

**Pengaruh Waktu Reaksi Terhadap Sintesis Senyawa
Organonitrogen Berbasis α -Pinena Hasil Isolasi dari
Minyak Terpentin**

SKRIPSI

Oleh:

ALIYA FATMA

0910921002-92



**JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS BRAWIJAYA
MALANG
2013**

**Pengaruh Waktu Reaksi Terhadap Sintesis Senyawa
Organonitrogen Berbasis α -Pinena Hasil Isolasi dari Minyak
Terpentin**

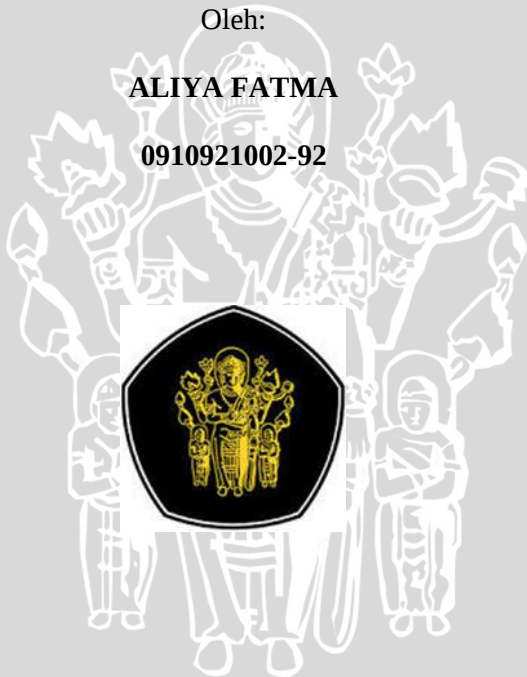
SKRIPSI

Sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Sarjana Sains
dalam bidang Kimia

Oleh:

ALIYA FATMA

0910921002-92



**JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS BRAWIJAYA
MALANG
2013**

LEMBAR PENGESAHAN SKRIPSI

**Pengaruh Waktu Reaksi Terhadap Sintesis Senyawa
Organonitrogen Berbasis α -Pinena Hasil Isolasi dari Minyak
Terpentin**

Oleh :

ALIYA FATMA

0910921002-92

**Setelah dipertahankan di depan Majelis Penguji
pada tanggal
dan dinyatakan memenuhi syarat untuk memperoleh gelar
Sarjana Sains dalam bidang Kimia**

Pembimbing I

Pembimbing II

**M. Farid Rahman, S.Si., M.Si
NIP. 19700720 199702 1 001**

**Dr. Sc. Siti Mariyah Ulfa, M.Sc
NIP. 19810406 200502 2 009**

**Mengetahui,
Ketua Jurusan Kimia
Fakultas MIPA Universitas Brawijaya**

**Dr. Edi Priyo Utomo, MS
NIP. 19571227 198603 1 003**

LEMBAR PERNYATAAN

Saya yang bertanda tangan dibawah ini :

Nama : Aliya Fatma
NIM : 0910921002-92
Jurusan : Kimia
Penulis skripsi berjudul :

**Pengaruh Waktu Reaksi Terhadap Sintesis Senyawa
Organonitrogen Berbasis α -Pinena Hasil Isolasi dari Minyak
Terpentin**

Dengan ini menyatakan bahwa :

1. Isi dari skripsi yang saya buat adalah benar-benar karya sendiri dan tidak menjiplak karya orang lain, selain nama-nama yang termaktub di isi dan tertulis di daftar pustaka dalam skripsi ini
2. Apabila dikemudian hari ternyata skripsi yang saya tulis terbukti hasil jiplakan, maka saya akan bersedia menanggung segala resiko yang akan saya terima.

Demikian pernyataan ini dibuat dengan segala kesadaran.

Malang,Juli 2013
Yang menyatakan,

Aliya Fatma
NIM. 0910921002

**PENGARUH WAKTU REAKSI TERHADAP SINTESIS
SENYAWA ORGANONITROGEN BERBASIS
 α -PINENA HASIL ISOLASI DARI MINYAK TERPENTIN**

ABSTRAK

Penelitian ini bertujuan untuk mensintesis senyawa organonitrogen dari bahan dasar α -pinena dengan pelarut asetonitril dan katalis asam melalui reaksi *Ritter*. Optimasi reaksi dilakukan dengan variasi waktu pengadukan yaitu selama 6 jam, 10 jam dan 15 jam. α -Pinena yang dipakai adalah hasil isolasi dari minyak terpenin melalui distilasi fraksinasi dengan kadar 88,46%. Reaksi antara α -pinena dan asetonitril yang dikatalisis oleh H_2SO_4 98% pada berbagai variasi waktu reaksi menghasilkan tiga senyawa dominan. Produk 1 adalah N-(2,6,6-trimetilbisiklo[3.1.1] heptan-2-il)asetamida, produk 2 adalah N-(2-(4-metilsikloheks-3-enil)propan-2-il)asetamida, dan produk 3 adalah N-(1,7,7-trimetilbisiklo[2.2.1]heptan-2-il)asetamida. Dengan bertambahnya waktu reaksi dari 6 jam ke 15 jam, persentase terbentuknya produk 2 dan 3 mengalami peningkatan sedangkan produk 1 mengalami penurunan. Hal ini dipengaruhi oleh kestabilan produk asetamida yang terbentuk, produk 2 dan 3 memiliki struktur yang lebih stabil dibandingkan produk 1. Produk asetamida yang lain juga dihasilkan tetapi dengan persentase yang kecil.

Kata kunci: α -pinena, reaksi *Ritter*, senyawa organonitrogen, waktu reaksi, senyawa asetamida

THE INFLUENCE OF REACTION TIME TOWARDS SYNTHESIS OF ORGANONITROGEN COMPOUND BASED α -PINENE ISOLATED FROM TURPENTIN OIL

ABSTRACT

The aim of this research is to synthesize organonitrogen compound using α -pinene as starting material which reacted with acetonitrile and acid catalysts through ritter reaction. The reactions were optimized by modifying a reaction time varied from 6, 10, and 15 hours. α -Pinene used in this reaction was isolated from turpentin oil by fractional distillation in 88.46%. There were three major products obtained from reaction of α -pinene, acetonitrile and H_2SO_4 97%, that is, N-(2,6,6-trimethylbicyclo[3.1.1]heptan-2-yl)acetamide as product 1, N-(2-(4-methylcyclohex-3-enyl)propan-2-yl) acetamide as product 2, and N-(1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1] heptan-2-yl)acetamide as product 3. The percentage of product 2 and product 3 were increased by the increasing of reaction time, while product 1 was decreased. This result is considered by different stability of product structure. Product 2 and 3 should be the most stable structure than product 2. The other acetamide derivatives were also produced but in low percentage.

Keywords : α -pinena, *Ritter* reaction, organonitrogen compound, reaction time, acetamide compund

KATA PENGANTAR

Segala puji dan syukur penulis panjatkan kehadirat Allah SWT yang telah memberikan rahmat, taufik dan hidayah-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan skripsi dengan judul **“Pengaruh Variasi Waktu Reaksi terhadap Sintesis Senyawa Organonitrogen Berbasis α -Pinena Hasil Isolasi dari Minyak Terpentin”**

Penulis juga menyampaikan terima kasih kepada:

1. M. Farid Rahman, S.Si., M.Si., selaku Dosen Pembimbing I dan Dr. Sc. Siti Mariah Ulfa, S.Si., M.Sc selaku Dosen Pembimbing II, atas segala bimbingan, pengarahan, dan perhatian yang diberikan kepada penulis.
2. Qonitah Fardiyah, S.Si., M.Si., dan Drs. Danar Purwonugroho, M.Si., atas nasehat dan semangat yang diberikan kepada penulis.
3. Ketua Jurusan Kimia, dosen, karyawan dan laboran di Jurusan Kimia atas segala perhatian dan bantuan yang diberikan kepada penulis.
4. Kedua orang tua, kakak, adik dan keluarga besar yang selalu mendoakan, memberikan semangat dan kasih sayang serta dukungan hingga terselesainya skripsi ini.
5. Sahabat dan semua pihak yang telah memberikan semangat, doa dan bantuan dalam menyelesaikan skripsi ini.

Penulis menyadari bahwa skripsi ini jauh dari sempurna, oleh karena itu penulis mengharapkan masukan, saran dan kritik yang bersifat membangun. Penulis berharap skripsi ini dapat bermanfaat untuk orang lain (pembaca).

Malang,.....

Penulis

DAFTAR ISI

	Halaman
HALAMAN JUDUL	i
LEMBAR PENGESAHAN SKRIPSI	ii
LEMBAR PENYATAAN	iii
ABSTRAK	iv
ABSTRACT	v
KATA PENGANTAR	vi
DAFTAR ISI	vii
DAFTAR GAMBAR	ix
DAFTAR TABEL	xi
DAFTAR LAMPIRAN	xii
BAB I PENDAHULUAN	
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah	2
1.3 Batasan Masalah.....	2
1.4 Tujuan penelitian.....	3
1.5 Manfaat Penelitian.....	3
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	
2.1 Minyak Terpentin	4
2.2 α -Pinena	5
2.3 Isolasi α -Pinena dari Minyak Terpentin Menggunakan Metode Distilasi Fraksinasi Pengurang Tekanan	6
2.4 Reaksi <i>Ritter</i>	6
2.5 Analisis Menggunakan Spektrofotometer Infra Merah.....	11
2.6 Analisis Menggunakan Kromatografi Gas- Spektrometri Massa (KG-SM)	12
2.7 Hipotesis	13
BAB III METODOLOGI PENELITIAN	
3.1 Tempat dan Waktu Penelitian.....	14
3.2 Alat Penelitian.....	14
3.3 Bahan Penelitian	14
3.4 Tahapan Penelitian.....	14
3.5 Cara Kerja Penelitian	15

3.5.1 Isolasi α -Pinena dari Minyak Terpentin Menggunakan Distilasi Fraksinasi Pengurangan Tekanan	15
3.5.2 Variasi Waktu Reaksi Sintesis Senyawa Organonitrogen dari α -Pinena melalui Reaksi <i>Ritter</i>	15
3.5.3 Analisis Senyawa Hasil Sintesis.....	15
3.5.3.1 Identifikasi Menggunakan Spektrofotometer Inframerah	15
3.5.3.2 Identifikasi Menggunakan Kromatografi Gas-Spektrofotometri Massa (KG-MS)	16
3.5.3.3 Senyawa Hasil Sintesis pada setiap Variasi Waktu Reaksi.....	16
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN	
4.1 Isolasi α -Pinena dari Minyak Terpentin Menggunakan Metode Distilasi Fraksinasi dengan Pengurangan Tekanan.....	18
4.1.1 Preparasi Minyak Terpentin.....	18
4.1.2 Isolasi α -Pinena dari Minyak Terpentin.....	19
4.1.3 Karakterisasi Senyawa α -Pinena.....	21
4.2 Variasi Waktu Reaksi Terhadap Sintesis Senyawa Organonitrogen.....	24
BAB V PENUTUP	
5.1 Kesimpulan.....	42
5.2 Saran.....	42
DAFTAR PUSTAKA	43
LAMPIRAN	46

DAFTAR GAMBAR

Halaman

Gambar 2.1: Struktur senyawa yang terdapat pada minyak terpentin (a) α -pinena (b) β -pinena dan (c) Δ -karen	5
Gambar 2.2: Mekanisme pembentukan N-alkil amida	7
Gambar 2.3: Gambar 2.3 Reaksi antara benzonitril (0,5 mol), benzil bromida (0,75 mol), H_2O 200 μL , katalis $Cu(OTf)_2$ 5 mol % pada temperatur 100°C....	9
Gambar 2.4: Reaksi antara benzonitril (0,5 mol), halohidrokarbon (0,75 mol), katalis $Cu(OTf)_2$ (5% x 0,5 mmol), H_2O 200 μL pada temperatur 100°C selama 5-7 jam.....	10
Gambar 2.5: Reaksi antara feniletanol dengan asetonitril berlebih dengan menggunakan katalis H_2SO_4 pada temperatur 80°C selama 15 jam.....	10
Gambar 2.6: Reaksi antara α -pinena dan asetonitril dengan katalis H_2SO_4	11
Gambar 4.1: Kromatogram minyak terpentin sebelum distilasi.....	19
Gambar 4.2: Kromatogram fraksi I	20
Gambar 4.3: Spektrum massa senyawa α -pinena hasil isolasi	21
Gambar 4.4: Pola fragmentasi dari senyawa α -pinena	22
Gambar 4.5: Spektrum FT-IR α -pinena hasil isolasi minyak terpentin	23
Gambar 4.6: Pembentukan karbokation dari senyawa α -pinena	24
Gambar 4.7: Spektrum hasil sintesis pada variasi waktu reaksi 6 jam.....	25
Gambar 4.8: Perbandingan spektrum antara α -pinena dengan hasil sintesis pada variasi waktu reaksi	27
Gambar 4.9: Kromatogram hasil sintesis pada variasi waktu reaksi	28
Gambar 4.10: Spektrum massa dari produk 1	30
Gambar 4.11: Struktur senyawa N-(2,6,6-trimetilbisiklo [3.1.1]heptan-2-il)asetamida (produk 1)	30
Gambar 4.12: Pola fragmentasi senyawa N-(2,6,6-trimetilbisiklo[3.1.1]heptan-2-il)	

asetamida	31
Gambar 4.12: Pola fragmentasi senyawa N-(2,6,6-trimetilbisiklo[3.1.1]heptan-2-il) asetamida (lanjutan).....	32
Gambar 4.13: Mekanisme reaksi pembentukan senyawa N-(2,6,6-trimetilbisiklo[3.1.1]heptan-2-il) asetamida	33
Gambar 4.14: Spektrum massa yang dihasilkan produk 2	34
Gambar 4.15: Struktur senyawa N-(2-(4-metilsikloheks-3-enil)propan-2-il) asetamida (produk 2)	34
Gambar 4.16: Pola fragmentasi N-(2-(4-metilsikloheks-3-enil)propan-2-il) asetamida	35
Gambar 4.17: Mekanisme reaksi pembentukan senyawa N-(2-(4-metilsikloheks-3-enil)propan-2-il) asetamida	36
Gambar 4.18: Spektrum massa yang dihasilkan senyawa 3.....	37
Gambar 4.19: Struktur dari senyawa N-(1,7,7-trimetilbisiklo[2.2.1]heptan-2-il) asetamida (Senyawa 3)	37
Gambar 4.20: Pola fragmentasi dari senyawa N-(1,7,7-trimetilbisiklo[2.2.1]heptan-2-il) asetamida	38
Gambar 4.21: Mekanisme reaksi pembentukan senyawa N-(1,7,7-trimetilbisiklo[2.2.1]heptan-2-il) asetamida	39
Gambar 4.22: Produk sintesis.....	40
Gambar 4.23: Grafik hubungan antara waktu reaksi terhadap persen area produk sintesis yang dihasilkan.....	41

DAFTAR TABEL

	Halaman
Tabel 2.1: Tabel sifat fisik dari minyak terpentin	4
Tabel 2.2: Sifat-sifat dari α -pinena.....	5
Tabel 2.3: Macam-macam katalis yang digunakan dan persentase produk yang dihasilkan.....	8
Tabel 2.4: Temperatur yang digunakan dalam reaksi dan persentase produk yang dihasilkan	8
Tabel 2.5: Reaksi antara halohidrokarbon selama waktu reaksi 5-7 jam dan persentase produk yang dihasilkan	9
Tabel 2.6: Bilangan gelombang serta gugus fungsinya.....	12
Tabel 4.1: Parameter fisik dari minyak terpentin	18
Tabel 4.2: Persen area dan waktu retensi komponen minyak terpentin sebelum distilasi	19
Tabel 4.3: Parameter fisik dari fraksi-fraksi hasil distilasi.....	20
Tabel 4.4: Data persen area dan waktu retensi komponen fraksi I.....	21
Tabel 4.5: Data gugus fungsi pada spektrum FT-IR dari α -pinena.....	23
Tabel 4.6: Data gugus fungsi pada spektrum hasil sintesis pada variasi waktu reaksi 6 jam.....	26
Tabel 4.7: Tiga produk sintesis yang memiliki persen area tertinggi melebihi 8%	29

