

SINTESIS SINAMIL BENZOAT MELALUI REAKSI ESTERIFIKASI ANTARA BENZOIL KLORIDA DAN SINAMIL ALKOHOL HASIL REDUKSI SINAMALDEHIDA

(THE SYNTHESIS OF CINNAMYL BENZOATE THROUGH ESTERIFICATION REACTION BETWEEN BENZOYL CHLORIDE AND CINNAMYL ALCOHOL REDUCED FROM CINNAMALDEHYDE)

Maghisya Tri Oktanni dan C. Budimarwanti

Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Negeri Yogyakarta

Jl. Colombo No. 1 Yogyakarta

e-mail: cornelia_budimarwanti@uny.ac.id

Abstrak

Penelitian ini bertujuan untuk mensintesis senyawa sinamil benzoat melalui reaksi esterifikasi antara asam asetat dengan sinamil alkohol hasil reduksi sinamaldehida. Penelitian dimulai dengan mereduksi sinamaldehida menjadi sinamil alkohol menggunakan reduktor NaBH₄ pada suhu kamar. Hasil reduksi sinamaldehida direaksikan dengan benzoil klorida melalui reaksi esterifikasi menggunakan piridina pada suhu kamar selama 4 jam. Senyawa hasil reduksi sinamaldehida dan hasil reaksi esterifikasi diidentifikasi dengan menggunakan KLT, spektrofotometer IR, dan spektrofotometer GC-MS. Hasil penelitian menunjukkan bahwa reduksi sinamaldehida menghasilkan cairan berwarna kuning jerami yang mengandung sinamil alkohol dengan kadar 81,31% dan rendemen 63,94%. Hasil reaksi esterifikasi antara benzoil klorida dan sinamil alkohol menghasilkan cairan coklat yang mengandung sinamil benzoat dengan kadar 12,44% dan rendemen 5,78%.

Kata kunci: reduksi, sinamil alkohol, esterifikasi, sinamil benzoat

Abstract

This study was aimed at synthesizing cinnamyl benzoate through the esterification reaction between benzoyl chloride and cinnamyl alcohol reduced from cinnamaldehyde. This study was started by reducing cinnamaldehyde to cinnamyl alcohol using NaBH₄ reductor at room temperature. The reduction product of cinnamaldehyde was reacted using benzoyl chloride through esterification reaction using pyridine at room temperature for 4 hours. The product of cinnamaldehyde reduction and esterification reaction were characterized using TLC, IR spectrometer, and GC-MS spectrometer. The results show that the reduction of cinnamaldehyde produced yellow liquor that contained cinnamyl alcohol contained 81.31% and 63.94% yield. While the result of esterification reaction between benzoyl chloride and cinnamyl alcohol produced brown liquor that contained cinnamyl benzoate contained 12.44% and 5.78% yield.

Keywords: reduction, cinnamyl alcohol, esterification, cinnamyl benzoate

PENDAHULUAN

Minyak atsiri atau yang dikenal sebagai minyak eteris (*aetheric oil*) adalah kelompok besar minyak nabati yang merupakan bahan dasar dari wangi-wangian atau minyak gosok. Dalam perdagangan minyak atsiri dikenal sebagai bibit minyak wangi (Haris, 1987, p. 1). Usaha untuk meningkatkan nilai tambah minyak atsiri yaitu dengan mengisolasi komponen-komponen penyusunnya dan kalau memungkinkan diubah menjadi turunannya yang lebih berguna. Salah satu golongan zat aktif tabir surya adalah senyawa turunan sinamat (Finnen, 1987).

Sinamaldehida merupakan komponen utama minyak kayu manis (Guenther, 1990, p. 1). Sinamaldehida merupakan senyawa yang memiliki gugus fungsi aldehida dan alkena terkonjugasi cincin benzena. Penelitian Ping, Zhang, dan Ren (2010) menyebutkan bahwa minyak kayu manis memiliki efek antidiabetes pada tikus, sedangkan komponen yang terkandung dalam minyak kayu manis adalah sinamaldehida (42-75%), sinamil aasetat, karyofilen, linalool, dan eugenol. Sinamaldehida yang terkandung dalam minyak kayu manis bermanfaat sebagai antidiabetes (Adiwibowo & Ngadiwiyana, 2006).

Sinamaldehida memiliki gugus fungsional aldehida, maka dapat dilakukan reaksi reduksi menggunakan reduktor, misalnya dengan NaBH_4 atau dengan LiAlH_4

menjadi sinamil alkohol. Terdapat dua bentuk konformasi dari struktur sinamaldehida yaitu trans-sinamaldehida dan cis-sinamaldehida (Egawa, Matsumoto, Yamamoto, & Takeuchi, 2008). Sinamil alkohol merupakan suatu senyawa organik yang memiliki gugus fungsi $-\text{OH}$ dan apabila direaksikan dengan suatu asil halida dengan bantuan piridina melalui reaksi esterifikasi akan menghasilkan suatu senyawa ester (Fessenden, 1986, p. 87). Sinamil benzoat merupakan senyawa *antimycotic* yang disintesis dari reaksi esterifikasi antara benzoil klorida dengan sinamil alkohol dengan bantuan piridina dan hasilnya cairan berwarna oranye yang mempunyai titik didih 37°C (Koga, Matsuse, Teramoto, & Ueda, 1993).

