

**INDONESIAN  
JOURNAL  
OF APPLIED  
CHEMISTRY**

# JIKTI

## JURNAL KIMIA TERAPAN INDONESIA

Proses Sterilisasi Sari Buah Terong Ungu (*Solanum melongena*) dengan Sistem Ozonisasi

Pengaruh Teknik Sintetis Terhadap Kualitas Produk Fattyamina Sekunder

Uji Aktivitas Antioksidan Ekstrak Kasar Air Bunga Kecombrang (*Etlingera elatior*) Sebagai Bahan Pangan Fungsional

Anticancer Activities Of Secondary Metabolites Produced by *Taxus* Endophytic Fungus *Phomopsis Chimonanthe*

Pengembangan Material Serbuk Silika Untuk Identifikasi Sidik Jari

Uji Banding Metoda Pelindian Logam Krom Cara *Rotary Agitator* dengan *Ultrasonic Cleaner* Menggunakan Bahan Acuan Tanah Bersertifikat



**LIPI**

**PUSAT PENELITIAN KIMIA**  
LEMBAGA ILMU PENGETAHUAN INDONESIA

Jurnal Kimia Terapan Indonesia	Vol. 13	No. 1	Hal. 1 - 39	Bandung Juni 2011	ISSN 0853 - 2788
-----------------------------------	---------	-------	-------------	----------------------	---------------------

**Jurnal Kimia Terapan Indonesia (JKTI)**

**Terakreditasi B**

Sebagai Majalah Berkala Ilmiah SK LIPI Nomor : 345/Akred-LIPI/P2MBI/07/2011

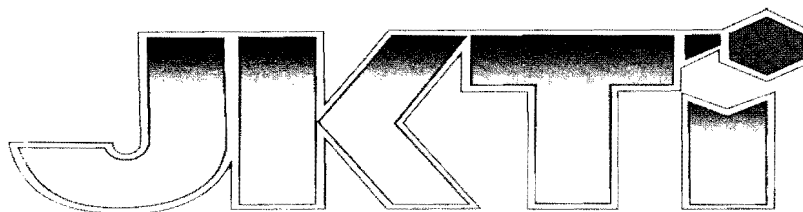
Masa Berlaku tanggal, 05 Juli 2011 – 05 Juli 2013

**Terbit : 2 kali dalam setahun (Juni dan Desember)**

**CALL FOR PAPER**

Redaksi menerima sumbangan naskah yang ditulis sesuai dengan Pedoman Penulisan Naskah JKTI, lihat pada halaman dalam belakang Pedoman untuk Penulis.

**INDONESIAN**  
**JOURNAL**  
**OF APPLIED**  
**CHEMISTRY**



**JURNAL KIMIA TERAPAN INDONESIA**

**SUSUNAN PENGELOLA**

**DEWAN KEHORMATAN :**

Kepala Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia  
Deputi Bidang Ilmu Pengetahuan Teknik

**PENANGGUNG JAWAB :**

Kepala Pusat Penelitian Kimia LIPI

**DEWAN EDITOR :**

**Ketua;**

Dr. Muhammad Hanafi (Peneliti Bidang Kimia Organik PP Kimia LIPI)

**Anggota :**

Dr. Linar Zallinar Udin (Peneliti Bidang Biokimia PP Kimia LIPI)

Dr. Ir. Edi Iswanto Wiloso, M.Sc (Peneliti Bidang Teknik Lingkungan PP Kimia LIPI)

Dr. S. Tursiloadi, M.Eng (Peneliti Bidang Kimia Katalis PP Kimia LIPI)

Dr. Ir. Hari Rom Hariyadi, M.Phil (Peneliti Bidang Mikrobiologi Lingkungan PP Kimia LIPI)

Dr. (Eng) Agus Haryono (Peneliti Bidang Kimia Bahan PP Kimia LIPI)

Dr. Endang Syaefudin (FMIPA Kimia UI)

Dr. Sumar Hendayana (FPMIPA Kimia UPI)

**MITRA BESTARI :**

Prof. (R) Dr. L. Broto Sugeng Kardono (Farmasi PP Kimia LIPI)

Prof. Dr. Andreanus A. Sumardji (Farmasi ITB)

Prof. Dr. H. Buchari (FMIPA Kimia ITB)

Prof. Dr. Muljadji Agma (FMIPA Kimia UNPAD)

Prof. Dr. Enri Damanhuri (Teknik Lingkungan ITB)

Prof. Dr. Atiek Sumiati (Farmasi UI)

**REDAKSI PELAKSANA :**

Ir. Suhermanto

Hery Krisnadi, M. Eng

Jony Winaryo Wibowo, MT

Dina Roeslaeni, S.Si

Nandang Sutiana

**ALAMAT REDAKSI :**

Majalah Jurnal Kimia Terapan Indonesia ( JKTI )

Pusat Penelitian Kimia – LIPI

Jl. Cisitu – Sangkuriang Bandung – 40135

Telpon. (022) 2503051, 2507769

Fax : (022) 2503240

Website : <http://www.kimia.lipi.go.id>

Email : [jkti\\_ppkimialipi@yahoo.com](mailto:jkti_ppkimialipi@yahoo.com)

## DAFTAR ISI

Halaman Judul	:	.....	i
Daftar Isi	:	.....	ii
Kata Pengantar	:	.....	iii
Lembar Abstrak	:	.....	iv

### Hasil Penelitian

1. Proses Sterilisasi Sari Buah Terong Ungu ( <i>Solanum melongena</i> ) dengan Sistem Ozonisasi <i>Suharyono A. S., Udin Hasanudin, dan M. Kurniadi</i>	.....	1
2. Pengaruh Teknik Sintesis Terhadap Kualitas Produk Fattyamina Sekunder <i>Komar Sutriah, Zainal Alim Mas'ud, dan Tun Tedja Irawadi</i>	.....	8
3. Uji Aktivitas Antioksidan Ekstrak Kasar Air Bunga Kecombrang ( <i>Etilingera elatior</i> ) Sebagai Bahan Pangan Fungsional <i>Dede Sukandar, Nani Radiastutu, Ira Jayanegara, Anna Muawanah dan Adeng Hudaya</i>	.....	16
4. Anticancer Activities of Secondary Metabolites Produced by Taxus Endophytic Fungus Phomopsis Chimonanthi <i>A. Desak Gede Sri, J. P. Raymond, Harmastini, L. B. S. Kardono, M. Hanafi, and E. Meiyanto</i>	.....	20
5. Pengembangan Material Serbuk Silika Untuk Identifikasi Sidik Jari <i>Christine Elishian dan Rosi Ketrin</i>	.....	25
6. Uji Banding Metoda Pelindian Logam Krom Cara <i>Rotary Agitator</i> dengan <i>Ultrasonic Cleaner</i> Menggunakan Bahan Acuan Tanah Bersertifikat <i>Ardeniswan</i>	.....	32