DAFTAR LAMPIRAN

	Halaman
LAMPIRAN A SKEMA KERJA.....	46
A.1 Diagram Alir Tahapan Penelitian.....	46
A.2 Isolasi α -Pinena dari Minyak Terpentin Menggunakan Metode Distilasi Fraksinasi Pengurangan Tekanan	47
A.3 Variasi Waktu Reaksi Terhadap Sintesis Senyawa α -Pinena Melalui Reaksi <i>Ritter</i>	48
LAMPIRAN B PERHITUNGAN	50
B.1 Perhitungan Reaktan.....	50
B.2 Penentuan Massa Teoritis Senyawa Hasil Sintesis.....	51
B.3 Perhitungan Persen Hasil (Efisiensi) Senyawa Hasil Sintesis	51
B.3.1 Perhitungan Persen Hasil (Efisiensi) Senyawa Hasil Sintesis 6 jam	52
B.3.2 Perhitungan Persen Hasil (Efisiensi) Senyawa Hasil Sintesis 10 jam	52
B.3.3 Perhitungan Persen Hasil (Efisiensi) Senyawa Hasil Sintesis 15 jam	53
LAMPIRAN C SPEKTRUM SENYAWA α -PINENA BERDASARKAN PUSTAKA NIST CHEMISTRY WEBBOOK	53
C.1 Spektrum Massa.....	53
C.2 Spektrum IR.....	54
LAMPIRAN D DOKUMENTASI PENELITIAN.....	54
D.1 Proses Distilasi Fraksinasi dengan Pengurangan Tekanan	54
D.2 Sintesis Senyawa α -Pinena dengan Asetonitril pada Variasi Waktu Reaksi	54
LAMPIRAN E PRODUK SINTESIS YANG DIHASILKAN	55

E.1 Waktu Reaksi 6 Jam	55
E.2 Waktu Reaksi 10 Jam	55
E.3 Waktu Reaksi 15 Jam	55

UNIVERSITAS BRAWIJAYA



BAB I PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Indonesia memiliki kekayaan alam yang melimpah meliputi keanekaragaman jenis tumbuhan dan hewan, yang terdiri dari sekitar 1.500 burung, 500 – 600 mamalia, dan 40.000 jenis pohon. Salah satu jenis pohon yang tumbuh di Indonesia adalah pinus, dengan spesies terbesar *Merkusii jungh et de vries* [1,2]. Dari pohon pinus dapat dihasilkan minyak pinus atau terpentin melalui proses penyulingan dari getahnya. Beberapa penelitian menunjukkan bahwa minyak terpentin mempunyai aktivitas sebagai antijamur dan antibakteri [3], antimikroba [4], dan dapat menghambat pertumbuhan larva *Aedes aegypti* [5].

Senyawa kimia utama penyusun minyak terpentin adalah α -pinena, sedangkan komponen lainnya adalah β -pinena dan Δ -karena [6,7]. α -Pinena mempunyai ikatan rangkap pada $C_2=C_3$ sehingga memungkinkan terjadinya reaksi adisi. Dengan adanya suatu nukleofil, misalnya gugus nitril ($-CN$), maka karbokation yang terbentuk akan terstabilkan oleh elektron bebas dari atom nitrogen membentuk senyawa organonitrogen.

Senyawa organonitrogen adalah senyawa hidrokarbon yang memiliki minimal satu atom N pada strukturnya [8]. Reaksi yang sering dilakukan untuk menambahkan atom N kedalam suatu rantai hidrokarbon dikenal dengan reaksi *Ritter*. Secara umum, reaksi *Ritter* merupakan reaksi adisi terhadap alkohol atau alkena dengan nitril menjadi amida dengan bantuan katalis asam [9]. Salah satu contoh reaksi *Ritter* adalah sintesis 1,3-dimetil-6,7-dimetoksi-3,4-dihidroisoquinolina dari metileugenol dan asetonitril yang dikatalisis oleh H_2SO_4 [10].

Penelitian yang telah dilakukan untuk optimasi reaksi *Ritter* adalah variasi katalis menggunakan $CuBr_2$, $CuCl$, $CuBr$ dan CuI pada reaksi antara benzonitril dan benzil bromida dengan waktu reaksi selama 5 jam [11]. Penelitian lain adalah reaksi α -pinena dan asetonitril dengan katalis H_2SO_4 pada temperatur kamar selama 5 jam menghasilkan senyawa N-[1-metil-1-(4-metil-sikloheks-3-enil)-etil]-asetamida sebanyak 51,31% [12]. Beberapa penelitian diatas

belum menunjukkan optimasi terhadap waktu reaksi. Hal ini penting dilakukan karena dengan bertambahnya waktu reaksi diharapkan terjadi peningkatan produk asetamida yang dihasilkan.

Berdasarkan latar belakang diatas pada penelitian ini akan dilakukan reaksi *Ritter* dengan optimasi waktu reaksi 6, 10, dan 15 jam dengan bahan dasar α -pinena dalam pelarut asetonitril dan katalis H_2SO_4 . α -Pinena yang digunakan berasal hasil isolasi minyak pinus atau minyak terpentin menggunakan metode distilasi fraksinasi dengan pengurangan tekanan. α -Pinena yang dihasilkan dari proses tersebut kemudian dipakai sebagai *starting material* untuk sintesis senyawa turunan amida dengan variasi waktu reaksi yang berbeda-beda menggunakan pelarut asetonitril.

1.2 Perumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang diatas maka dapat dirumuskan beberapa permasalahan sebagai berikut:

1. Bagaimana pengaruh waktu reaksi terhadap pembentukan senyawa organonitrogen yang dihasilkan dari α -pinena dan asetonitril melalui reaksi *Ritter* secara kuantitatif?
2. Apakah terdapat perbedaan senyawa organonitrogen yang dihasilkan antara α -pinena dengan asetonitril pada berbagai waktu reaksi?

1.3 Batasan Masalah

Batasan masalah dalam penelitian ini adalah:

1. α -Pinena sebagai bahan dasar diperoleh dari hasil isolasi minyak terpentin yang didapatkan dari PERHUTANI Unit II Surabaya dengan menggunakan metode distilasi fraksinasi pengurangan tekanan.
2. Reaksi *Ritter* pada α -pinena dengan asetonitril dilakukan pada temperatur kamar dan tidak dilakukan pemurnian pada senyawa hasil sintesis.
3. Karakterisasi α -pinena hasil isolasi minyak terpentin dan senyawa organonitrogen hasil sintesis dilakukan dengan spektrometer IR dan KG-SM.
4. Variasi waktu reaksi yang digunakan adalah 6, 10, dan 15 jam.

1.4 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah:

1. Melakukan sintesis senyawa organonitrogen dengan *starting material* α -pinena dan pelarut asetonitril melalui reaksi *Ritter* berdasarkan perbedaan waktu reaksi.
2. Mengetahui pengaruh variasi waktu reaksi terhadap kuantitas produk senyawa organonitrogen yang dihasilkan dari α -pinena dan asetonitril melalui reaksi *Ritter*.

1.5 Manfaat Penelitian

Manfaat dari penelitian ini adalah mengetahui pengaruh variasi waktu reaksi terhadap produk organonitrogen yang dihasilkan dari reaksi antara α -pinena dan asetonitril melalui reaksi *Ritter*.



BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Minyak Terpentin

Minyak terpentin dikenal dengan sebutan *Spirits of turpentine*. Minyak terpentin berupa cairan yang mudah menguap yang diperoleh dari penyulingan getah yang terdapat pada pohon pinus. Pohon pinus yang banyak terdapat di Indonesia adalah jenis pinus *merkusii Jungh et de Vr*. Getah pinus memiliki 2 komponen utama yaitu gondorukem (60%) dan minyak terpentin. Minyak terpentin yang terkandung dalam getah pinus sebesar 10 sampai 17,5%. Getah segar dapat menghasilkan minyak terpentin dengan persentase yang lebih tinggi jika dibandingkan dengan getah yang telah didiamkan selama sehari-hari [1,6].

Minyak terpentin banyak dimanfaatkan dalam berbagai bidang industri. Manfaat minyak terpentin sebagai berikut [6]:

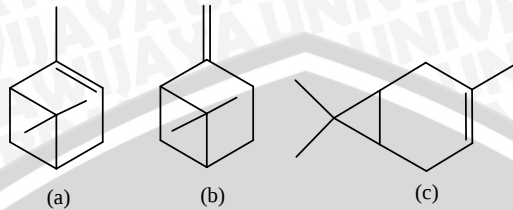
1. Minyak terpentin dimanfaatkan dalam bidang industri kimia dan farmasi seperti sintesis kamfer, terpeniol, dan terpinil asetat.
2. Minyak terpentin dimanfaatkan sebagai *thiner* (pengencer) dalam industri cat serta pengkilap atau pernis.
3. Minyak terpentin dimanfaatkan dalam industri perekat dan lilin.

Minyak terpentin memiliki sifat fisik seperti yang terlihat pada Tabel 2.1[6]:

Tabel 2.1 Tabel sifat fisik dari minyak terpentin

Sifat fisik	Minyak terpentin
Berat jenis (20 °C)	0,860-0,875 g/mL
Indeks bias (20 °C)	1,465-1,478

Minyak terpentin terdiri dari berbagai macam campuran hidrokarbon monoterpen dengan rumus molekul $C_{10}H_{16}$ dan sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ [13]. Senyawa yang terdapat pada minyak terpentin meliputi α -pinena, β -pinena dan Δ -karen. Gambar 2.1 menunjukkan struktur senyawa yang terdapat pada minyak terpentin [6]:



Gambar 2.1 Struktur senyawa yang terdapat pada minyak terpenin
(a) α -pinena (b) β -pinena dan (c) Δ -karen

2.2 α -Pinena

α -Pinena merupakan suatu monoterpen yang tersusun dari 2 unit isopren. α -Pinena yang terdapat pada minyak terpenin menghasilkan bau yang khas sehingga banyak digunakan pada industri parfum. Beberapa sifat-sifat α -pinena dapat dilihat pada Tabel 2.2 [13]. Senyawa α -pinena dapat digunakan sebagai bahan dasar dalam sintesis pembuatan kamfer dan monoterpen asiklik seperti geraniol [6].

Tabel 2.2 Sifat-sifat dari α -pinena

Rumus molekul	$C_{10}H_{16}$
Berat molekul	136,2
Berat jenis	$864,3 \text{ kg/m}^3$
Titik nyala	$32,2 \text{ }^{\circ}\text{C}$
Titik didih	$156,1 \text{ }^{\circ}\text{C}$
Tekanan uap ($25 \text{ }^{\circ}\text{C}$)	3,489 mmHg

Senyawa α -pinena dapat memberi serapan spektra IR pada daerah 1384 dan 1366 cm^{-1} yang berasal dari vibrasi rentangan simetris dan asimetris $C-CH_3$, serapan lemah pada daerah 1660 cm^{-1} yang berasal dari rentangan olefin trisubstitusi, serapan lemah pada daerah 3030 cm^{-1} yang berasal dari vibrasi rentangan olefin dan serapan pada daerah 798 yang berasal dari vibrasi bengkok $C-H$ dari gugus olefin trisubstitusi [6]. Waktu retensi untuk pengukuran senyawa α -pinena dengan KG-SM (Kromatografi Gas-Spektrometer

Massa) adalah 5 menit yang memiliki fragmentasi dengan m/z adalah 136, 121, 93, 91, 77, 67, 53, 41 [14].

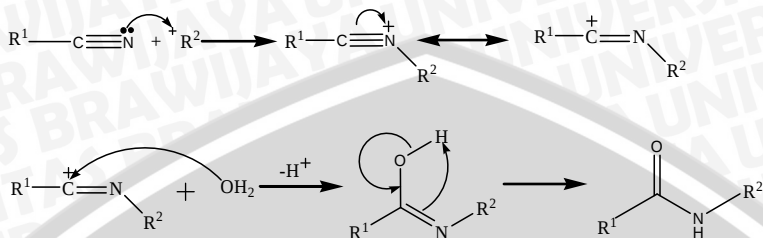
2.3 Isolasi α -Pinena dari Minyak Terpentin Menggunakan Metode Distilasi Fraksinasi Pengurang Tekanan

Distilasi adalah suatu proses yang menghasilkan gas atau uap dari pemanasan cairan pada sebuah bejana serta kondensasi dari uap menjadi cairan. Hasil dari proses distilasi yang terbentuk dari kondensasi uap disebut dengan distilat [15]. Senyawa organik kebanyakan tidak dapat dipisahkan dengan baik menggunakan distilasi pada tekanan atmosfer karena sebelum titik didih dicapai sebagian atau seluruh senyawa organik yang ada mengalami dekomposisi. Pengurangan tekanan luar sebesar 0,1-30 mmHg menyebabkan senyawa organik tersebut mengalami penurunan titik didih sehingga tidak akan mengalami dekomposisi pada senyawa tersebut [16].

Penelitian yang pernah dilakukan untuk proses isolasi senyawa α -pinena menggunakan metode distilasi fraksinasi dengan pengurangan tekanan pada temperatur 70-90 °C dengan tekanan 50-100 mmHg berhasil meningkatkan kemurnian senyawa α -pinena dari 81,15% menjadi sebesar 91,33% [12].

2.4 Reaksi Ritter

Reaksi *Ritter* adalah reaksi konversi antara alkohol atau alkena dan nitril menjadi amida dengan katalis asam sulfat [9]. Reaksi *Ritter* terjadi saat nukleofilik dari atom nitrogen yang berasal dari nitril menyerang suatu karbokation, kemudian dilanjutkan dengan adisi H_2O , dan tautomerisasi sehingga dihasilkan suatu N-alkil amida. Mekanisme pembentukan N-alkil amida disajikan pada Gambar 2.2 [17]:



Gambar 2.2 Mekanisme pembentukan N-alkil amida

Suatu reaksi *Ritter* adalah pembentukan karbokation yang sesuai dari suatu alkohol yang ditambahkan dengan suatu asam kuat. Selama bertahun-tahun, reaksi *Ritter* ini berkembang luas dengan memasukkan suatu elektrofilik seperti epoksida dan juga berkembang pada berbagai asam lewis lemah sebagai promotor [17].

Penelitian yang pernah dilakukan untuk reaksi *Ritter* adalah optimasi kondisi reaksi antara benzonitril (0,5 mol) dan benzil bromida (0,75 mol), H_2O 200 μL selama 5 jam dengan menggunakan berbagai macam katalis seperti yang terlihat pada Tabel 2.3. Dari penelitian tersebut diperoleh hasil katalis $Cu(OTf)_2$ sebanyak 5 mol persen dengan temperatur 100 $^{\circ}C$ menghasilkan persentase produk paling banyak yaitu 90%. Selain itu peneliti juga melakukan optimasi kondisi reaksi antara benzonitril (0,5 mol) dan benzil bromida (0,75 mol), H_2O 200 μL selama 5 jam dengan menggunakan katalis $Cu(OTf)_2$ sebanyak 5 mol % pada temperatur yang berbeda-beda seperti yang terlihat pada Tabel 2.4 [11].

