

REDUKSI SINAMALDOKSIM MENGGUNAKAN SISTEM KATALIS Zn/NH₄Cl

Ngadiwiyan¹, Ismiyanto¹, Purbowatiningrum. R.S².

1. Laboratorium Kimia Organik Jurusan Kimia Universitas Diponegoro
2. Laboratorium Biokimia Jurusan Kimia Universitas Diponegoro

ABSTRAK

Sinamaldehid merupakan komponen utama minyak kayu manis (*Cinnamomum*) yang dapat diisolasi menggunakan pelarut natrium bisulfit. Pemanfaatan senyawa ini masih sangat terbatas, sehingga perlu dilakukan upaya perubahan sinamaldehid menjadi senyawa turunannya yang lebih berdaya guna. Salah satunya, sinamaldehid dapat diubah menjadi senyawa amina melalui zat antara sinamaldoksim dengan reaksi reduksi. Senyawa amina tersebut digunakan sebagai bahan untuk mensintesis senyawa turunan antibiotik C-9154.

Reduksi sinamaldoksim menjadi senyawa amina dilakukan dengan cara reduksi hidrogenasi katalitik menggunakan katalis Zn/NH₄Cl. Reaksi dilakukan dengan merefluks sinamaldoksim, NH₄Cl_(s), dan serbuk Zn dengan pelarut metanol pada temperatur refluks (58 °C) selama 3 jam. Hasil disaring, selanjutnya filtrat hasil refluks dievaporasi. Hasil evaporasi diekstraksi dengan kloroform dan NaCl jenuh. Lapisan organik dievaporasi kembali. Hasil evaporasi dianalisis menggunakan instrumen FT-IR dan GC-MS.

Hasil reduksi sinamaldoksim berupa padatan gel berwarna coklat dengan dengan berat 0,43 g dan rendemen sebesar 64,35 %. Analisis hasil menggunakan spektrometer infra merah menunjukkan serapan gugus C-N pada daerah 1330,8 cm⁻¹. Serapan pada 3178 cm⁻¹ menunjukkan serapan gugus N-H dari senyawa amina. Hasil analisis GC-MS menunjukkan bahwa senyawa amina yang diperoleh dari reduksi sinamaldoksim berupa sinamilamin yang merupakan senyawa amina primer (*t_R* = 16,431 menit dengan kelimpahan 0,58 %), (N-metil-3-fenil)-2-propenamin yang merupakan senyawa amina sekunder (*t_R* = 20,258 menit dengan kelimpahan 0,79 %) dan (N,N- dimetil-3-fenil)-2-propenamin yang merupakan senyawa amina tersier (*t_R* = 26,666 menit dengan kelimpahan 14,79 %).

Kata kunci: Minyak Kayu Manis, Sinamaldoksim dan Reduksi

Cinnamaldehyde is the major compound of cinnamomum oil that can be isolated using sodium bisulphite solvent. The used of this compound is still restricted, therefore cinamaldehyde need to be changed to its more useful derivates. Cinnamaldehyde can be trnsformed to corresponding amine compounds via cinnamaldoxime by reduction reaction. The amine compounds are used as substance to synthesis of antibiotic C-9154 derivates.

Reduction of cinnamaldoxime to amine compounds were carried out with reduction of catalytic hydrogenation method using Zn/NH₄Cl. The reaction was carried out with refluxing of cinnamaldoxime, NH₄Cl_(s), zinc dust, and methanol as solvent at reflux temperature (58 °C) for 3 hours. After filtration the result, filtrate was evaporated. The residue was extracted using chloroform and saturated NaCl. The organic layer was evaporated again and was analyzed using FT-IR and GC-MS.

*The product of cinnamaldoxime reduction is a soft brown solid gel with mass of 0,34 g and rendemen of 64,35 %. Analysis by FT-IR instrument showed absorbance of C-N group at 1330,8 cm⁻¹. Absorption at 3178 cm⁻¹ showed of N-H group from amine compounds. Analysis GC-MS showed that the product of cinamaldoxime reduction is cinnamilamin as primary amine (*t_R* = 16,431 minute with 0,58 % abundance), (N-methyl-3-phenyl)-2-propenamine as secondary amine (*t_R* = 20,258 minute with 0,79 % abundance), and (N,N-dimethyl-3-phenyl)-2-propenamine as tertier amine (*t_R* = 26,666 minute with 14,79 % abundance). MS data showed moleculer ion *m/e* = 132 and base peak *m/e* = 91 for cinnamilamine, fragmentation with moleculer ion and base peak *m/e* = 146 for (N-methyl-3-phenyl)-2-propenamine, and moleculer ion *m/e* = 160 and base peak *m/e* = 117 for (N,N-dimethyl-3-phenyl)-2-propenamine. Based on FT-IR and GC-MS data, the result of cinnamaldoxime reduction from this research are cinnamilamine (0,58 % abundance), (N-methyl-3-phenyl)-2-propenamine (0,79 %), and (N,N-dimethyl-3-phenyl)-2-propenamine (14,79 % abundance).*

Keywords: Cinnamomum oil, Cinnamaldehyde and Reduction

PENDAHULUAN

Kayu manis atau *Cinnamomum* termasuk dalam anggota genus *Cinnamomum* dari famili *Lauraceae*. Beberapa spesies kayu manis yang penting dalam perdagangan dunia adalah *C. cassia*, *C. Zeylanicum*, *C. Camphora* (Jayaprakasha *et al*, 2002). Pemanfaatan kayu manis masih sangat terbatas, misalnya sebagai salah satu ramuan dalam bahan flavoring yang banyak digunakan dalam industri makanan. Pemanfaatan lain dari kayu manis adalah dengan diambil minyaknya melalui distilasi uap (Guenther, 1990).

