

DERIVATISASI ALPHA-PINENA DARI MINYAK TERPENTIN MELALUI REAKSI RITTER MENGGUNAKAN KATALIS ZEOLIT ALAM TERAKTIVASI DENGAN METODE SONOKIMIA

Khoirun Nisyak¹, A'yunil Hisbiyah¹, Desi Phingkarsa^{1,*}

¹Program Studi S1 Farmasi Fakultas Ilmu Kesehatan, Universitas Anwar Medika, Jalan Raya By Pass Krian KM 33 Balongbendo, Sidoarjo, 61263, Indonesia

email: anisachemist@gmail.com, byuihisbi@gmail.com, cecedesi178@gmail.com

ABSTRACT

The derivatization of alpha-pinene from turpentine oil has been carried out through the Ritter reaction using activated natural zeolite as a catalyst with the sonochemistry method. The aim of this study was to identify the reaction products resulting from the synthesis of acetamide compounds from α -pinene through the Ritter reaction using activated natural zeolite as a catalyst. The synthesis process was conducted for 5 hours at room temperature with the assistance of an ultrasonic bath. Natural zeolite was activated with HCl and calcined at 500°C for 4 hours. The crystallinity of the activated natural zeolite was characterized using an X-Ray Diffractometer (XRD) and its morphology was analyzed with Scanning Electron Microscope – Energy Dispersive X-Ray Analysis (SEM-EX). The functional groups of the reaction products were analyzed with a Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FT-IR) and their composition with Gas Chromatography - Mass Spectrophotometer (GC-MS). The conversion value of α -pinene that reacted with acetonitrile using ZAA catalyst was 56.87%. The results of this study showed that no acetamide compound was detected in the chromatogram. The peak formed with the highest area of 40.11 and a retention time of 4.979 minutes was identified as α -pinene. Therefore, no acetamide compound was formed.

Keywords: alpha pinene; ritter reaction; sonochemistry; turpentine oil; natural zeolite

ABSTRAK

Telah dilakukan derivatisasi senyawa alpha pinena dari minyak terpentin melalui Reaksi Ritter menggunakan katalis zeolit alam teraktivasi dengan metode sonokimia. Tujuan dari penelitian adalah mengetahui produk reaksi yang dihasilkan dari sintesis senyawa asetamida dari α -pinena melalui reaksi Ritter dengan menggunakan katalis zeolit alam teraktivasi. Proses sintesis dilakukan selama 5 jam pada suhu ruang dengan bantuan ultrasonikator. Zeolit alam diaktivasi dengan HCl dan dikalsinasi pada suhu 500 °C selama 4 jam. Zeolit alam yang teraktivasi dikarakterisasi kristalinitasnya menggunakan X-Ray Diffractometer (XRD) dan morfologinya dengan Scanning Electron Microscope – Energy Dispersive X-Ray Analysis (SEM-EX). Produk reaksi dianalisa gugus fungsinya dengan Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FT-IR) dan komposisinya dengan Gas Chromatography - Mass Spectrophotometer (GC-MS). Nilai konversi α -pinena yang bereaksi dengan asetonitril dengan katalis ZAA sebesar 56,87%. Hasil penelitian ini menunjukkan bahwa tidak terdeteksi adanya senyawa asetamida pada kromatogram. Puncak yang terbentuk dengan area tertinggi yaitu 40,11 dengan waktu retensi 4,979 menit merupakan senyawa α -pinena. Oleh karena itu, tidak terbentuk senyawa asetamida.

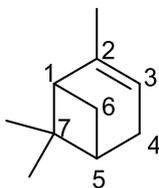
Kata Kunci: alpha pinena; minyak terpentin; reaksi ritter; sonokimia; zeolit alam

I. PENDAHULUAN

Minyak terpentin merupakan salah satu minyak atsiri komoditas non migas Indonesia

yang diperoleh dari getah pohon pinus (*Pinus merkusii*). Kandungan utama dari minyak terpentin adalah α -pinena (C₁₀H₁₆). Struktur α -

pinena memiliki gugus alkena pada atom $C_2=C_3$ (Gambar 1), merupakan senyawa golongan monoterpen yang tidak berwarna dan berbau khas [1]. Kandungan α -pinena minyak terpenin perusahaan lokal mencapai 64,6% [2][3]. Senyawa α -pinena dapat diisolasi dari minyak terpenin menggunakan distilasi fraksional dengan penurunan tekanan, dimana kadar α -pinena dapat mencapai 92,02% pada tekanan 40 mmHg [4].



Gambar 1. Struktur Alpha Pinena

Derivatisasi α -pinena yang pernah dilakukan meliputi α -terpineol, α -pinene oksida, verbenol, kamfene, mentol, pinana, dan borneol [1]. Isomerisasi senyawa α -pinena dengan proses reaksi tertentu dapat menghasilkan 2 produk turunan yaitu senyawa monosiklik (*limonene*, *terpinen* dan *ternolen*) serta senyawa polisiklik (*champene*, *pinena* dan *tricyclene*) dengan menggunakan katalis dalam jumlah besar salah satunya katalis mesopori [5].

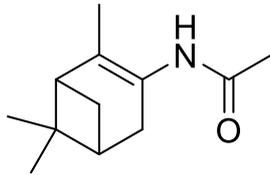
α -pinena asetamida merupakan senyawa hasil modifikasi struktur α -pinena dengan penambahan atom nitrogen dalam struktur hidrokarbonnya sehingga disebut senyawa organonitrogen atau heteroorganik yang umumnya berdasarkan sifat biologis dan fisiologisnya dapat berpotensi sebagai bahan obat untuk penyakit yang berkaitan dengan gangguan sistem syaraf pusat serta

kemampuannya untuk berinteraksi dengan reseptor tubuh [6].

