Metode klasik sintesis arabinosa dari glukosa ialah dengan degradasi Wohl⁵. Struktur arabinosa dapat dilihat dengan proyeksi Fischer dan proyeksi Haworth (struktur lingkar) sebagai berikut :



Gambar 3. Proyeksi Fischer dan proyeksi Haworth senyawa D-arabinosa

Proyeksi Fischer dikemukakan oleh Emil Fischer. Dalam proyeksi ini arabinosa terdapat dalam dua enansiomer yaitu D-arabinosa dan L-arabinosa, tetapi isomer yang umum terdapat di alam adalah D-arabinosa. Suatu

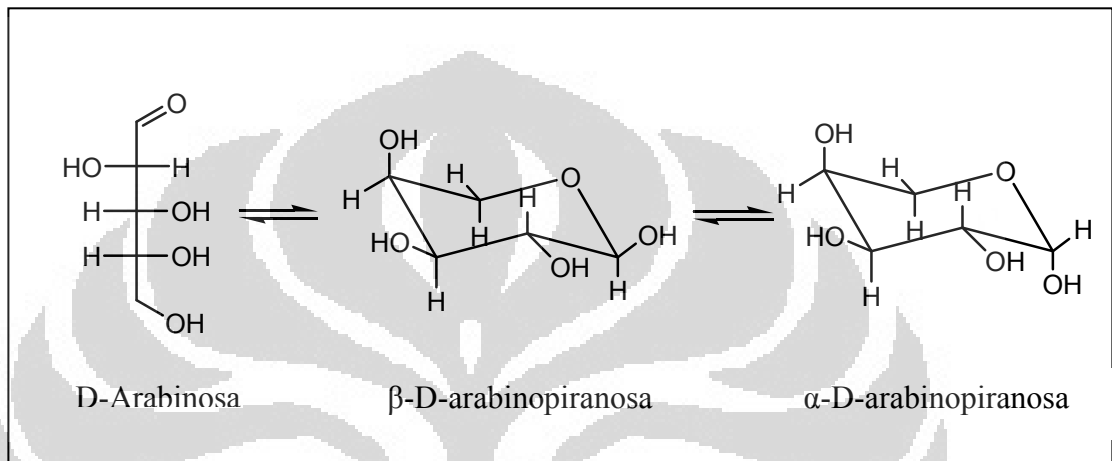
monosakarida berisomer D atau L bergantung pada posisi gugus hidroksil pada atom karbon asimetris terjauh dari gugus aldehid atau keton. Pada arabinosa atom C asimetris terjauh terdapat pada atom C nomor 4. Jika gugus –OH berada di sebelah kanan maka penamaannya memiliki bentuk isomer D, tetapi jika mengarah ke kiri dikatakan berisomer L. Berikut adalah bentuk enansiomer dari senyawa arabinosa :



Gambar 4. Proyeksi Fischer D-arabinosa dan L-arabinosa

Proyeksi Haworth merupakan suatu proyeksi lingkaran (siklik) dari senyawa-senyawa karbohidrat yang dikembangkan oleh seorang kimiawan Inggris bernama W.N.Haworth. Struktur lingkaran lima disebut furan dan lingkaran enam disebut piran. Struktur ini dapat terbentuk karena adanya gugus aldehid atau keton dan gugus alkohol dalam satu senyawa. Dengan demikian, kedua gugus ini dapat mengalami interaksi berupa adisi internal sehingga membentuk struktur hemiasetal atau hemiketal. Sebagai akibat dari adisi internal akan terbentuk karbon anomer pada

atom C nomor 1 yang dapat membentuk konfigurasi α dan β . Bentuk α memiliki gugus hidroksil pada atom C-1 di bawah bidang sedangkan bentuk β memiliki gugus hidroksil pada atom C-1 yang mengarah ke atas bidang. Dengan demikian, senyawa D-arabinosa dapat mengalami mutarotasi sebagai berikut:

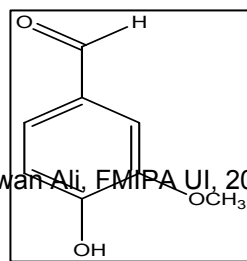


Gambar 5. Mutarotasi D-arabinosa

Bila β -D-arabinopiranososa diasetilasi maka akan terbentuk triasetil derivat, tetapi bila dalam bentuk α -D-arabinopiranososa diasetilasi maka akan terbentuk diasetil derivat⁶.

2.3 Vanilin

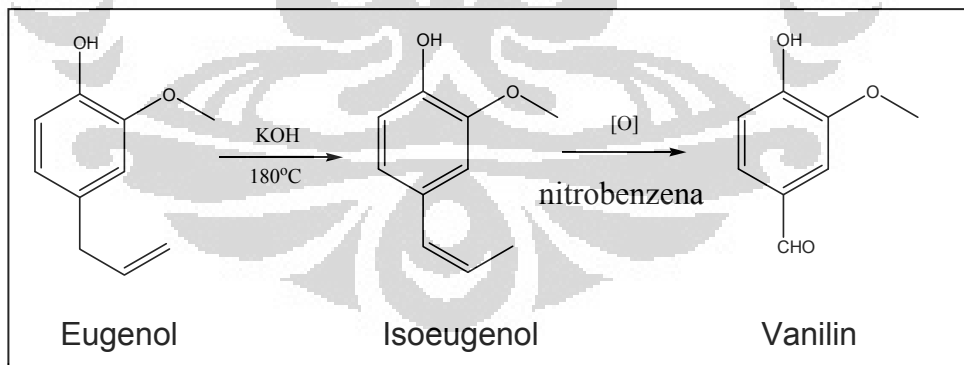
Vanilin memiliki nama IUPAC 4-hidroksi 3-metoksi benzaldehid dengan rumus molekul $C_8H_8O_3$ ⁷. Strukturnya adalah sebagai berikut:



Gambar 6. Struktur vanilin

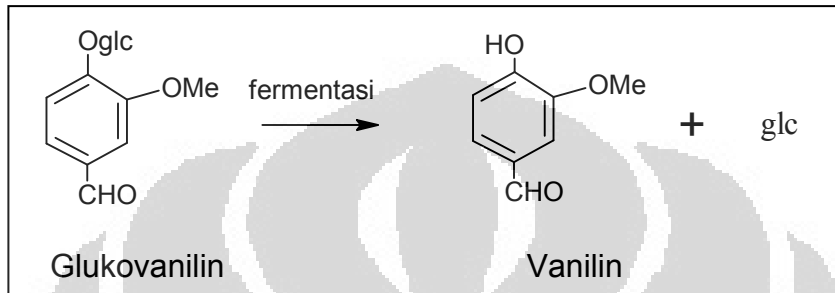
Pada senyawa vanilin terdapat gugus aldehid, metoksi dan fenol. Gugus aldehid inilah yang selanjutnya akan dioksidasi untuk membentuk senyawa asam vanilat yang memiliki gugus karboksilat. Vanilin banyak digunakan pada industri makanan, minuman, dan industri parfum karena aromanya yang khas.

Vanilin dapat disintesis dari eugenol melalui dua tahapan reaksi. Pada tahap pertama, eugenol dipanaskan dengan KOH pada temperatur 180 °C yang menghasilkan isoeugenol. Pada tahap kedua, isoeugenol dapat dioksidasi menjadi vanilin⁸.



Gambar 7. Reaksi sintesis vanilin dari eugenol

Senyawa glukovanilin dapat dihasilkan dari buah vanila yang berasal dari tanaman vanila (*Vanilla planifolia*) dimana vanilin merupakan produk hasil fermentasi glukovanilin.



Gambar 8. Fermentasi glukovanilin

Klasifikasi dari tanaman *Vanilla planifolia* secara taksonomi adalah sebagai berikut⁹:

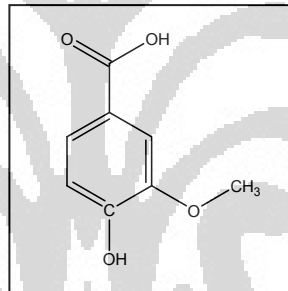
- Kingdom : *Plantae* (tumbuhan)
- Subkingdom : *Tracheobionta* (berpembuluh)
- Superdivisio : *Spermatophyta* (menghasilkan biji)
- Divisio : *Magnoliophyta* (berbunga)
- Kelas : *Liliopsida* (berkeping satu/ monokotil)
- Sub-kelas : *Lilidae*
- Ordo : *Orchidales*
- Familia : [Orchidaceae](#) (suku anggrek-anggrekan)
- Genus : *Vanilla*
- Spesies : *Vanilla planifolia*



Gambar 9. Tanaman *Vanilla planifolia*

2.4 Asam Vanilat

Nama IUPAC dari asam vanilat adalah asam 4-hidroksi 3-metoksi benzoat, yaitu suatu senyawa dengan kerangka aromatik yang memiliki gugus karboksilat, metoksi, dan gugus fenolik. Asam vanilat dapat disintesis dari vanilin. Rumus molekul asam vanilat adalah $C_8H_8O_4$. Sifat fisik asam vanilat berupa kristal berwarna putih hingga kuning muda dengan titik leleh sebesar $210-212\text{ }^{\circ}\text{C}$. Asam vanilat sedikit larut dalam air dan stabil dalam temperatur ruang¹⁰. Struktur asam vanilat adalah sebagai berikut :



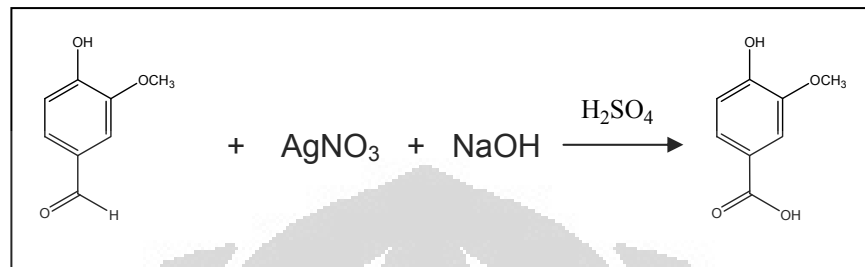
Gambar 10. Struktur asam vanilat

2.5 Pembuatan Asam Vanilat

Asam vanilat dapat disintesis dari senyawa vanilin dengan cara oksidasi. Salah satu jenis oksidator yang dapat digunakan adalah perak (I) oksida atau Ag_2O . Oksidator ini bersifat selektif untuk mengoksidasi gugus aldehid yang dimiliki senyawa vanilin untuk membentuk gugus karboksilat. Oksidator Ag_2O dapat dibuat dari perak (I) nitrat dan basa natrium hidroksida. Metode pembuatan asam vanilat

dengan oksidator perak (I) oksida ini pertama kali ditemukan oleh Irwin Pearl¹¹.