Penelitian ini bertujuan untuk mensintesis senyawa sinamil alkohol dari reduksi sinamaldehida dengan menggunakan natrium borohidrida dan mensintesis senyawa sinamil benzoat melalui reaksi esterifikasi senyawa sinamil alkohol hasil reduksi sinamaldehida dengan benzoil klorida. Hasil reaksi reduksi sinamaldehida dan reaksi esterifikasi yang diperoleh diidentifikasi dengan KLT, spektroskopi IR, dan spektroskopi GC-MS.

METODE

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah spektrofotometer GC-MS Shimadzu QP-2010S, spektrofotometer IR

Shimadzu 8201PC, satu set alat refluks, satu set alat KLT, neraca analitik, spatula, aluminium foil, kertas saring, dan alat-alat gelas laboratorium.

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah sinamaldehida p.a. Merck, benzoil klorida Em.801804, piridina p.a Merck, etanol absoulut p.a. Merck, NaBH_4 p.a Merck, dietil eter p.a. Merck, HCl p.a Merck, CH_2Cl_2 p.a. Merck, CaCl_2 p.a Merck, Akuades, dan plat KLT Merck Si gel 60 GF₂₅₄.

Penelitian ini dilakukan melalui dua tahap. Tahap *pertama*, sintesis sinamil alkohol dari reduksi sinamaldehida menggunakan natrium borohidrida. Tahap *kedua*, sintesis sinamil benzoat dari reaksi esterifikasi sinamil alkohol hasil reduksi sinamaldehida dengan benzoil klorida

Sinamaldehida sebanyak 10,56 gram (0,08 mol) dimasukkan ke dalam labu leher tiga 250 mL yang dilengkapi dengan *water bath* dan pengaduk magnet. Sebanyak 0,76 gram (0,02 mol) NaBH_4 dilarutkan dalam 40 mL etanol absolut dan dimasukkan ke dalam labu leher tiga. Campuran diaduk selama 40 menit menggunakan *magnetic stirrer* pada suhu kamar. Kemudian campuran diasamkan dengan HCl 6 M disertai pengadukan sampai $\text{pH} = 4,5$. Campuran kemudian disaring sehingga didapatkan residu dan filtrat. Filtrat yang diperoleh kemudian diekstraksi tiga kali, masing-masing menggunakan CH_2Cl_2 sebanyak 15 mL. Fasa organik dikeringkan

dengan CaCl_2 kemudian disaring. Filtrat disimpan untuk dilakukan karakterisasi.

Sebanyak 2,03 gram (0,015 mol) hasil reduksi sinamaldehida dan 2,11 gram (0,015 mol) benzoil klorida dimasukkan dalam labu leher tiga yang dilengkapi dengan *magnetic stirrer*, campuran diaduk selama 20 menit pada suhu kamar. Kemudian dimasukkan tetes demi tetes piridina sebanyak 5 mL, campuran direfluk selama 4 jam. Setelah refluks selesai, kemudian campuran tersebut ditambahkan dietil eter 3 mL dan akuades 3 mL dan diekstraksi. Campuran tersebut akan membentuk dua lapisan. Lapisan bagian atas diambil dan diekstraksi kembali dengan akuades 3 mL sebanyak 3 kali. Kemudian dimasukkan ke dalam *rotary evaporator* dan setelah selesai hasilnya disimpan untuk dilakukan identifikasi.