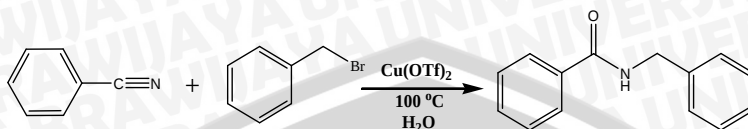
Tabel 2.3 Macam-macam katalis yang digunakan dan persentase produk yang dihasilkan

Katalis (mol%)	Temperatur (°C)	Produk yang dihasilkan (%)
$\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (5)	100	28
$\text{CuCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5)	100	54
CuBr_2 (5)	100	32
CuCl (5)	100	44
CuBr (5)	100	50
CuI (5)	100	60
$\text{Cu}(\text{OTf})_2$ (5)	100	90
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (5)	100	20
CuO (5)	100	34
Cu_2O (5)	100	50
$\text{Cu}(\text{NO}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (5)	100	32

Tabel 2.4 Temperatur yang digunakan dalam reaksi dan persentase produk yang dihasilkan

Katalis (mol %)	Temperatur (°C)	Produk yang dihasilkan (%)
$\text{Cu}(\text{OTf})_2$ (5)	Temperatur kamar	-
$\text{Cu}(\text{OTf})_2$ (5)	40	-
$\text{Cu}(\text{OTf})_2$ (5)	60	60
$\text{Cu}(\text{OTf})_2$ (5)	80	85
$\text{Cu}(\text{OTf})_2$ (5)	100	90

Dari penelitian tersebut diperoleh hasil kondisi reaksi pada temperatur 100 °C menghasilkan produk sebesar 90%. Reaksi yang terjadi dapat dilihat pada Gambar 2.3 [11].



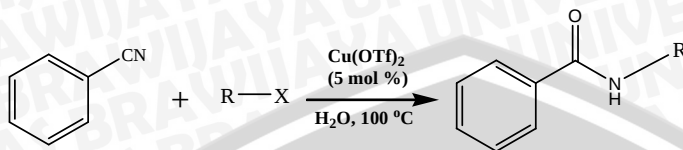
Gambar 2.3 Reaksi antara benzonitril (0,5 mol), benzil bromida (0,75 mol), H₂O 200 μ L, katalis Cu(OTf)₂ 5 mol % pada temperatur 100°C

Selanjutnya dari hasil tersebut peneliti melakukan reaksi antara benzonitril (0,5 mol) dan halohidrokarbon (0,75mol), katalis Cu(OTf)₂ (5% x 0,5 mmol), H₂O 200 μ L pada temperatur 100 °C dengan waktu reaksi dan halohidrokarbon yang berbeda-beda pada setiap reaksinya seperti yang terlihat pada Tabel 2.5 sebagai berikut [11]:

Tabel 2.5 Reaksi antara halohidrokarbon selama waktu reaksi 5-7 jam dan persentase produk yang dihasilkan

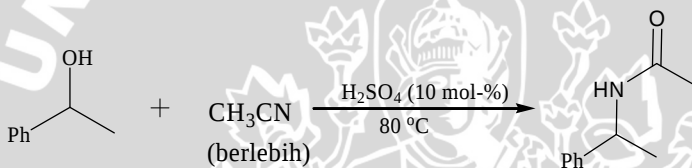
R-X	Waktu (jam)	Produk yang dihasilkan (%)
PhCH ₂ Br	5	90
<i>p</i> -BrPhCH ₂ Br	5	89
<i>p</i> -CH ₃ PhCH ₂ Cl	5	92
<i>p</i> -NO ₂ PhCH ₂ Cl	5	89
<i>o</i> -ClPhCH ₂ Cl	5	93
₂ HC=CH ₂ CH ₂ Br	6	75
<i>t</i> -C ₄ H ₉ Br	6	90
Cyclo-C ₅ H ₉ Br	6	87
Cyclo-C ₆ H ₁₁ Br	6	89
iso-propylBr	6	88
CH ₃ CH ₂ I	7	80

Reaksi yang terjadi antara benzonitril (0,5 mol), halohidrokarbon (0,75 mol) dengan katalis Cu(OTf)₂ (5% x 0,5 mmol), H₂O 200 μ L pada temperatur 100 °C selama 5-7 jam dapat dilihat pada Gambar 2.4 [11].



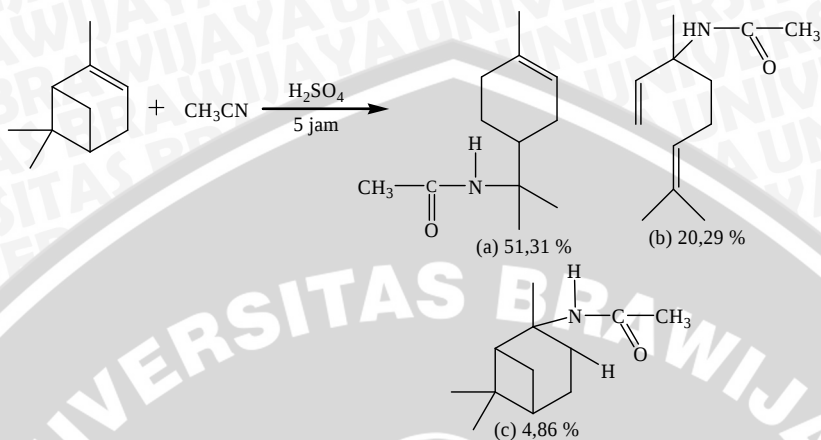
Gambar 2.4 Reaksi antara benzonitril (0,5 mol), halohidrokarbon (0,75 mol), katalis $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ (5% x 0,5 mmol), H_2O 200 μL pada temperatur 100°C selama 5-7 jam

Reaksi *Ritter* antara feniletanol dan asetonitril berlebih dengan menggunakan katalis H_2SO_4 (10 mol-%) pada temperatur 80°C selama 15 jam menghasilkan persentase produk sebesar 82%, reaksi yang terjadi dapat dilihat pada Gambar 2.5 [18].



Gambar 2.5 Reaksi antara feniletanol dengan asetonitril berlebih dengan menggunakan katalis H_2SO_4 pada temperatur 80°C selama 15 jam

Reaksi *Ritter* antara α -pinena dan asetonitril dengan katalis H_2SO_4 pada temperatur kamar selama 5 jam menghasilkan 3 senyawa yaitu N-[1-metil-1-(4-metil-sikloheks-3-enil)-etil]-asetamida (a) sebanyak 51,31% sebagai produk utama, N-(1,5-Dimetil-1-vinil-heks-4-enil)-asetamida (b) 20,29% dan N-(2,6,6-trimetilbisiklo(3.1.1) hept-2-il)-asetamida (c) 4,86% sebagai produk samping. Reaksi yang terjadi terdapat dilihat pada Gambar 2.6 [12].



Gambar 2.6 Reaksi antara α -pinena dan asetonitril dengan katalis H_2SO_4

2.5 Analisis Menggunakan Spektrofotometer Infra Merah

Absorpsi radiasi inframerah pada panjang gelombang tertentu dapat diukur dengan menggunakan alat yaitu spektrofotometer inframerah. Bila suatu molekul mengabsorpsi suatu radiasi inframerah maka molekul tersebut berada dalam keadaan tereksitasi dan akan melepaskan sejumlah panas jika molekul tersebut kembali dalam keadaan dasar. Ikatan yang ada pada suatu molekul akan mengalami getaran atau suatu vibrasi. Vibrasi ada 2 macam yaitu vibrasi ulur dan vibrasi tekuk. Misalnya yang terjadi pada senyawa metanol jika menyerap suatu radiasi inframerah mengalami vibrasi tekuk dan vibrasi ulur. Selain mengalami vibrasi ikatan O-H pada metanol akan memberikan serapan pada daerah 3330 cm^{-1} [19].

Ikatan yang ada pada suatu molekul akan menyerap energi pada panjang gelombang tertentu sehingga menghasilkan pita serapan yang khas dalam spektrum inframerahnya. Interpretasi terhadap spektrum yang dihasilkan dari molekul tertentu membutuhkan kumpulan-kumpulan bilangan gelombang dari bermacam-macam gugus fungsi yang ada. Tabel 2.6 menunjukkan bilangan gelombang serta gugus fungsinya sebagai berikut [19]:

Tabel 2.6 Bilangan gelombang serta gugus fungsinya

Bilangan Gelombang (cm⁻¹)	Gugus Fungsi
3700-3000	N-H atau O-H
3300-3000	=C-H
3000-2800	C-H
1820-1640	C=O
1700-1600	C-C
1600-1450	C-C (aril) sp ²
1480-1375	C-H tekuk
1450-1200	O-H tekuk
1300-900	C-O atau C-N ulur
1200-800	C-C ulur

2.6 Analisis Menggunakan Kromatografi Gas-Spektrometri Massa (KG-SM)

KG-SM merupakan gabungan antara 2 teknik mikroanalisis yaitu KG (Kromatografi Gas) sebagai teknik pemisahan dan untuk SM (Spektrometri Massa) sebagai teknik identifikasi dari sampel yang dianalisis. Dari 2 teknik tersebut KG-SM mempunyai beberapa keuntungan seperti campuran komponen yang kompleks dapat dipisahkan menjadi spektrum massa setiap komponennya untuk tujuan kualitatif dan memberikan informasi senyawa yang sama secara kuantitatif. Senyawa yang mudah menguap atau volatil merupakan syarat utama untuk analisis menggunakan kromatografi gas sedangkan untuk senyawa yang dapat terionisasi adalah syarat untuk sampel yang dapat dianalisis dengan menggunakan Spektrometri Massa [20].

Prinsip dasar dari Kromatografi Gas adalah sampel dengan jumlah yang kecil dimasukkan dalam injektor, injektor tersebut mempunyai 2 fungsi yaitu menguapkan sampel yang diinjeksikan dan mencampur sampel dengan gas alir pada kolom. Kolom ini berbentuk tabung panjangnya bisa 1 sampai 100 m, tergantung pada tipe serta komposisi dari fasa stasioner. Pada akhir kolom, gas pembawa terus melewati detektor sebelum keluar ke atmosfer. Data yang diperoleh kemudian diproses sehingga dihasilkan suatu kromatogram. Semakin lama sampel tertahan pada fasa diam maka

sampel tersebut akan memiliki waktu retensi yang lama dan sebaliknya. Fasa stasioner yang biasa digunakan adalah polietilena glikol [21].

Spektrometri Massa atau SM adalah suatu metode analisis untuk karakterisasi dari suatu zat yang berdasarkan pada penentuan massa atom atau massa molekul dari setiap spesies pada suatu sampel. Sampel yang dianalisis menggunakan spektrometri massa akan mengalami tahapan seperti ionisasi, akselerasi atau percepatan, pemisahan, deteksi dan terakhir adalah menampilkan spektrum massa dari sampel yang dianalisis. Contohnya metanol CH_3OH yang dianalisis secara spektrometri massa pertama metanol berubah dalam bentuk gasnya dan mengalami ionisasi oleh tembakan elektron sehingga terbentuklah CH_3OH^+ . Ion tersebut dalam keadaan tereksitasi, ion yang tereksitasi mempunyai energi dalam yang berlebih sehingga akan terfragmentasi. Ion fragmentasi tersebut memiliki massa molekul yang lebih kecil daripada massa molekul metanol sebenarnya, sehingga dihasilkan spektrum massa dari molekul metanol [21].

2.7 Hipotesis

Hipotesis yang diajukan dalam penelitian ini yaitu optimasi waktu reaksi berpengaruh terhadap kuantitas senyawa organonitrogen, yang disintesis dari α -pinena dan asetonitril melalui reaksi *Ritter*.

BAB III

METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Waktu dan Tempat Penelitian

Penelitian dilaksanakan selama 6 bulan (Februari-Juli) tahun 2013. Proses distilasi fraksinasi minyak terpentin, reaksi *Ritter* α -pinena dengan asetonitril dilaksanakan di Laboratorium Kimia Organik Jurusan Kimia Universitas Brawijaya Malang. Pengukuran menggunakan Spektrofotometer FT-IR dilaksanakan di Laboratorium Instrumen, Jurusan Kimia, Universitas Brawijaya Malang. Analisa KG-SM dilaksanakan di Laboratorium Instrumen, Jurusan Kimia, Universitas Gadjah Mada Yogyakarta.

3.2 Alat Penelitian

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah seperangkat alat gelas, seperangkat alat distilasi fraksinasi dengan pengurangan tekanan, pengaduk magnet, seperangkat alat GC-MS Shimadzu QP-5000, serta seperangkat alat spektrofotometer FT-IR 8400S.

3.3 Bahan Penelitian

Minyak terpentin yang diperoleh dari PERHUTANI Unit II Surabaya. Dietil eter, asetonitril, asam sulfat, NaHCO_3 , Na_2SO_4 anhidrat yang digunakan dalam penelitian ini mempunyai derajat pro analisis (*p.a*) dan gas N_2 .

3.4 Tahapan Penelitian

1. Persiapan alat dan bahan penelitian
2. Preparasi minyak terpentin
3. Isolasi α -pinena menggunakan metode distilasi fraksinasi dengan pengurangan tekanan
4. Sintesis senyawa organonitrogen melalui reaksi *Ritter* dengan variasi waktu reaksi
5. Analisis senyawa hasil sintesis
6. Analisis data

3.5 Cara Kerja Penelitian

3.5.1 Isolasi α -Pinena dari Minyak Terpentin Menggunakan Distilasi Fraksinasi Pengurangan Tekanan

Minyak terpenin sebanyak 250 mL dikeringkan dengan ditambahkan Na_2SO_4 anhidrat sebanyak 3 gram kemudian minyak terpenin yang telah dikeringkan dimasukkan dalam labu alas bulat kapasitas 500 mL. Setelah itu disiapkan rangkaian alat distilasi fraksinasi pengurangan tekanan menggunakan kolom vigreux 30 cm dan didistilasi (titik didih $98-108^\circ\text{C}$) tekanan 100 mmHg hingga distilat berhenti menetes. Fraksi yang diperoleh diukur berat jenisnya menggunakan piknometer dan dikarakterisasi dengan KG-SM dan spektrofotometer IR.

3.5.2 Variasi Waktu Reaksi Sintesis Senyawa Organonitrogen dari α -pinena melalui Reaksi Ritter

Sebanyak 16,8 mL α -pinena dimasukkan dalam labu alas bulat leher tiga yang dilengkapi dengan termometer. Kemudian ditambahkan dengan asetonitril sebanyak 5,2 mL dan didinginkan sampai temperatur 0°C dengan menggunakan es batu. Ditambahkan H_2SO_4 97% sebanyak 22 mL secara perlahan-lahan tetes demi tetes sambil diaduk sampai suhu ruang. Pengadukan dilanjutkan selama 6, 10 dan 15 jam pada temperatur kamar. Setelah itu sebanyak 100 mL air es dimasukkan ke dalam corong pisah dan ditambahkan dengan campuran hasil reaksi. Dilakukan 2 kali ekstraksi dengan menggunakan 30 mL dietil eter. Fasa organik dinetralkan dengan larutan NaHCO_3 jenuh dan ditambahkan dengan 20 mL larutan NaCl jenuh dan dingin. Dilakukan 2 kali ekstraksi dengan 15 mL dietil eter. Fasa organik yang diperoleh dikumpulkan, dikeringkan dengan Na_2SO_4 anhidrat dan disaring. Filtrat yang dihasilkan dialiri dengan gas N_2 dan dianalisis dengan KG-SM dan IR.