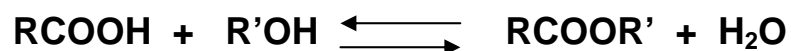
Secara singkat, metode oksidasi ini dapat dituliskan :



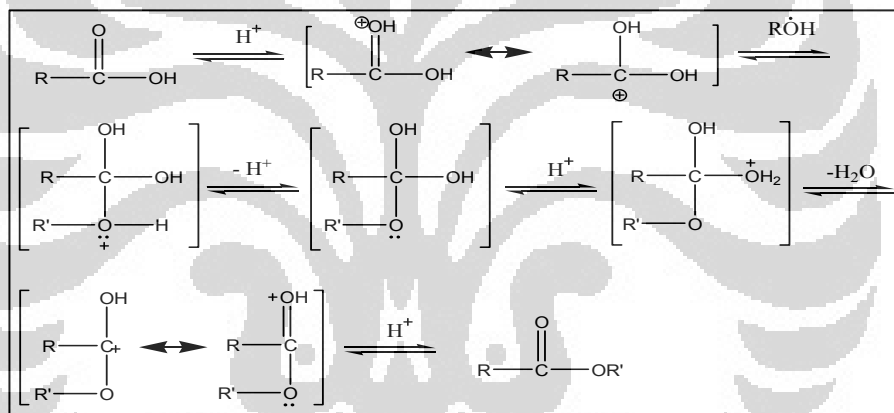
Gambar 11. Reaksi oksidasi vanilin menjadi asam vanilat

2.6 Esterifikasi

Esterifikasi adalah reaksi pembuatan ester dari suatu asam karboksilat dengan alkohol. Reaksi ini bersifat reversibel (bolak-balik) dan terdapat produk samping berupa air. Oleh sebab itu, reaksi kesetimbangan dapat digeser ke arah pembentukan ester dengan cara melebihi jumlah mol salah satu reaktan (asam karboksilat atau alkohol) atau memisahkan air yang terbentuk supaya reaksi sebaliknya tidak berlangsung. Peralatan yang dapat digunakan untuk memisahkan air dari sistem esterifikasi adalah peralatan Deanstark. Secara umum, reaksi esterifikasi dapat digambarkan :



Pada reaksi esterifikasi umumnya digunakan katalis asam untuk mempercepat reaksi. Katalis berguna untuk menurunkan energi aktivasi dengan cara mengubah mekanisme reaksi, yaitu menambah tahap-tahap reaksi. Katalis ikut serta dalam suatu tahap reaksi, tetapi akan terbentuk kembali dalam tahap reaksi selanjutnya. Dengan lebih rendahnya nilai energi aktivasi, tumbukan efektif yang menghasilkan produk akan lebih sering terjadi sehingga reaksi berjalan lebih cepat. Mekanisme reaksi esterifikasi dengan katalis asam yang dikembangkan oleh Emil Fischer adalah sebagai berikut :



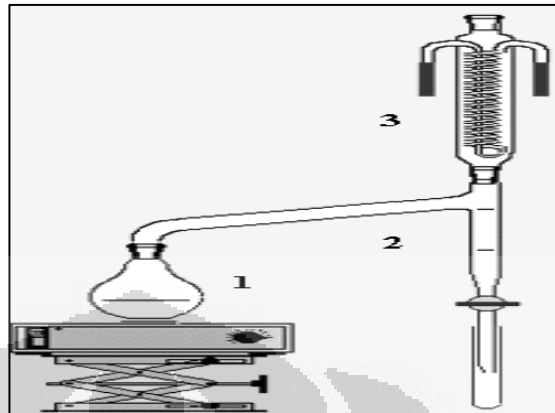
Gambar 12. Mekanisme reaksi esterifikasi Fischer

Pada penelitian sebelumnya telah berhasil disintesis ester glukovanilat dan sukrovanilat dari sakarida glukosa dan sukrosa dengan asam vanilat. Ester glukovanilat disintesis dengan metode esterifikasi Fischer menggunakan pelarut DMF (Dimetil Formamida) dan katalis asam sulfat (H_2SO_4), sedangkan ester sukrovanilat berhasil disintesis dengan metode Steglich, yaitu esterifikasi dengan menggunakan katalis DMAP, aktivator DCC, dalam pelarut DMF atau piridin^{12,13}.

Pada sintesis ester glukovanilat digunakan perbandingan mol glukosa dengan asam vanilat sebesar 1 : 5 karena diharapkan kelima gugus asam vanilat dapat masuk pada lima gugus alkohol dari glukosa sehingga ester yang terbentuk dinamakan glukopentavanilat. Selain itu, Intan Nurulita juga telah berhasil mensintesis ester glukovanilat dalam pelarut aseton. Hasil penelitian ini memberikan hasil positif dari segi waktu reaksi karena relatif lebih cepat dibandingkan menggunakan pelarut DMF. Hal ini disebabkan pelarut aseton bersifat netral sehingga tidak bereaksi dengan katalis asam, sedangkan DMF merupakan pelarut yang bersifat basa lemah.

2.6.1 Cara Deanstark

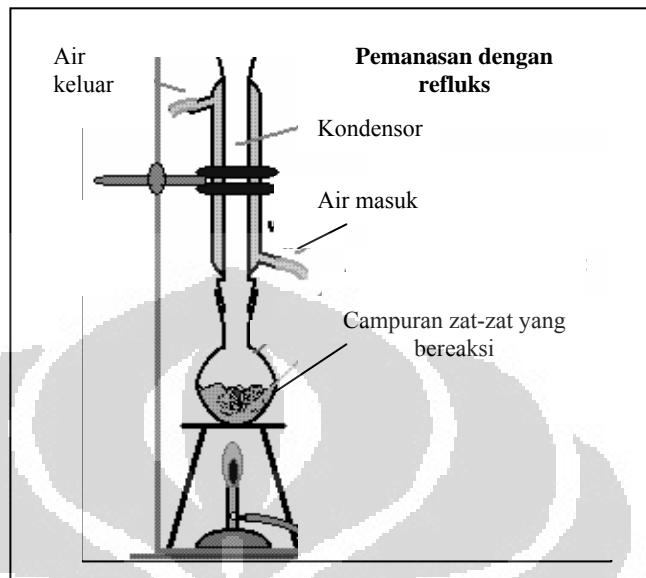
Reaksi kesetimbangan pada esterifikasi dapat digeser ke arah pembentukan ester salah satunya dengan cara mengeliminasi air sebagai produk samping esterifikasi. Alat yang dapat memisahkan air dari dalam sistem esterifikasi adalah alat Deanstark. Pelarut yang digunakan pada metode ini harus memiliki berat jenis yang lebih ringan dari berat jenis air sehingga dengan pemanasan dari *hotplate*, air akan menguap dan tertampung pada dasar alat Deanstark. Dengan demikian, air akan terpisah dari campuran reaksi dan kesetimbangan akan bergeser ke kanan atau ke arah pembentukan ester dan diharapkan rendemen senyawa ester yang dihasilkan akan lebih besar. Skema alat Deanstark dapat digambarkan sebagai berikut ^{14,15} :



Gambar 13. Alat Deanstark

2.6.2 Cara Refluks (Konvensional)

Cara umum yang dapat digunakan untuk reaksi esterifikasi adalah cara refluks. Dengan alat refluks reaksi dapat berjalan sempurna dan dalam waktu yang singkat. Pada cara ini terjadi dua perubahan fisika, yaitu penguapan dan pengembunan. Penguapan terjadi karena adanya pemanasan dari alat pemanas (biasanya *heating mantle*) lalu uap yang dihasilkan akan masuk ke dalam kondensor. Dengan demikian, uap akan terkondensasi kembali ke dalam labu bulat. Proses ini berlangsung terus-menerus sehingga tidak ada uap yang keluar dari sistem, maka produk akan terbentuk sempurna¹⁶.



Gambar 14. Alat Refluks

2.7 Kromatografi Lapisan Tipis (KLT) ^{17,18}

Kromatografi merupakan salah satu cara pemisahan untuk campuran senyawa-senyawa kimia. Cara ini pertama kali digunakan oleh Michael Tawett (1906), seorang berkebangsaan Rusia, untuk memisahkan zat klorofil dari sampel yang mengandung campuran zat-zat berwarna yang berasal dari tumbuh-tumbuhan.

Prinsip dasar kromatografi adalah adanya perbedaan kecepatan migrasi (perpindahan) komponen-komponen dalam campuran yang akan terpisah satu dengan yang lainnya. Hal ini disebabkan adanya perbedaan antaraksi atau afinitas komponen-komponen campuran terhadap fasa diam (fasa stasioner) dan fasa gerak (fasa mobil), sehingga komponen-komponen itu akan bergerak dengan

kecepatan yang berbeda-beda. Fasa diam yang digunakan berupa lapisan tipis atau adsorben yang dilapiskan pada plat gelas atau plastik; sedangkan fasa gerak berupa zat organik yang bergerak di sepanjang plat lapisan tipis dengan adanya aksi kapiler. Bila komponen campuran memiliki sifat kepolaran yang mirip dengan adsorben, maka pada akhir kromatografi akan tertahan pada plat dan sebaliknya jika sifat kepolarannya lebih mendekati fasa gerak, komponen campuran akan terelusi oleh fasa gerak sehingga memiliki nilai *retardation factor* (*Rf*) yang besar. *Retardation factor* (*Rf*) adalah nilai perbandingan jarak yang ditempuh oleh komponen campuran terhadap jarak yang ditempuh oleh eluen dalam waktu yang sama.

$$Rf = \frac{\text{jarak yang ditempuh spot}}{\text{jarak yang ditempuh oleh eluen}}$$

Penggunaan KLT antara lain untuk menentukan jumlah komponen dalam sampel, memonitor jalannya reaksi, menentukan efektifitas pemurnian, menentukan kondisi yang sesuai untuk kromatografi kolom, dan memonitor kromatografi kolom.

2.8 Spektroskopi Infra Merah ¹⁹

Spektroskopi infra merah merupakan teknik spektroskopi yang berguna untuk mengidentifikasi gugus fungsi yang terdapat dalam tiap-tiap senyawa organik. Pada dasarnya inti-inti atom yang terikat oleh ikatan kovalen dapat mengalami getaran (vibrasi) atau osilasi. Bila suatu molekul menyerap radiasi infra merah, energi yang diserap akan menyebabkan kenaikan dalam amplitudo getaran atom-atom di dalamnya. Atom dalam molekul bervibrasi secara konstan baik berupa uluran (*stretching*) maupun tekukan (*bending*). Dengan demikian, molekul berada dalam keadaan vibrasi tereksitasi sehingga energi yang terserap ini akan dilepas kembali dalam bentuk panas bila molekul itu kembali ke keadaan dasar. Banyaknya energi yang diserap oleh suatu ikatan bergantung pada perubahan dalam momen ikatan seperti vibrasi atom-atom yang saling berikatan. Oleh sebab itu, tipe ikatan yang berbeda akan menyerap radiasi infra merah pada panjang gelombang yang berbeda pula, sehingga spektroskopi infra merah dapat digunakan untuk tujuan kualitatif yaitu untuk mengidentifikasi berbagai gugus fungsi yang terdapat dalam senyawa yang diujikan.

Spektrum infra merah meliputi panjang gelombang antara 2,5 – 16 μm atau setara dengan bilangan gelombang 4000 – 625 cm^{-1} . Daerah antara 1300 – 625 cm^{-1} sering disebut sebagai daerah sidik jari dimana sejumlah serapan pada daerah ini merupakan karakteristik dari tiap-tiap senyawa, tetapi pada daerah ini sulit untuk menentukan gugus fungsi di dalam suatu senyawa karena terjadinya uluran dan tekukan suatu atom dalam molekulnya. Daerah yang lebih tepat untuk

menentukan gugus fungsi yang spesifik dari tiap senyawa adalah daerah gugus fungsional yang berada pada bilangan gelombang 4000 hingga 1300 cm^{-1} .