HASIL DAN PEMBAHASAN

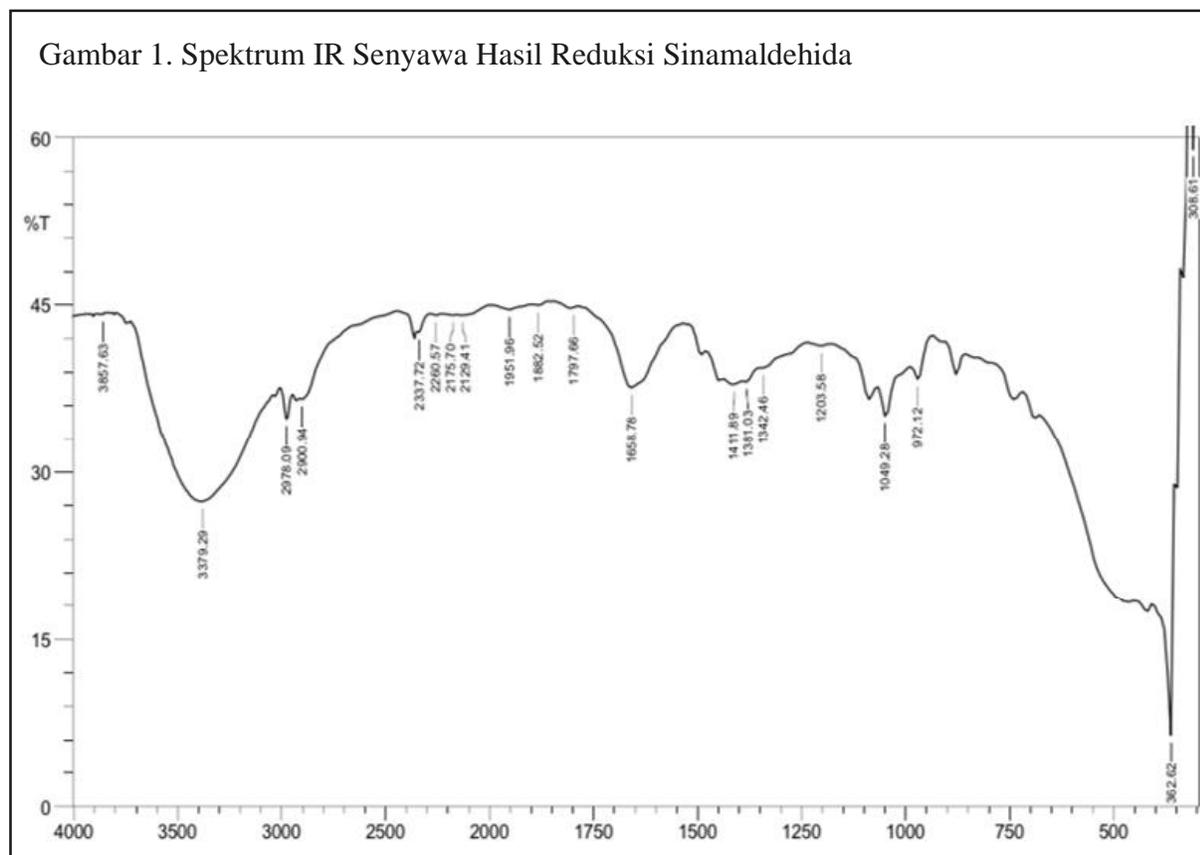
Data hasil reaksi reduksi sinamaldehida dengan menggunakan NaBH_4 disajikan pada Tabel 1. Tabel 1 menunjukkan terdapat perbedaan nilai R_f sinamaldehida dengan nilai R_f hasil reduksi sinamaldehida, nilai R_f hasil reduksi sinamaldehida lebih kecil dari R_f sinamaldehida, karena berdasarkan kepolarannya senyawa aldehida lebih non-polar daripada senyawa alkohol. Senyawa yang lebih polar akan terikat pada fasa diam (plat KLT) sehingga memiliki nilai R_f lebih kecil.

Tabel 1
Data Hasil Reduksi Sinamaldehyda

Data	Hasil
Bau	Harum
Warna	Kuning Jerami
Berat	8,43 gram
Wujud	Cair
Nilai Rf 1 (noda sinamaldehyda)	0,84
Nilai Rf 2 (noda hasil reduksi sinamaldehyda)	0,55

Hasil Spektrum IR senyawa hasil reduksi sinamaldehyda ditunjukkan pada Gambar 1.

Berdasarkan spektrum IR senyawa hasil reduksi sinamaldehyda menunjukkan serapan melebar dengan puncak di daerah



3379 cm^{-1} yang merupakan serapan gugus -OH, dan tidak muncul serapan di daerah 2816,64 cm^{-1} dan 2743,56 cm^{-1} (dublet) yang merupakan ciri khas serapan COH aldehida.

Analisis spektrum IR senyawa sinamaldehida dibandingkan dengan spektrum IR hasil reduksi sinamaldehida dapat dilihat pada Tabel 2.

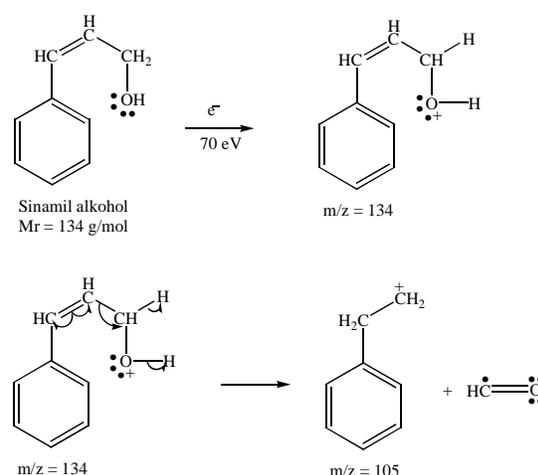
Hasil kromatogram GC senyawa hasil reduksi sinamaldehida ditunjukkan pada Gambar 2.

Berdasarkan kromatogram GC, senyawa hasil reduksi sinamaldehida ditunjukkan pada puncak ke-5 dengan waktu retensi 19,585 menit dengan kadar 81,31%. Kemudian fragmentasi senyawa sinamil alkohol hasil reduksi sinamaldehida

ditunjukkan spektrum massa pada Gambar 3.

