

SINTESIS ASETIL ASKORBAT MELALUI ASETILASI TANPA PELARUT DAN KATALIS

SYNTHESIS OF ACETYL ASCORBATE THROUGH ACETYLATION WITHOUT SOLVENT AND CATALYST

Annisa Nurhidayah*, Daniel dan Irfan Ashari Hiyahara

Program Studi S1 Kimia, Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Mulawarman
Jalan Barong Tongkok No. 4 Kampus Gunung Kelua, Samarinda, 75123

*corresponding author: nirhidayahannisa@gmail.com

Received: 4 February 2021, Accepted: 27 February 2021

ABSTRACT

The preparation of acetyl ascorbate by acetylation without solvent and catalyst has been carried out. The preparation of acetyl ascorbate is carried out by reacting ascorbic acid with anhydrous acetic acid using a 1:1 mole ratio without solvent and catalyst. The acetylation reaction was carried out using the reflux method at 70°C for 5 hours. The result of acetyl ascorbate acetylation is a yellow powder with a yield percentage of 71.8182%. The functional groups of the synthesized compound in the form of acetyl ascorbate were analyzed using a FT-IR spectrophotometer. The FT-IR analysis results show the functional groups OH, CH₃, C=C, C=O ester and C-O-C ester. Based on these results it can be seen that acetyl ascorbate has been formed.

Keywords: *Ascorbic Acid, Acetylation and Acetyl Ascorbate.*

PENDAHULUAN

Asam askorbat merupakan salah satu senyawa antioksidan alami yang memiliki kelarutan cukup tinggi dalam air yaitu 200 g/L pada temperature 25°C [1]. Asam askorbat merupakan serangkaian sistem pertahanan terhadap senyawa radikal didalam sel tubuh. Karakteristik asam askorbat yaitu berbentuk kristal putih dalam keadaan murni, memiliki berat molekul 176,13 dengan rumus molekul C₆H₈O₆ dan densitas sebesar 1,65 g/cm³. Asam askorbat memiliki struktur yang serupa dengan jenis monosakarida namun mengandung gugus enadiol [2]. Turunan-turunan dari asam askorbat yang dapat dijadikan prekursor bahan dalam reaksi modifikasi ester askorbil asam lemak adalah satunya yaitu asetil askorbat.

Asetil askorbat merupakan turunan dari asam askorbat yang tersubstitusi oleh gugus asetil. Asetil askorbat terbentuk melalui proses asetilasi terhadap asam askorbat dan asam asetat anhidrat sebagai pendonor gugus asetil dalam proses reaksinya [3].

Asetilasi merupakan suatu reaksi kimia yang bertujuan untuk mensubstitusi gugus asetil (CH₃CO) terhadap senyawa lain untuk menghasilkan suatu ester tertentu. Secara khusus, asetilasi merujuk pada proses sintesa yang melibatkan pergantian atom hidrogen

dari gugus hidroksil dengan gugus asetil. Asam asetat anhidrat umumnya digunakan sebagai agen *acetylating* bereaksi dengan gugus hidroksil bebas [4]. Modifikasi asam askorbat dapat digunakan sebagai bahan dalam proses reaksi transesterifikasi ataupun interesterifikasi yang memiliki sifat tidak dapat larut dalam media non polar untuk menjadi prekursor dalam reaksi pembuatan antioksidan sintetik [5]. Hasil reaksi dari turunan asam askorbat dengan suatu asam lemak untuk menghasilkan senyawa ester askorbil asam lemak yang dapat dimanfaatkan sebagai senyawa antioksidan dalam media lipofilik diharapkan dapat memiliki sifat tidak mengubah warna, aroma dan rasa [6]. Dalam hal tersebut sehingga banyak dimanfaatkan bahan minyak nabati yang mengandung asam lemak jenuh dan tak jenuh untuk digunakan sebagai bahan baku dalam pembuatan surfaktan, pelunak/pemantap dan sebagainya untuk dimodifikasi kembali menjadi suatu senyawa sintetik antioksidan [7][8]. Dari hasil sintesis asetil askorbat diharapkan dapat menghasilkan senyawa yang lebih efektif dalam sintesis modifikasi antioksidan dikarenakan asam askorbat telah tersubstitusi secara sempurna oleh gugus asetil.