Gambar 15. Spektrofotometer FT-IR

BAB III

ALAT, BAHAN, DAN METODE PENELITIAN

3.1 Alat

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain peralatan gelas, kondensor, neraca analitis, spatula, kertas saring, plat silika gel (KLT), *hot plate*, *magnetic stirrer*, cawan porselen, *rotatory evaporator*, spektrofotometer FT-IR (*Fourier Transform – Infra Red Spectroscopy*), termometer, peralatan Deanstark, *ring stand*, pipet mikro, *heating mantle*.

3.2 Bahan

Bahan-bahan yang digunakan antara lain vanilin (CV. Setia Guna), NaOH (Merck), AgNO₃ (Merck), D-arabinosa (Laboratorium Kimia Organik FMIPA UI), H₂SO₄ pekat (Merck), aseton (Bratachem), etil asetat (Bratachem), petroleum eter (Bratachem), piridin (Merck), DMF (Merck), NaHCO₃ (Merck), Na₂SO₄ anhidrat (Merck), aquades.

3.3 Metode Penelitian

3.3.1 Pembuatan Asam Vanilat

3.3.1.1 Oksidasi Vanilin

Larutan dari 4,2468 g AgNO_3 (25 mmol) dalam aquades dicampurkan dengan larutan dari 0,9999 g NaOH (25 mmol) dalam aquades dan diaduk selama 5 menit, lalu terbentuk endapan Ag_2O berwarna coklat tua kehitaman. Endapan ini disaring dan dicuci dengan aquades. Oksida basah Ag_2O kemudian ditambahkan dengan 50 mL aquades dan 4,8796 g NaOH (122 mmol) serta diaduk kuat, kemudian temperatur dinaikkan. Ketika temperatur mencapai 55–60 °C, 3,8037 g vanilin (25 mmol) dimasukkan dan diaduk kuat selama 10 menit. Setelah itu campuran disaring dengan menggunakan kertas saring, sedangkan filtratnya diasamkan dengan penambahan asam sulfat pekat hingga terbentuk kristal asam vanilat yang tidak larut lagi dengan pengocokan. Kristal asam vanilat yang terbentuk selanjutnya difiltrasi dan dicuci dengan aquades.

3.3.1.2 Ekstraksi Asam Vanilat

Asam vanilat yang terbentuk dilarutkan dalam etil asetat, lalu dimasukkan ke dalam corong pisah yang telah berisi aquades dan dikocok.

Selanjutnya fasa organik dan fasa air dipisahkan. Produk yang terekstrak dalam fasa organik etil asetat diuapkan hingga pelarutnya habis dan diperoleh kristal asam vanilat yang lebih murni.

3.3.1.3 Uji Kemurnian Asam Vanilat

Produk kristal asam vanilat yang didapat selanjutnya diuji kemurniannya yaitu dengan uji KLT dan diperkuat dengan uji spektroskopi infra merah (FT-IR).

3.3.2 Esterifikasi Asam Vanilat dengan Arabinosa

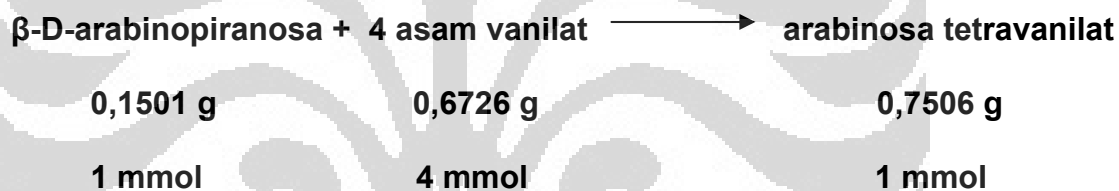
3.3.2.1 Esterifikasi Cara Deanstark

Padatan 0,1501 g arabinosa (1 mmol) dicampurkan dengan 0,6726 g asam vanilat (4 mmol) dalam labu bulat lalu dilarutkan dalam pelarut DMF dan diaduk. Selanjutnya katalis *para*-toluen sulfonat (*p*-TsOH) dimasukkan sebanyak 0,0380 g (0,2 mmol). Labu bulat kemudian dipasang pada alat Deanstark yang terhubung ke kondensor, dimana sebelumnya pada alat Deanstark telah diisi dengan pelarut DMF. Pemanas yang digunakan adalah pemanas dari minyak silikon (*silicone oil*) yang berada di dalam wadah alumunium dimana wadah tersebut diletakkan diatas *hotplate*. Selanjutnya pemanas dinyalakan dan diaduk dengan pengaduk magnetik pada

kecepatan putar selama waktu reaksi (24 jam). Suhu pemanasan diatur pada 120 °C. Selama proses pemanasan, uji pembentukan ester dilakukan dengan cara KLT tiap beberapa jam dengan *sampling*.

3.3.2.2 Esterifikasi Cara Refluks (Konvensional)

Perbandingan mol yang digunakan pada cara ini sama halnya dengan cara Deanstark. Secara singkat reaksinya dapat ditulis sebagai berikut :



Namun, pada cara ini katalis yang digunakan adalah H₂SO₄ pekat sebanyak 1 mL dan menggunakan pelarut piridin dan/atau aseton sebanyak 10 mL. Alat yang dipergunakan adalah labu bulat yang langsung dihubungkan ke kondensor refluks dengan menggunakan pemanasan dari *heating mantle*. Pada pelarut piridin, pemanasan dilakukan pada temperatur 110 °C selama 45 jam sedangkan pada pelarut aseton pemanasan dilakukan pada temperatur 65 °C selama 24 jam.

3.3.3 Proses Pemurnian Ester Arabinovanilat

Setelah pemanasan dihentikan, campuran didinginkan terlebih dahulu. Suasana asam dari penggunaan katalis asam dinetralkan dengan penambahan larutan NaHCO_3 hingga pH bernilai 7. Kemudian campuran diekstrak dengan pelarut organik etil asetat dan dipisahkan dari fasa air, lalu ditambahkan dengan Na_2SO_4 anhidrat dan disaring. Pada tahap akhir, fasa organik diuapkan untuk memperoleh senyawa ester yang lebih murni.

3.3.4 Uji Kemurnian Ester Arabinovanilat

Senyawa ester yang dihasilkan diuji dengan KLT dan dianalisis dengan instrumen FT-IR untuk mengkarakterisasi lebih dalam mengenai sifat kimianya.

BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Pembuatan Asam Vanilat

Asam vanilat dapat disintesis dari senyawa vanilin dengan cara oksidasi. Oksidator yang dapat digunakan adalah perak (I) oksida atau Ag_2O yang bersifat selektif untuk mengoksidasi gugus aldehid pada vanilin menjadi gugus asam karboksilat. Oksidator ini dibuat terlebih dahulu yaitu dengan mencampurkan larutan dari 4,2468 g AgNO_3 (25 mmol) dengan 0,9999 g NaOH (25 mmol).

Reaksinya adalah :



Metode oksidasi ini dikembangkan oleh Irwin Pearl (1946)²⁰. Kedua larutan dibuat dengan melarutkan masing-masing padatan AgNO_3 dan NaOH dalam aquades pada dua gelas piala terpisah. Setelah larut, keduanya dicampurkan dan diaduk selama 5 menit. Pencampuran ini menghasilkan endapan Ag_2O yang berwarna coklat kehitaman.



Gambar 16. Endapan Ag₂O

Endapan ini kemudian difiltrasi dan dicuci dengan aquades. Tujuannya adalah untuk melarutkan pengotor-pengotor yang bersifat polar dimana salah satunya adalah ion nitrat (NO₃⁻).

Oksida basah Ag₂O yang terbentuk kemudian dikumpulkan dan direaksikan kembali dengan aquades sebanyak 50 mL lalu diaduk. Reaksi ini bersifat basa karena adanya kesetimbangan hidrolisis :



Selanjutnya ditambahkan padatan NaOH sebanyak 4,8797 g (122 mmol) dan diaduk kuat dengan menggunakan *magnetic stirrer* sambil dipanaskan. Setelah temperatur mencapai 55-60 °C, sebanyak 3,8037 g vanilin (25 mmol) dimasukkan lalu didiamkan selama 10 menit dan temperatur dijaga agar konstan karena pada temperatur tersebut reaksi oksidasi vanilin menjadi asam vanilat berlangsung dengan optimal²⁰. Setelah 10 menit, reaksi pemanasan dihentikan dan dibiarkan

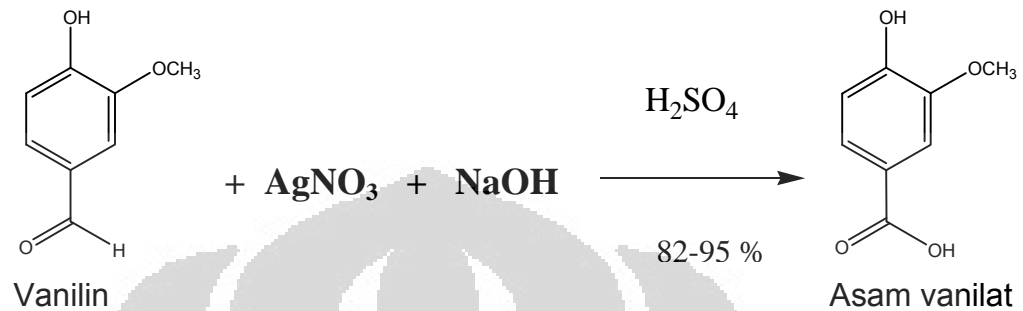
hingga dingin. Pada dasar gelas piala terlihat adanya endapan putih keperakan yang mengkilap yaitu endapan perak (Ag) yang merupakan hasil reduksi dari oksidator Ag_2O .



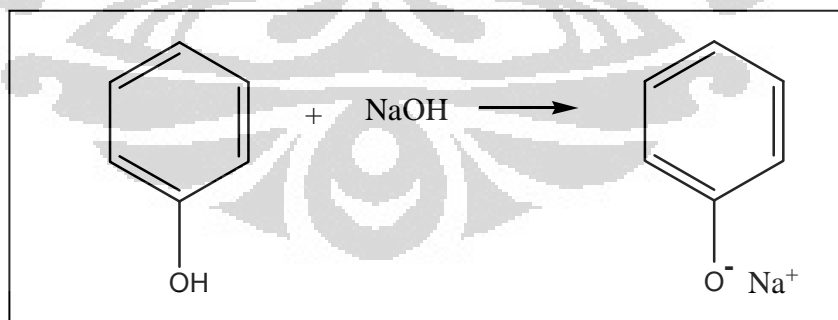
Gambar 17. Endapan Ag

Endapan Ag kemudian difiltrasi dengan kertas saring lalu filtratnya diasamkan dengan penambahan asam sulfat pekat. Tujuan penggunaan asam sulfat pekat ini ialah untuk menghidrolisis garam-garam yang terbentuk akibat penggunaan basa NaOH yang berlebih. Penggunaan basa NaOH berlebih karena selain digunakan pada pembuatan oksidator Ag_2O , tetapi juga untuk membentuk garam natrium vanilat melalui reaksi dengan vanilin. Garam inilah yang nantinya dihidrolisis dengan asam sulfat untuk menghasilkan asam vanilat. Pembentukan asam vanilat juga ditandai dengan terbentuknya endapan putih yang tidak larut lagi dengan pengocokan setelah penambahan asam sulfat pekat. Endapan putih kekuningan ini merupakan asam vanilat. Endapan kemudian disaring dan dicuci dengan

aquades, lalu dikeringkan. Secara keseluruhan, reaksi pembuatan asam vanilat dapat dituliskan sebagai berikut :



Reaksi pembuatan asam vanilat ini berlangsung secara eksotermal dan melalui dua tahap reaksi. Tahap pertama adalah oksidasi oleh Ag_2O dengan adanya alkali (basa NaOH) yang menghasilkan natrium vanilat dan spon logam Ag (sebagai hasil reduksi Ag_2O). Tahap kedua melibatkan perubahan lebih banyak vanilin menjadi asam vanilat melalui reaksi dengan spon Ag dan alkali (NaOH yang berlebih).