Indeks Pengarang

Indeks Kata Kunci

## KATA PENGANTAR

Pembaca Jurnal Kimia Terapan Indonesia yang budiman,

Dengan mengucapkan syukur kehadiran Allah SWT Tuhan Yang Maha Esa, atas izin dan ridho-Nya Jurnal Kimia Terapan Indonesia (JKTI) dapat hadir kembali di hadapan para pembaca yang setia. Pada penerbitan volume 13 nomor 1 Juni 2011 kali ini, dapat disajikan 6 buah artikel penelitian ilmiah hasil seleksi Dewan Editor. Dari 6 buah artikel tersebut 3 artikel ditulis bersama peneliti dari instansi lain, diantaranya adalah: (1) Proses Sterilisasi Sari Buah Terong Ungu (*Solanum melongena*) dengan Sistem Ozonisasi. (2) Pengaruh Teknik Sintesis Terhadap Kualitas Produk Fattyamina Sekunder. (3) Uji Aktivitas Antioksidan Ekstrak Kasar Air Bunga Kecombrang (*Etilingera elatior*) Sebagai Bahan Pangan Fungsional. Sedangkan ke (4) Anticancer Activities of Secondary Metabolites Produced by *Taxus* Endophytic Fungus *Phomopsis Chimonanthi*. (5) Pengembangan Material Serbuk Silika Untuk Identifikasi Sidik Jari. (6) Uji Banding Metoda Pelindian Logam Krom dengan Rotary Agitator dan Ultrasonic Cleaner Menggunakan Bahan Acuan Tanah.

Dari sajian artikel-artikel tersebut di atas, diharapkan dapat merangsang berkembangnya gagasan dan pemikiran dalam usaha penanggulangan masalah-masalah bidang kimia terapan di Indonesia yang aktual saat ini maupun di masa yang akan datang. Namun dalam kaitan ini aspek ilmiah dan aspek terapan dari setiap artikel yang disajikan selalu menjadi prioritas utama dari Dewan Editor. Saran dan kritik kami harapkan dari para pembaca untuk perbaikan dan penyempurnaan JKTI agar lebih berkualitas.

Pada kesempatan ini, kami atas nama Dewan Editor mengucapkan terima kasih dan penghargaan yang sebesar-besarnya kepada Tim Mitra Bestari Jurnal Kimia Terapan Indonesia (JKTI) : Prof. Dr. Muljadji Agma, Prof. Dr. Andreanus A. Sumardji, Prof. Dr. H. Buchari dan Prof. Dr. Enri Damanhuri atas bantuan dan kerjasamanya dalam penilaian yang selektif, serta saran-saran yang membangun dalam terbitan Edisi Juni 2011 ini.

Akhir kata, kami ucapkan selamat membaca. Semoga para pembaca setia bisa mendapatkan banyak manfaat dan manambah wawasan dari Jurnal Kimia Terapan Indonesia ini.

Salam,

Dewan Editor

## PENGARUH TEKNIK SINTESIS TERHADAP KUALITAS PRODUK FATTYAMINA SEKUNDER

Komar Sutriah, Zainal Alim Mas'ud, dan Tun Tedja Irawadi

Mahasiswa Program Studi Teknologi Industri Pertanian Program Pascasarjana IPB,  
Jl. Darmaga Kampus IPB, Bogor  
E-mail : komar.sutriah@yahoo.com

Diterima : 15 Januari 2011; Disetujui : 16 Februari 2011

### ABSTRAK

Fattyamina sekunder disintesis dengan mereaksikan fattyamina primer dengan acylklorida membentuk fattyamida sekunder, yang selanjutnya di reduksi oleh  $\text{LiAlH}_4$ , menjadi fattyamina sekunder. Fattyamina adalah bahan baku surfaktan alami yang dapat merupakan senyawa turunan asam lemak, olefin, atau alkohol, di antaranya dapat disintesis dari sumber alami seperti minyak sawit. Konversi fattyamida sekunder ke fattyamina sekunder dievaluasi dari mutu spektrum FTIR pada bilangan gelombang  $1639\text{-}1645\text{ cm}^{-1}$  (vibrasi  $\text{C}=\text{O}$ ) dan  $1544\text{-}1555\text{ cm}^{-1}$  (vibrasi  $\text{C-H}$  dan  $\text{N-H}$  amina sekunder). Sintesis dengan metode refluks tertutup reaktor syncore lebih baik jika dibandingkan metode gelombang mikro dengan tabung teflon tertutup, dan metode refluks terbuka. Rendemen dari 9 jenis fattyamina sekunder yang dihasilkan dengan 5 sampai 27 kali pengulangan dengan metode refluks tertutup reaktor syncore beragam dari 17% sampai 96%.

**Kata kunci:** Fattyamina sekunder, surfaktan alami

### ABSTRACT

*Secondary fattyamines has been synthesized by reacting primary fatty amines with acylchlorides and continued with reducing the corresponding secondary fattyamides formed to secondary fattyamines using  $\text{LiAlH}_4$ . Fatty amines are raw material of natural-based surfactants that can be derived from fatty acids, olefins, or alcohols, of which can be synthesized from natural sources such as palm oil. Conversion of secondary fatty amides to secondary fatty amines was evaluated through the quality of FTIR spectra on wave number of*

*1639-1645  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$  vibration) and 1544-1555  $\text{cm}^{-1}$  (vibrations of  $\text{C-H}$  and of secondary amine  $\text{N-H}$ ). Method of synthesis by using closed reflux syncore reactor was better than those of using microwave teflon tubes, and open reflux. The yield of 9 different secondary fatty amines obtained from 5 to 27 replicates by the closed reflux syncore reactor method varied from 17% to 96%.*

**Keywords:** Natural-based surfactant, secondary fatty amines

### PENDAHULUAN

Kebutuhan surfaktan di Indonesia mencapai 95.000 ton per tahunnya dan sekitar 45.000 ton masih di impor. Berdasarkan laporan Badan Pusat Statistik tahun 2000 tercatat data impor untuk surfaktan non-ionik saja mencapai 35.206,73 ton. Surfaktan merupakan bahan multi fungsi yang penggunaannya sangat bervariasi, seperti bahan deterjen, kosmetik, farmasi, makanan, tekstil, plastik, pelumas, dan lain-lain.