Puncak ke-5 dalam spektrum massa ini adalah senyawa sinamil alkohol dengan M^+ 134. *Base peak* dari spektrum tersebut yaitu 92 karena distabilkan oleh elektron yang beresonansi pada cincin benzena.

Fragmentasi senyawa sinamil alkohol sebagai berikut.

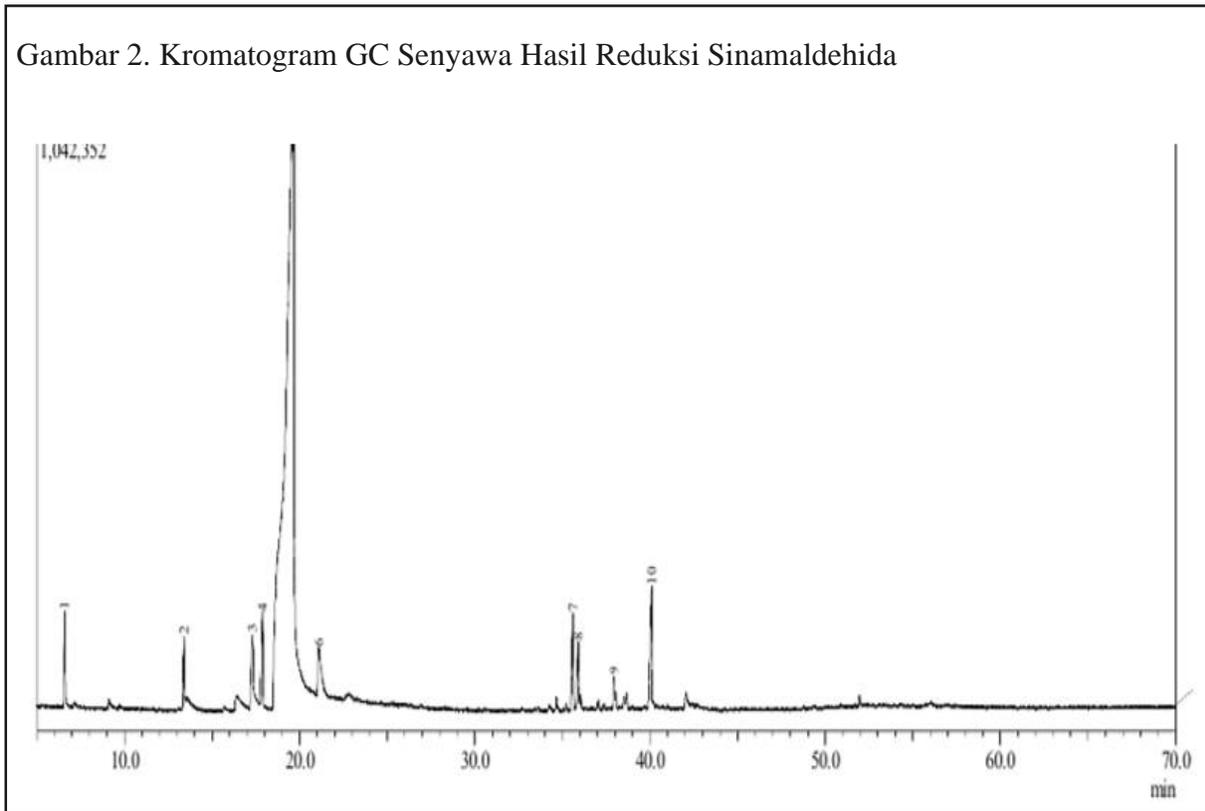


Tabel 2

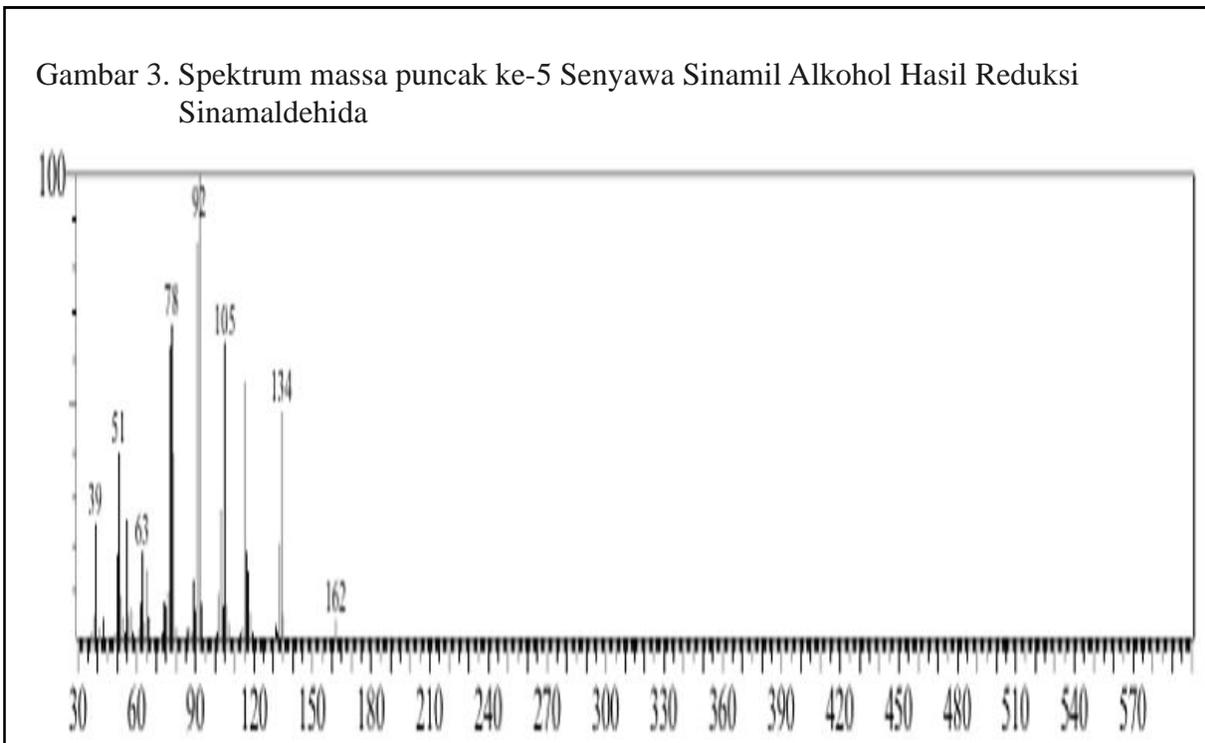
Daerah Serapan IR Senyawa Sinamaldehida dan Hasil Reduksi Sinamaldehida