Gambar 18. Garam dari senyawa fenol

4.2 Pemurnian Asam Vanilat

Asam vanilat hasil sintesis kemungkinan masih mengandung air. Oleh sebab itu, perlu dilakukan pemurnian yaitu dengan cara ekstraksi. Asam vanilat diekstrak ke fasa organik dengan pelarut etil asetat dan ditambahkan fasa air berupa aquades. Fasa organik kemudian dipisahkan dari fasa air dan diuapkan hingga padatan asam vanilat terlihat jelas dan lebih murni. Asam vanilat yang diperoleh berwarna putih kekuningan sebanyak 3,5551 g dengan rendemen sebesar 84,57 %.



Gambar 19. Asam vanilat hasil sintesis

4.3 Uji Kemurnian Asam Vanilat

4.3.1 Uji KLT Asam Vanilat

Asam vanilat hasil sintesis diuji dengan KLT menggunakan plat silika gel sebagai fasa diam dan pelarut pengembang sebagai fasa gerak. Fasa

gerak yang digunakan adalah campuran dari petroleum eter dengan etil asetat pada perbandingan 1 : 4 dan 2 : 3. Sebagai standar digunakan vanilin untuk membuktikan bahwa vanilin telah teroksidasi sempurna membentuk asam vanilat.

Awalnya vanilin dan asam vanilat masing-masing dilarutkan dalam etil asetat, lalu ditotolkan pada plat silika gel dengan bantuan pipet mikro. Selanjutnya plat dimasukkan dalam wadah tertutup yang berisi pelarut pengembang dan dibiarkan naik melalui aksi kapiler sampai batas yang ditentukan. Hasilnya adalah sebagai berikut :



Gambar 20. Hasil KLT asam vanilat dan vanilin

Dari gambar diatas diketahui bahwa nilai Rf dari asam vanilat yang ditandai dengan AV (kiri) selalu dibawah nilai Rf vanilin (kanan) baik pada eluen petroleum eter : etil asetat = 1 : 4 maupun 2 : 3. Spot tersebut diamati

pada lampu ultraviolet (UV) pada panjang gelombang 254 nm. Pada eluen petroleum eter : etil asetat 1 : 4, terlihat spot dengan Rf 0,95 yang merupakan spot vanilin sedangkan spot asam vanilat mempunyai nilai Rf 0,67 ; sedangkan pada eluen petroleum eter : etil asetat 2 : 3 spot asam vanilat mempunyai nilai Rf 0,50 dan Rf vanilin 0,84. Dari hasil KLT diketahui pula bahwa asam vanilat hasil sintesis telah cukup murni karena tidak adanya spot lain selain asam vanilat pada daerah penotolan asam vanilat. Ketidakmurnian asam vanilat biasanya ditandai dengan adanya spot vanilin yang belum teroksidasi sehingga terlihat dua spot pada daerah penotolan asam vanilat¹², tetapi hal ini tidak ditemukan pada hasil uji KLT yang peneliti lakukan.

4.3.2 Uji FT-IR Asam Vanilat

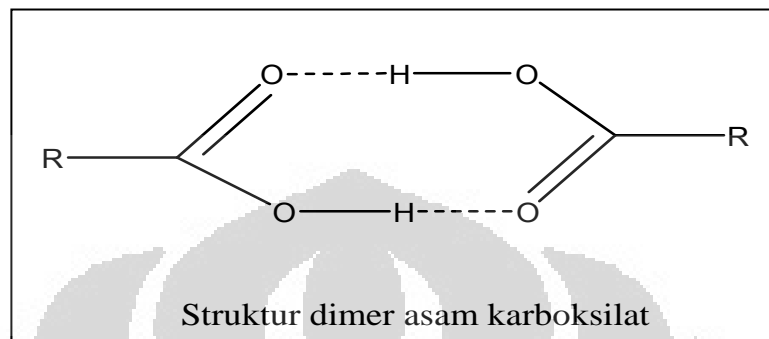
Uji analisis dengan instrumen FT-IR dilakukan untuk mengidentifikasi berbagai gugus fungsi yang terdapat dalam senyawa organik yang diujikan, dalam hal ini asam vanilat. Spektrumnya kemudian dibandingkan dengan asam vanilat standar. Hasil uji FT-IR asam vanilat dapat dilihat pada tabel berikut :

Tabel 2. Identifikasi beberapa gugus fungsi pada spektrum FT-IR asam vanilat hasil oksidasi dan standar

No	Bilangan gelombang asam vanilat standar(cm^{-1})	Bilangan gelombang asam vanilat hasil oksidasi (cm^{-1})	Identifikasi gugus fungsi
1	3482	3484	O-H fenolik
2	2500-3000	2500-3000	Dimer dari ikatan hidrogen pada asam karboksilat
3	1676	1681	C=O asam karboksilat
4	1296	1281	C-O asam karboksilat

Puncak serapan yang lebar antara $2500 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ merupakan puncak serapan karakteristik untuk dimer dari ikatan hidrogen pada senyawa asam karboksilat. Adanya vibrasi regang -OH pada asam karboksilat dapat membentuk ikatan hidrogen dengan gugus karbonil (C=O) pada asam karboksilat. Hal ini disebabkan baik dalam keadaan padat

maupun larutannya, asam karboksilat tidak berada dalam bentuk monomernya, melainkan dalam bentuk dimer²¹.



Gambar 21. Struktur dimer asam karboksilat

Puncak serapan karbonil asam karboksilat umumnya terdapat pada bilangan gelombang antara $1700 - 1725 \text{ cm}^{-1}$. Namun, puncak serapan ini bergeser sedikit lebih kecil yaitu antara $1680 - 1700 \text{ cm}^{-1}$ karena adanya efek resonansi pada ikatan rangkap konjugasi antara cincin benzena dengan karbonil asam.

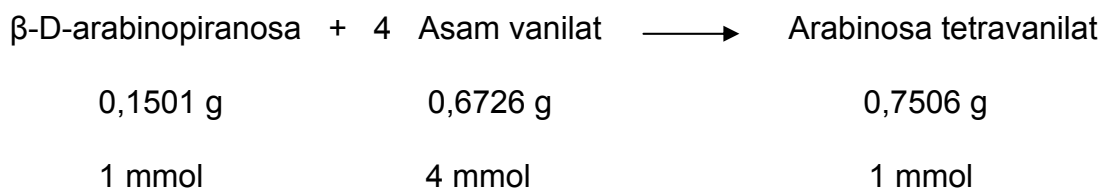
Hal mendasar yang menjadi faktor pembeda antara vanilin dengan asam vanilat ialah adanya gugus $-\text{OH}$ asam karboksilat pada asam vanilat yang tidak dimiliki oleh vanilin. Pembuktiannya dapat dilihat pada spektrum FT-IR vanilin. Disana tidak terdapat puncak serapan gugus $-\text{OH}$ yang melebar seperti halnya pada spektrum FT-IR asam vanilat yang terdapat pada bilangan gelombang antara $2500 - 3000 \text{ cm}^{-1}$. Dengan demikian, dapat disimpulkan bahwa asam vanilat hasil sintesis telah cukup murni dan

hal ini diperkuat oleh hasil uji analisis FT-IR dari senyawa asam vanilat yang dibandingkan dengan asam vanilat standar dan juga vanilin.

4.4 Esterifikasi Asam Vanilat dengan Arabinosa

Ester arabinovanilat dibuat dengan mereaksikan asam vanilat hasil sintesis sebagai senyawa yang mengandung gugus asam karboksilat dengan arabinosa sebagai senyawa yang memiliki empat gugus alkohol (*tetra-ol*). Esterifikasi Fischer dipilih oleh peneliti untuk menghasilkan ester arabinovanilat mengingat titik leleh dari senyawa arabinosa dan asam vanilat yang relatif tinggi yaitu diatas 150 °C, serta arabinosa yang merupakan jenis monosakarida yang tidak dapat mengalami hidrolisis menjadi sakarida yang lebih kecil lagi dengan adanya pengaruh dari katalis¹³. Katalis asam diperlukan pada reaksi esterifikasi karena gugus pergi yang dimiliki oleh asam karboksilat bersifat kurang reaktif sehingga dengan penambahan katalis diharapkan reaksi akan berlangsung lebih cepat.

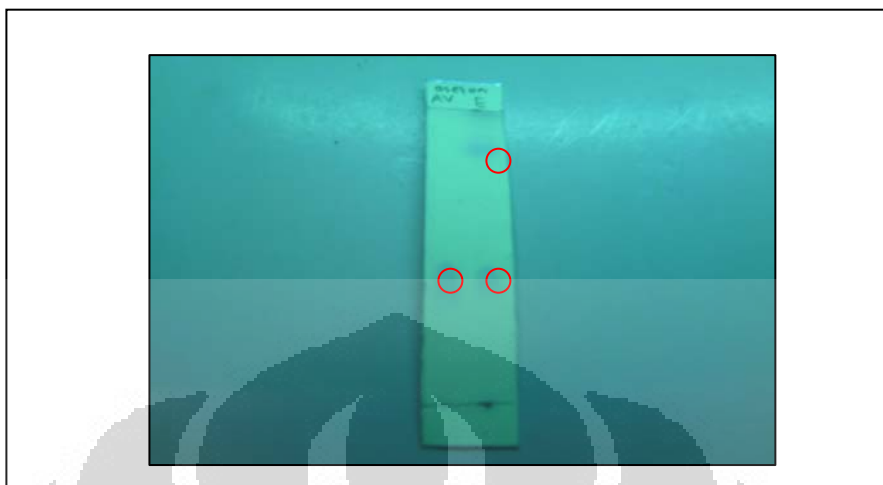
Proses esterifikasi dilakukan dengan 3 cara yang menggunakan tiga pelarut dan dua alat yang berbeda, tetapi digunakan perbandingan mol yang sama antara arabinosa dan asam vanilat yaitu 1 : 4. Asam vanilat yang digunakan berlebih agar reaksi esterifikasi berlangsung secara maksimal dimana empat molekul asam vanilat dapat berikatan dengan satu molekul arabinosa. Reaksinya adalah sebagai berikut :



Proses esterifikasi pertama dilakukan dengan cara Deanstark menggunakan pelarut DMF (Dimetil Formamida) sebanyak 100 mL dan katalis *p*-TsOH (*para*-toluen sulfonat) sebanyak 0,04 g. Keseluruhan bahan (DMF hanya 50 mL) dicampur dalam labu bulat yang dipasangkan ke alat Deanstark yang tersambung dengan kondensor. Selanjutnya pelarut DMF diambil sekitar 50 mL untuk ditempatkan pada alat Deanstark. Hal ini bertujuan agar air yang dihasilkan sebagai produk samping esterifikasi dapat menguap saat pemanasan yang akan tertampung pada alat Deanstark sehingga volume didalamnya bertambah. Sebagai akibatnya, DMF yang memiliki berat jenis lebih kecil dari air akan meluap dari dalam alat Deanstark dan masuk kembali ke labu bulat. Dengan demikian, volume air yang dihasilkan akan sebanding dengan volume DMF yang keluar dari alat Deanstark. Pada cara Deanstark, pemanasan dilakukan diatas pemanas minyak silikon pada temperatur 120 °C selama 24 jam. Temperatur tersebut dipilih agar air dapat menguap dan naik menuju alat Deanstark sedangkan DMF tetap berada di dalam labu bulat karena mempunyai titik didih yang lebih tinggi yaitu 153 °C. Pada dasarnya tujuan utama cara ini adalah untuk memisahkan air dari ester sehingga reaksi kesetimbangan akan bergeser ke arah pembentukan ester sehingga diharapkan produk ester yang terbentuk nantinya mempunyai rendemen yang lebih besar dibandingkan menggunakan cara konvensional.