3.5.3 Analisis Senyawa Hasil Sintesis

3.5.3.1 Identifikasi Menggunakan Spektrofotometer Inframerah

Sebanyak 3 tetes senyawa hasil sintesis diteteskan pada serbuk KBr kering dalam mortir. Setelah itu ditekan dengan penekan hidrolik khusus yang disebut dengan KBr pellet die hingga membentuk lempeng bulat tipis transparan. Pellet KBr kemudian

dimasukkan dalam sel dan ditempatkan pada jalan berkas sinar cuplikan sehingga dihasilkan spektrum. Data yang diperoleh berupa spektrum yang digunakan untuk memprediksikan gugus-gugus fungsi yang terdapat dalam senyawa. Spesifikasi spektrofotometer inframerah adalah:

Tipe alat	: Shimadzu 8400S
Interferometer	: Tipe Michelson
Sistem optik	: Sinar tunggal
Sumber inframerah	: Keramik globular
S/N	: 20000 : 1
Medium sampel	: Pellet KBr

3.5.3.2 Identifikasi Menggunakan Kromatografi Gas-Spektrofotometri Massa (KG-SM)

Sampel minyak terpenin sebelum dan sesudah distilasi (fraksi 1), masing-masing sebanyak 0,1 μL diinjeksikan menggunakan syringe pada instrumen KG-SM tipe GCMS-QP2010S SHIMADZU dengan kondisi operasional sebagai berikut :

Jenis kolom	: Rastek stabilwak R-DA
Jenis detektor	: FTD
Panjang kolom	: 30 meter
Suhu kolom	: 60 °C
Suhu injektor	: 215 °C
Gas pembawa	: He
Jenis pengion	: EI (Electron Impact) 70 eV

Data yang diperoleh berupa kromatogram atau Total Ion Chromatogram (TIC) dan spektrum massa. TIC digunakan untuk menentukan kadar dan jumlah komponen yang ada pada minyak terpenin. Spektrum massa digunakan untuk menentukan struktur atau jenis komponen pada sampel.

3.5.3.3 Senyawa Hasil Sintesis pada setiap Variasi Waktu Reaksi

Senyawa hasil sintesis pada berbagai variasi waktu reaksi diambil sebanyak 0,1 μL diinjeksikan menggunakan syringe pada instrument KG-SM GCMS-QP2010S SHIMADZU dengan kondisi operasional sebagai berikut :

Jenis kolom	: AGILENTJ%W DB-1
Jenis detektor	: FTD
Panjang kolom	: 30 meter
Suhu kolom	: 70 °C
Suhu injektor	: 310 °C
Gas pembawa	: He
Jenis pengion	: EI (Electron Impact) 70 Ev

Data yang diperoleh berupa kromatogram atau Total Ion Chromatogram (TIC) dan spektrum massa. TIC digunakan untuk menentukan kadar dan jumlah komponen yang ada pada senyawa hasil sintesis pada berbagai variasi waktu reaksi. Spektrum massa digunakan untuk menentukan struktur atau jenis komponen senyawa hasil sintesis pada berbagai variasi waktu reaksi.



BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

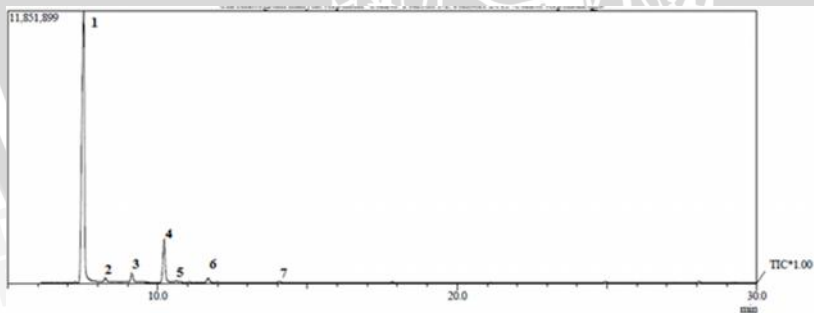
4.1 Isolasi α -Pinena dari Minyak Terpentin Menggunakan Metode Distilasi Fraksinasi dengan Pengurangan Tekanan

4.1.1 Preparasi Minyak Terpentin

Minyak terpenin dianalisis secara fisik, yaitu kenampakan dan berat jenisnya. Hasilnya disajikan pada Tabel 4.1. Minyak terpenin yang dipakai dalam penelitian ini memiliki kemiripan sifat fisik dengan minyak standar [6], yaitu berwarna bening kekuningan dengan berat jenis 0,8703 g/mL. Selanjutnya dilakukan analisis menggunakan KG-SM untuk mengetahui kadar α -pinena pada minyak sebelum distilasi fraksinasi. Kromatogram KG-SM yang dihasilkan disajikan pada Gambar 4.1. Analisis KG-SM dilakukan dengan menggunakan kolom Rastek stabilwak R-DA dengan fasa diam berupa polietilen glikol yang bersifat polar dan sebagai gas pembawa adalah gas helium.

Tabel 4.1 Parameter fisik dari minyak terpenin

Parameter fisik	Minyak terpenin	Standar minyak terpenin [6]
Kenampakan	Bening kekuningan	Bening
Berat Jenis	0,8703 g/mL	0,860-0,875 g/mL (20 °C)



Gambar 4.1 Kromatogram minyak terpenin sebelum distilasi

Berdasarkan hasil KG-SM terdapat 7 puncak dengan data persen area dan waktu retensi yang ditabulasikan pada Tabel 4.2.

Tabel 4.2 Persen area dan waktu retensi komponen minyak terpenin sebelum distilasi

Puncak	Waktu Retensi (Menit)	Area (%)
1	7,350	83,93
2	8,253	0,92
3	9,140	2,39
4	10,213	11,25
5	10,617	0,24
6	11,678	1,03
7	14,046	0,23

Waktu retensi setiap senyawa tersebut dipengaruhi oleh interaksi dengan polietilen glikol yang ada pada kolom. Polietilen glikol bersifat polar sehingga senyawa yang bersifat polar akan tertahan lebih lama dalam kolom sehingga memiliki waktu retensi yang lebih panjang. α -Pinena mempunyai sifat non-polar sehingga akan terelusi lebih dahulu dengan waktu retensi 7,350 menit.

4.1.2 Isolasi α -Pinena dari Minyak Terpenin

α -Pinena dapat diisolasi dari minyak terpenin dengan distilasi fraksinasi pengurangan tekanan. Metode distilasi fraksinasi digunakan untuk memisahkan senyawa-senyawa yang ada pada minyak terpenin berdasarkan perbedaan titik didih dari senyawa-senyawa tersebut. Distilasi fraksinasi dengan pengurangan tekanan dilakukan untuk menurunkan titik didih dari senyawa-senyawa yang ada pada minyak terpenin agar tidak terdekomposisi. Pengurangan tekanan sebesar 0,1-30 mmHg akan menyebabkan senyawa organik yang memiliki titik didih relatif tinggi dapat mengalami penurunan titik didih sehingga senyawa tersebut tidak terdekomposisi sebelum mencapai titik didih pada tekanan atmosfer [17].

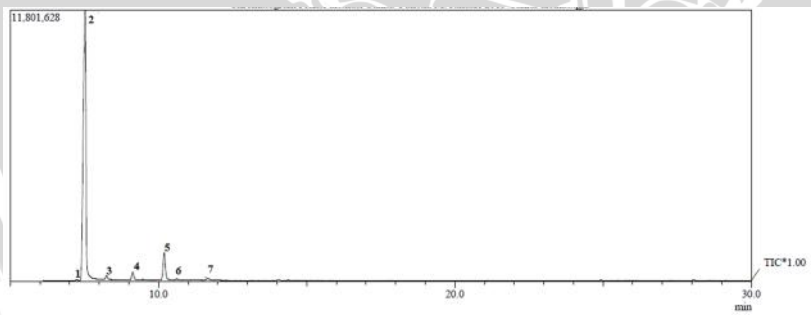
Sebelum dilakukan distilasi, minyak terpenin dikeringkan dengan menggunakan Na_2SO_4 anhidrat agar terbebas dari air dan mengurangi resiko terjadinya *bumping*. Minyak terpenin yang telah terbebas dari air didistilasi pada tekanan 100 mmHg. Distilasi ini

menghasilkan 2 fraksi, kemudian fraksi I dan II dianalisis secara fisik untuk mengetahui berat jenis dan titik didihnya. Parameter fisik dari kedua fraksi disajikan pada Tabel 4.3.

Tabel 4.3 Parameter fisik dari fraksi-fraksi hasil distilasi

Parameter fisik	Fraksi I	Fraksi II	α -Pinena standar [13]
Berat jenis (g/mL)	0,864	0,881	0,8634
Titik didih ($^{\circ}\text{C}/760\text{ mmHg}$)	156,43	157,38	156

Berdasarkan data pada Tabel 4.3, fraksi I memiliki berat jenis yang hampir sama dengan α -pinena standar yaitu 0,864 g/mL dan titik didih 156,43 $^{\circ}\text{C}$. Fraksi II memiliki perbedaan berat jenis dan titik didih dengan α -pinena standar sehingga diasumsikan pada fraksi I lebih banyak mengandung senyawa α -pinena. Oleh karena itu, analisis selanjutnya hanya dilakukan pada fraksi I yaitu dengan pengukuran menggunakan spektrometer KG-SM. Kromatogram KG-SM yang dihasilkan dapat dilihat pada Gambar 4.2 dengan data persen area dan waktu retensi komponen yang ditabulasikan pada Tabel 4.4.



Gambar 4.2 Kromatogram fraksi I

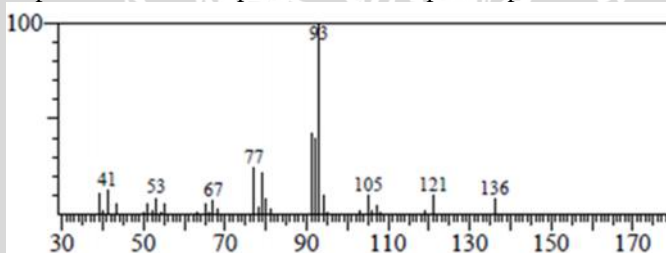
Tabel 4.4 Data persen area dan waktu retensi komponen fraksi I

Puncak	Waktu Retensi (Menit)	Area (%)
1	7,242	0,20
2	7,523	88,46
3	8,244	0,86
4	9,129	1,96
5	10,192	7,60
6	10,601	0,27
7	11,664	0,65

Pada fraksi I, persen area tertinggi didapatkan saat waktu retensi 7,523 menit (puncak 2) yaitu sebesar 88,46%. Jika dibandingkan dengan minyak terpenin sebelum distilasi, kadar α -pinena setelah distilasi mengalami peningkatan sebesar 5%.

4.1.3 Karakterisasi Senyawa α -Pinena

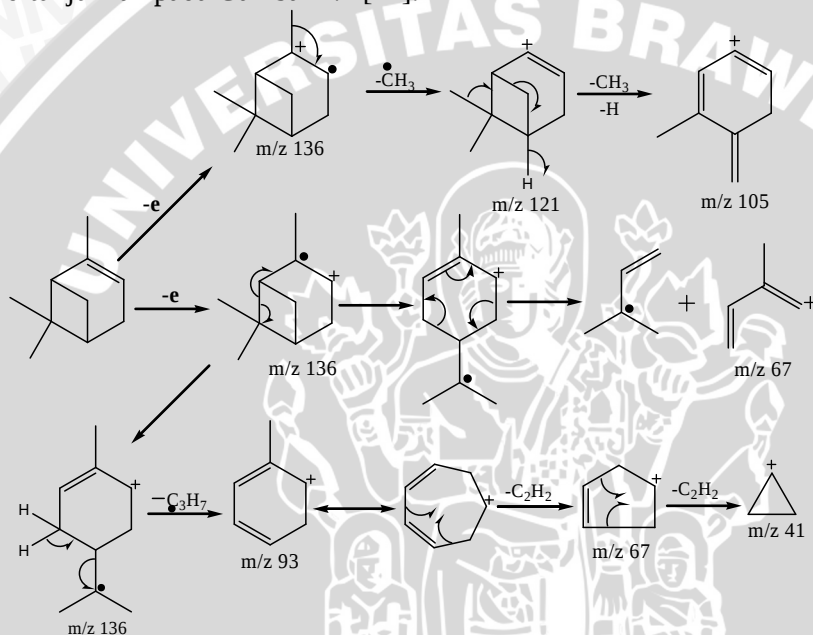
Karakterisasi α -pinena dilakukan dengan menganalisis pola fragmentasi yang dihasilkan dari spektrum massanya. Spektrum massa α -pinena dari hasil penelitian ditampilkan pada Gambar 4.3.



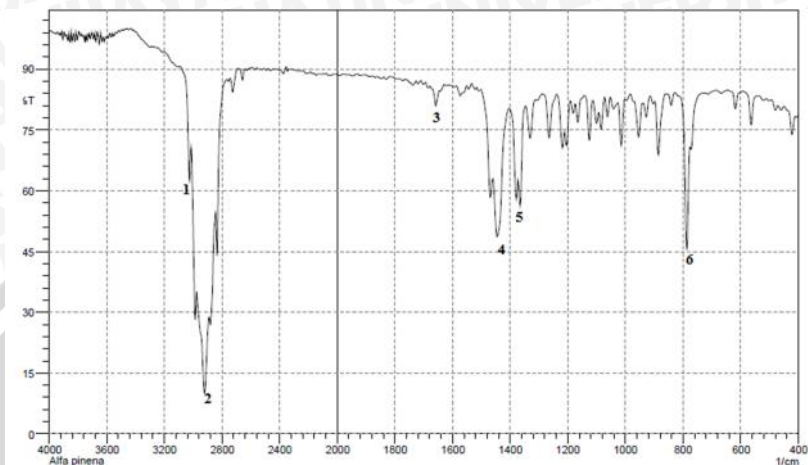
Gambar 4.3 Spektrum massa senyawa α -pinena hasil isolasi

Berdasarkan spektrum massa yang terlihat pada Gambar 4.3 memiliki m/z yaitu 41, 53, 67, 77, 93, 105, 121 dan 136 dengan berat molekul senyawa tersebut 136. Berdasarkan spektrum massa serta data m/z yang ada, memiliki kemiripan dengan spektrum massa untuk senyawa α -pinena yang ada pada pustaka NIST Chemistry WebBook (lampiran D.1) [14]. Puncak dengan m/z 136 merupakan puncak khas yang dimiliki oleh senyawa α -pinena, pada pola

fragmentasinya ion molekul tersebut melepaskan radikal CH_3 (M-15) sehingga menghasilkan m/z 121 kemudian melepaskan CH_3 sehingga menghasilkan m/z 105, selain itu ion molekul 136 dapat melepaskan radikal C_3H_7 (M-43) sehingga menghasilkan m/z 93, dari m/z 93 kemudian melepaskan C_2H_2 sehingga menghasilkan m/z 67, selanjutnya m/z 67 ini melepaskan C_2H_2 sehingga menghasilkan m/z 41. Pola fragmentasi yang disarankan untuk senyawa α -pinena ditunjukkan pada Gambar 4.4 [22].



Gambar 4.4 Pola fragmentasi dari senyawa α -pinena



Gambar 4.5 Spektrum FT-IR α -pinena hasil isolasi minyak terpenin

Tabel 4.5 Data gugus fungsi pada spektrum FT-IR dari α -pinena

Puncak	Bilangan gelombang (cm ⁻¹)	Keterangan
1	3026,10	Vibrasi ulur dari =C–H
2	2921,96	Vibrasi ulur C–H dari –CH ₃ dan –CH ₂
3	1658,67	Vibrasi ulur C=C
4	1446,51	Vibrasi tekuk dari –CH ₃ dan –CH ₂
5	1365,51	Vibrasi tekuk C–(CH ₃) ₂
6	786,90	Vibrasi tekuk =C–H

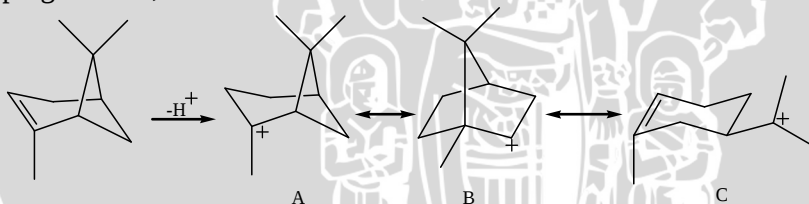
Berdasarkan spektrum FT-IR (Gambar 4.5), adanya serapan 3026,10 cm⁻¹ merupakan serapan untuk vibrasi tekukan gugus =C–H dan didukung oleh adanya serapan pada daerah *finger print* yaitu 786,90 cm⁻¹ yang merupakan vibrasi tekukan C–H yang keluar dari bidang C=C. Pada daerah 2921,96 cm⁻¹ merupakan serapan yang khas untuk vibrasi ulur C–H dari gugus CH₃ dan gugus –CH₂– dan didukung oleh adanya serapan pada daerah 1446,51 cm⁻¹ yang merupakan vibrasi tekukannya. Serapan pada daerah 1658,67 cm⁻¹ merupakan serapan yang khas untuk vibrasi ulur dari C=C. Serapan

pada daerah $1365,51\text{ cm}^{-1}$ khas untuk vibrasi ulur C–CH₃ pada gugus isopropil C–(CH₃)₂. Spektrum FT-IR pada Gambar 4.5 memiliki kemiripan pada spektrum untuk senyawa α -pinena yang terdapat pada pustaka NIST Chemistry WebBook (lampiran D.2).