Seiring dengan meningkatnya kesadaran terhadap kesehatan dan lingkungan yang baik, permintaan surfaktan yang mudah terdegradasi dan berbasis tumbuhan (*natural based surfactant*) juga semakin meningkat. *Natural based surfactant* adalah istilah yang ditujukan bagi surfaktan yang berasal dari bahan alami pertanian seperti minyak-lemak, karbohidrat, atau protein. Sedangkan *biosurfaktant*, yaitu surfaktan yang disintesis melalui aktifitas mikroorganisme<sup>(1)</sup>. Kedua istilah ini seringkali digunakan untuk membedakannya dengan surfaktan konvensional yang umumnya berasal dari hasil derivatisasi minyak bumi.



Fattyamina merupakan salah satu bahan dasar *natural based surfactant* nonionik yang dapat diproduksi dari asam lemak.

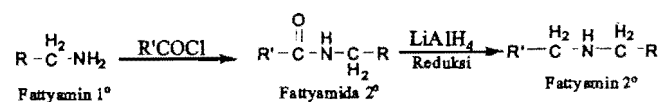
Sebagai negara yang memiliki keunggulan komparatif dibidang agroindustri hulu CPO (*crude palm oil*) atau minyak sawit, Indonesia memiliki potensi yang sangat besar untuk mengembangkan agroindustri hilir fattyamina berbasis minyak sawit karena ketersediaan bahan baku yang melimpah sehingga dapat meningkatkan nilai ekonomi dan nilai guna produk. Fattyamina komersial dapat tersedia sebagai campuran berbagai rantai karbon, atau rantai khusus dengan panjang rantai yang bervariasi bergantung rantai asam lemak asalnya.

Konversi fattyamina primer rantai panjang menjadi fattyamina sekunder merupakan objek menarik untuk diteliti karena dapat membantu dalam peningkatan nilai ekonomi dan nilai guna produk. Salah satu keuntungan dari fattyamina yang dapat dimanfaatkan adalah sifat dari fattyamina yang basa memungkinkan terbentuknya suatu ligan yang mudah membentuk senyawa kompleks dengan jenis logam tertentu seperti Li, Zn, dan Sb. Senyawa kompleks tersebut saat ini banyak digunakan sebagai zat aditif pada pelumas. Dengan demikian konversi fattyamina nantinya dapat mendorong industri pengolahan buah kelapa sawit untuk menghasilkan berbagai macam produk hilir agroindustri dengan nilai tambah dan nilai guna yang lebih tinggi.

Fattyamina sekunder dapat diproduksi dari fattyamina primer melalui jalur alkilasi langsung dengan asil halida, atau fatty alkohol. Alkilasi Hofmann dengan alkil halida atau senyawa sejenis seperti dialkil sulfat atau dialkil sulfonat merupakan metode langsung yang sederhana. Sayangnya cara ini sulit untuk mengontrol proses alkilasi lanjutan, sehingga produknya seringkali merupakan campuran dari fattyamina sekunder, tersier, dan garam ammonium kuarterner. Masalah ini biasanya diatasi dengan menambahkan pereaksi fattyamina primer dalam jumlah berlebih (16 kali), yang dilanjutkan dengan pemisahan sisa pereaksi dengan teknik destilasi. Meskipun jarang, alkilasi langsung dengan fatty alkohol dengan kehadiran katalis oksida logam seperti  $\text{ThO}_2$ , atau logam transisi akan menghasilkan fattyamina sekunder. Reaksi tersebut cukup selektif, sayangnya memerlukan kondisi suhu reaksi yang cukup tinggi ( $>200^\circ\text{C}$ ).

Minat terhadap sintesis fattyamina sekunder dikalangan peneliti semakin luas, namun metode sintesis pembentukan fattyamina sekunder sering menimbulkan hambatan, antarlain karena kondisi reaksi yang cukup ekstrim, hasil yang rendah, dan atau permasalahan selektivitas<sup>(2)</sup>. Hambatan lain dalam sintesis dan produksi fattyamina, adalah faktor struktur molekul yang besar. Rantai alkil asam lemak yang panjang (lauril, palmitoil, oktadesil, oleil, dan linoleyl) akan memberikan efek sterik dalam transformasi gugus karbonil asam lemak ke fattyamida dan fattyamina, sehingga rendemen sintesis rendah.

Dalam penelitian ini fattyamina sekunder diproduksi dengan mereaksikan fattyamina primer berbasis minyak sawit dengan asil klorida membentuk fattyamida sekunder, yang selanjutnya direduksi oleh  $\text{LiAlH}_4$ , menjadi fattyamina sekunder dalam pelarut THF. Faktor termodinamika (reaktor terbuka, dan tertutup) serta faktor kinetika (suhu, dan waktu) diterapkan untuk mengevaluasi pengaruhnya terhadap kualitas produk fattyamina sekunder yang dihasilkan. Pemantauan kualitas produk hasil sintesis menggunakan sistem refluks terbuka, refluks tertutup reactor syncore, dan refluks tertutup tabung teflon dengan pemicu reaksi gelombang mikro dilakukan dengan teknik *Fourier-Transformed Inframerah* (FTIR). Transformasi gugus fungsi fattyamina primer ke fattyamida sekunder dan selanjutnya ke fattyamina sekunder berlangsung melalui tahapan reaksi berikut.



## BAHAN DAN METODA

### Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini di antaranya individual fattyamina primer (heksadesilamina, oktadesilamina, dan dodesilamina), dan individual asilklorida (oleilklorida, laurilklorida, dan palmitoilklorida), THF, dan  $\text{LiAlH}_4$ .