Proses esterifikasi kedua dilakukan dengan cara refluks (konvensional) menggunakan pelarut piridin sebanyak 10 mL dan katalis asam sulfat sebanyak 1 mL. Dengan perbandingan mol yang sama, asam vanilat dan arabinosa dimasukkan dalam labu bulat dengan pelarut dan katalis, lalu diaduk hingga seluruh komponen larut. Setelah larut, labu bulat dipasangkan pada alat refluks dan dipanaskan pada temperatur 110 °C selama 45 jam. Pada proses esterifikasi ketiga dilakukan dengan cara dan katalis yang sama, tetapi dengan pelarut yang berbeda yaitu aseton. Esterifikasi dengan pelarut aseton dipanaskan selama 24 jam pada temperatur 65 °C. Pemanasan dilakukan diatas *heating mantle*. Pada dasarnya metode ini dilakukan agar reaksi berjalan sempurna karena uap yang terjadi akibat pemanasan akan terkondensasi pada alat kondensor dan kembali ke labu bulat. Dengan demikian, tidak ada uap yang keluar dari sistem sehingga produk yang terbentuk akan lebih sempurna.

Campuran dalam labu bulat baik pada cara Deanstark maupun refluks diuji dengan KLT tiap beberapa jam untuk mengetahui apakah ester telah terbentuk. Setelah 4 jam pemanasan, hasil KLT belum menunjukkan adanya ester karena bercak yang terlihat masih mirip dengan bercak asam vanilat. Hal ini terjadi pada kedua cara yang dilakukan. Namun, pada waktu reaksi 24 jam, esterifikasi cara refluks menggunakan pelarut aseton memberikan hasil positif yaitu terbentuknya bercak baru diatas bercak asam vanilat. Bercak tersebut mempunyai nilai Rf 0,88 ; sedangkan bercak asam vanilat (sebagai standar) mempunyai Rf 0,50. Eluen yang digunakan adalah campuran petroleum eter : etil asetat 2 : 3.

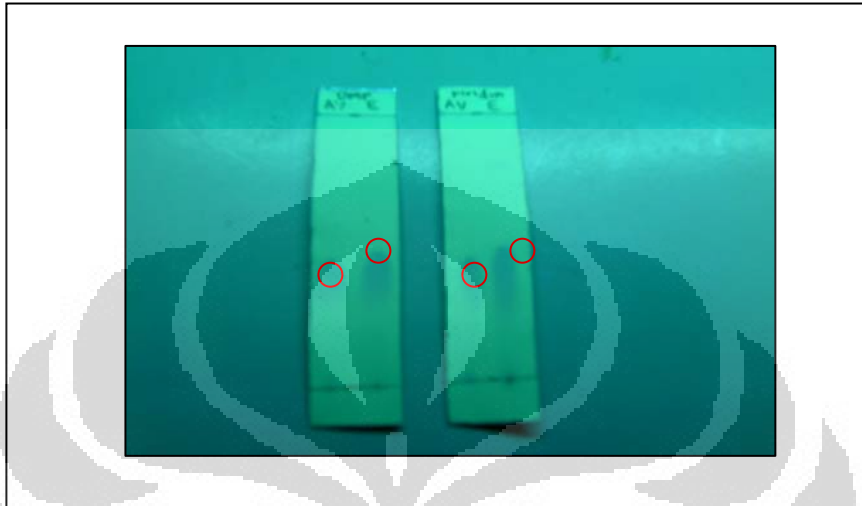


Gambar 22. Hasil KLT esterifikasi cara refluks dengan pelarut aseton sebelum dimurnikan

Dari hasil KLT dapat diperkirakan bahwa jumlah molekul asam vanilat yang dapat berikatan satu molekul arabinosa kemungkinan maksimal sebanyak tiga molekul, karena pada daerah penotolan ester (kanan) jelas terlihat masih adanya spot asam vanilat yang tersisa. Hal ini menyatakan bahwa masih adanya molekul asam vanilat yang belum bereaksi dengan arabinosa sehingga masih terlihat pada hasil uji KLT setelah pemanasan selama 24 jam. Dengan demikian, untuk selanjutnya sisa asam vanilat akan dinetralkan pada proses pemurnian terhadap ester hasil sintesis.

Hasil yang berbeda diperoleh dari cara Deanstark dengan pelarut DMF dan cara refluks dengan pelarut piridin. Pada kedua cara ini hanya bercak asam vanilat yang terlihat setelah pemanasan selama 24 jam. Bahkan pada cara refluks dengan pelarut piridin, waktu reaksi ditambah hingga mencapai kurang lebih 45 jam, tetapi

masih memberikan hasil yang sama. Bercak tersebut mempunyai nilai Rf 0,51 sedangkan Rf asam vanilat (sebagai standar) adalah 0,48.



Gambar 23. Hasil KLT esterifikasi cara Deanstark dengan pelarut DMF (kiri) dan cara refluks dengan pelarut piridin (kanan)

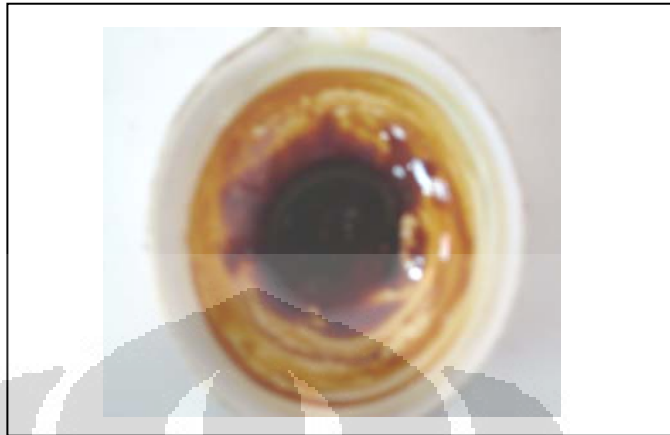
Dari hasil uji KLT tersebut diketahui bahwa ester arabinovanilat hanya terbentuk pada esterifikasi Fischer dengan cara refluks menggunakan pelarut aseton dan selanjutnya dilakukan pemurnian terhadap ester yang terbentuk.

4.5 Pemurnian Ester arabinovanilat

Setelah pemanasan dihentikan, campuran didinginkan terlebih dahulu. Campuran ini berwarna merah tua kecoklatan yang cukup pekat. Setelah dingin, campuran ditambahkan dengan etil asetat dengan tujuan agar ester yang terbentuk dan sisa asam vanilat terdistribusi dalam fasa organik etil asetat.

Penetralan dilakukan untuk menghilangkan sisa asam vanilat dan katalis asam sulfat pekat yaitu dengan penambahan larutan jenuh NaHCO_3 yang dibuat terlebih dahulu dengan melarutkan sejumlah padatan NaHCO_3 dalam aquades hingga kondisinya jenuh. Proses penetralan diidentifikasi dengan alat pH meter hingga nilai pH menunjukkan angka sekitar 7. Oleh sebab itu, penambahan larutan jenuh NaHCO_3 dilakukan tetes demi tetes. Proses penetralan ini juga disertai dengan lepasnya gas CO_2 yang menandakan telah terbentuknya garam natrium vanilat yang larut dalam air sehingga kini asam vanilat dapat dipisahkan dari senyawa ester hasil sintesis.

Campuran yang memiliki pH 7 ini selanjutnya dilakukan proses pemisahan dengan cara ekstraksi untuk memisahkan fasa organik dengan fasa air. Pelarut organik yang digunakan adalah etil asetat. Setelah terpisah, fasa organik ditampung dalam gelas piala yang telah berisi Na_2SO_4 anhidrat. Penggunaan padatan Na_2SO_4 anhidrat ini adalah untuk menarik sisa air yang mungkin masih terdapat dalam fasa organik. Selanjutnya fasa organik disaring dari Na_2SO_4 dan diuapkan hingga diperoleh ester arabinovanilat. Ester yang didapat berbentuk padatan yang bersifat lengket (seperti gel) berwarna merah tua kecoklatan seberat 0,5156 g. Rendemen dari ester hasil sintesis yaitu sebesar 85,86 %.

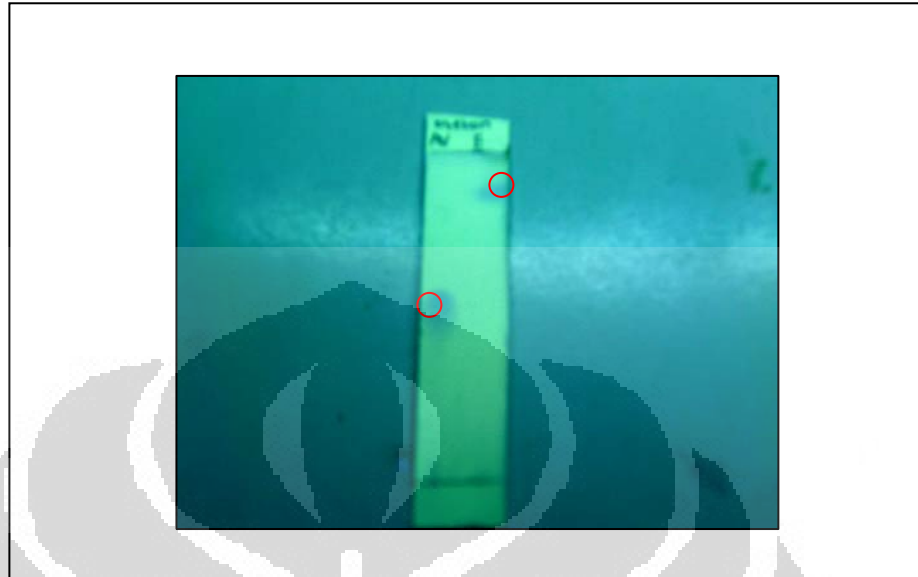


Gambar 24. Ester Arabinovanilat

4.6 Uji Kemurnian Ester Arabinovanilat

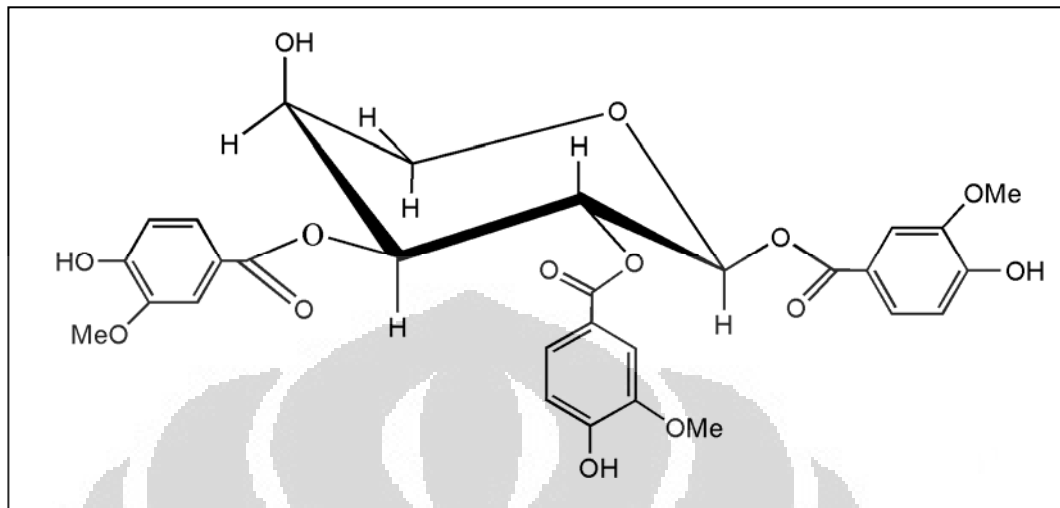
4.6.1 Uji KLT Ester Arabinovanilat

Ester hasil sintesis dilarutkan dalam etil asetat lalu ditotolkan pada plat silika gel dan dibandingkan dengan asam vanilat sebagai standar. Fasa gerak yang digunakan adalah petroleum eter : etil asetat 2 : 3. Hasilnya diperoleh satu spot yang terletak diatas asam vanilat dengan Rf 0,88 sedangkan Rf asam vanilat adalah 0,48. Dengan demikian, dari hasil uji KLT ini dapat diketahui bahwa ester telah murni dari asam vanilat setelah proses pemurnian.