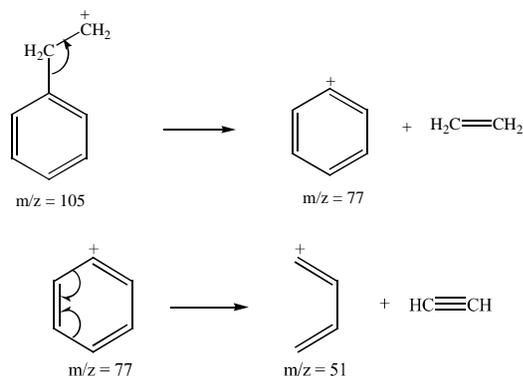
Bilangan Gelombang (cm^{-1})		Gugus Fungsi
Sinamaldehida	Hasil Reduksi Sinamaldehida	
2816,64 dan 2743,56 (lemah)	-	C-H aldehida
1492,70	1411,89	C=C aromatik
1625,43	1658,78	C=C alkena
-	3379,29 (melebar)	O-H alkohol
3059,76	3857,63	=C-H aromatik
-	2900,94 dan 2978,09	C-H alkena
1676,56 (kuat)	-	C=O karbonil

Gambar 2. Kromatogram GC Senyawa Hasil Reduksi Sinamaldehyda



Gambar 3. Spektrum massa puncak ke-5 Senyawa Sinamil Alkohol Hasil Reduksi Sinamaldehyda





Data hasil esterifikasi antara senyawa hasil reduksi sinamaldehida dengan benzoil klorida tersaji dalam Tabel 3.

Tabel 3 menunjukkan terdapat perbedaan nilai Rf hasil esterifikasi yang lebih besar dari pada nilai Rf senyawa hasil reduksi sinamaldehida karena berdasarkan kepolarannya senyawa alkohol lebih polar daripada senyawa ester.

Hasil Spektrum IR senyawa hasil esterifikasi ditunjukkan pada Gambar 4.

Analisis hasil spektrum IR senyawa hasil esterifikasi dapat dilihat pada Tabel 4.

Hasil kromatogram GC senyawa hasil esterifikasi ditunjukkan pada Gambar 5.