Penambahan atom nitrogen dalam senyawa α -pinena memberikan pengaruh terhadap pengembangan α -pinena menjadi senyawa kandidat obat yang dapat dianalisis absorpsi hingga toksisitasnya. Berdasarkan hal tersebut perlu modifikasi struktur dengan penambahan atom nitrogen pada senyawa α -pinena agar dapat dikembangkan menjadi senyawa kandidat obat dengan kajian lebih lanjut [7].

Penambahan atom nitrogen (N) dalam struktur hidrokarbon dapat dilakukan melalui reaksi Ritter yang menghasilkan senyawa organonitrogen. Reaksi Ritter merupakan reaksi pembentukan senyawa *N*-alkil amida dengan mereaksikan nitril dengan alkohol atau alkena menggunakan katalis asam kuat [8]. Reaksi Ritter hanya terjadi apabila terdapat spesi karbokation yang stabil, adanya atom C tersier. Pembentukan karbokation yang stabil tersebut akibat adanya protonasi asam kuat, dimana karbokation akan diserang oleh nukleofilik yang memiliki atom nitrogen. Senyawa α -pinena memiliki gugus alkena pada atom $C_2=C_3$ yang berpotensi sebagai *starting material* pada reaksi Ritter untuk dikonversi menjadi senyawa lain. Struktur α -pinena merupakan cincin bisiklik sehingga berpotensi terjadinya penataan ulang karbokation akibat pembukaan cincin sehingga substituen yang mengandung atom nitrogen dapat terikat dengan atom karbon dalam struktur α -pinena. Salah satu senyawa organonitrogen yaitu paracetamol, sebagai analgesik, antipiretik dan tidak mengiritasi

lambung [9]. Struktur paracetamol memiliki gugus amida yang memiliki kemiripan dengan senyawa prediksi α -pinena asetamida ditunjukkan oleh Gambar 2.



Gambar 2. Struktur Alpha Pinena Asetamida

Sintesis senyawa asetamida dari α -pinena melalui reaksi Ritter dengan menggunakan katalis asam sulfat menghasilkan produk utama N-[1-metil-1-(4-metil-sikloheks-3-enil)-etil]-asetamida dengan rendemen 51,31% selama 5 jam dalam suhu ruang [6]. Penelitian yang membandingkan penggunaan asetonitril dan benzonitril pada α -pinena melalui reaksi Ritter menggunakan katalis asam sulfat, menunjukkan hasil pada penggunaan asetonitril mencapai rendemen 65,24% sedangkan pada penggunaan benzonitril terbentuk senyawa asiklis dengan rendemen 58,21% [4]. Semakin lama waktu reaksi maka semakin tinggi rendemen yang dihasilkan, karena untuk mendapatkan rendemen 61,87% waktu reaksi yang dibutuhkan adalah 15 jam yang menghasilkan senyawa N-(1,7,7-trimetilbisiklo[2.2.1]heptan-2-il)asetamida melalui reaksi Ritter dari senyawa α -pinena [10].

Lamanya waktu reaksi yang diperlukan menyebabkan reaksi tidak berjalan efisien. Oleh karena itu, pada penelitian ini menggunakan metode sonokimia dengan prinsip menggunakan gelombang ultrasonik pada proses reaksi. Penggunaan gelombang ultrasonik dalam sintesis senyawa kimia

mendorong terjadinya perubahan fisik dan kimiawi media cair dan menyebabkan kavitasi akustik [11]. Penggunaan gelombang ultrasonik diharapkan mampu memberikan produk reaksi dengan rendemen yang lebih tinggi dan dapat memperpendek waktu reaksi.

Pada proses reaksi diperlukan adanya katalis untuk membantu menurunkan energi aktivasi reaksi. Pada penelitian ini digunakan katalis heterogen berbasis zeolit alam. Zeolit alam adalah zeolit yang berasal dari alam sehingga harganya lebih murah dibandingkan dengan zeolit sintetis. Zeolit dapat digunakan sebagai adsorben, katalis atau penyangga, dan agen penukar kation [12]. Zeolit alam memiliki aktivitas katalitik yang rendah akibat banyaknya pengotor seperti Na, K, Ca, Mg, dan Fe yang dapat mengurangi luas permukaan dan keasaman zeolit. Oleh karena itu, zeolit alam perlu dilakukan aktivasi dan modifikasi untuk mengubah sifat-sifat zeolit alam seperti keasaman dan luas permukaan [13].

Berdasarkan uraian di atas, maka pada penelitian ini dilakukan sintesis senyawa asetamida dari α -pinena melalui reaksi Ritter secara sonokimia dengan katalis Zeolit Alam teraktivasi. Karakterisasi kristalinitas dan morfologi dari zeolite alam teraktivasi dianalisa dengan XRD dan SEM-EDX. Produk reaksi yang diperoleh dianalisa gugus fungsi dengan FT-IR dan karakteristik senyawanya secara kromatografi dengan GC-MS.

II. METODE PENELITIAN

Alat dan Bahan

Alat yang digunakan dalam penelitian ini meliputi ultrasonikator, Kromatografi Gas–Spektrometri Massa (KG-SM), *Fourier Transform Infrared Spectrophotometer* (FT-IR), *Scanning Electron Microscope – Energy Dispersive X-Ray* (SEM-EDX), *centrifuge*, tanur, neraca analitik, chamber KLT, pipa kapiler, *chemical glassware*.

Bahan yang digunakan meliputi α -pinena murni 90% (*Aroma essential oil*), asetonitril (*Merck*), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (*Merck*), zeolite alam (*Sentra Chemicals Indonesia*), metanol (*Merck*), AgNO_3 (*Merck*), aquades (PT. Brataco), dan asam klorida (*Honeywell*).