Gambar 25. Hasil KLT esterifikasi cara refluks dengan pelarut aseton setelah dimurnikan

Dengan lebih besarnya nilai R_f ester yang dihasilkan diketahui pula bahwa ester memiliki sifat kepolaran yang lebih rendah dari asam vanilat sehingga lebih tertarik pada fasa gerak dan terelusi melalui aksi kapiler. Dengan demikian, dapat diperkirakan bahwa senyawa ester yang dihasilkan berupa arabinosa yang maksimal dapat mengikat tiga molekul asam vanilat sehingga dinamakan arabinosa trivanilat.



Gambar 26. Struktur kimia ester arabinosa trivanilat

4.6.2 Uji FT-IR Ester Arabinovanilat

Puncak serapan ester yang khas terdapat pada bilangan gelombang antara $1720 - 1750 \text{ cm}^{-1}$ yaitu untuk mengidentifikasi gugus karbonil ($\text{C}=\text{O}$) ester. Namun, pada hasil FT-IR ester arabinovanilat puncak serapan $\text{C}=\text{O}$ ester terletak pada bilangan gelombang yang lebih rendah yaitu 1716 cm^{-1} . Hal ini disebabkan adanya efek konjugasi antara gugus karbonil ester dengan cincin benzena dari ester yang berasal dari asam vanilat. Selain itu, vibrasi regang $\text{C} - \text{O}$ ester juga terlihat pada bilangan gelombang 1289 cm^{-1} dan $\text{O} - \text{H}$ fenolik pada bilangan gelombang 3402 cm^{-1} .

Tabel 3. Identifikasi beberapa gugus fungsi pada spektrum FT-IR senyawa ester hasil sintesis

No	Bilangan gelombang ester (cm^{-1})	Identifikasi gugus fungsi
1	3402	O – H fenolik
2	1716	C=O ester
3	1289	C – O ester

Dari hasil pengujian dengan FT-IR, dapat disimpulkan bahwa ester arabinovanilat telah terbentuk sebagai produk utama esterifikasi antara arabinosa dengan asam vanilat dengan metode Fischer menggunakan pelarut aseton.

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian maka dapat disimpulkan :

- a. Asam vanilat dapat disintesis dari senyawa vanilin dengan cara oksidasi menggunakan oksidator Ag_2O . Asam vanilat yang dihasilkan sebanyak 3,5551 g dengan rendemen 84,57 %.
- b. Oksidator Ag_2O merupakan oksidator yang bersifat selektif untuk mengoksidasi gugus aldehyd menjadi gugus asam karboksilat.
- c. Ester arabinovanilat dapat dihasilkan melalui metode esterifikasi Fischer menggunakan pelarut aseton dan katalis H_2SO_4 pekat dengan cara refluks selama 24 jam pada temperatur 65°C .
- d. Ester arabinovanilat yang dihasilkan berbentuk padatan yang bersifat lengket berwarna merah tua kecoklatan sebanyak 0,5156 g. Rendemen yang diperoleh sebesar 85,86 %.

5.2 Saran

Untuk penelitian selanjutnya disarankan :

- a. Melakukan derivatisasi terhadap asam vanilat hasil sintesis menjadi senyawa yang lebih reaktif (misalnya asil halida) agar saat esterifikasi dapat berikatan secara optimum dengan arabinosa.
- b. Melakukan uji identifikasi yang lebih spesifik untuk mengetahui komposisi atau struktur kimia dari senyawa ester hasil sintesis.
- c. Melakukan uji aktivitas antioksidan dan uji toksisitas terhadap senyawa ester hasil sintesis.

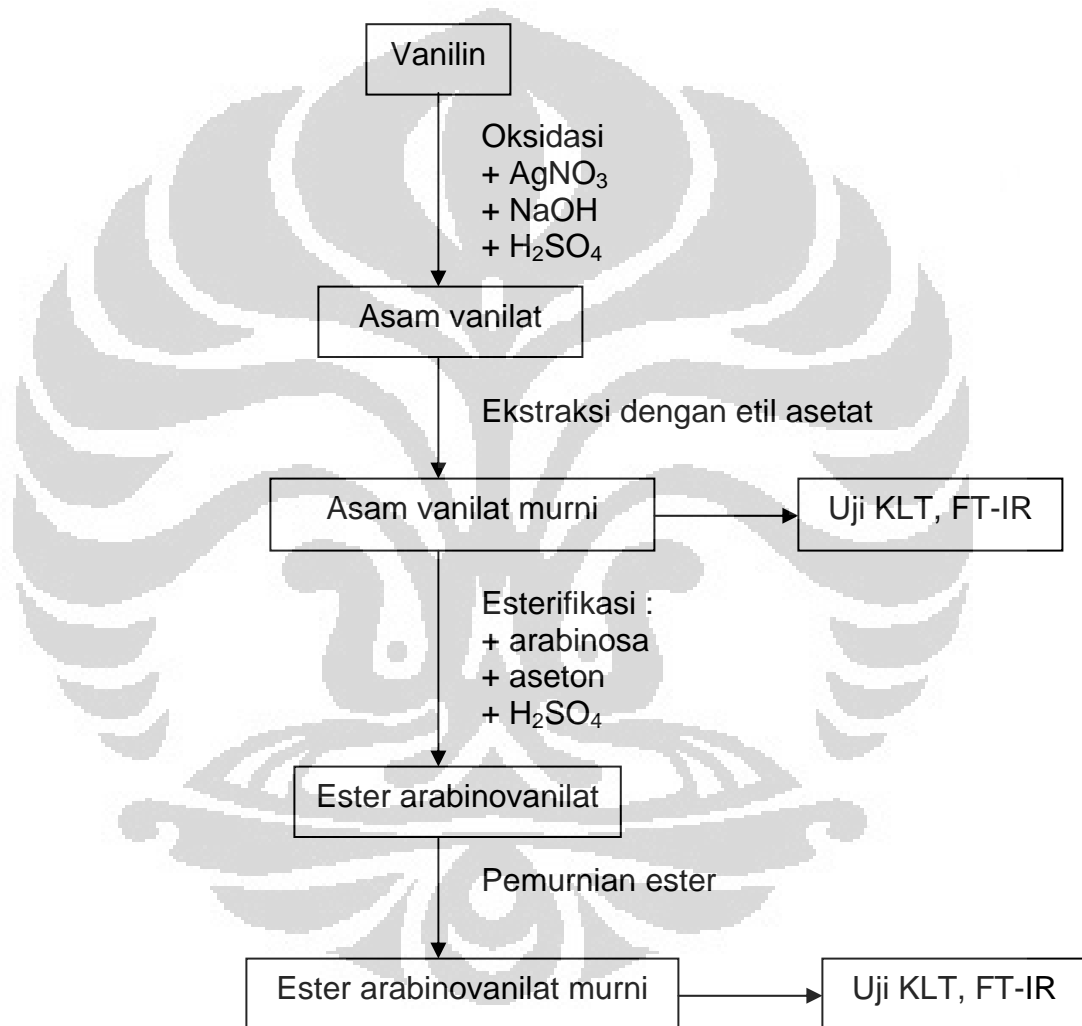
DAFTAR PUSTAKA

1. Lehninger. 1997. *Dasar-dasar Biokimia*, Jilid 1. Erlangga, Jakarta.
2. Harbone J.B. & Marby T.J. 1982. *The Flavonoid Advances in Reseach*.
Chapman & Hall Ltd.
3. Fessenden, R.J. & Fessenden J.S. 1986. *Kimia Organik*, Jilid 2. Erlangga,
Jakarta.
4. Hart, H. ; Craine, L.E; Hart, D.J. 2003. *Kimia organik : suatu kuliah singkat*.
Erlangga, Jakarta.
5. "Arabinose". <http://en.wikipedia.org/wiki/Arabinose>. 24 April 2008, pk. 10.42
WIB.
6. Andrew S.J.& Clayton H.H. 1981. *Introduction to Organic Chemistry*. Mc Millan
Publishing Co.
7. "Vanillin". <http://en.wikipedia.org/wiki/vanillin>. 24 April 2008, pk 10.52 WIB.
8. Kurniawan, Harry. 2005. *Semi Sintesis Vanili Dari Eugenol Dengan Metode
Microwave*. Karya Utama Sarjana Kimia. Departemen Kimia FMIPA UI.
9. "Vanilla planifolia andrew". <http://bebas.vslm.org>. 25 April 2008, pk 17.10 WIB.
10. "Vanillic acid". <http://www.chemicaland21.com>. 27 April 2008, pk 10.35 WIB.
11. Fieser & Fieser. 1967. *Reagents for organic synthesis*, vol 1. Elvisier Publishing
Company.
12. Nurulita, Intan. 2007. *Sintesa Ester Glukovanilat dari Vanilin*. Karya Utama
Sarjana Kimia. Departemen Kimia FMIPA UI.

13. Hawa, Siti. 2007. *Pembuatan Ester Sukrovanilat dari Sukrosa dan Vanilin*. Karya Utama Sarjana Kimia. Departemen Kimia FMIPA UI.
14. Widiyarti, Galuh. 2007. *Sintesis dan Uji Bioaktivitas Antibakteri Senyawa α -monolaurin*. Tesis Magister Ilmu Kimia FMIPA UI.
15. "Deanstark". <http://www.uni-regensburg.de>. 12 Mei 2008 pk 11.45 WIB.
16. "Refluks". <http://www.docbrown.info>. 12 Mei 2008 pk 12.00 WIB.
17. Padmawinata, Kosasih. 1991. *Pengantar Kromatografi*. ITB, Bandung.
18. Gardiana, Deni. 2003. *Esterifikasi Metil Benzoat dengan Menggunakan Gelombang Mikro*. Karya Utama Sarjana Kimia. Departemen Kimia FMIPA UI.
19. Fleming, I & Williams, D.H. 1980. *Spectroscopic methods in organic chemistry*. McGraw-Hill, London.
20. Pearl, Irwin, A. *Reactions of Vanillin and its derived compounds*. Contribution from the Institute of Paper Chemistry. 1946, 68 : 1100.
21. Fessenden & Fessenden. 1986. *Kimia Organik*, jilid 1. Erlangga, Jakarta.