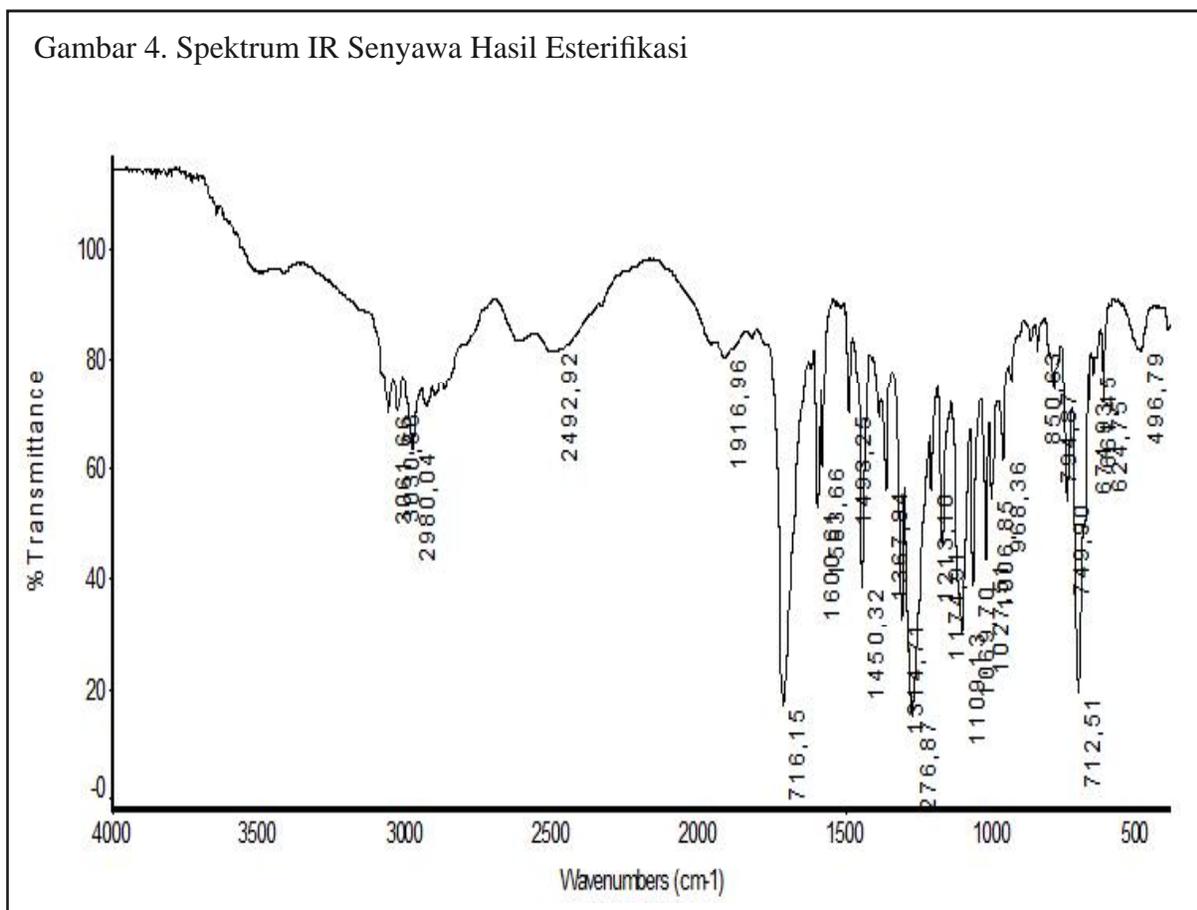
Berdasarkan kromatogram GC, senyawa hasil esterifikasi ditunjukkan pada puncak ke-14 dengan waktu retensi 19,249 menit dengan kadar 12,44%. Spektrum massa senyawa puncak ke-14 yang diduga senyawa sinamil benzoat hasil esterifikasi disajikan pada Gambar 6.

Puncak ke-14 dalam spektrum massa ini adalah senyawa sinamil benzoat dengan Mr 238 g/mol. *Base peak* dari spektrum tersebut yaitu 105 karena terdapat C benzilik yaitu C positif yang terikat langsung pada cincin benzena. Fragmentasi senyawa sinamil benzoat sebagai berikut.

Tabel 3
Data Hasil Esterifikasi Antara Senyawa Hasil Reduksi Sinamaldehida dengan Benzoil Klorida

Data	Hasil
Bau	Menyengat
Warna	Cokelat
Berat	1,66 gram
Wujud	Cair
Nilai Rf 1 (Noda Hasil Esterifikasi)	0,76
Nilai Rf 2 (Noda Hasil Reduksi Sinamaldehida)	0,3

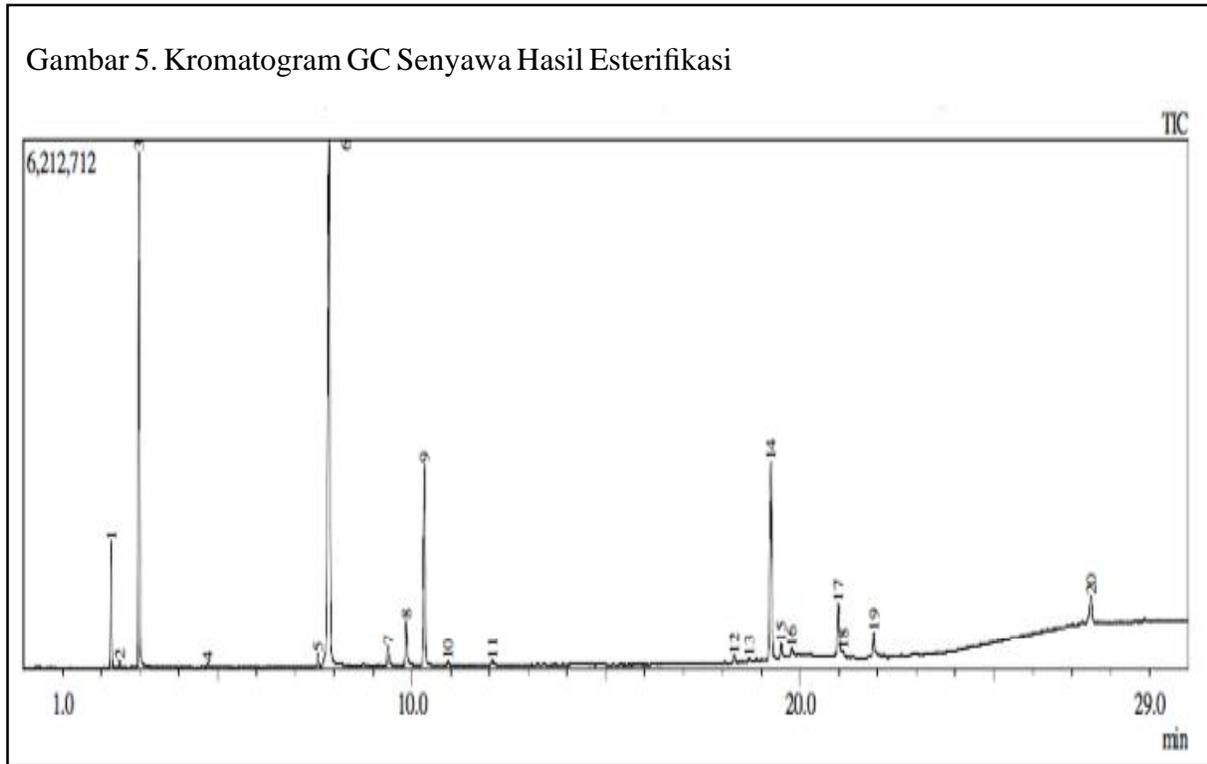
Gambar 4. Spektrum IR Senyawa Hasil Esterifikasi