Prosedur

Aktivasi Zeolit Alam

Prosedur aktivasi zeolite alam menjadi katalis asam merujuk pada penelitian sebelumnya [14][15]. Zeolit alam yang diperoleh dihancurkan dan diayak dengan ukuran 200 mesh. Sebanyak 20 g bubuk zeolit alam direndam dengan aquades selama 24 jam, kemudian disaring dan dikeringkan pada suhu 120°C selama 5 jam.

Selanjutnya zeolite alam direndam dengan larutan HCl 1 M sebanyak 250 mL selama 24 jam dengan pengadukan pada 110 rpm. Kemudian zeolit alam disaring dan dicuci dengan aquades hingga ion Cl^- hilang. Cara pengecekan keberadaan ion Cl^- dalam air bilasan zeolite dengan cara meneteskan larutan AgNO_3 , dimana apabila terdapat endapan putih pada air bilasan menunjukkan masih terdapatnya ion Cl^- . Zeolit alam yang telah bebas ion Cl^- dikeringkan pada

temperatur 130°C selama 4 jam. Zeolit alam yang telah kering dikalsinasi pada suhu 500 °C selama 4 jam. Zeolit alam yang telah diaktivasi (ZAA) dikarakterisasi kristalinitasnya dengan XRD dan morfologinya dengan SEM-EDX.

Sintesis Senyawa Asetamida

Sintesis senyawa asetamida menggunakan katalis zeolit alam teraktivasi (ZAA) juga mengacu pada penelitian sebelumnya [16]. Asetonitril sebanyak 150 mmol dimasukkan dalam labu alas datar yang telah berisi α -pinena sebanyak 30 mmol. Sebanyak 1 gram katalis ZAA dimasukkan kedalam labu alas datar kemudian ditutup. Labu alas datar dimasukkan kedalam reactor ultrasonikator kemudian disalurkan dengan kondensor lalu dijalankan dengan waktu 5 jam. Setelah itu campuran hasil reaksi dipisahkan dengan katalisnya melalui cara sentrifugasi.. Filtrat yang diperoleh kemudian dianalisis perubahan gugus fungsi dengan FT-IR, dan analisa spektrum massa produk reaksi dengan GC-MS.

Analisa Data

Data yang diperoleh dalam penelitian ini meliputi spektrum inframerah, kromatogram dan spektrum massa dari GC-MS. Data nilai R_f digunakan untuk mengevaluasi terjadinya reaksi. Data spektrum inframerah digunakan menganalisa perubahan gugus fungsi yang terjadi pada reaktan dan produk reaksi. Data kromatogram digunakan untuk mengetahui jumlah produk reaksi yang terbentuk beserta rendemennya. Data spektrum massa digunakan untuk menentukan nama senyawa

dari reaktan dan produk reaksi. Penentuan rendemen, konversi α -pinena, dan selektivitas katalis dihitung menggunakan persamaan berikut [17]:

Rumus penentuan rendemen :

$$\%yield = \frac{\% \text{ produk yang terbentuk}}{\% \text{ reaktan}} \times 100\%$$

Rumus selektivitas katalis :

Selektivitas Katalis

$$= \frac{\% \text{ seluruh produk}}{\% \alpha - \text{ pinena awal} - \% \alpha - \text{ pinena akhir}} \times 100\%$$

Rumus konversi α -pinena :

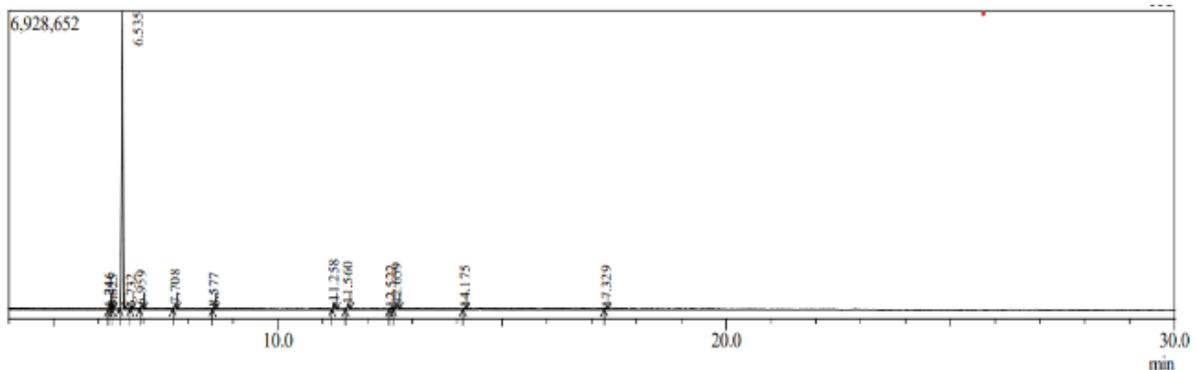
$$\begin{aligned} & \text{Konversi } \alpha - \text{ pinena} \\ &= \frac{\% \text{ awal} - \% \text{ sisa } \alpha - \text{ pinena}}{\% \text{ awal } \alpha - \text{ pinena}} \end{aligned}$$

essential oil yang kemudian dikarakterisasi dengan menggunakan GC-MS untuk mengetahui komponen senyawa yang terkandung dalam α -pinena. Hasil karakterisasi tersebut menunjukkan adanya 12 komponen senyawa dengan % konsentrasi terbesar ditunjukkan oleh senyawa α -pinena sebesar 93% dengan waktu retensi 6,54 menit yang ditunjukkan pada Gambar 2 Spektrum massa α -pinena menunjukkan puncak m/z pada 27, 41, 65, 77, 93, 105, dan 121 yang ditunjukkan pada Gambar 3. Hasil pengujian indeks bias menggunakan refraktometer menunjukkan indeks bias α -pinena sebesar 1,4685 dengan *optical rotation* +36,2.