### Metoda

Pada penelitian ini, dilakukan sintesis

pendahuluan fattyamida sekunder dari fattyamina primer dan asil klorida yang selanjutnya ditransformasikan menjadi fattyamina sekunder dengan reduktor  $\text{LiAlH}_4$ . Produksi fattyamida sekunder dilakukan menggunakan teknik reaktor terbuka, sedangkan sintesis fattyamina sekunder menggunakan teknik reaktor refluks terbuka, dan reaktor refluks tertutup dalam tabung teflon dengan pemicu reaksi gelombang mikro, dan dalam reaktor *syncore*. Keberhasilan sintesis dimonitor dengan FTIR. Perubahan pola serapan spektrum IR yang diperoleh merupakan indikator terbentuknya fattyamida sekunder dan fattyamina sekunder yang disintesis.

#### *Sintesis fattyamida sekunder dengan metoda refluks terbuka yang dimodifikasi<sup>(3)</sup>*

Sebanyak 0,15 mol acylklorida, dimasukkan ke dalam wadah yang telah berisi 0,14 mol fattyamina primer yang dilarutkan dalam 100 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  yang mengandung 10 mL piridin, kemudian didinginkan hingga suhu  $10^\circ\text{C}$ . Sintesis dilakukan selama 1 jam yang dilanjutkan dengan penetralan, dan pemisahan produk pada kolom florisil. Produk sintesis selanjutnya dicuci dengan pH 10 dan air hingga pH netral, disaring dan dikeringkan.

#### *Sintesis fattyamina sekunder dengan metoda refluks terbuka<sup>(4)</sup>*

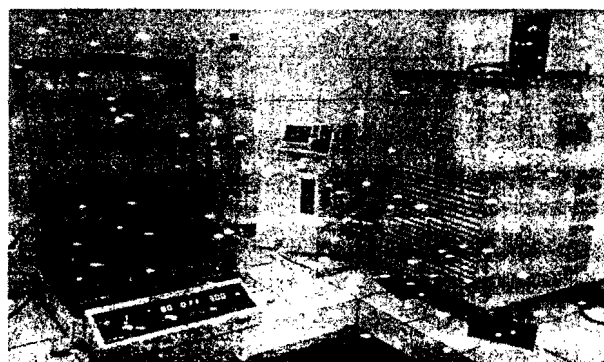
Sebanyak 0,001 mol fattyamida sekunder dalam 10 mL THF ditambahkan secara perlahan pada labu leher tiga yang telah berisi 37,5 mmol  $\text{LiAlH}_4$  dalam 20 ml THF dengan pengaliran gas nitrogen. Pengaliran nitrogen dilakukan dengan dua cara, secara bertahap dan kontinyu. Produk yang dihasilkan dimasukkan ke dalam corong pisah kemudian dicuci dengan air dan dikeringkan.

#### *Sintesis fattyamina sekunder metoda microwave dengan tabung teflon tertutup*

Sebanyak  $2,5 \cdot 10^{-3}$  mol fattyamida sekunder yang dilarutkan dalam 10 mL THF kering dicampur dengan  $12,5 \cdot 10^{-3}$  mol  $\text{LiAlH}_4$  dalam 10 ml THF kering dalam tabung teflon tertutup. Campuran di *purging* sesaat dengan gas nitrogen, ditutup, kemudian dipanaskan dalam Microwave pada suhu *medium*. Setelah reaksi dilangsungkan, produk yang dihasilkan dicuci dan dikeringkan.

#### *Sintesis fattyamina sekunder dengan metoda refluks tertutup reaktor syncore*

Metoda yang digunakan sama dengan metoda refluks terbuka, tetapi bahan baku untuk sintesis dimasukkan ke dalam tabung-tabung tertutup yang ada pada instrumen *Büchi Syncore Reactor* (Gambar 1) dan dilakukan *purging* gas nitrogen sesaat sebelum sintesis dilakukan. Waktu sintesis dilakukan selama 24 dan 48 jam dengan suhu  $70^\circ\text{C}$  untuk mengetahui lamanya waktu sintesis yang menghasilkan kualitas fattyamina sekunder terbaik.



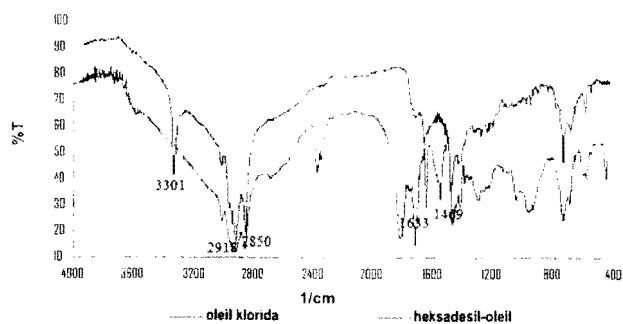
Gambar 1. Instrumen *Büchi Syncore Reactor*.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

Fattyamida sekunder sebagai bahan baku untuk pembuatan fattyamina sekunder diperoleh melalui reaksi antara acylklorida dengan fattyamina primer dalam  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  dan piridin. Sintesis berlangsung melalui substitusi Cl oleh gugus NH amin primer. Indikator terbentuknya fattyamida sekunder dilihat dari perubahan pita serapan IR pada bilangan gelombang  $3301\text{ cm}^{-1}$  untuk vibrasi gugus N-H,  $1639\text{-}1645\text{ cm}^{-1}$  untuk vibrasi gugus N-H dan C=O, dan pada bilangan gelombang  $1544\text{-}1555\text{ cm}^{-1}$  untuk C-H<sup>(6)</sup>. Hasil konversi ke fattyamida sekunder ditandai dengan munculnya kembali serapan kuat dan tajam dari gugus C=O disekitar  $1633\text{ cm}^{-1}$ , ikatan N-H dari amida sekunder memberikan satu puncak serapan disekitar  $3301\text{ cm}^{-1}$  karena fattyamida sekunder hanya memiliki satu ikatan N-H, seperti yang terlihat pada Gambar 2. Perbedaan spektrum fattyamida sekunder dibanding acylklorida sebagai bahan baku ditampilkan pada Gambar 2. Rendemen berbagai jenis produk fattyamida sekunder yang diperoleh dengan metode ini dapat dilihat pada Tabel 1. Pada kondisi reaksi yang sama, rendemen



produk fattyamida yang dihasilkan bervariasi dari 10% sampai 87%, dan tidak terdapat pola hubungan yang khas antara panjang rantai senyawa yang diproduksi dengan rendemennya. Selama melakukan pengulangan sintesis dengan menggunakan berbagai panjang rantai individual fattyamina primer dan individual asyklorida, menunjukkan bahwa rendemen hasil sintesis lebih banyak ditentukan oleh proses separasi produk yang dihasilkan daripada ditentukan oleh panjang rantai fattyamina primer dan asyklorida yang digunakan. Fattyamida sekunder adalah senyawa yang berkarakteristik surfaktan, sehingga pada proses separasi menggunakan pelarut untuk pemurnian produk seringkali terbentuk sistem dispersi yang menyulitkan pemisahan dan mengakibatkan penurunan rendemen. Rendahnya produk fattyamida sekunder dari heksadesilamin dan oktadesilamin dengan laurylklorida disebabkan oleh sangat tingginya daya emulsifikasi produk tersebut, membentuk sistem dispersi *milky* sehingga sulit untuk dipisahkan.