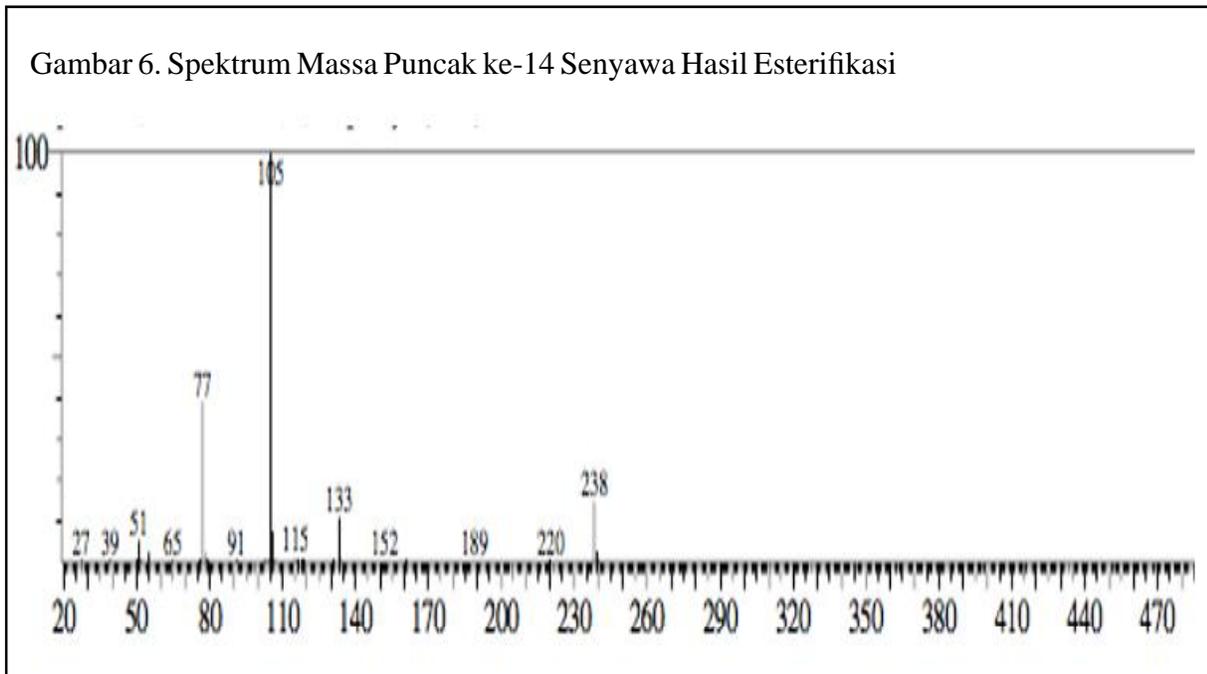
Tabel 4
Daerah Serapan Senyawa Hasil Esterifikasi pada Spektrum IR