4.2 Variasi Waktu Reaksi Terhadap Sintesis Senyawa Organonitrogen

Sintesis senyawa organonitrogen ini dilakukan dengan cara mereaksikan α -pinena dengan asetonitril dan H₂SO₄ 97% dengan perbandingan mol antara α -pinena : asetonitril : H₂SO₄ pekat sebesar 1 : 1 : 4 selama 6, 10 dan 15 jam. Pemilihan waktu reaksi 6 jam ini didasarkan pada penelitian yang pernah dilakukan oleh Qu, *et al* dalam mereaksikan isopropil bromida dengan benzonitril yang menghasilkan produk amida sebesar 88% [11]. Pemilihan waktu reaksi 15 jam didasarkan pada penelitian yang dilakukan oleh Guérinot (2012) dengan mereaksikan antara feniletanol dengan asetonitril berlebih dengan menggunakan katalis H₂SO₄ selama 15 jam yang menghasilkan produk amida sebesar 82%.

Karbokation stabil yang terbentuk dari reaksi antara senyawa α -pinena dengan H₂SO₄ 98% diprediksikan seperti pada Gambar 4.6. Karbokation tersebut terbentuk akibat dari penataan ulang melalui pergeseran 1,2-alkil.

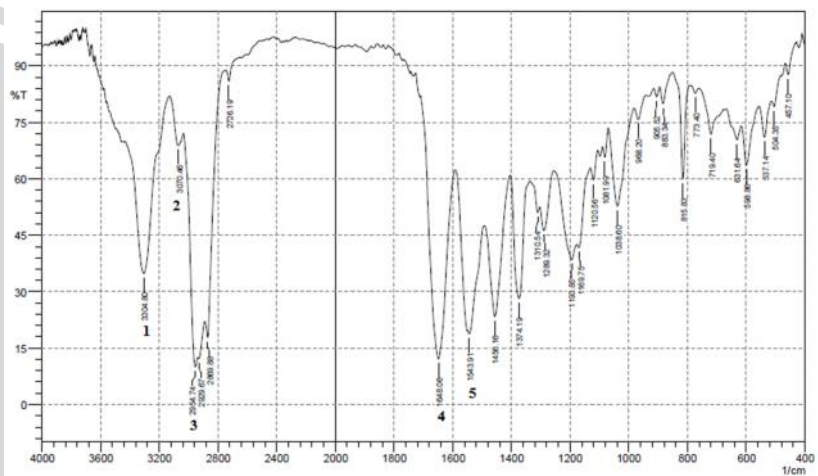


Gambar 4.6 Pembentukan karbokation dari senyawa α -pinena

Urutan kestabilan karbokation yang terlihat pada Gambar 4.6 yaitu $C > B > A$. Karbokation C paling stabil karena adanya halangan sterik yang menyebabkan sulitnya nukleofil menyerang karbokation tersebut. Karbokation B lebih stabil jika dibandingkan dengan karbokation A dikarenakan pada karbokation B berada dalam

bentuk bisiklik yaitu siklik lima dan siklik lima. Adanya 2 siklik lima dalam struktur karbokation tersebut berpengaruh pada sudut antar ikatan yang terbentuk. Pada siklik lima dihasilkan sudut ikatan sebesar 108° yang mendekati sudut ikatan untuk senyawa sikloheksana yaitu 109° [19]. Pada karbokation A tidak stabil karena dipengaruhi oleh adanya siklik empat pada strukturnya. Siklik empat ini mempunyai sudut ikatan 90° sehingga ikatan σ pada C–C lebih tegang dan mudah putus [20]. Oleh karena itu karbokation A kurang stabil.

Hasil sintesis selama 6 jam, 10 jam dan 15 dianalisis dengan menggunakan FT-IR. Analisis FT-IR ini digunakan untuk mengetahui gugus-gugus fungsi yang ada pada senyawa hasil sintesis. Spektrum yang dihasilkan pada variasi waktu reaksi 6 jam dapat dilihat pada Gambar 4.7 dan bilangan gelombang spesifik ditabulasikan pada Tabel 4.6.

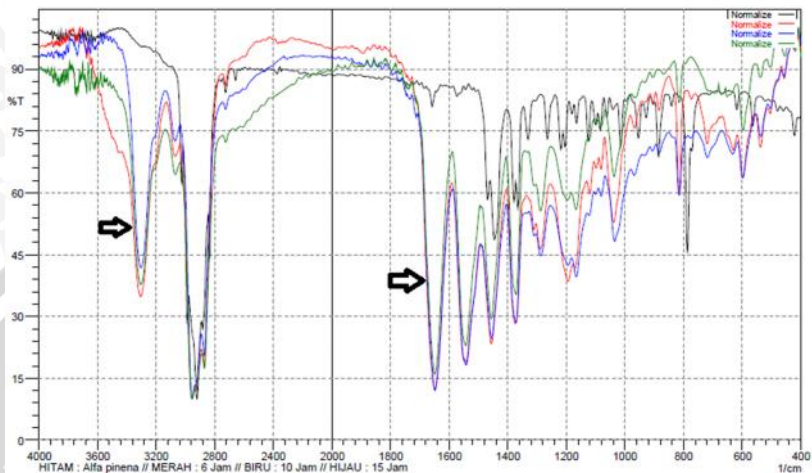


Gambar 4.7 Spektrum hasil sintesis pada variasi waktu reaksi 6 jam

Tabel 4.6 Data gugus fungsi pada spektrum hasil sintesis pada variasi waktu reaksi 6 jam

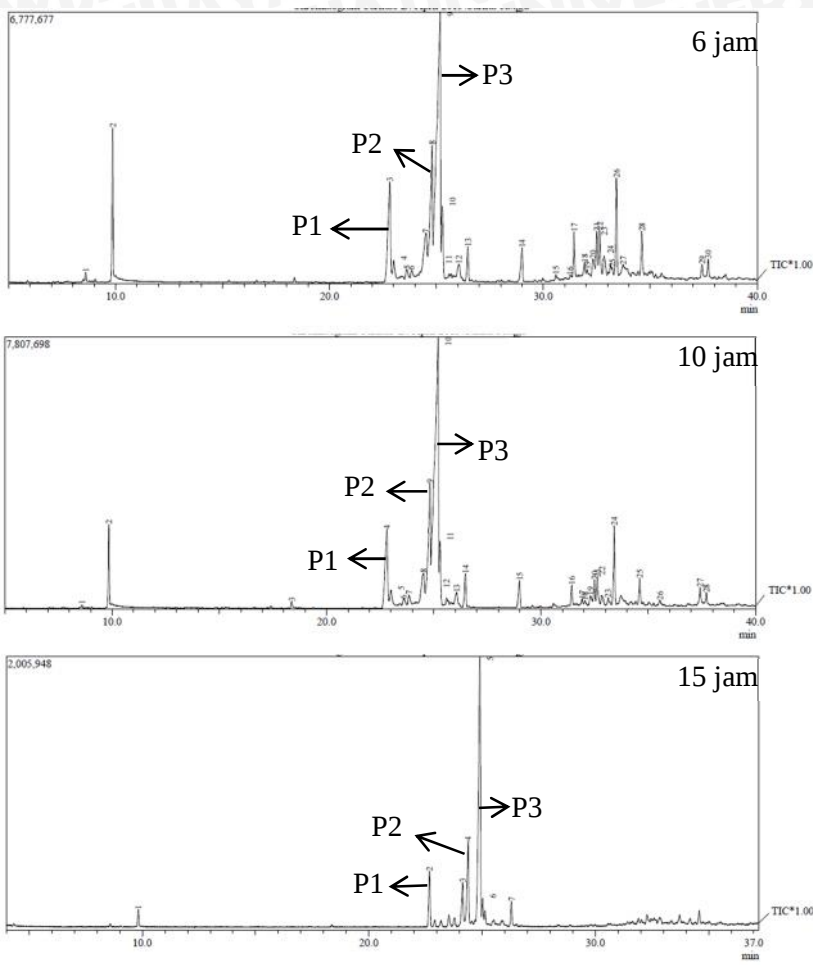
Puncak	Bilangan gelombang (cm^{-1})	Keterangan
1	3304,80	N–H ulur
2	3070,46	Vibrasi ulur dari =C–H
3	2954,74	Vibrasi ulur C–H dari $-\text{CH}_3$ dan $-\text{CH}_2$
4	1648,06	C=O ulur
5	1543,91	N–H tekuk

Berdasarkan spektrum dan data gugus fungsi yang dihasilkan dari masing-masing variasi waktu reaksi terlihat bahwa pada setiap variasi waktu reaksi terdapat serapan pada daerah 3300 cm^{-1} merupakan serapan yang khas untuk gugus N–H, serta adanya serapan pada daerah 1640 cm^{-1} merupakan serapan khas untuk C=O pada senyawa amida. Serapan pada daerah $> 3000 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya gugus =C–H. Serapan pada daerah $< 3000 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya C–H dari gugus $-\text{CH}_3$ dan $-\text{CH}_2$. Spektrum IR senyawa hasil sintesis pada berbagai variasi waktu reaksi dibandingkan dengan spektrum IR α -pinena dapat dilihat pada Gambar 4.8. Perbedaan yang tampak antara hasil sintesis dengan α -pinena adalah munculnya serapan pada daerah 3300 cm^{-1} dan daerah 1640 cm^{-1} . Serapan tersebut berasal dari gugus N–H dan C=O pada senyawa amida. Hal ini menunjukkan bahwa reaksi *Ritter* antara senyawa α -pinena dengan asetonitril yang dikatalisis oleh H_2SO_4 98% berhasil membentuk produk berupa senyawa turunan amida.



Gambar 4.8 Perbandingan spektrum antara α -pinena dengan hasil sintesis pada variasi waktu reaksi (hitam= α -Pinena, merah= 6 jam, biru=10 jam dan hijau= 15 jam)

Hasil sintesis dari variasi waktu reaksi selama 6 jam, 10 jam dan 15 jam ini kemudian dianalisis dengan menggunakan KG-SM untuk mengetahui jumlah, kadar, dan struktur senyawa yang ada pada setiap hasil sintesis dari berbagai variasi waktu reaksi. Analisis KG-SM dilakukan dengan menggunakan kolom AGILENTJ%W DB-1 yang berisi dimetil polisiloksan yang bersifat non polar. Senyawa amida yang dihasilkan dari reaksi *Ritter* pada berbagai variasi waktu reaksi bersifat non polar, sehingga akan tertahan pada kolom akibat adanya interaksi dan memiliki waktu retensi yang lama. Kromatogram yang dihasilkan dari hasil sintesis pada variasi waktu reaksi dapat dilihat pada Gambar 4.9.



Keterangan:

P1= produk 1

P2= produk 2

P3= produk 3

Gambar 4.9 Kromatogram hasil sintesis pada variasi waktu reaksi

Berdasarkan penelitian yang telah oleh Hidayat (2011) produk sintesis yang dihasilkan dari reaksi antara α -pinena dengan asetonitril

yang dikatalisis oleh H_2SO_4 memiliki BM atau m/z 195 [12]. Waktu reaksi selama 6 jam menghasilkan 8 produk yang disajikan pada Lampiran E.1. Puncak 9 memiliki persen area yang tertinggi diantara puncak-puncak yang lain yaitu 35,81% dengan waktu retensi 25,176 menit.

Kromatogram yang terdapat pada Gambar 4.10 untuk waktu reaksi 10 jam menghasilkan 9 produk yang terdapat pada Lampiran E.2. Pada puncak 10 memiliki persen area yang tertinggi diantara puncak-puncak yang lain yaitu 43,44% dengan waktu retensi 25,189 menit.

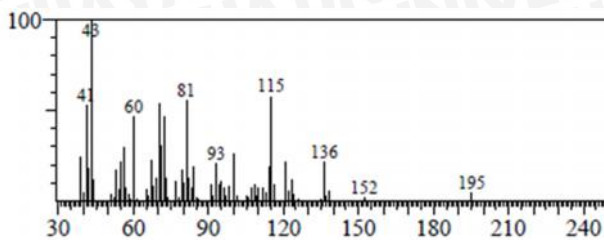
Kromatogram (Gambar 4.10) waktu reaksi 15 jam menghasilkan 6 produk yang memiliki m/z 195 yang terdapat pada Lampiran E.3. Pada puncak 5 memiliki % area yang tertinggi diantara puncak-puncak yang lain yaitu 61,87% dengan waktu retensi 24,097 menit.

Produk sintesis yang dihasilkan pada masing-masing variasi waktu reaksi yang memiliki persen area lebih dari 8% yaitu tiga produk yang terlihat pada Tabel 4.7.

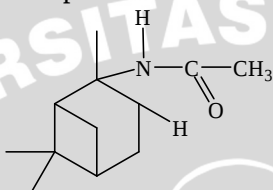
Tabel 4.7 Tiga produk sintesis yang memiliki persen area tertinggi

Produk	6 jam	10 jam	15 jam
1	9,94%	9,63%	8,64%
2	10,27%	10,30%	14,73%
3	35,81%	43,44%	61,87%

Produk 1 yang memiliki persen area terendah pada berbagai variasi waktu reaksi yang terlihat pada Tabel 4.7 memiliki m/z yang sama pada spektrum massa yang dihasilkan. Spektrum massa dapat dilihat pada Gambar 4.10. m/z yang dihasilkan yaitu 41, 43, 60, 70, 81, 93, 100, 115, 121, 136, 152, 180 dan 195. Berdasarkan m/z yang dihasilkan maka produk 1 mengarah pada senyawa dengan struktur seperti terlihat pada Gambar 4.11.