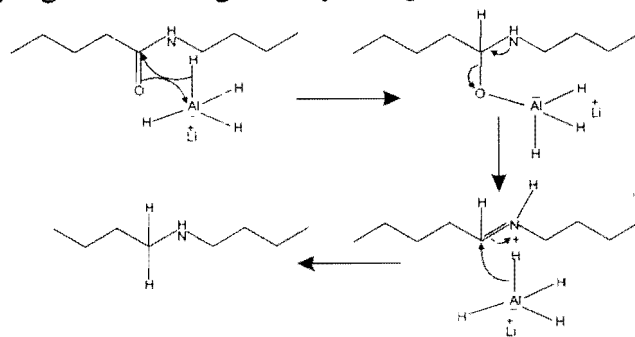


Gambar 2. Spektrum serapan IR acylklorida dan fattyamida sekunder.

- A. Regangan N-H asimetri  $3301\text{ cm}^{-1}$ , B. Regangan C-H alifatik  $2918\text{ cm}^{-1}$  dan  $2850\text{ cm}^{-1}$  C. Regangan C=O  $1633\text{ cm}^{-1}$ , dan D.  $1469\text{ cm}^{-1}$  serapan  $\text{CH}_2$ .

Fattyamina sekunder dalam penelitian ini diperoleh melalui reduksi fattyamida sekunder menggunakan reduktor  $\text{LiAlH}_4$  karena merupakan reduktor yang kuat dibandingkan dengan reduktor yang lainnya, seperti  $\text{NaBH}_4$ <sup>(6)</sup>. Tidak seperti sintesis fattyamida sekunder yang dapat berlangsung cepat pada reaktor terbuka, reduksi fattyamida ke fattyamina sangat dipengaruhi faktor lingkungan yang akan berdampak pada efektifitas kerja reduktor yang digunakan. Pemilihan reduktor sangat penting karena gugus alkil yang panjang pada fattyamida juga akan mengurangi kemampuan reduksi dari reduktor.

Reduksi fattyamida menjadi fattyamina berlangsung melalui serangan nukleofilik atom hidrogen dari  $\text{LiAlH}_4$  pada karbon karbonil. Elektron dari ikatan C=O bergerak ke atom oksigen untuk menghasilkan zat antara berupa senyawa kompleks logam alkoksida Gambar 3. Logam alkoksida merupakan gugus pergi yang baik dan menghasilkan ion iminium yang sangat reaktif terhadap serangan nukleofilik dari atom hidrogen dari  $\text{LiAlH}_4$  sehingga terbentuk amina sekunder yang dimonitoring hasilnya dengan FTIR.



Gambar 3. Skema reduksi fattyamida sekunder menjadi fattyamina sekunder.

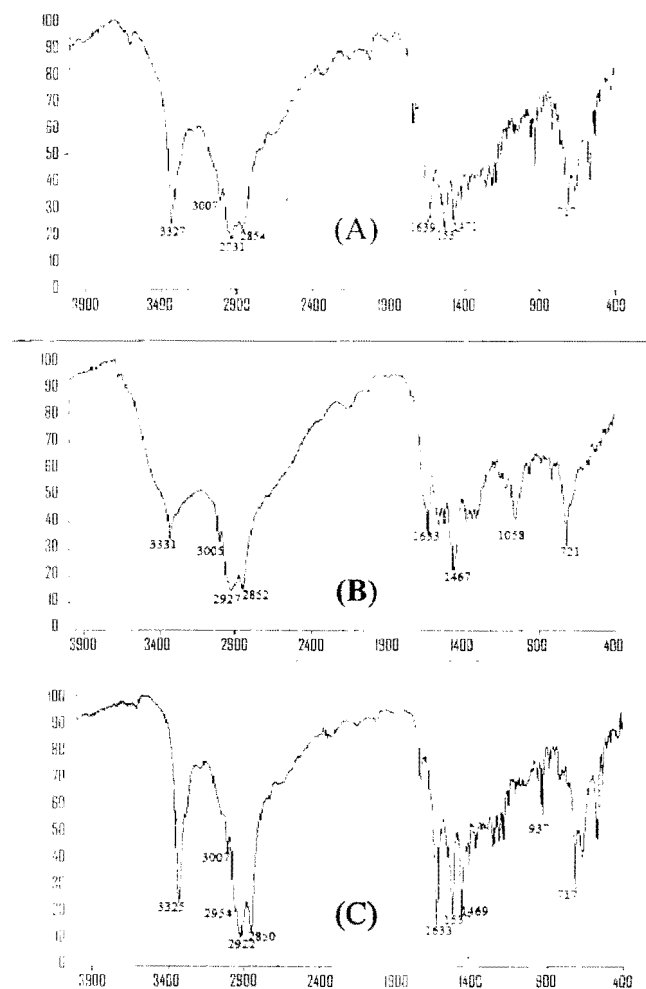
### Metoda microwave dengan tabung teflon tertutup

Sintesis fattyamina sekunder dengan memanfaatkan panas yang dihasilkan dari gelombang mikro dilakukan pada tabung teflon tertutup. Gelombang mikro merupakan suatu gelombang elektromagnet dengan panjang gelombang antara 1,0 cm – 1,0 m, yaitu dengan frekuensi antara 30 – 0,3 GHz. Sesuai hukum gelombang cahaya, panjang gelombang yang lebih pendek mempunyai frekuensi dan energi yang lebih tinggi, maka gelombang mikro mempunyai frekuensi yang lebih tinggi di bandingkan dengan gelombang radio.