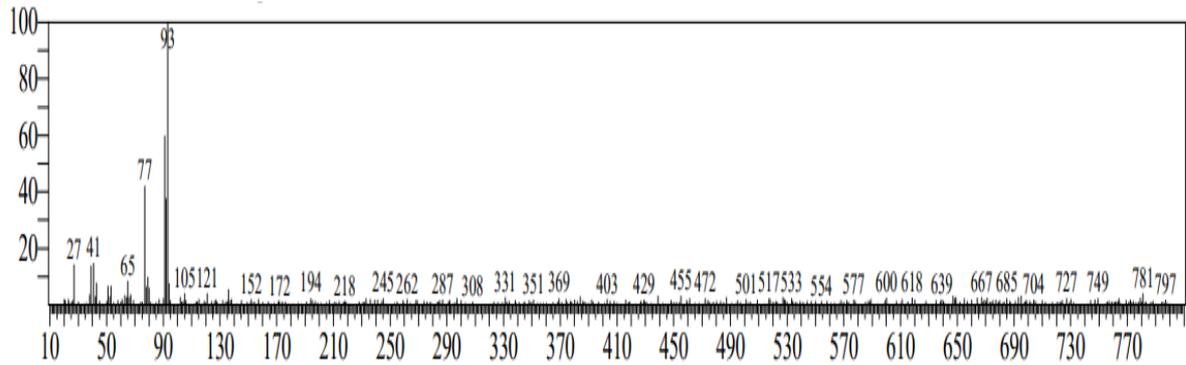
III. HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakterisasi α -Pinena Sebagai *Starting Material*

α -Pinena yang digunakan sebagai *starting material* diperoleh dari Aroma



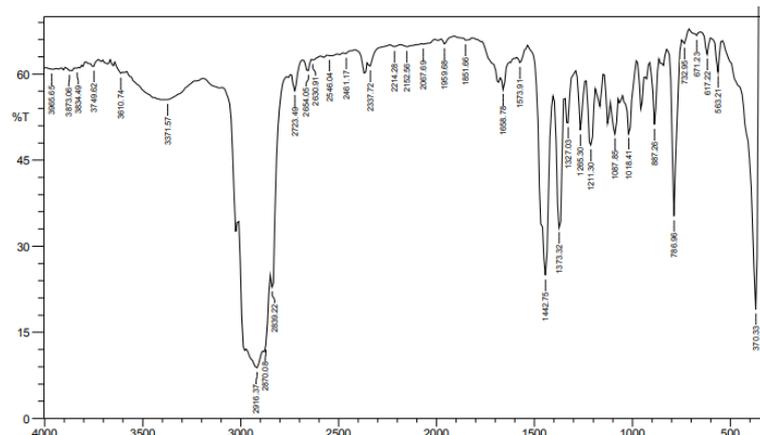
Gambar 2. Kromatogram KG-SM α -Pinena



Gambar 3. Spektrum Massa α -Pinena

Karakterisasi α -pinena menggunakan FT-IR bertujuan untuk mengetahui keberadaan gugus fungsi penyusun dalam senyawa α -pinena. Hasil karakterisasi α -pinena dengan FT-IR ditunjukkan pada

Gambar 4 dengan gugus fungsi penyusun yang ditunjukkan pada Tabel 1, dimana terdapat serapan gugus fungsi alkena pada bilangan gelombang 1600 – 1475 cm^{-1} .



Gambar 4. Spektrum FT-IR α -Pinena

Tabel 1. Gugus Fungsi Spektrum IR α -Pinena

Gugus Fungsi	Literatur	α -Pinena	
		Peak	Intensity
C=C	900 – 690	786,96	35,24%
C=C	1600 – 1475	1373,32	33,2%
-CH ₃ , -CH ₂	1450 – 1375	1442,75	24,93%
-CH, -CH ₃ , -CH ₂	3000 – 2850	2916,37	8,82%
=C-H	3150 – 3050	3109,25	55,49%

α -Pinena yang digunakan sebagai starting material dianalisa menggunakan GC-

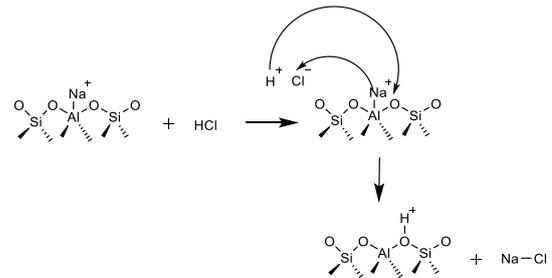
MS, menunjukkan kadar α -pinena sebesar 93%. Indeks bias α -pinena yang diperoleh adalah 1,4660 dan *optical rotation* +36,2. Berdasarkan data pada *Pubchem* menunjukkan bahwa indeks bias α -pinena adalah 1,4680 dan *optical rotation* +33,52. Hal ini menunjukkan bahwa α -pinena yang digunakan telah sesuai. Spektrum massa pada α -pinena menunjukkan adanya puncak pada m/z 27, 41, 79, 93 dan 121, memiliki kemiripan dengan spektrum massa pada *library NIST Chemistry Webbook*.