Berdasarkan dari uraian diatas, turunan dari asam askorbat tersebut dapat berperan penting dalam pembentukan senyawa sintesis antioksidan. Oleh

karena itu, perlu dilakukan penelitian lebih lanjut terhadap pembuatan turunan asam askorbat yaitu asetil askorbat melalui reaksi asetilasi tanpa menggunakan pelarut dan katalis.

METODOLOGI PENELITIAN

Alat

Alat yang digunakan dalam penelitian ini yaitu *hot plate*, gelas kimia, serangkaian alat refluks, pipet volume, gelas ukur, corong kaca, *magnetic stirrer*, nerca analitik, corong pisah, cawan petri, tiang statif, batang pengaduk, bulp, spatula, klem, Erlenmayer, oven, botol vial, chamber, pipet tetes dan Spektrofotometer FT-IR

Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini yaitu asam askorbat, asam asetat anhidrat, vaselin, kertas saring, metanol, etil asetat, n-heksana dan pelat silika.

Prosedur Penelitian

Pembuatan asetil askorbat dilakukan melalui reaksi asetilasi antara asam askorbat dengan asam asetat anhidrat dengan rasio mol (1:1) tanpa menggunakan pelarut dan katalis. Sebanyak 44,1316 gram asam askorbat dimasukkan kedalam labu alas datar leher tiga kemudian dihubungkan dengan pendingin bola yang dilengkapi dengan termometer dan pengaduk magnet. Kemudian ditambahkan asam asetat anhidrat sebanyak 23,5887 mL melalui corong penetas tetes demi tetes. Campuran direfluks selama 5 jam pada suhu 70°C, setelah proses selesai campuran didinginkan pada suhu kamar. Hasil reaksi selanjutnya disaring dan residu dikeringkan menggunakan oven

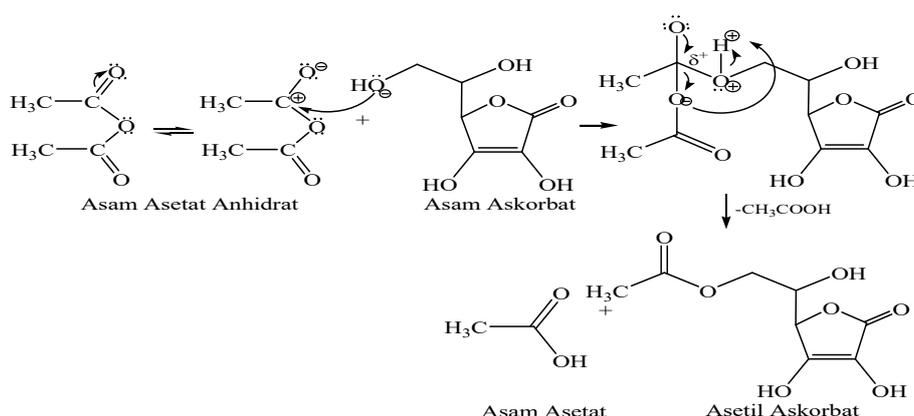
selama 3 jam. Hasil yang diperoleh kemudian diuji menggunakan FT-IR dan dilakukan uji sifat fisik-kimia [8].

HASIL DAN PEMBAHASAN

Asetilasi Asam Askorbat

Pada pembuatan asetil askorbat didasarkan pada reaksi asetilasi antara asam askorbat dengan asam asetat anhidrat tanpa menggunakan pelarut dan katalis. Reaksi tersebut menggunakan perbandingan mol 1:1 sehingga reaksi bersifat ireversibel atau satu arah. Dimana dari perbandingan mol 1:1 tersebut diharapkan gugus hidroksil dari struktur asam askorbat yang terikat pada atom C primer dapat terasetilasi secara sempurna membentuk monoester berupa asetil askorbat. Pada proses asetilasi, asam asetat anhidrat berfungsi sebagai pendonor gugus asetil (CH₃CO). Proses asetilasi dilakukan tanpa menggunakan katalis dan pelarut dikarenakan asam asetat anhidrat memiliki sifat yang reaktif sehingga reaksi dapat berlangsung tanpa menggunakan bantuan katalis dan pelarut.