Pemanasan gelombang mikro adalah pemanasan yang disebabkan oleh pergerakan molekul berupa interaksi antara komponen listrik dari gelombang dengan partikel bermuatan yang menghasilkan migrasi ion-ion dan rotasi dari dipol-dipol dengan tidak mengubah struktur molekul. Perubahan energi gelombang mikro menjadi panas dapat diketahui dari dua mekanisme, yaitu konduksi ionik dan rotasi dipolar, sehingga hanya molekul ionik dan molekul yang memiliki dwikutub yang dapat berinteraksi dengan gelombang mikro untuk memproduksi panas<sup>(7)</sup>.

Sintesis fattyamina sekunder dengan metoda

*microwave* dengan tabung teflon tertutup yang dilakukan pada penelitian ini dirancang dengan waktu reaksi yang sama dengan metode refluks terbuka dan metoda refluks tertutup reaktor *syncore* untuk membandingkan efektifitasnya. Namun sistem reaktor tabung teflon tertutup yang dibuat tidak mampu menahan tekanan uap THF lebih lama yang dihasilkan oleh pemanasan gelombang mikro, sehingga waktu sintesis hanya bisa dilaksanakan selama 45, 60, dan 90 menit. Panas gelombang mikro yang dihasilkan mengakibatkan pemuai reaktor tabung teflon, sehingga uap THF yang berfungsi sebagai media reaksi bocor keluar. Spektrum IR yang dihasilkan dari ketiga waktu reaksi tersebut dapat dilihat pada Gambar 4.



**Gambar 4.** Spektrum serapan IR fattyamina metoda *microwave* pada tabung teflon tertutup A) 45 menit, B) 60 menit, dan C) 90 menit

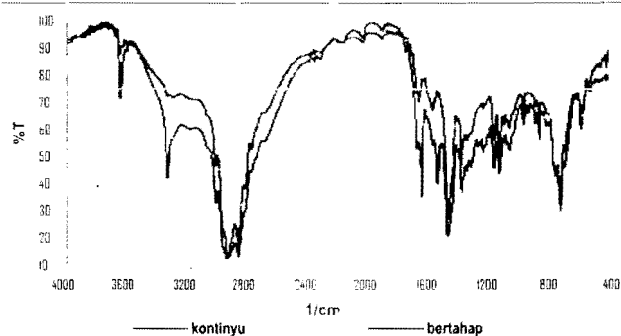
Fattyamina sekunder yang diperoleh dengan waktu sintesis 60 menit menghasilkan penurunan

intensitas spektrum serapan pada bilangan gelombang 1639-1645  $\text{cm}^{-1}$  yang menunjukkan vibrasi dari gugus C=O amida, hal tersebut menandakan penurunan pereaksi yang digunakan (fattyamida). Penurunan intensitas spektrum pada bilangan gelombang tersebut lebih tajam jika dibandingkan dengan waktu sintesis 45 dan 90 menit. Selain itu, spektrum IR yang dihasilkan pada waktu sintesis 60 menit membentuk fattyamina (amina sekunder) yang dibuktikan dengan tajamnya spektrum serapan pada bilangan gelombang 1544-1555  $\text{cm}^{-1}$  (vibrasi C-H dan N-H amina sekunder) bila dibandingkan dengan variasi waktu yang lain.

### Metoda refluks terbuka

Sintesis fattyamina metoda refluks terbuka telah dilakukan sebelumnya. Dalam penelitian ini, metoda refluks terbuka dilakukan untuk membandingkan pengaruh pengaliran gas nitrogen secara kontinyu dengan secara bertahap dengan waktu reaksi yang sama 24 jam. Spektrum IR yang dihasilkan (Gambar 5) menunjukkan perbedaan yang sangat nyata untuk kedua cara tersebut<sup>(4,8,9)</sup>.

Metoda refluks terbuka yang dilakukan dalam penelitian ini mengacu pada metoda yang digunakan pada penelitian yang menggunakan reduktor  $\text{LiAlH}_4$  untuk mereduksi fattyamida menjadi fattyamina<sup>(4)</sup>. Berdasarkan hasil sintesis yang dilakukan, terbukti adanya penurunan intensitas spektrum serapan IR pada bilangan gelombang 1639-1645  $\text{cm}^{-1}$  (C=O), yang menandakan hilangnya gugus karbonil fattyamida dan digantikan dengan atom hidrogen dari  $\text{LiAlH}_4$  menjadi fattyamina sekunder. Selain itu, muncul juga intensitas serapan pada bilangan gelombang 1544-1555  $\text{cm}^{-1}$  yang menandakan terbentuknya ikatan C-H dan N-H amina sekunder (Gambar 5).



**Gambar 5.** Spektrum serapan IR fattyamina metode refluks terbuka purging kontinyu dan bertahap

Jika dibandingkan, intensitas kedua pita serapan tersebut tampak bahwa cara pengaliran nitrogen kontinyu memberikan kualitas produk sintesis yang lebih baik dibandingkan dengan cara pengaliran nitrogen bertahap.

Kurang baiknya hasil sintesis yang didapatkan pada metoda refluks terbuka 24 jam dengan pengaliran nitrogen secara bertahap ini, dipengaruhi oleh adanya kontak sistem reaksi dengan udara ketika pengaliran nitrogen dihentikan. sehingga intensitas spektrum fattyamina yang dihasilkan kurang baik apabila dibandingkan dengan pengaliran gas nitrogen secara kontinyu.

Metoda ini mengungkap tentang pentingnya peran dari gas nitrogen dalam sintesis fattyamina. Hal tersebut karena gas nitrogen yang bertindak sebagai gas inert akan menggantikan udara dan membantu proses reduksi fattyamida menjadi fattyamina sehingga  $\text{LiAlH}_4$  yang bertindak sebagai reduktor akan bekerja secara optimal.