Karakteristik Zeolit Alam Teraktivasi

Zeolit alam hasil aktivasi dikarakterisasi menggunakan XRD untuk mengetahui fasa kristalin dari serbuk zeolit alam kemudian dikarakterisasi menggunakan SEM-EDX untuk mengetahui morfologi permukaan dari zeolit alam teraktivasi. Hasil karakterisasi dengan XRD ditunjukkan pada Gambar 4 dan analisis difraktogram ditunjukkan pada Tabel 2 menunjukkan adanya puncak mineral modernit dan klipnotilolit pada ZAA maupun Ni/ZAA. Hasil karakterisasi menggunakan SEM-EDX menunjukkan morfologi permukaan zeolit berupa kristal yang ditunjukkan pada Gambar 6 dengan kelimpahan unsur Al, Si dan O yang ditunjukkan pada Gambar 7 dan Tabel 3.

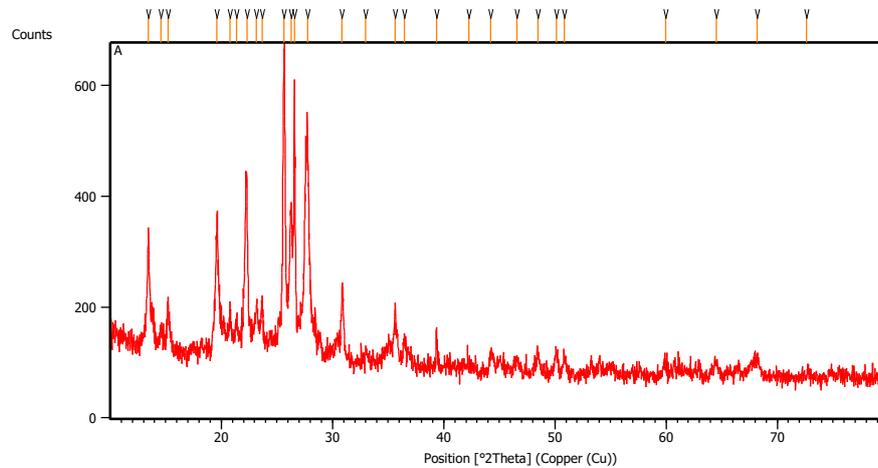
Aktivasi zeolit dengan menggunakan asam bertujuan untuk menghilangkan senyawa anorganik yang menutupi pori-pori serta untuk mengurangi jumlah kation. Pada proses aktivasi, ion H^+ akan menyerang atom oksigen yang terikat pada Al-O karena ikatan Al-O lebih mudah teruraikan disebabkan oleh energi disosiasinya yang lebih rendah dibandingkan ikatan Si-O sehingga ion H^+ akan cenderung menyerang atom O pada ikatan Al-O [18]. Ion H^+ yang telah berikatan

akan membentuk situs asam bronsted yang siap mendonorkan H^+ sehingga telah aktif dan dapat digunakan sebagai katalis. Dugaan mekanisme reaksi proses aktivasi zeolit ditunjukkan pada Gambar 5.



Gambar 5. Dugaan mekanisme proses aktivasi Zeolit Alam

Zeolit alam yang telah diaktivasi (ZAA) dikarakterisasi menggunakan XRD dan SEM-EDX. Analisa menggunakan *X-ray diffraction* (XRD) bertujuan mengetahui kristalinitas fasa kristalin dalam suatu material dengan menentukan struktur kisi serta untuk mendapatkan ukuran partikel [19]. Hasil difraktogram XRD Zeolit alam teraktivasi ditunjukkan oleh Gambar 4, pola difraksi yang diperoleh kemudian dicocokkan nilai 2θ nya dengan data JCPDS (*Joint Comitte for Powder Diffraction Standars*).



Gambar 4. Difraktogram Zeolit Alam Teraktivasi

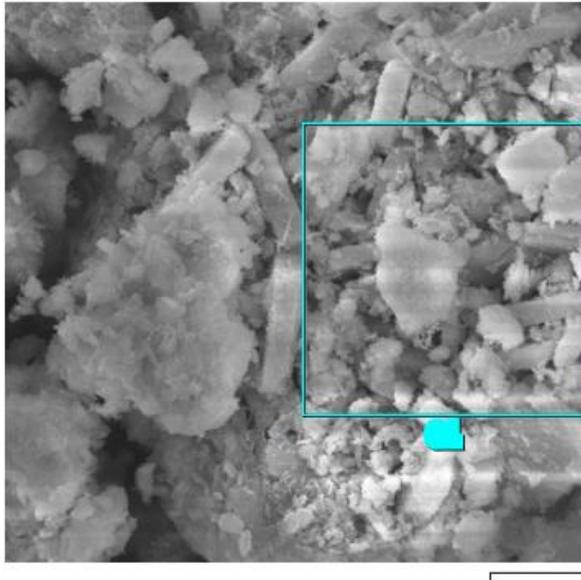
Tabel 2. Analisis Difraktogram Zeolit Alam Teraktivasi

Komponen	2θ(°)		Intesitas (%)
	JCPDS	ZAA	
Modernit JCPDS No. 6-239	13,43	13,4523	38,53
	22,25	22,2979	56,06
	25,61	25,6589	100,00
	27,79	27,7671	64,90
Klipnotilolit JCPDS No. 17-0143	31,93	30,8528	23,36

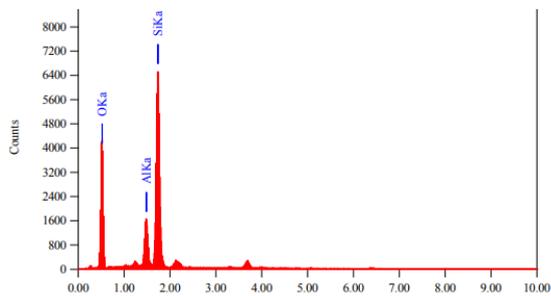
Zeolit mengandung mineral utama yaitu modernit dan klinoptilolit. Mineral tersebut kemudian diidentifikasi pada pola difraktogram yang diperoleh dari analisa XRD. Setelah dicocokkan dapat dilihat adanya puncak yang menunjukkan modernit yaitu pada 13,4523°; 22,2979°; 25,6589°; dan 27,7671°. Selain itu juga ada puncak pada 30,8538° yang menunjukkan adanya mineral klinoptilolit. Hal ini menunjukkan bahwa yang digunakan adalah batuan zeolit.