Proses refluks pada pembuatan asetil askorbat dilakukan pada suhu 70°C dikarenakan asam askorbat merupakan agen pengoksidasi yang peka terhadap cahaya dan panas ditakutkan jika suhu terlalu tinggi akan terjadi *browning* dan rusaknya struktur dari asam askorbat. Hasil asetilasi asam askorbat dengan asetil askorbat disaring dan residu dikeringkan menggunakan oven selama 3 jam untuk menghilangkan asam asetat anhidrat yang kemungkinan masih tertinggal pada residu. Didapatkn asetil askorbat dengan persen rendemen sebesar 71,8182%.



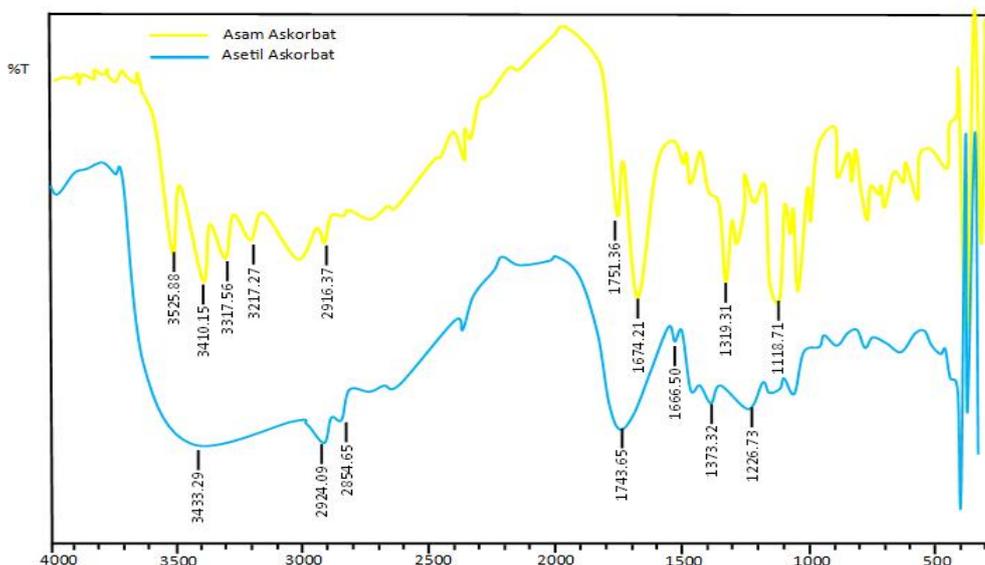
Gambar 1. Mekanisme Reaksi Asetilasi Asam Askorbat

Proses asetilasi terjadi pada gugus hidroksil yang terikat pada atom C primer karena gugus hidroksil yang terikat pada atom C primer lebih reaktif dibandingkan dengan gugus hidroksil yang terikat

pada atom C sekunder. Selain itu, gugus hidroksil yang terikat pada atom C primer tidak terlindungi sedangkan gugus hidroksil yang terikat pada atom C sekunder terlindungi karena adanya efek sterik,

sehingga reaksi akan cenderung terjadi pada gugus hidroksil yang terikat pada atom C primer yang tidak terlindungi [8].

Untuk memastikan apakah asetil askorbat telah terbentuk dapat dilihat dari spektrum FT-IR dari asetil askorbat dengan asam askorbat pada Gambar 2 dan Tabel 1.