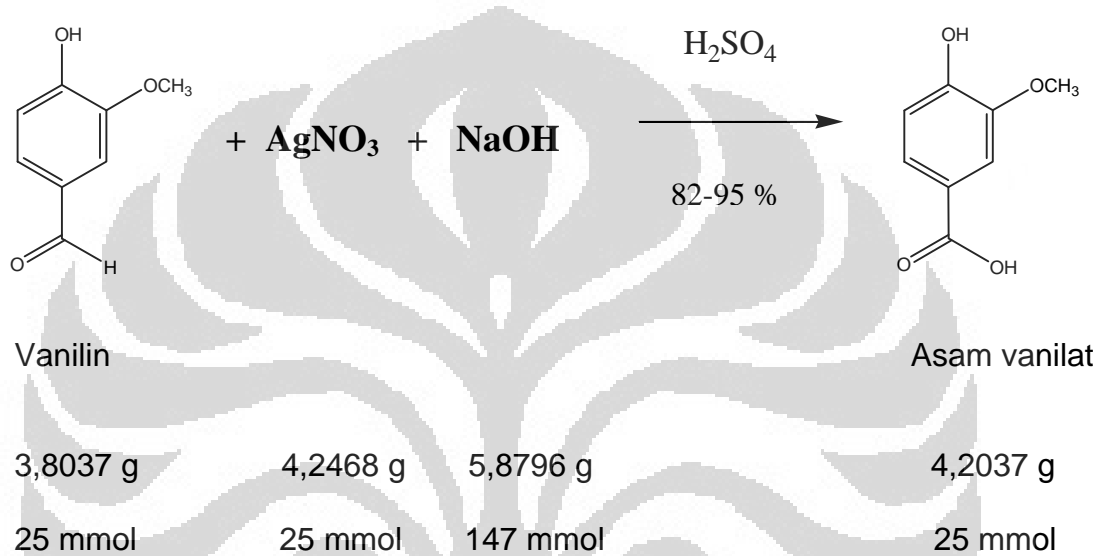
Lampiran 1

SKEMA KERJA



Lampiran 2

Pembuatan Asam Vanilat



Berat asam vanilat percobaan = 3,5551 g

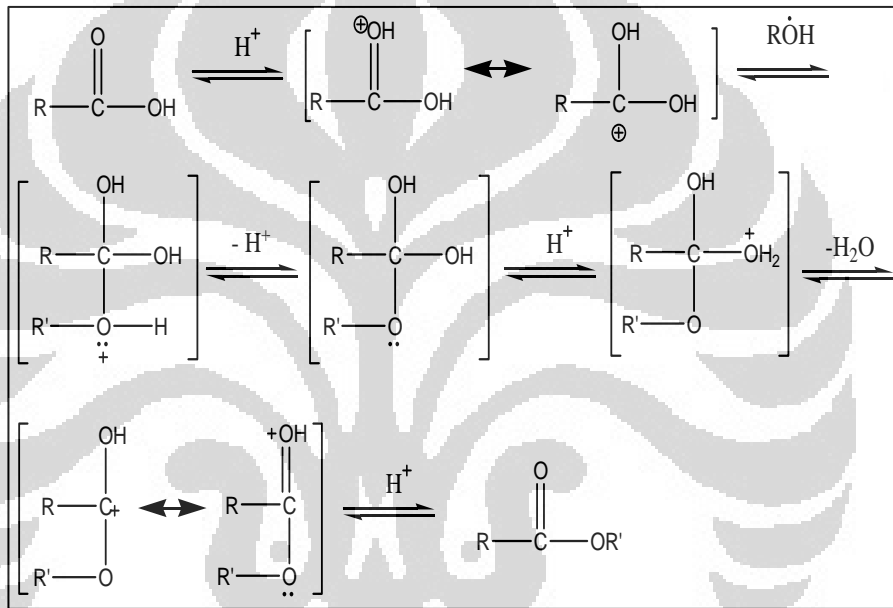
Berat asam vanilat teoritis = 4,2037 g

Rendemen yang diperoleh :