Selanjutnya dilakukan analisis menggunakan SEM-EDX untuk mengetahui

gambaran permukaan partikel dari zeolit alam teraktivasi. Hasil uji SEM ditunjukkan pada Gambar 6 pada perbesaran 3000x menunjukkan morfologi adanya kristal dari partikel Si, Al dan O yang merupakan mineral utama zeolit. Hal ini didukung dengan adanya grafik dan tabel kelimpahan unsur yang ditunjukkan dalam Gambar 7 dan Tabel 3. Dalam grafik kelimpahan unsur menunjukkan bahwa partikel O menunjukkan massa lebih besar dibandingkan Si dan Al dengan rasio O > Si > Al (57,09% > 7,68% > 35,23%). Menunjukkan bahwa Oksigen terikat pada Si dan Al membentuk senyawa oksidanya.



Gambar 1 Mikrograf SEM Zeolit Alam Teraktivasi (Perbesaran 3000 kali)



Gambar 7 Kelimpahan Unsur Zeolit Alam Teraktivasi

Tabel 3. Kelimpahan Unsur Zeolit Alam Teraktivasi

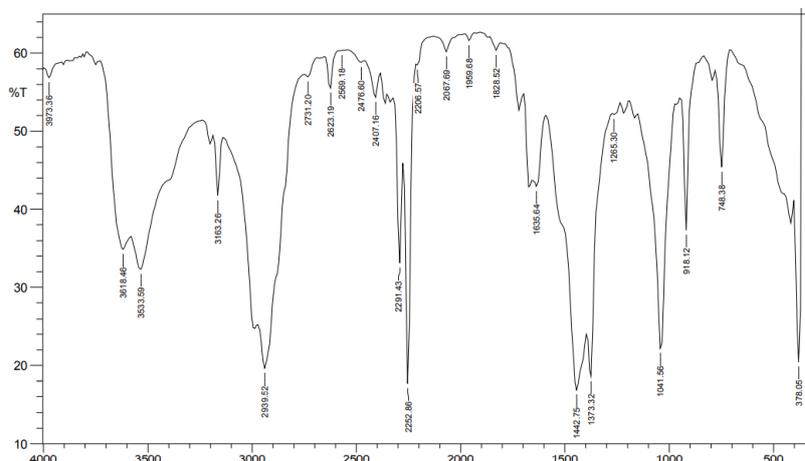
Elemen	Massa (%)
O	57,09
Al	7,68
Si	35,23
Total	100,00

Sintesis Senyawa Alpha-Pinena Asetamida dengan Katalis Zeolit Alam Teraktivasi

Zeolit alam yang telah diaktivasi secara kimia dapat digunakan sebagai katalis karena telah dihilangkan dari zat pengotor serta telah diperbanyak *active site* nya sehingga dapat berikatan dengan reaktan sehingga membantu mempercepat proses reaksi [20].

Zeolit alam yang telah teraktivasi membentuk situs asam bronsted yang akan mendonorkan H^+ dalam sintesis tersebut sehingga dapat digunakan untuk memprotonasi ikatan rangkap pada α -Pinena sehingga dapat terbentuk karbokation yang akan diserang oleh atom nitrogen pada asetonitril. Proses sintesis dilakukan dengan bantuan gelombang ultrasonik selama 5 jam menggunakan ultrasonikator bath untuk membantu mempercepat proses reaksi karena adanya kavitas akustik sehingga menyebabkan tumbukan antar partikel [20].

Sintesis menggunakan katalis heterogen berlangsung lebih cepat dibandingkan dengan menggunakan katalis homogen seperti H_2SO_4 karena tanpa melewati proses pencucian asam, namun menggunakan alat sentrifuge sehingga pemisahan lebih cepat dilakukan. Produk reaksi membentuk 3 fase yaitu fase padatan (zeolite), fase cair dan fase minyak. Fase minyak yang diperoleh kemudian dianalisis menggunakan FT-IR untuk menganalisis gugus fungsi dan analisa menggunakan GC-MS. Spektrum IR produk reaksi katalis ZAA disajikan pada Gambar 8.



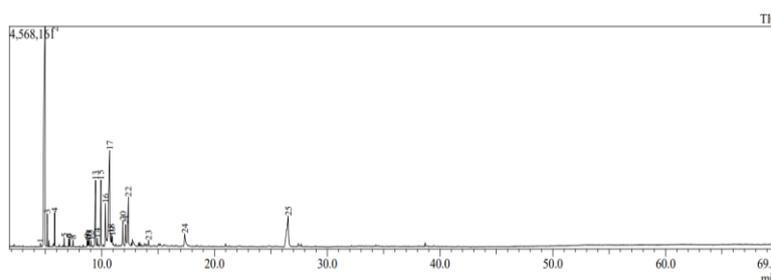
Gambar 8. Spektra IR Produk reaksi dengan Katalisi Zeolit Alam Teraktivasi (ZAA)

Tabel 4. Gugus Fungsi Produk reaksi dengan Zeolit Alam Teraktivasi (ZAA)