Gambar 2. Spektrum FT-IR Perbandingan Asam Askorbat dengan Asetil Askorbat

Tabel 1 Perbandingan Data Spektrum Inframerah Senyawa Asetil Askorbat dan Penempatan Gugus Terkait

No	Bilangan Gelombang (cm ⁻¹)		Penempatan Gugus Terkait
	Asetil Askorbat Hasil Sintesis	Literatur	
1.	3433,29	3000-3750 (Dachriyanus, 2004)	Stretching Gugus O-H
2.	2924,09; 2854,65; 2769,78	2700-3000 (Dachriyanus, 2004)	Stretching -CH ₃ , -CH ₂ dan CH
4.	1743,65	1650-1900 (Dachriyanus, 2004)	Stretching Gugus C=O ester
5.	1666,50	1500-1675 (Dachriyanus, 2004)	Stretching Gugus C=C
6.	1373,32	1300-1475 (Dachriyanus, 2004)	Bending Gugus C-H
7.	1226,73	1280-1000 (Adyana, 2017)	Bending Gugus C-O

Berdasarkan pada Tabel 1, hasil analisa FT-IR dari asetil askorbat memberikan spektrum dengan puncak serapan pada bilangan gelombang 3433,29 cm⁻¹ menunjukkan serapan khas dari vibrasi *stretching* O-H. Pada bilangan gelombang 2924,09; 2854,65 dan 2769,78 cm⁻¹ menunjukkan serapan khas dari vibrasi *stretching* -CH₃, CH₂ dan C-H yang didukung oleh bilangan gelombang 1373,32 cm⁻¹ yang merupakan vibrasi *bending* C-H. Pada bilangan gelombang 1743,65 cm⁻¹ menunjukkan serapan khas gugus karbonil C=O didukung dengan puncak vibrasi pada bilangan gelombang 1226,73 cm⁻¹ yang menunjukkan serapan khas dari C-O yang menunjukkan adanya ester. Pada bilangan gelombang 1666,50 cm⁻¹ menunjukkan adanya gugus C=C yang merupakan ciri khas ikatan rangkap dari asam askorbat.

Berdasarkan pada Gambar 2, dari hasil spektrum tersebut dapat disimpulkan bahwa pada

asetil askorbat muncul penambahan puncak pada bilangan gelombang 2854,65 cm⁻¹ yang sebelumnya tidak muncul pada spektrum asam askorbat, hal tersebut menunjukkan adanya penambahan CH sp³ pada struktur asetil askorbat berupa gugus metil dari gugus asetil. Munculnya kembali puncak pada bilangan gelombang 1666,50 cm⁻¹ berupa gugus C=C ciri khas dari asam askorbat yang tidak hilang selama proses asetilasi berlangsung. Selanjutnya munculnya puncak peak tunggal pada bilangan gelombang 1743,65 cm⁻¹ yang tidak muncul pada spektrum asam askorbat, pada asam askorbat muncul 2 puncak peak bergandengan pada bilangan gelombang 1751,36 cm⁻¹ berupa C=O dengan peak kecil dan 1674,21 cm⁻¹ berupa C=C dengan peak tajam. Hal tersebut menunjukkan bahwa C=O pada asam askorbat tersebut terikat pada C=C pada strukturnya sehingga munculnya peak tunggal pada spektrum asetil

askorbat menunjukkan bahwa asam askorbat telah terasetilasi membentuk monoester berupa asetil askorbat.

Dalam suatu ikatan kovalen antara 2 atom akan saling berhubungan satu sama lain disebabkan adanya kedua inti yang terikat pada pasangan electron yang sama. Energi yang dihasilkan untuk melakukan vibrasi tergantung pada panjang ikatan (meliputi keelektronegatifan dan jari-jari atom) dan massa atom yang saling berikatan. Sehingga setiap ikatan yang

berbeda akan bervibrasi dengan cara yang berbeda dan jumlah energi yang dibutuhkan untuk bervibrasi juga bervariasi menyebabkan terjadinya perbedaan frekuensi pada spektra radiasi IR.