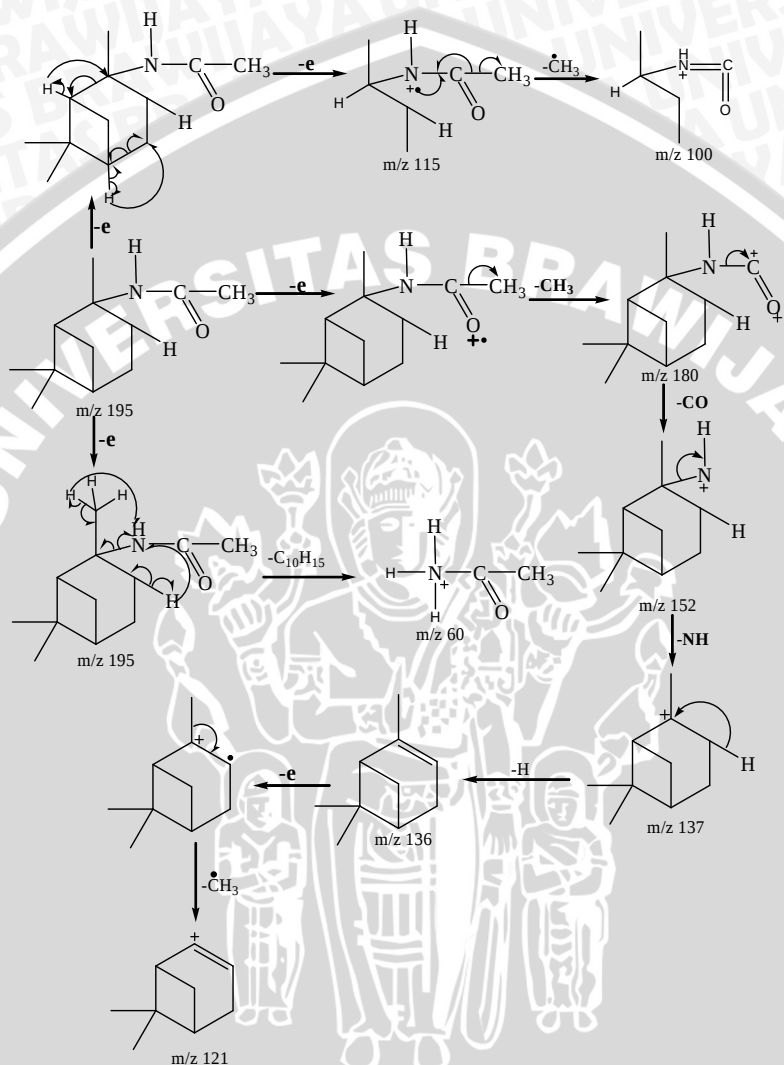


Gambar 4.10 Spektrum massa dari produk 1



Gambar 4.11 Struktur senyawa N-(2,6,6-trimetilbisiklo[3.1.1]heptan-2-il)asetamida (produk 1)

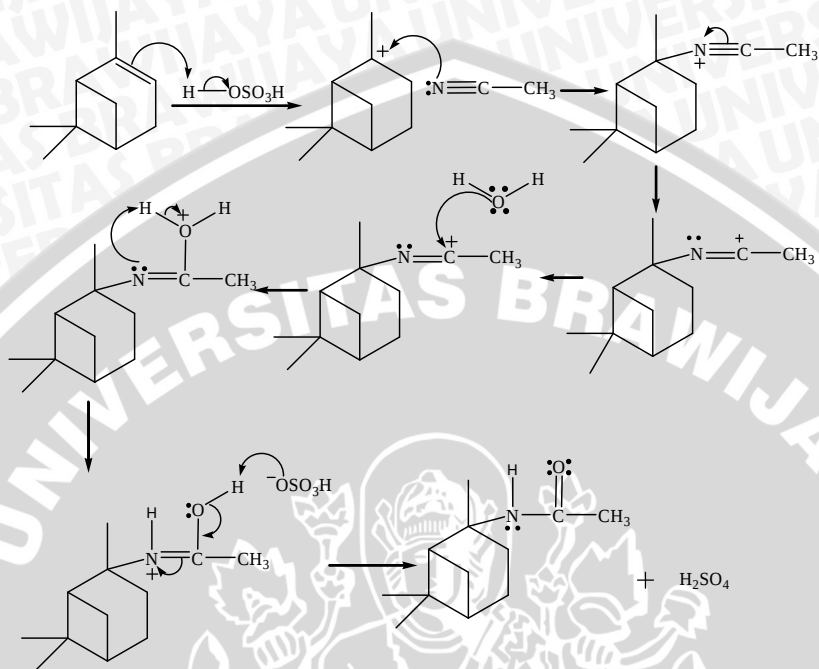
Berdasarkan m/z yang dihasilkan yaitu 195 terjadi pemutusan CH_3 (M-15) sehingga dihasilkan m/z 180. Pada m/z 180 terjadi pemutusan $-\text{CO}$ (M-28) sehingga dihasilkan m/z 152. m/z 152 terjadi pelepasan $-\text{NH}_2$ sehingga dihasilkan m/z 136. Pelepasan radikal metil terjadi pada m/z sehingga dihasilkan m/z 121. Selain itu m/z 136 dapat melepaskan $-\text{C}_3\text{H}_7$ sehingga dihasilkan m/z 93 dan dihasilkan m/z 43. Pada m/z 43 dapat melepaskan H_2 sehingga dihasilkan m/z 41. Pola fragmentasi yang disarankan dapat dilihat pada Gambar 4.12.



Gambar 4.12 Pola fragmentasi senyawa N-(2,6,6-trimetilbisiklo[3.1.1]heptan-2-il)asetamida

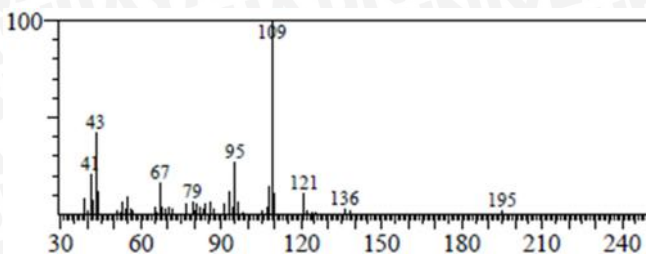


32

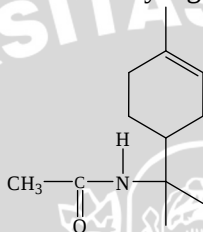


Gambar 4.13 Mekanisme reaksi pembentukan senyawa N-(2,6,6-trimetilbisisiklo[3.1.1]heptan-2-il)asetamida

Produk 2 memiliki persen area yang relatif tinggi jika dibandingkan dengan produk 1 yang terlihat pada Tabel 4.7. Produk 2 pada masing-masing variasi waktu reaksi menghasilkan spektrum massa yang sama yang dapat dilihat pada Gambar 4.14. Spektrum massa tersebut menghasilkan m/z yang sama yaitu 41, 43, 67, 79, 95, 109, 121, 136, 152, dan 195. Pola fragmentasi tersebut mengarah pada struktur senyawa seperti yang terlihat pada Gambar 4.15.

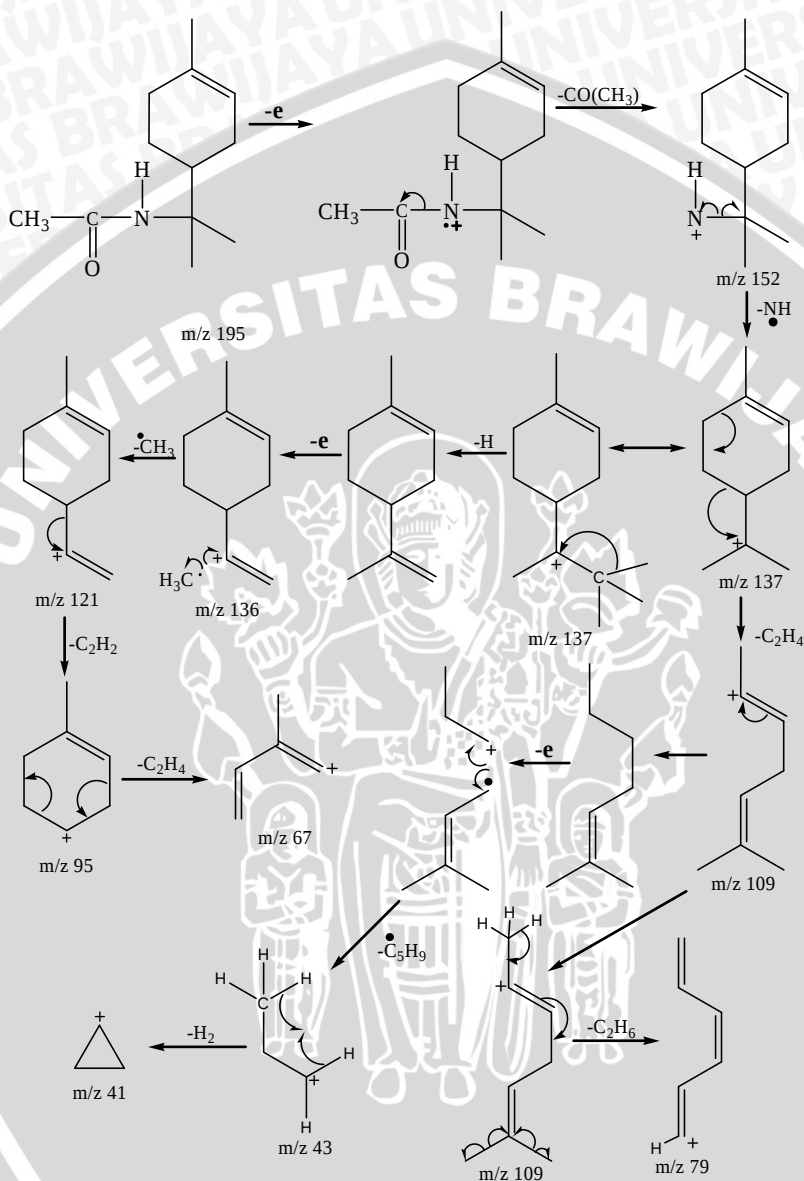


Gambar 4.14 Spektrum massa yang dihasilkan produk 2



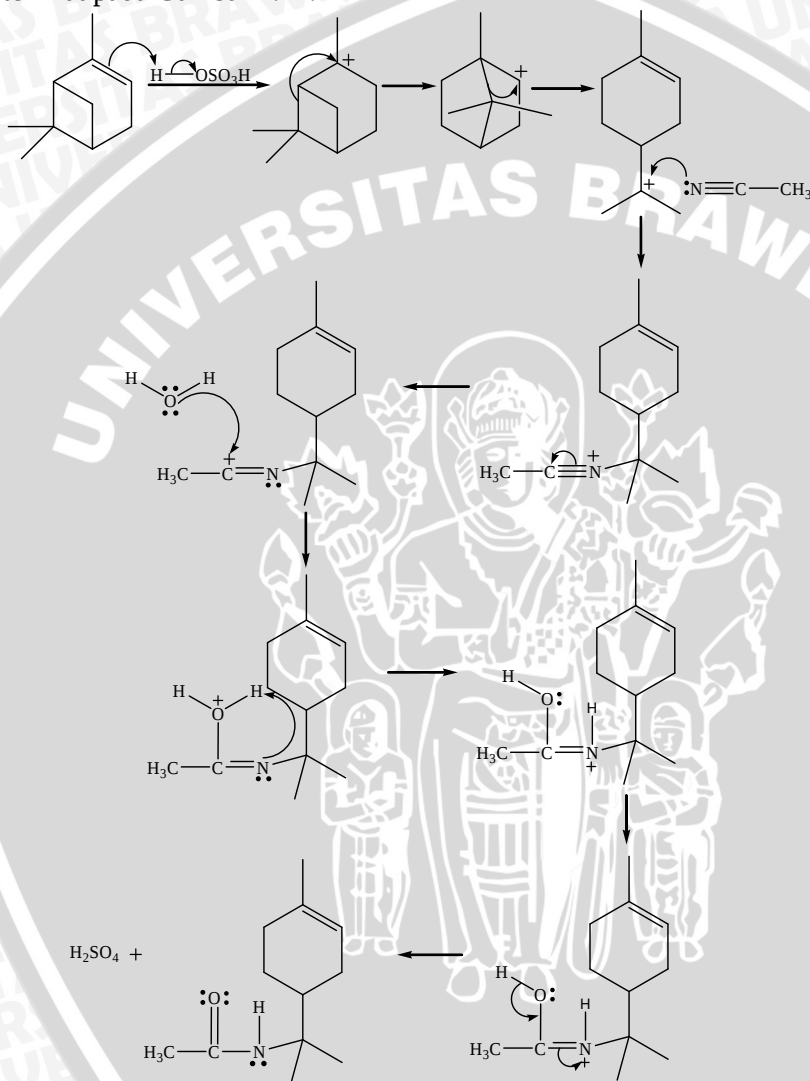
Gambar 4.15 Struktur senyawa N-(2-(4-metilsikloheks-3-enil)propan-2-il)asetamida (produk 2)

Berdasarkan massa spektrum yang dihasilkan terjadi pemutusan $-\text{COCH}_3$ (M-43) yang menghasilkan m/z 152 dari m/z 195. Pada m/z 152 akan mengalami pemutusan $-\text{NH}_2$ (M-16) sehingga dihasilkan m/z 136. m/z 136 yang dihasilkan akan mengalami pemutusan radikal $-\text{CH}_3$ (M-15) sehingga dihasilkan m/z 121. m/z 121 akan mengalami pemutusan $-\text{C}_2\text{H}_2$ (M-26) menghasilkan 95. m/z 95 mengalami pemutusan ikatan $-\text{C}_2\text{H}_4$ (M-28) yang menghasilkan m/z 67. m/z 137 akan mengalami pemutusan $-\text{C}_2\text{H}_4$ (M-28) yang menghasilkan m/z 109 dengan intensitas 100 yang merupakan *base peak*. m/z 109 akan mengalami pemutusan $-\text{C}_2\text{H}_6$ (M-30) menghasilkan m/z 79. Selain itu m/z 109 juga memungkinkan untuk mengalami pemutusan radikal $-\text{C}_2\text{H}_6$ (M-30) sehingga menghasilkan m/z 79. Pola fragmentasi yang disarankan dapat dilihat pada Gambar 4.16.



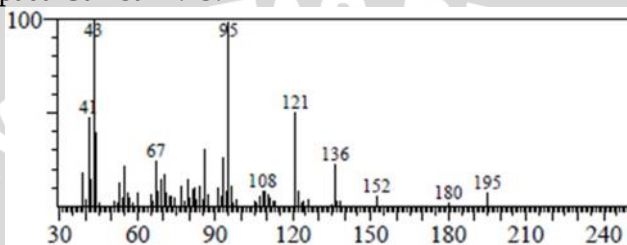
Gambar 4.16 Pola fragmentasi untuk senyawa N-(2-(4-metilsikloheks-3-enil)propan-2-il)asetamida

Berdasarkan spektrum massa yang dihasilkan dan pola fragmentasi yang disarankan maka mekanisme reaksi yang diajukan terlihat pada Gambar 4.17.

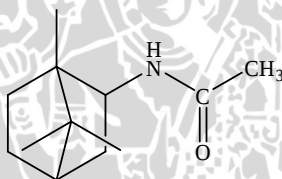


Gambar 4.17 Mekanisme reaksi pembentukan senyawa N-(2-(4-metilsikloheks-3-enil)propan-2-il)asetamida

Produk 3 memiliki persen area tertinggi pada masing-masing variasi waktu reaksi yang terlihat pada Tabel 4.7. Spektrum massa yang dihasilkan pada masing-masing variasi waktu reaksi terdapat pada Gambar 4.18. Spektrum massa yang dihasilkan memiliki m/z yang sama yaitu 41, 43, 67, 95, 108, 121, 136, 152, 180 dan 195. Pola spektrum tersebut mengarah pada struktur senyawa seperti yang terlihat pada Gambar 4.19.