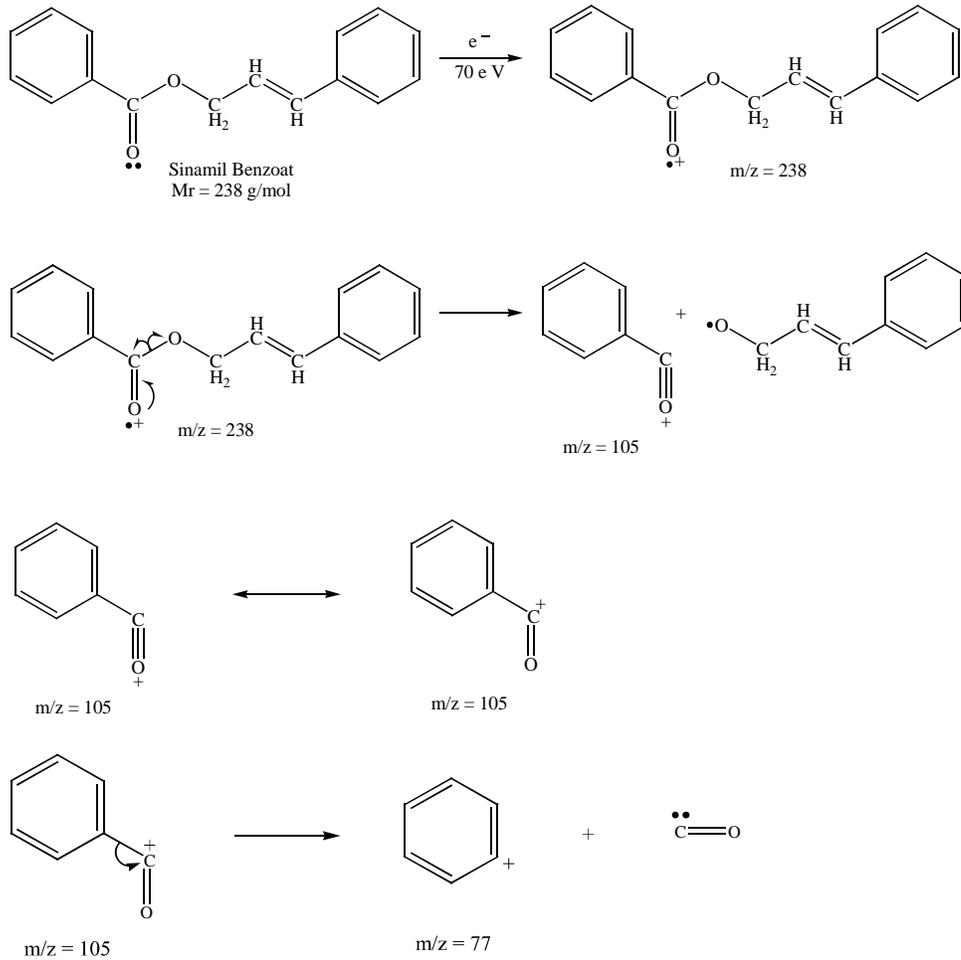
Bilangan Gelombang (cm ⁻¹) Hasil Esterifikasi	Gugus Fungsi
1276,87	C-O-C
1716,15	C=O karbonil
1450,32	C=C aromatik
1600,61	C=C alkena
3030,56 dan 3061,66	C-H aromatik
2980,04	C-H alkana

Gambar 5. Kromatogram GC Senyawa Hasil Esterifikasi



Gambar 6. Spektrum Massa Puncak ke-14 Senyawa Hasil Esterifikasi





SIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian maka dapat disimpulkan bahwa reaksi reduksi sinamaldehida dengan menggunakan reduktor NaBH_4 telah menghasilkan cairan berwarna kuning jerami dan berbau harum yang mengandung senyawa sinamil alkohol dengan kadar 81,31% dan rendemen sebesar 63,94%. Reaksi esterifikasi antara benzoil klorida dan sinamil alkohol hasil reduksi sinamaldehida telah menghasilkan cairan

berwarna coklat dan berbau menyengat yang mengandung senyawa sinamil benzoat dengan kadar 12,44% dan rendemen sebesar 5,78%.

DAFTAR PUSTAKA

Adiwibawa, N. B., & Ngadiwiyana, N. (2006). identifikasi senyawa penyusun minyak kulit batang kayu manis (*cinnamomum cassia*) menggunakan GC-MS. *Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi*, 9(1).

- Egawa, T., Matsumoto, R., Yamamoto, D., & Takeuchi, H. (2008). Molecular structure of trans-cinnamaldehyde as determined by gas electron diffraction aided by DFT calculations. *Journal of Molecular Structure*, 892(1), 158-162.
- Fessenden, J. R., & Fessenden, J. S. (1986). *Kimia organik* Jilid 2 (Edisi ke-3). (Terj.: A. H. Pudjatmaka). Jakarta: Erlangga.
- Finnen, M. J. (1987). Skin metabolism by oxidation and conjugation. *J. Pharmacol. Skin*, 72(4), 69-88.
- Guenther, E. (1990). *Minyak atsiri* (Jilid II). Jakarta: Penerbit Universitas Indonesia.
- Haris, R. (1987). *Tanaman minyak atsiri*. Jakarta: Penebar Swadaya.
- Koga, T., Matsuse, I., Teramoto, Y., & Ueda, S. (1993). Synthesis and antimycotic activity of cinnamyl benzoate. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, 76(6), 524-526.
- Ping, H., Zhang, G., & Ren, G. (2010). Antidiabetic effects of cinnamon oil in diabetic KK-Ay mice. *Food and Chemical Toxicology*, 48(8), 2344-2349.