Uji Sifat Fisik-kimia

Uji sifat fisik-kimia pada senyawa asetil askorbat dilakukan dengan menggunakan metode KLT dan uji kelarutan. Hasil uji sifat fisik dan kimia dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Sifat Fisik- Kimia Asam Askorbat dan Asetil Askorbat

Sampel	Wujud	Kelarutan			KLT 4:6 (N-heksana: Metanol)	Sifat
		N-heksana	Etil Asetat	Metanol		
Asam Askorbat	Serbuk	Tidak larut	Sedikit larut	Larut	Rf= 0,92	Polar
Asetil Askorbat	Serbuk	Tidak larut	Sedikit larut	Larut	Rf= 0,86	Polar

Dari data tersebut menunjukkan bahwa asam askorbat dan asetil askorbat memiliki sifat polar karena dapat melarut dengan sempurna pada metanol, sedikit larut pada etil asetat dan tidak larut pada n-heksana. Pada uji KLT digunakan perbandingan 4:6 dengan eluen n-heksana:metanol dan diperoleh nilai Rf pada asam askorbat sebesar 0,92 dan pada asetil askorbat sebesar 0,86. Dimana semakin besar nilai Rf maka sifat kepolaran senyawa semakin sama dengan eluennya. Sehingga dapat disimpulkan bahwa proses asetilasi untuk menghasilkan senyawa turunan dari asam askorbat berupa asetil askorbat tidak mengubah sifat dari senyawa tersebut.

KESIMPULAN

Senyawa asetil askorbat dapat terbentuk melalui reaksi asetilasi tanpa menggunakan pelarut dan katalis, dimana digunakan perbandingan mol 1:1 sehingga terjadi asetilasi secara sempurna pada gugus hidroksil yang terikat pada atom C primer pada asam askorbat. Dari proses asetilasi tersebut diperoleh senyawa asetil askorbat berupa serbuk berwarna kuning dengan persen rendemen sebesar 71,8182%. Dari uji sifat fisik dan kimia dapat diketahui bahwa senyawa asetil askorbat bersifat polar dengan nilai Rf sebesar 0,86, sehingga dapat digunakan sebagai prekursor dalam bahan modifikasi ester askorbil asam lemak. Hal tersebut disebabkan karena tidak terjadi perubahan pada sifatnya dan asetil askorbat lebih reaktif dibandingkan dengan asam askorbat karena adanya gugus asetil yang terikat pada struktur senyawa tersebut.

UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terimakasih kami sampaikan kepada tim instrumentasi laboratorium kimia organik FMIPA Universitas Mulawarman dan laboratorium kimia organik FMIPA Universitas Gadjah Mada yang telah banyak membantu dalam penelitian ini dari awal sampai selesai dan member

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Song, Q.X., Y.Zhao, W.Q. Xu, W.Y. Zhou, D.Z. Wei. 2006. *Enzymatic Synthesis of L-ascorbyl Linoleate in Organic Media*. Bioprocess Biosyst eng 28:211-215.
- [2] Winarsi, H. 2007. *Antioksidan Alami dan Radikal Bebas Potensi dan Aplikasinya Dalam Kesehatan*. Yogyakarta: Kanisius.
- [3] Nisak, K. 2017. *Sintesis Askorbil Palmitat dari Metil Palmitat dan Asetil Askorbat Melalui Reaksi Interesterifikasi Dengan Katalis Lipase*. Samarinda: Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Mulawarman. 02(2): 204-208.
- [4] Said, M., Agustria., Dimitra, A.U. 2017. *Sintesis Poliester Melalui Reaksi Asetilasi Senyawa Poliol Minyak Jagung*. Palembang: Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik, Universitas Sriwijaya. No. 3. Vol 23. 199-207.
- [5] Song, Q.X., D.Z. Wei., W.Y. Zhou.,W.Q. Xu, S.L Yang. 2004. *Enzymatic Synthesis and Antioxidant Properties of L-ascorbyl Oleate and L-ascorbyl Linoleate*. Biotechnol Lett 26: 1777-1780.
- [6] Karmee, S. K. 2009. *Biocatalytic Synthesis of Ascorbyl Ester and Their Biotechnological*

Applications. Appl Microbiol Biotechnol. 81: 1013-1022.

- [7] Daniel. 2009. *Synthesis Alkanolamide Tetrahydroxy Octadecanoate Compound From Candle Nut Oil*. Indo. J. Chem., 2009, 9 (2), 271-277.
- [8] Daniel. 2009. *Synthesis of Surfactans Dilauroyl Maltose Through Acetylation Reaction of Maltose Followed by Transesterification Reaction With Methyl Laurate*. Indo. J. Chem., 2009, 9 (3), 445-45.