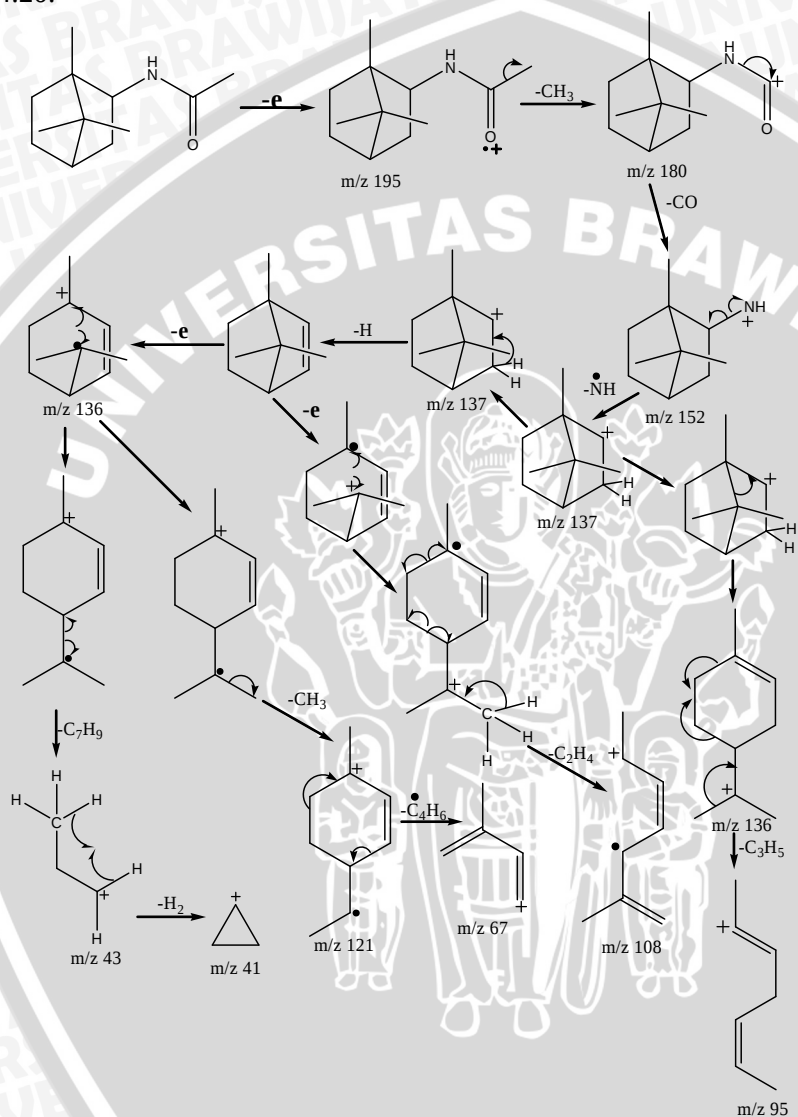
Gambar 4.18 Spektrum massa yang dihasilkan produk 3



Gambar 4.19 Struktur dari senyawa N-(1,7,7-trimetilbisiklo[2.2.1]heptan-2-il)asetamida (produk 3)

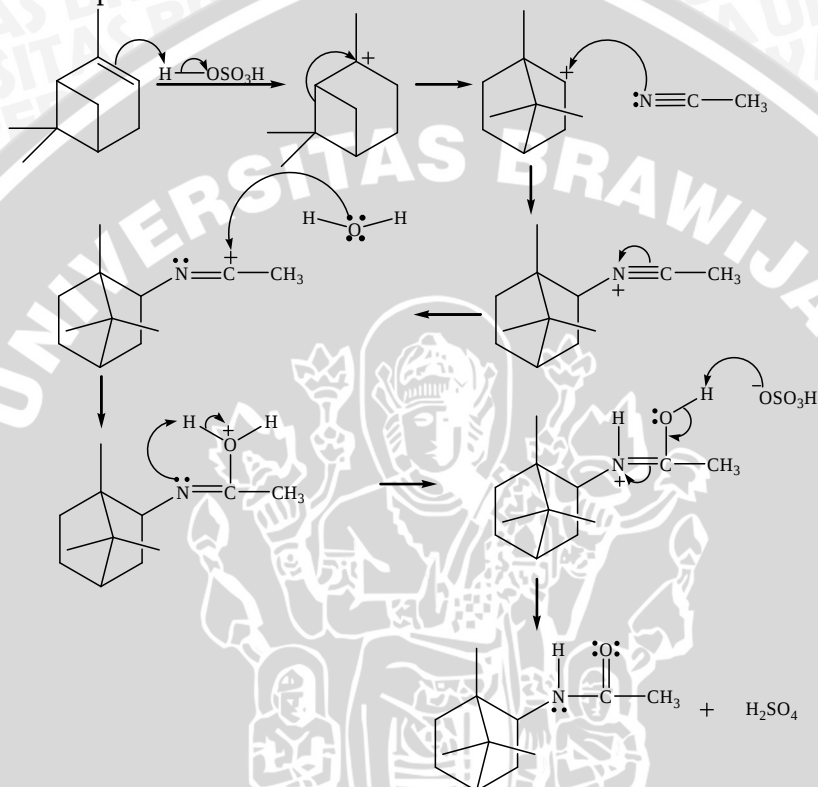
Produk 3 yang memiliki m/z 195 mengalami pemutusan $-\text{CH}_3$ (M-15) menghasilkan m/z 180. Kemudian m/z 180 mengalami pemutusan $-\text{CO}$ (M-28) menghasilkan m/z 152. m/z 152 mengalami pemutusan $-\text{NH}_2$ (M-16) menghasilkan m/z 136. Hasil m/z 136 akan mengalami pemutusan $-\text{C}_7\text{H}_9$ (M-93) yang menghasilkan m/z 43 dan m/z 43 akan mengalami pemutusan $-\text{H}_2$ sehingga menghasilkan m/z 41. Selain itu m/z 136 juga dapat mengalami pemutusan CH_3 (M-15) menghasilkan m/z 121. m/z 121 akan mengalami pemutusan radikal $-\text{C}_4\text{H}_6$ (M-54). m/z 136 juga dapat mengalami pemutusan $-\text{C}_2\text{H}_4$ (M-28) yang menghasilkan m/z 108 dan m/z 136 juga dapat menghasilkan m/z 95 sebagai *base peak* karena pemutusan $-\text{C}_3\text{H}_5$

(M-41). Pola fragmentasi yang disarankan dapat dilihat pada Gambar 4.20.



Gambar 4.20 Pola fragmentasi dari senyawa N-(1,7,7-trimetilbisiklo[2.2.1]heptan-2-il)asetamida

Berdasarkan spektrum massa yang dihasilkan dan pola fragmentasi yang disarankan maka mekanisme reaksi yang diajukan terlihat pada Gambar 4.21.



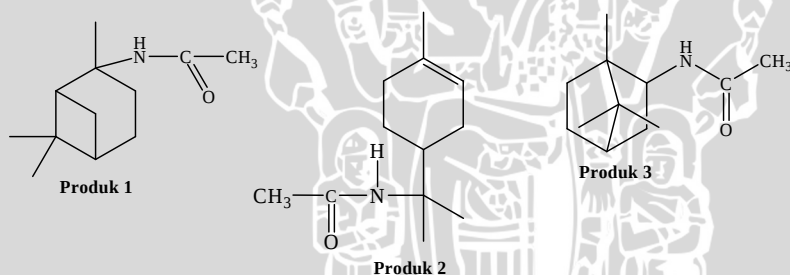
Gambar 4.21 Mekanisme reaksi pembentukan senyawa N-(1,7,7-trimetilbisisiklo[2.2.1]heptan-2-il)asetamida

Kemiripan spektrum massa dapat diasumsikan jika produk sintesis yang dihasilkan pada berbagai variasi waktu reaksi memiliki struktur yang sama. Variasi waktu reaksi yang dilakukan mengakibatkan meningkatnya persen area produk 3 yang dihasilkan seiring dengan bertambahnya waktu reaksi yang semakin lama. Hal tersebut menunjukkan bahwa terdapat penata ulangan kembali

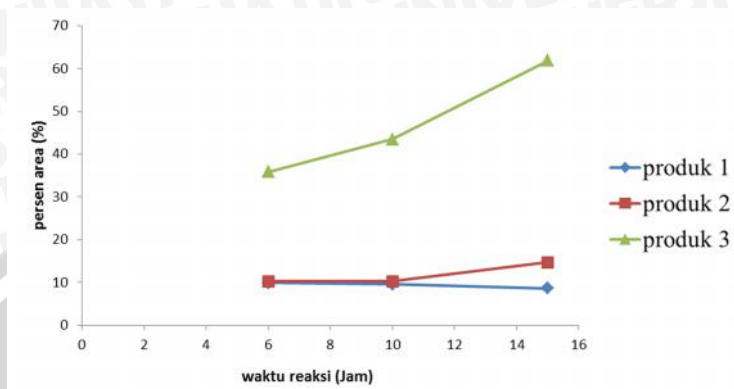
produk-produk sintesis tersebut yang mengarah pada kestabilan struktur dari produk tersebut. Produk 3 lebih stabil jika dibandingkan dengan senyawa 1. Kestabilan produk 3 dipengaruhi oleh siklik lima yang terdapat pada strukturnya. Siklik lima memiliki sudut ikatan sebesar 108° yang mendekati sudut antar ikatan dari siklik enam, sehingga secara struktur produk 3 lebih stabil jika dibandingkan dengan produk 1.

Produk 1 yaitu N-(2,6,6-trimetilbisiklo[3.1.1]heptan-2-il)asetamida merupakan produk yang dikontrol secara kinetika, artinya karbokation yang mudah terbentuk akan mudah diserang oleh gugus nitril sehingga menghasilkan produk.

Tiga produk yang dihasilkan saling berhubungan. Tiga senyawa tersebut disajikan dalam Gambar 4.22. Terlihat pada Tabel 4.7 jika produk 1 menurun maka produk 2 dan produk 3 meningkat. Hal tersebut dikarenakan adanya penata ulangan kembali produk yang dihasilkan. Penata ulangan kembali menyebabkan produk 1 yang tidak stabil secara struktur akan mengalami penurunan jika dibandingkan dengan produk 2 dan produk 3 seperti yang terlihat pada Gambar 4.23.



Gambar 4.22 Produk sintesis



Gambar 4.23 4 Grafik hubungan antara waktu reaksi terhadap persen area produk sintesis yang dihasilkan

Kromatogram yang diperoleh pada waktu reaksi 15 jam ini memiliki sedikit produk campuran jika dibandingkan dengan kromatogram yang dihasilkan dari waktu reaksi 6 jam dan 10 jam. Hal ini menunjukkan bahwa adanya penata ulangan kembali produk-produk sintesis yang dihasilkan yang mengakibatkan persen area produk sintesis yang stabil secara struktur mengalami peningkatan sehingga mengurangi produk campuran yang diperoleh.

Reaksi *Ritter* antara α -pinena dan asetonitril yang dikatalisis oleh H_2SO_4 pekat juga menghasilkan senyawa-senyawa amida yang lainnya selain dari tiga produk sintesis yang diduga tersebut tetapi dalam persen area yang relatif kecil.

BAB V PENUTUP

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang dilakukan dapat disimpulkan bahwa senyawa organonitrogen yang terbentuk adalah senyawa N-(2,6,6-trimetilbisiklo[3.1.1]heptan-2-il)asetamida, senyawa N-(2-(4-metilsikloheks-3-enil)propan-2-il)asetamida sebagai produk utama dan senyawa N-(1,7,7-trimetilbisiklo[2.2.1]heptan-2-il)asetamida yang diamati berdasarkan waktu reaksi. Semakin lama waktu reaksi maka semakin meningkatkan kuantitas senyawa N-(2-(4-metilsikloheks-3-enil)propan-2-il)asetamida dan menurunkan kuantitas dari senyawa N-(2,6,6-trimetilbisiklo[3.1.1]heptan-2-il)asetamida.

5.2 Saran

Perlu dilakukan penelitian lebih lanjut mengenai pemisahan dan analisa produk sintesis untuk mengetahui struktur asetamida yang dihasilkan pada berbagai variasi waktu reaksi.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Supriatna, J., 2008, **Melestarikan Alam Indonesia**, Yayasan Obor Indonesia, Jakarta.
- [2] Istomo, C. Kusuma, dan S. Roswandi, 2000, **Kajian Faktor Lingkungan Fisik Pinus Merkusii Jungh Et De Vries Ras Kerinci di Resort KSDA Bukit Tapan, Kawasan Taman Nasional Kerinci Seblat, JAMBI, Media Konservasi**, 7 (1) : 9 – 15.
- [3] Hassan, A. dan I. Amjid, 2009, **Gas Chromatography-Mass Spectrometric Studies of Essential Oil Of *Pinus roxburghii* Stems and Their Antibacterial and Antifungal Activities**, *Journal of Medicinal Plants Research*, 3 (9): 670-673.
- [4] Stojković,D., M. Soković, J. Glamočlija, A. Džamić, M. Ristić, A. Fahal, S. Khalid, I. Djuić, dan S. Petrović, 2008 , **Susceptibility of Three Clinical Isolates of *Actinomadura Madura* to α -Pinene, The Bioactive Agent of Pinus Pinaster Turpentine Oil**, *Archives of Biological Science Belgrade* 60 (4): 697-701.
- [5] Lucia,A., P. G. Audino, E. Seccacini, S. Licastro, E. Zebra dan H. Masuh, 2007, **Larvicidal Effect of *Eucalyptus Grandis* Essential Oil and Turpentine and Their Major Components on *Aedes Aegypti* Larvae**, *Journal of the American Mosquito Control Association*, 23 (3): 299-303.
- [6] Sastrohamidjojo, H., 2004, **Kimia Minyak Atsiri**, Gadjah Mada University Press, Yogyakarta.
- [7] Rahman, M. F., R. Retnowati, dan Suratmo, 2011, **Derivatisasi α -Pinena : Sintesis Senyawa Organonitrogen dan Kajian Potensinya Sebagai Kandidat Obat**, *Natural B*, Vol. 1, No. 1.

- [8] Nisyak, K., 2012, **Sintesis Senyawa Organonitrogen dari Patchouli Alkohol Melalui Reaksi Ritter dengan Asetonitril dan Uji Toksisitasnya Terhadap *Artemia salina* Leach**, *Skripsi*, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Brawijaya, Malang.
- [9] Shakeri, M. S., H. Tajik dan K. Niknam, 2012, **Preparation of Different Amides Via Ritter Reaction from Alcohols and Nitriles in The Presence of Silica-Bonded N-Propyl Sulphamic Acid (SBNPSA) Under Solvent-Free Conditions**, *Journal of Chemical Sciences*, 124 (5): 1025-1032.
- [10] Rahman, M, F. dan E. D. Iftitah, 2006, **Sintesis 1,3-Dimetil-6,7-Dimetoksi-3,4-Dihidroisoquinolina dari Metileugenol: Penerapan Reaksi Ritter dalam Siklisasi Secara Langsung**, *Indonesian Journal of Chemistry*, 6 (3): 286-291.
- [11] Qu, G. R., Y. W. Song, H. Y. Niu, H. M. Guo dan J. S. Fosseyac, 2012, **Cu(OTf)₂-Catalysed Ritter Reaction: Efficient Synthesis of Amides from Nitriles and Halohydrocarbons in Water**, *The Royal Society of Chemistry Advances*, 2, 6161–6163.
- [12] Hidayat, Z. R., 2011, **Sintesis Senyawa Asetamida dari α -Pinena melalui Reaksi Ritter dan Uji Toksisitasnya Terhadap *Artemia salina***, *Skripsi*, Universitas Brawijaya, Malang.
- [13] Sarwar, A., 2012, **Plant Design for The Separation of Various Components from Turpentine Oil**, *Thesis*, Forest Products and Chemical Engineering Department of Chemical and Biological Engineering, Chalmers University of Technology, Göteborg.
- [14] Adamu, H. M., E.O. Ekanem dan S. Bulama, 2010, **Identification of Essential Oil Components from**

***Nigella sativa* Seed by Gas Chromatography-Mass Spectroscopy**, *Pakistan Journal of Nutrition*, 9 (10): 966-967.

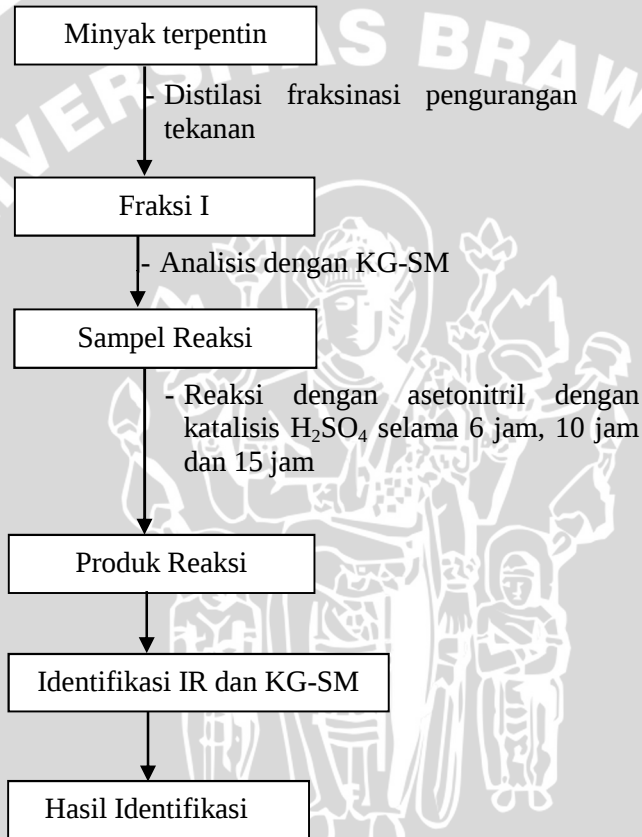
- [15] Licker, M.D., 2003, **Dictionary of Chemistry Second Edition**, The McGraw-Hill Companies, Inc., New Jersey.
- [16] Furniss, B. S., A. J. Hannaford, P. W. G. Smith, dan A. R. Tatchell, 1989, **Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry Fifth Edition**, John Wiley & Sons, Inc., New York.
- [17] Ley, S. V., 2011, **Practical Synthetic Organic Chemistry: Reactions, Principles, and Techniques**, diterjemahkan oleh: S. Caron, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey.
- [18] Guérinot, A., S. Reymond and J. Cossy, 2012, **Ritter Reaction: Recent Catalytic Developments**, *European Journal of Organic Chemistry*, 19-28.
- [19] Fessenden, R.J. dan J. S. Fessenden, 1986, **Kimia Organik Edisi Ketiga Jilid 1**, diterjemahkan oleh: A. H. Pudjaatmaka, Erlangga, Jakarta.
- [20] Watson, J.T., dan O.D. Sparkman, 2007, **Introduction Mass Spectrometry: Instrumentation, Applications, and Strategies for Data Interpretation Fourth Edition**, John Wiley & Sons Ltd, Chichester.
- [21] Rouessac, F. dan A. Rouessac, 2007, **Chemical Analysis Modern Instrumentation Methods and Techniques Second Edition**, diterjemahkan oleh: Francis Rouessac, Annick Rouessac and Steve Brooks, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester.
- [22] Masruri, 2001, **Mempelajari Reaksi α -Pinena and Aquaregia**, Tesis, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.