### Metoda refluks tertutup dalam reaktor syncore

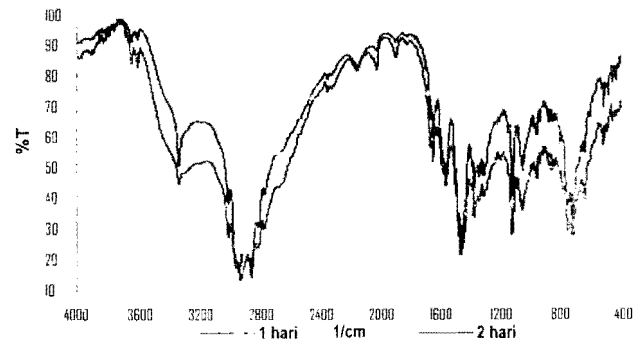
Sintesis fattyamina dengan menggunakan metoda refluks tertutup dilakukan untuk mengetahui waktu sintesis yang menghasilkan kualitas fattyamina sekunder terbaik yang dimonitoring dengan melihat serapan dari spektrum IR-nya. Metoda ini menggunakan variasi waktu sintesis selama 24 jam dan 48 jam pada suhu  $70^\circ\text{C}$  dalam sistem tertutup.

Telah diketahui bahwa sintesis fattyamina yang terbaik dengan metoda refluks terbuka, yaitu dengan pengaliran gas nitrogen secara kontinyu. Sementara itu, pada metoda refluks tertutup dengan menggunakan instrumen Büchi Syncore Reactor, pengusiran udara dilakukan dengan cara *purging* gas nitrogen sesaat sebelum sintesis dilakukan.

Kelebihan dari metoda ini adalah tidak adanya kemungkinan udara masuk ke dalam sistem reaksi yang tertutup, sehingga efisiensi sintesis lebih baik, karena hanya dengan *purging* nitrogen di awal tahap sintesis, menghasilkan fattyamina dengan kualitas yang lebih baik.

Spektrum serapan yang dihasilkan dengan metoda refluks tertutup ini dapat di lihat pada Gambar 6. Kualitas produk yang diperoleh untuk

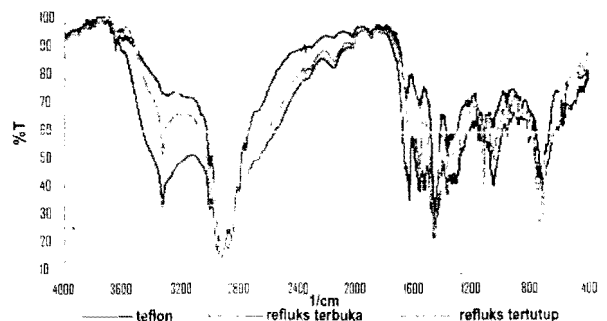
waktu sintesis selama 24 jam dan 48 jam tidak begitu berbeda. Penurunan intensitas serapan yang tajam pada bilangan gelombang  $1639\text{-}1645\text{ cm}^{-1}$  untuk vibrasi ikatan  $\text{C}=\text{O}$ , dan peningkatan intensitas serapan yang tajam pada bilangan gelombang  $1544\text{-}1555\text{ cm}^{-1}$  untuk vibrasi ikatan  $\text{C-H}$  dan  $\text{N-H}$  amina sekunder dari kedua waktu reaksi tersebut tidak berbeda jauh, sehingga waktu sintesis 24 jam selanjutnya dipilih untuk produksi berbagai jenis fattyamina sekunder.



Gambar 6. Spektrum serapan IR fattyamina metoda refluks tertutup reaktor syncore

### Perbandingan metoda sintesis

Berdasarkan ketiga metoda yang digunakan untuk sintesis fatty amina sekunder melalui jalur reaksi reduksi fattyamida sekunder dengan  $\text{LiAlH}_4$ , kondisi terbaik yang diperoleh pada penelitian ini untuk masing-masing metoda, yaitu waktu reaksi 60 menit (metoda *microwave* pada tabung teflon tertutup), *purging* kontinyu 24 jam (metoda refluks terbuka), dan waktu reaksi 24 jam (metoda refluks tertutup dalam reaktor *syncore*). Spektrum serapan IR untuk ketiga metoda tersebut dapat dilihat pada Gambar 7.



Gambar 7. Spektrum serapan IR fattyamina pada kondisi optimum tiga metoda yang diujikan

Berdasarkan pita serapan yang dihasilkan, metoda refluks tertutup pada reaktor *syncore* menghasilkan spektrum serapan IR yang terbaik dibandingkan dengan metoda *microwave* pada tabung teflon tertutup, dan metoda refluks terbuka *purging* kontinyu. Hal tersebut dibuktikan dengan penurunan intensitas spectrum serapan IR untuk gugus karbonil amida pada bilangan gelombang 1639-1645  $\text{cm}^{-1}$  yang sangat signifikan. Selain itu, ketajaman spektrum serapan gugus N-H amina sekunder pada daerah 1544-1555  $\text{cm}^{-1}$  untuk metoda refluks tertutup reaktor *syncore* lebih baik dibandingkan dengan dua metoda lainnya, hal tersebut tampak dari perbedaan intensitas spektrum pada daerah tersebut. Intensitas serapan N-H pada metoda *microwave* tabung teflon tertutup hanya 60% dari metoda refluks tertutup reaktor *syncore*, sedangkan intensitas serapan metoda refluks terbuka *purging* kontinyu 93% dari metoda refluks tertutup reaktor *syncore*. Meskipun efektifitas metode *microwave* tabung teflon tertutup paling rendah, namun penggunaan gelombang mikro memiliki potensi yang menjanjikan jika kebocoran sistem reaktor dapat diatasi karena dapat menghemat penggunaan nitrogen, pelarut, dan waktu reaksi yang lebih singkat.

Metoda refluks tertutup reaktor *syncore* merupakan metoda terbaik untuk sintesis fattyamina sekunder sehubungan efisiensi penggunaan gas nitrogen dan pelarut THF yang digunakan. Pada metoda *microwave* tabung teflon tertutup, kesulitan teknis proses *purging*, masih terjadinya kontak pereaksi dengan udara yang berada di ruang sintesis, dan kebocoran tabung teflon mengakibatkan tidak optimalnya fattyamina sekunder yang dihasilkan karena waktu sintesis tidak bisa dilaksanakan sebagaimana metoda refluks terbuka dan metoda refluks tertutup reaktor *syncore*.