Gugus Fungsi	Literatur	Produk reaksi dengan ZAA	
		Peak	Intensity
C=C	900 – 690	748,38	43,66%
C=C	1600 – 1475	1373,32	11,57%
-CH ₃ , -CH ₂	1450 – 1375	1442,75	13,27%
-CH, -CH ₃ , -CH ₂	3000 – 2850	2939,52	6,14%
C=O	1640 – 1670	1635,64	42,9%
N-H	3100 – 3500	3163,36 3533,59	41,71% 32,29%

Pada sintesis menggunakan zeolit hasil spektrum berbeda dengan menggunakan katalis H₂SO₄ namun masih memiliki spektrum khas dari senyawa amida. Gugus C=O merupakan ciri khas senyawa amida tetapi

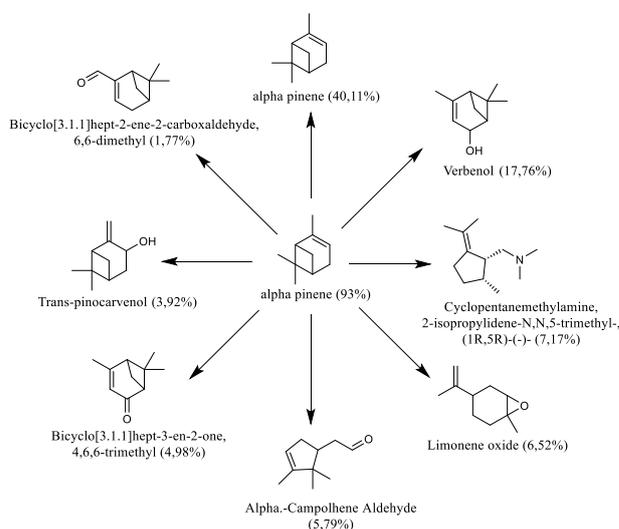
pada senyawa produk reaksi menggunakan katalis zeolit alam teraktivasi (ZAA) terlihat samar karena memiliki panjang gelombang didaerah 1635,64 cm⁻¹, sedangkan menurut Williams & Fleming (2013) gugus karbonil memiliki daerah spektrum pada panjang gelombang 1640-1670 cm⁻¹. Namun, pada senyawa produk reaksi menunjukkan adanya gugus N-H ulur pada panjang gelombang 3163,36 cm⁻¹ dan 3533,59 cm⁻¹, sedangkan panjang gelombang senyawa amida sekunder yaitu pada 3100-3500 cm⁻¹ [21]. Sehingga untuk memastikan senyawa yang terkandung maka dilakukan pengujian menggunakan GC-MS untuk mendeteksi jenis senyawa berdasarkan pola fragmentasi. Kromatogram produk reaksi dengan katalis ZAA ditunjukkan pada Gambar 9 dan Tabel 5.



Gambar 9. Kromatogram GC-MS penyusun senyawa produk reaksi dengan katalis ZAA

Tabel 5. Data %area dan waktu retensi komponen penyusun produk reaksi dengan katalis ZAA

Waktu retensi	Puncak	% Area	Dugaan Senyawa
4,979	2	40,11	α -pinene
10,705	17	17,76	verbenol
26,549	25	7,17	Cyclopentanemethylamine, 2-isopropylidene-N,N,5-trimethyl-, (1R,5R)-(-)-
9,456	13	6,52	Limonene oxide
9,938	15	5,79	Alpha.-Campolhene Aldehyde
12,364	22	4,98	Bicyclo[3.1.1]hept-3-en-2-one, 4,6,6-trimethyl
10,34	16	3,92	Trans-pinocarveol
11,881	20	1,77	Bicyclo[3.1.1]hept-2-ene-2-carboxaldehyde, 6,6-dimethyl



Gambar 10. Derivat Senyawa α -Pinena dengan katalis ZAA secara Ultrasonikasi selama 5 jam

Berdasarkan data dan Gambar 9 tersebut produk reaksi menggunakan katalis zeolit alam teraktivasi (ZAA) menghasilkan 7 puncak. Namun tidak ada senyawa amida

yang terbentuk diantara 7 puncak tersebut. Puncak yang terbentuk dengan area tertinggi yaitu 40,11 dengan waktu retensi 4,979 menit merupakan senyawa α -pinena, puncak 2 -7 tidak menunjukkan adanya senyawa amida yang terbentuk. Hal ini dapat disebabkan oleh pada katalis ZAA tidak diimbangkan logam sebagai penambah keasamaan sedangkan reaksi Ritter merupakan suatu reaksi yang membutuhkan katalis asam kuat [8]. Sehingga tidak terbentuk senyawa amida akibat kurangnya keasamaan dari katalis zeolit alam teraktivasi (ZAA).

Pada Tabel 5 dapat dilihat bahwa pada puncak 2 dengan area paling tinggi merupakan senyawa α -pinena sebesar 40,11% yang menandakan bahwa masih ada sisa α -pinena yang belum bereaksi. Sehingga dapat dihitung konversi α -pinena dengan cara mengurangi jumlah % α -pinena awal dengan % α -pinena akhir, dalam reaksi ini diperoleh nilai konversi α -pinena yang bereaksi dengan asetonitril dengan katalis ZAA sebesar 56,87%.