LAMPIRAN

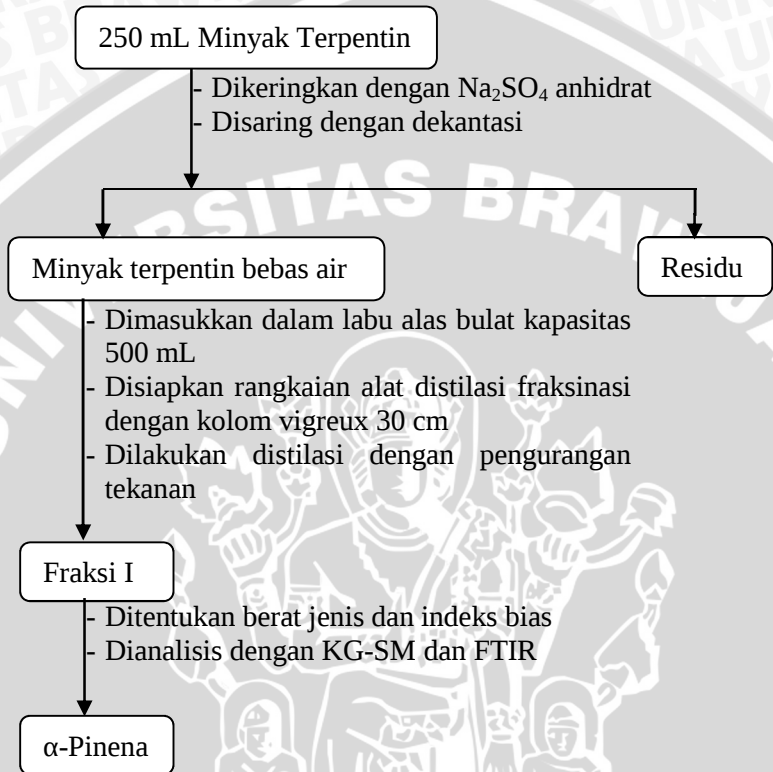
LAMPIRAN A

Skema Kerja

A.1 Diagram Alir Tahapan Penelitian



A.2 Isolasi α -Pinena dari Minyak Terpentin Menggunakan Metode Distilasi Fraksinasi Pengurangan Tekanan



A.3 Variasi Waktu Reaksi Terhadap Sintesis Senyawa α -Pinena Melalui Reaksi *Ritter*

α -Pinena 16,8 mL

- Dimasukkan ke dalam labu alas bulat leher tiga yang dilengkapi dengan termometer
- Ditambahkan dengan asetonitril 5,2 mL
- Didinginkan hingga 0 °C (menggunakan es batu)
- Ditambahkan dengan H₂SO₄ 22 mL sambil dilakukan pengadukan
- Dibiarkan dalam temperatur kamar selama 6 jam, 10 jam, dan 15 jam sambil dilakukan pengadukan dengan menggunakan *magnetic stirrer*
- Dituangkan campuran ke dalam air es 100 mL

Fasa Organik

Fasa Air

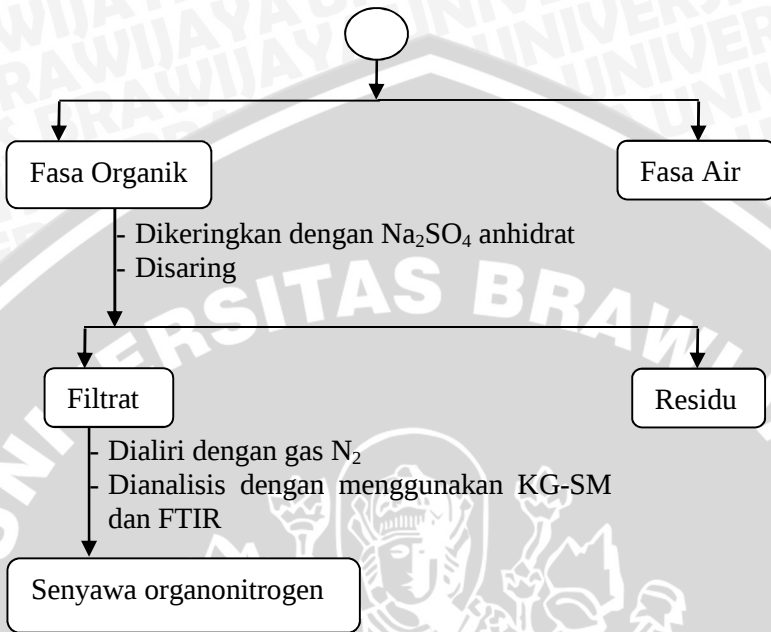
- Dimasukkan ke dalam corong pisah
- Diekstraksi dengan dietil eter sebanyak 3x masing-masing sebanyak 30 mL

Fasa Organik

Fasa Air

- Dicuci dengan NaHCO₃ jenuh 20 mL
- Ditambahkan 20 mL larutan NaCl jenuh dan dingin
- Dilakukan ekstraksi 2x dengan larutan dietil eter sebanyak 15 mL



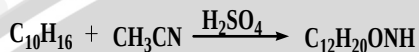


LAMPIRAN B

Perhitungan

B.1 Perhitungan Reaktan

Reaksi:



Perbandingan mol α -pinena : asetonitril : asam sulfat = 0,1: 0,1: 0,4

- α -Pinena

Kebutuhan reaksi 0,1 mol

- Massa α -Pinena = mol α -Pinena x BM α -Pinena
= 0,1 mol x 136 gram/mol
= 13,6 gram

- Massa α -Pinena pada saat distilasi :

$$\begin{aligned} &= \frac{100\%}{\% \alpha\text{-pinena pada analisis GC-MS}} \times \text{massa } \alpha\text{-Pinena} \\ &= \frac{100\%}{88,46\%} \times 13,6 \text{ gram} \\ &= 14,69 \text{ gram} \end{aligned}$$

- Volume α -Pinena distilat

$$\begin{aligned} &= \frac{\text{massa } \alpha\text{-pinena pada saat distilasi}}{\text{massa jenis } \alpha\text{-pinena saat distilasi}} \\ &= \frac{14,69 \text{ gram}}{0,874 \text{ gram/mL}} \\ &= 16,8 \text{ mL} \end{aligned}$$

- Asetonitril

Kebutuhan reaksi 0,1 mol

- Massa asetonitril = mol x BM asetonitril
= 0,1 mol x 41,05 gram/mol
= 4,105 gram

$$\begin{aligned}
 \text{- Volume asetonitril} &= \frac{\text{massa asetonitril}}{\text{massa jenis asetonitril}} \\
 &= \frac{4,105 \text{ gram}}{0,786 \text{ gram/mL}} \\
 &= 5,22265 \text{ mL} \\
 &= 5,2 \text{ mL}
 \end{aligned}$$

• Asam sulfat

Kebutuhan reaksi 0,4 mol

$$\begin{aligned}
 \text{- Massa asam sulfat} &= \text{mol} \times \text{BM asam sulfat} \\
 &= 0,4 \text{ mol} \times 98,08 \text{ gram/mol} \\
 &= 39,232 \text{ gram}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{- Volume asam sulfat} &= \frac{\text{massa asam sulfat}}{\text{massa jenis asam sulfat}} \\
 &= \frac{39,232 \text{ gram}}{1,84 \text{ gram/mL}} \\
 &= 21,3 \text{ mL}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{- Volume asam sulfat 97\%} &= \frac{100\%}{97\%} \times \text{volume asam sulfat} \\
 &= \frac{100\%}{97\%} \times 21,3 \text{ mL} \\
 &= 21,95 \text{ mL} \\
 &= 22 \text{ mL}
 \end{aligned}$$

B.2 Penentuan Massa Teoritis Senyawa Hasil Sintesis

Reaksi :



Mol α -pinena mula-mula = 0,1 mol

Mol asetonitril mula-mula = 0,1 mol

Mol $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{ONH}$ yang terbentuk = 0,1 mol

$$\begin{aligned}
 \text{Massa } \text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{ONH} &= \text{mol } \text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{ONH} \times \text{BM } \text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{ONH} \\
 &= 0,1 \text{ mol} \times 195 \text{ g/mol} \\
 &= 19,5 \text{ gram}
 \end{aligned}$$

B.3 Perhitungan Persen Hasil (Efisiensi) Senyawa Hasil Sintesis

$$\text{Efisiensi (\%)} = \frac{\text{massa produk}}{\text{massa teoritis}} \times \text{kadar KGSM}$$

B.3.1 Perhitungan Persen Hasil (Efisiensi) Senyawa Hasil Sintesis 6 jam

Massa produk sintesis yang dihasilkan = 3,53 gram

a. Efisiensi senyawa N-(2,6,6-trimetilbisiklo[3.1.1]heptan-2-il)asetamida

$$\text{Efisiensi (\%)} = \frac{3,53 \text{ gram}}{19,5 \text{ gram}} \times 9,94\% = 1,79\%$$

b. Efisiensi senyawa N-(2-(4-metilsikloheks-3-enil)propan-2-il)asetamida

$$\text{Efisiensi (\%)} = \frac{3,53 \text{ gram}}{19,5 \text{ gram}} \times 10,27\% = 1,85\%$$

c. Efisiensi senyawa N-(1,7,7-trimetilbisiklo[2.2.1]heptan-2-il)asetamida

$$\text{Efisiensi (\%)} = \frac{3,53 \text{ gram}}{19,5 \text{ gram}} \times 35,81\% = 6,48\%$$

B.3.2 Perhitungan Persen Hasil (Efisiensi) Senyawa Hasil Sintesis 10 jam

Massa produk sintesis yang dihasilkan = 4,01 gram

a. Efisiensi senyawa N-(2,6,6-trimetilbisiklo[3.1.1]heptan-2-il)asetamida

$$\text{Efisiensi (\%)} = \frac{4,01 \text{ gram}}{19,5 \text{ gram}} \times 9,63\% = 1,98\%$$

b. Efisiensi senyawa N-(2-(4-metilsikloheks-3-enil)propan-2-il)asetamida

$$\text{Efisiensi (\%)} = \frac{4,01 \text{ gram}}{19,5 \text{ gram}} \times 10,30\% = 2,11\%$$

c. Efisiensi senyawa N-(1,7,7-trimetilbisiklo[2.2.1]heptan-2-il)asetamida

$$\text{Efisiensi (\%)} = \frac{4,01 \text{ gram}}{19,5 \text{ gram}} \times 43,44\% = 8,93\%$$

B.3.3 Perhitungan Persen Hasil (Efisiensi) Senyawa Hasil Sintesis 15 jam

Massa produk sintesis yang dihasilkan = 8,14 gram

- a. Efisiensi senyawa N-(2,6,6-trimetilbisiklo[3.1.1]heptan-2-il)asetamida

$$\text{Efisiensi (\%)} = \frac{8,14 \text{ gram}}{19,5 \text{ gram}} \times 8,64\% = 3,61\%$$

- b. Efisiensi senyawa N-(2-(4-metilsikloheks-3-enil)propan-2-il)asetamida

$$\text{Efisiensi (\%)} = \frac{8,14 \text{ gram}}{19,5 \text{ gram}} \times 14,73\% = 6,14\%$$

- c. Efisiensi senyawa N-(1,7,7-trimetilbisiklo[2.2.1]heptan-2-il)asetamida

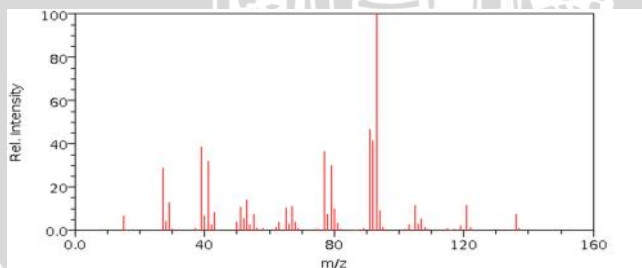
$$\text{Efisiensi (\%)} = \frac{8,14 \text{ gram}}{19,5 \text{ gram}} \times 61,87\% = 25,83\%$$

LAMPIRAN C

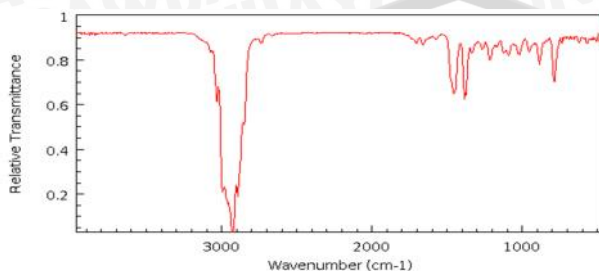
Spektrum Senyawa α -Pinena berdasarkan Pustaka NIST

Chemistry WebBook

C.1 Spektrum Massa



C.2 Spektrum IR



LAMPIRAN D

Dokumentasi Penelitian

D.1 Proses Distilasi Fraksinasi dengan Pengurangan Tekanan



D.2 Sintesis Senyawa α -Pinena dengan Asetonitril pada Variasi Waktu Reaksi



LAMPIRAN E

Produk Sintesis yang dihasilkan

E.1 Waktu Reaksi 6 jam

Puncak	Waktu Retensi (Menit)	Area (%)
3	22,821	9,94
5	23,168	0,78
7	24,512	4,07
8	24,798	10,27
9	25,176	35,81
10	25,279	3,04
12	26,045	1,28
13	26,471	2,12

E.2 Waktu Reaksi 10 jam

Puncak	Waktu Retensi (Menit)	Area (%)
4	22,812	9,63
6	23,592	0,57
8	24,521	3,21
9	24,821	10,30
10	25,189	43,44
11	25,289	2,25
13	26,071	1,34
14	26,476	2,74
26	35,546	0,32

E.3 Waktu Reaksi 15 jam

Puncak	Waktu Retensi (Menit)	Area (%)
2	22,676	8,64
3	24,138	6,82
4	24,383	14,73
5	24,907	61,87
6	25,024	2,50
7	26,294	3,45