Metoda refluks terbuka menghasilkan kualitas fattyamina sekunder yang hampir sama dengan refluks tertutup reaktor *syncore*. Spektrum serapan IR untuk metoda ini menghasilkan penurunan intensitas puncak serapan yang tajam pada bilangan gelombang 1639-1645  $\text{cm}^{-1}$  (vibrasi C=O) dan meningkatnya spektrum serapan pada bilangan gelombang 1544-1555  $\text{cm}^{-1}$  (vibrasi C-H dan N-H amina 2°), namun hasil ini membutuhkan konsumsi nitrogen dan THF yang jauh lebih banyak. Nitrogen dialirkan secara kontinyu selama proses sintesis, sedangkan THF harus ditambahkan

sewaktu-waktu karena selama proses sintesis terjadi kehilangan pelarut pada sistem sintesisnya yang terbuka. Emisi uap THF yang keluar selama proses sintesis, selain menurunkan efisiensi proses dan meningkatkan konsumsi bahan, juga menimbulkan masalah pencemaran lingkungan. Dilain pihak, metoda refluks tertutup reaktor *syncore*, hanya memerlukan konsumsi nitrogen yang sedikit untuk *purging* udara pada saat memulai sintesis, dan tidak perlu memberikan umpan THF tambahan.

Efektifitas metoda refluks tertutup reaktor *syncore* dalam mensintesis fattyamina sekunder diujicobakan terhadap berbagai variasi fattyamida sekunder rantai panjang yang hasilnya ditunjukkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Rendemen produk fattyamina sekunder dari fattyamida sekunder dengan metoda refluks tertutup reaktor *syncore*

Rantai alkil Fatty Amina (1°)	Rantai alkil Acyliklorida	Rendemen Fattyamida (2°), %(bb)	Rendemen Fattyamina (2°), %(bb)
C12:0	C18:1	54 (n=4)	17 (n=15)
C16:0	C18:1	59 (n=8)	84 (n=27)
C18:0	C18:1	51 (n=7)	54 (n=17)
C12:0	C16:0	17 (n=6)	96 (n=9)
C16:0	C16:0	87 (n=8)	18 (n=27)
C18:0	C16:0	84 (n=6)	36 (n=11)
C12:0	C12:0	45 (n=6)	63 (n=15)
C16:0	C12:0	19 (n=9)	55 (n=9)
C18:0	C12:0	10 (n=4)	53 (n=5)

Keterangan: n adalah pengulangan sintesis.

Berdasarkan Tabel 1. tampak bahwa metoda refluks tertutup reaktor *syncore* dengan waktu reaksi 24 jam pada suhu reaksi 70°C mampu menghasilkan produk fattyamina sekunder. Namun demikian, efektifitas sintesis masih perlu ditingkatkan karena rendemen antar fattyamina sekunder yang dihasilkan masih sangat beragam, dari 17% sampai 96%. Selama melakukan pengulangan sintesis dengan menggunakan berbagai panjang rantai individual fattyamida menunjukkan bahwa rendemen hasil sintesis lebih banyak ditentukan oleh proses separasi produk yang dihasilkan daripada ditentukan oleh panjang rantai fattyamida sekunder yang digunakan. Fattyamina adalah senyawa yang berkarakteristik surfaktan, sehingga pada proses separasi menggunakan pelarut untuk pemurnian produk

seringkali terbentuk sistem dispersi yang menyulitkan pemisahan dan mengakibatkan penurunan rendemen<sup>(10)</sup>. Dispersitas fattyamina dalam sistem pelarut selama proses separasi dan pemurnian bervariasi bergantung panjang rantai alkil dari asam lemak asalnya.

## KESIMPULAN

Metoda refluks tertutup reaktor *syncore* menghasilkan produk fattyamina sekunder yang lebih baik dibanding metoda microwave tabung teflon tertutup, dan metoda refluks terbuka *purging* kontinyu, meskipun keragaman hasil metode tersebut masih tinggi ketika diterapkan dalam mensintesis berbagai jenis panjang rantai individual fattyamina sekunder.

Peranan gas nitrogen yang dialirkan selama proses sintesis fattyamina sekunder melalui jalur reduksi fattyamida menggunakan  $\text{LiAlH}_4$  sangat menentukan kualitas produk sintesis. Keberadaan nitrogen dalam reaktor menggantikan udara akan meningkatkan efektifitas peran reduktor  $\text{LiAlH}_4$ .

Keragaman rendemen hasil sintesis lebih banyak ditentukan oleh proses separasi produk yang dihasilkan dari pada ditentukan oleh panjang rantai fattyamida sekunder yang digunakan. Fattyamina adalah senyawa yang berkarakteristik surfaktan, sehingga pada proses separasi menggunakan pelarut untuk pemurnian produk seringkali terbentuk sistem dispersi yang menyulitkan pemisahan dan mengakibatkan penurunan rendemen.

## DAFTAR PUSTAKA

1. Coupland K., Natural base surfactant-some aspect of their chemistry and uses. dalam Tyman JHP. *Surfactant in Lipid Chemistry: Recent Synthetic, Physical, and Biodegradative studies*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, (1992).
2. Salvator RN, Yoon CH dan Jung KW., Synthesis of secondary amines. *Tetrahedron*. Vol 57, p.7735-7815, (2001).
3. Frantz *et al.*, Practical synthesis of aryl triflates under aqueous condition. *Org. Lett.* (4): 4717-4718, (2002)
4. Affani R, Dugat D., Studies on the selective of the amide link of acyclic and macrocyclic amidoketals: unexpected cleavage and *trans*-acetalization with Red-Al. *Synthetic Communications* 37: 3729-3740, (2007).
5. Sudjadi., *Penentuan Struktur Senyawa Organik*, Yudhistira, (1985), Jakarta
6. Newman MS, Fukunaga T., The reduction of amides to amines via nitriles by lithium aluminium hydride. *J Ame Chem Soc* 82(3): 693-696, (1960).
7. Whittaker. 1994&1997. Microwave heating mekanisme. [terhubung berkala]. <http://homepage.ed.ac.uk/ahos/chla.html>. [20 Februari 2006]
8. Sidik RF., Desain dan sintesis amina sekunder rantai karbon genap dari asam karboksilat rantai panjang. [tesis]. Bogor: Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Pertanian Bogor, (2007).
9. Khotib M., *Density functional theory* dalam sintesis, karakterisasi, dan prediksi hasil sintesis: kasus Zn-alkilditiokarbamat rantai panjang. [tesis]. Bogor: Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Pertanian Bogor, (2010).
10. Rosen MJ., *Surfactants and Interfacial Phenomena*. New York: John Wiley & Sons, (2004).