IV. KESIMPULAN

Proses derivatisasi α -pinena dari minyak terpentin melalui reaksi Ritter dengan menggunakan katalis zeolit alam teraktivasi tidak berhasil menghasilkan senyawa asetamida. Meskipun konversi α -pinena yang bereaksi dengan asetonitril menggunakan katalis ZAA mencapai 56,87%, analisis menggunakan GC-MS menunjukkan bahwa puncak dengan area tertinggi diidentifikasi sebagai senyawa α -pinena, bukan asetamida. Dengan demikian, tidak terbentuk senyawa

asetamida dalam kondisi yang digunakan pada penelitian ini.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Universitas Anwar Medika atas hibah penelitian dosen internal tahun 2021/2022

DAFTAR PUSTAKA

- [1] N. Wijayati, *Monograf Biotransformasi Senyawa Alfa Pinena dari Minyak Terpentin*. Semarang, Indonesia: Unnes Press, 2016.
- [2] M. Rekfa Wika Amini and M. F. Rahman, "Sintesis α -Pinene menjadi α -terpineol menggunakan katalis H_2SO_4 dengan variasi suhu reaksi dan volume etanol," *Kimia.Student journal*, 1(1), pp. 147–153, 2014.
- [3] Masruri, R. W. Amini, and M. Farid Rahman, "Potassium permanganate-catalyzed alpha-pinene oxidation: Formation of coordination compound with zinc (II) and copper (II), and growth inhibition activity on *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*," 16(1), pp. 59–64, 2016.
- [4] S. Rahman M. Farid, Retnowati Rurini, "Derivatisasi α -pinena: Sintesis senyawa organonitrogen dan kajian," *Natural B*, 1(1), pp. 73–80, 2011.
- [5] L. Frattini, M. A. Isaacs, C. M. A. Parlett, K. Wilson, G. Kyriakou, and A. F. Lee, "Support enhanced α -pinene isomerization over HPW / SBA-15," *Applied Catalysis B Environmental*, 200(2017), pp. 10–18, 2017.
- [6] Z. R. Hidayat and M. F. Rahman, "The synthesis and characterization of acetamide compounds from α -pinene and acetonitrile through Ritter reaction," 1(1), pp. 29–34, 2019.
- [7] D. E. V. Pires, T. L. Blundell, and D. B. Ascher, "pkCSM: Predicting small-molecule pharmacokinetic and toxicity properties using graph-based signatures," *Journal of Medicinal Chemistry*, 58(9), pp. 4066–4072, 2015.
- [8] D. Jiang, T. He, L. Ma, and Z. Wang, "Recent developments in Ritter reaction," *RSC Advances*, 4(110), pp. 64936–64946, 2014.
- [9] Y. R. Meiliyanto, F. M. Rahman, and P. E. Utomo, "Pengaruh variasi temperatur terhadap sintesis senyawa organonitrogen berbasis α -pinena dari hasil isolasi minyak terpentin," 2(2), pp. 532–538, 2013.
- [10] A. Fatma, M. F. Rahman, and S. M. Ulfa, "Studi pengaruh waktu reaksi terhadap sintesis senyawa organonitrogen berbasis α -pinena melalui reaksi ritter," 2(1), pp. 386–392, 2013.
- [11] K. Nisyak, Y. A. Prasetya, A. Hisbiyah, E. D. Iftitah, and A. Srihardyastutie, "Synthesis of ZnO-Ag with clove oil using ultrasonication method and its antibiofilm activity against *Klebsiella pneumoniae*," *IOP Conferences Series Material Sciences and Engineering*, 833(1), pp. 1–9, 2020.
- [12] S. Lestari, A. Sundaryono, and R. Elvia, "Preparasi dan karakterisasi katalis Mo-Ni/HZ dengan metode impregnasi untuk cracking katalitik minyak limbah cair pengolahan kelapa sawit menjadi bahan bakar nabati," *Jurnal Pendidikan dan Ilmu Kimia*, 3(1), pp. 91–97, 2019.
- [13] W. S. Atikah, "Potensi zeolit alam gunung kidul teraktivasi sebagai media adsorben pewarna tekstil," *Jurnal Arena Tekstil*, 32(1), pp. 17–24, 2017.
- [14] Sumari, N. Sholihah, M. M. Aisyah, I. Oktaviani, N. Khilmi, and Y. F. Prakasa, "Effectiveness of modified natural zeolite through acid activation as a catalyst on cellulose conversion into glucose from cotton assisted by ultrasonic," *Journal of Physics: Conference Series*, 1093(1), pp. 0–9, 2018.
- [15] D. Hamzah, T. Rinaldi, M. Marwan, and W. Rinaldi, "Synthesis of triacetin catalyzed by activated natural zeolite under microwave irradiation," *Jurnal Bahan Alam Terbarukan*, 8(1), pp. 01–07, 2019.
- [16] T. Okuhara and X. Chen, "Ritter-type reactions catalyzed by high-silica MFI zeolites," *Microporous Mesoporous Materials*, 48(1–3), pp. 293–299, 2001.
- [17] K. Nisyak, E. D. Iftitah, and R. T. Tjahjanto, "Konversi sitronelal menjadi senyawa isopulegol," vol. 39, no. 2, pp. 47–54, 2017.
- [18] N. Fatimah and B. Utami, "Sintesis dan analisis spektra IR, difraktogram XRD, SEM pada material katalis berbahan Ni/zeolit alam teraktivasi dengan metode impregnasi," *JC-T (Journal Cis-Trans): Jurnal Kimia dan Terbarukan*, 1(1), pp. 35–39, 2017.
- [19] M. Muslim, "Karakterisasi sifat fisika kimia lempung dari daerah Kecamatan Watu Limo dan Durenan Kabupaten Trenggalek," Universitas Islam Negeri Maulana Malik Ibrahim Malang, 2014.
- [20] D. Y. Lestari, "Kajian modifikasi dan karakterisasi zeolit alam dari berbagai negara," *Prosiding Seminn Nasional Kimia dan Pendidikan Kimia*, 2010, p. 6, 2010.
- [21] H. D. Williams and I. Fleming, *Metode Spektroskopi Dalam Kimia Organik*, 6 Ed. Jakarta, Indonesia: Penerbit Buku Kedokteran EGC, 2013.