$$\frac{3,5551 \text{ g}}{4,2037 \text{ g}} \times 100 \% = 84,57 \%$$

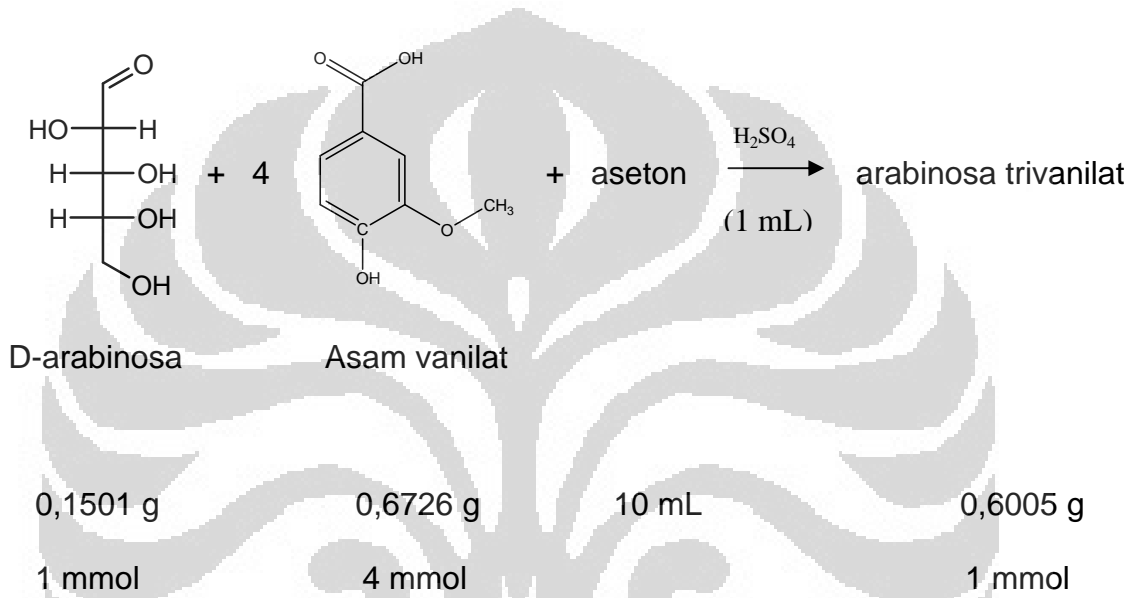
Lampiran 3

Mekanisme Reaksi Esterifikasi Fischer



Lampiran 4

Esterifikasi Arabinovanilat

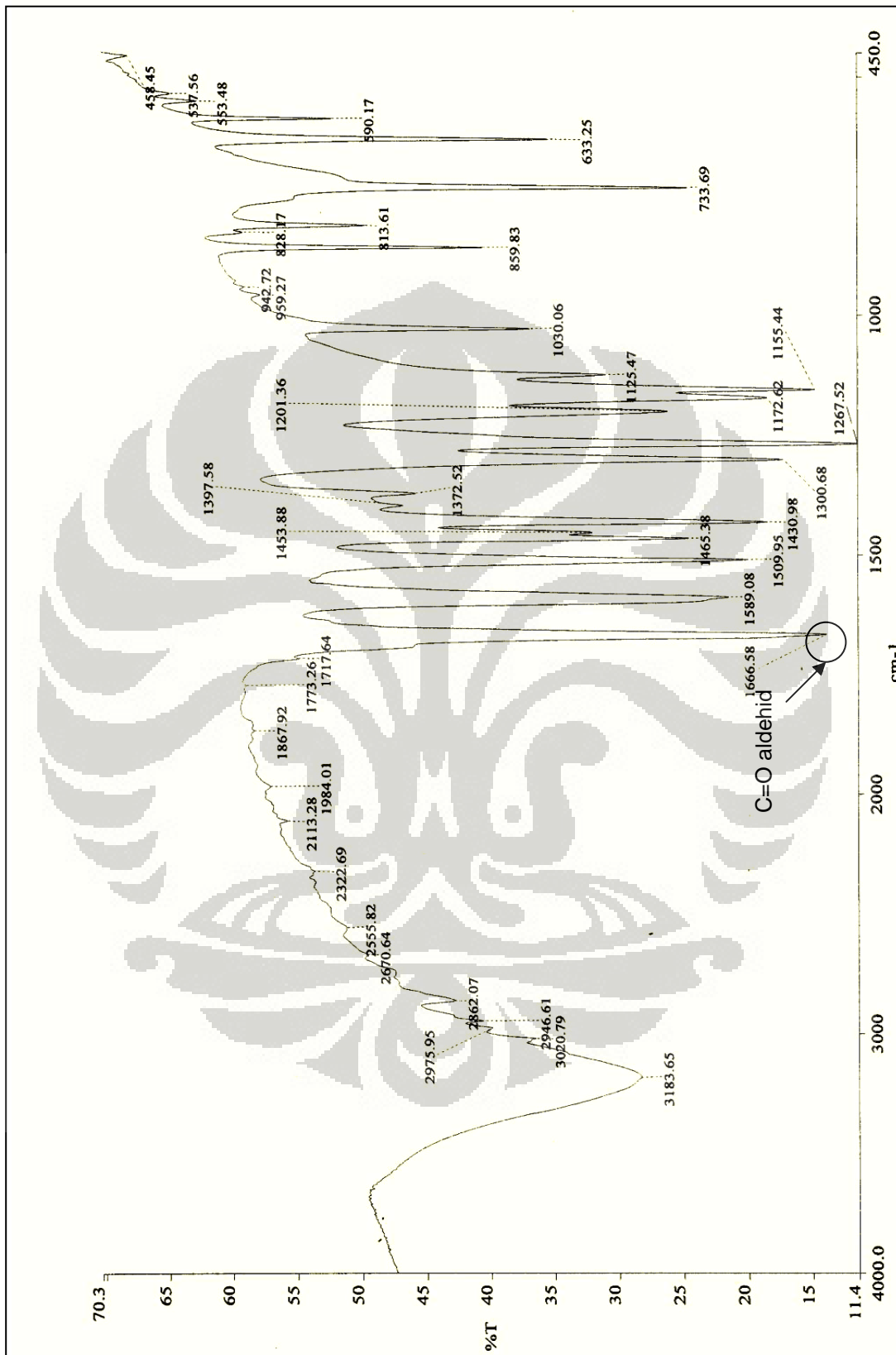


Berat ester arabinovanilat percobaan = 0,5156 g

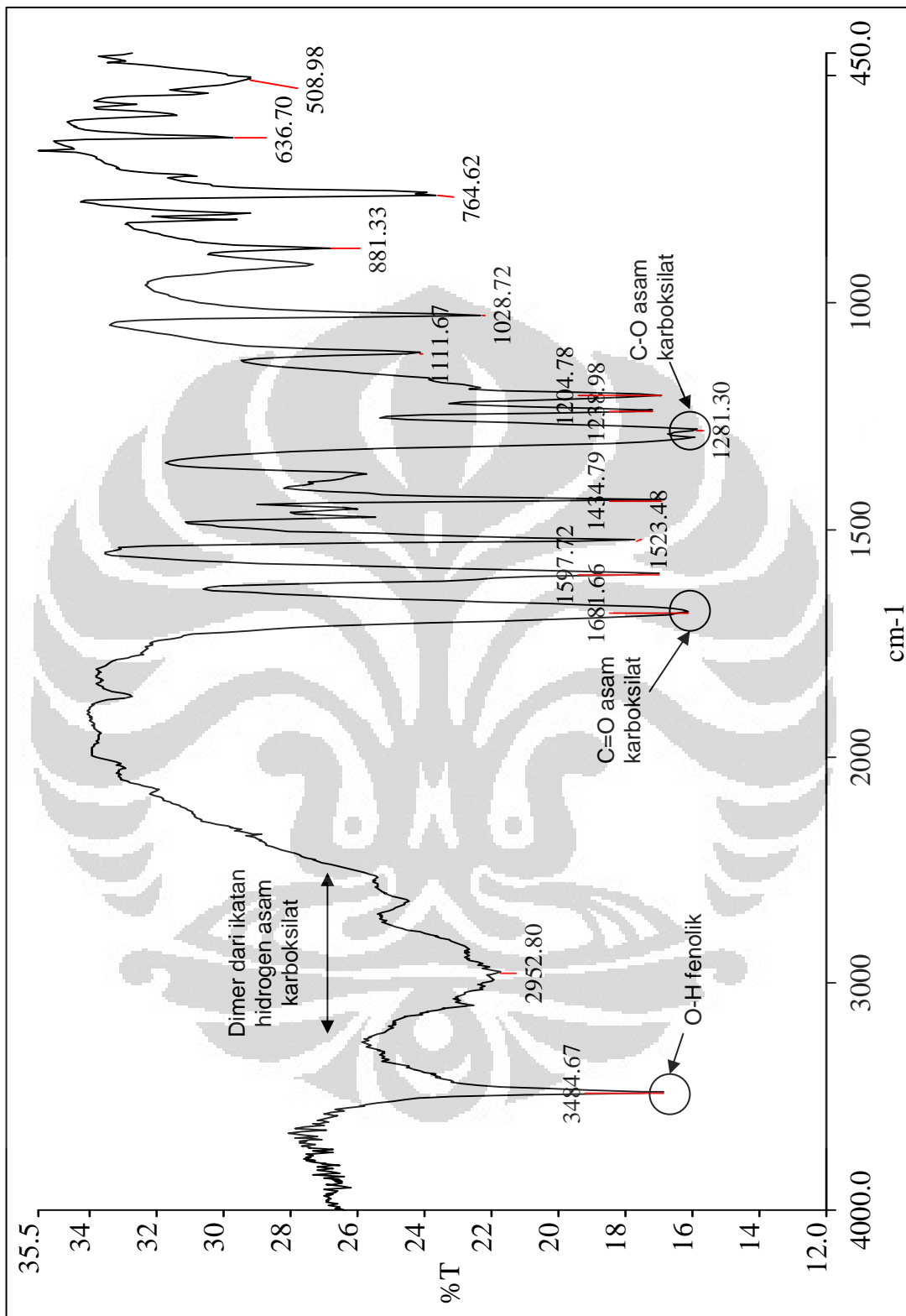
Berat ester arabinovanilat teoritis = 0,6005 g

Rendemen ester yang diperoleh :

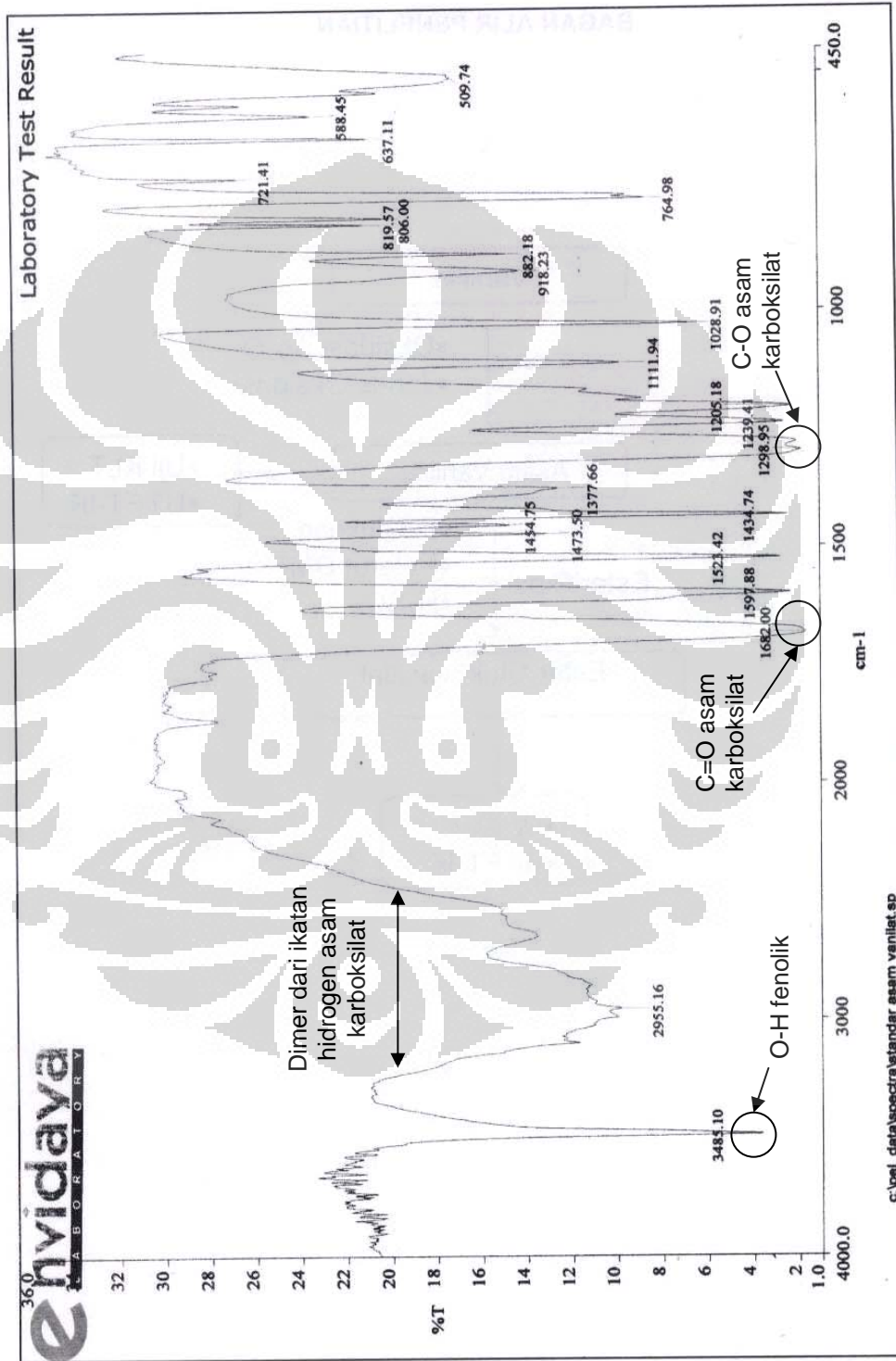
$$\frac{0,5159 \text{ g}}{0,6005 \text{ g}} \times 100 \% = 85,86 \%$$



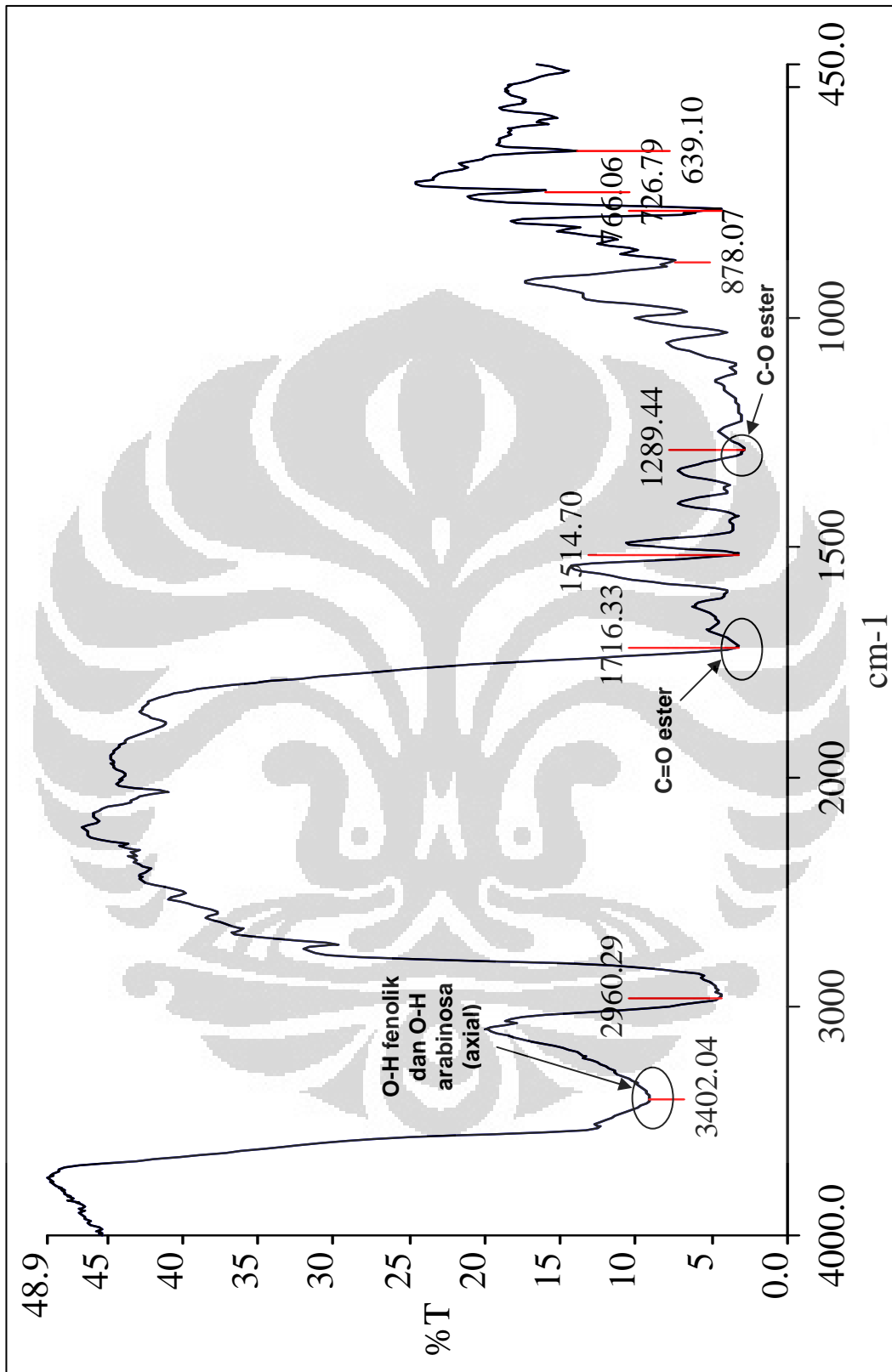
Lampiran 5. Spektrum FT-IR vanilin



Lampiran 6. Spektrum FT-IR asam vanilat hasil oksidasi vanilin



Lampiran 7. Spektrum FT-IR asam vanilat standar



Lampiran 8. Spektrum FT-IR ester arabinovanilat