Kandungan utama minyak kayu manis adalah sinamaldehyd 75% (Senayake *et al*, 1978). Sinamaldehyd dapat diisolasi dari minyak kayu manis dengan menggunakan pelarut NaHSO₃ (natrium bisulfit) (Mallavarapu *et al*, 1995). Berdasarkan struktur kimianya, sinamaldehyd mempunyai cincin benzen, gugus alkena dan gugus aldehyd, sehingga memungkinkan untuk diubah menjadi gugus fungsi lain. Ngadiwiyana *dkk* (2004) melakukan pemanjangan sistem terkonjugasi sinamaldehyd yang digunakan sebagai bahan aktif tabir surya. Sinamaldehyd dapat juga dioksidasi menjadi asam sinamat yang selanjutnya diesterkan menjadi etil atau metil sinamat yang dapat digunakan sebagai bahan kosmetik, akan tetapi kurang potensial karena sifatnya yang sensitif terhadap kulit (Jayaprakasha *et al*, 2002).

Gugus aldehyd pada sinamaldehyd dapat diubah menjadi amina melalui senyawa antara oksim. Abiraj (2004) berpendapat bahwa perubahan senyawa karbonil menjadi amina melalui pembentukan oksim adalah suatu transformasi gugus fungsi yang bermanfaat dalam sintesis

organik. Jalur ini melalui beberapa tahap reaksi, pertama sinamaldehyd diubah menjadi senyawa oksim melalui reaksi kondensasi dengan hidroksilamin (Wikipedia, 2005), selanjutnya oksim direduksi menjadi senyawa amina (Abiraj, 2003).

Reduksi oksim menjadi amina dapat dilakukan dengan beberapa metode menggunakan reduktor LiAlH₄ dan NaBH₄, tetapi kedua pereaksi ini dapat bereaksi dengan cepat pada keadaan lembab atau uap air sehingga sukar menggunakan senyawa ini dalam keadaan murni (Sastrohamidjojo, 2001), di samping mempunyai keterbatasan dalam kemoselektivitas (Abiraj, 2004). Metode reduksi yang lebih efektif untuk mereduksi komponen organik adalah dengan metode hidrogenasi menggunakan katalis heterogen. Hal ini karena kondisi reaksinya yang aman, mudah dilakukan, dan mempunyai daya selektivitas yang tinggi. Hidrogenasi katalitik oksim menjadi amina telah dilakukan menggunakan HCOONH₄ dan 10 % (b/b) Pd/C, sikloheksana dan 10 % (b/b) Pd/C, tetapi sistem tersebut reaksinya memerlukan waktu yang lama sekitar 10 jam, harga katalis yang mahal, dan menghasilkan produk dengan rendemen yang kecil (Abiraj, 2003).

Abiraj (2003) telah melakukan reduksi senyawa benzaldoksim menggunakan Zn/HCOONH₄ dalam pelarut metanol yang menghasilkan senyawa benzilamin dengan rendemen tinggi sekitar 92 %. Menggunakan acuan jurnal penelitian tersebut, pada penelitian ini akan dilakukan reduksi sinamaldoksim dari sinamaldehyd menggunakan metode hidrogenasi katalitik dengan sistem katalis Zn/NH₄Cl. Seperti halnya HCOONH₄, NH₄Cl dapat terurai

dalam pelarut metanol menghasilkan ion NH₄⁺ sebagai sumber H⁺ yang dapat digunakan dalam proses hidrogenasi. Oleh karena itu, NH₄Cl digunakan menggantikan HCOONH₄. Selain itu, NH₄Cl dipilih karena senyawa ini lebih mudah didapat dan harganya lebih murah dibandingkan dengan HCOONH₄.

Senyawa amina hasil reduksi sinamaldoksime ini, selanjutnya diharapkan dapat digunakan sebagai bahan untuk sintesis turunan antibiotik C-9154 yang memiliki khasiat antimikroba.

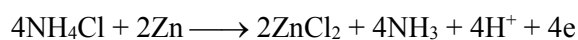
METODOLOGI

Reduksi senyawa sinamaldoksime dilakukan dengan mereaksikan sinamaldoksime 5 mmol dalam metanol (30 ml) dengan larutan amonium klorida 20 mmol dan serbuk seng 10 mmol. Rasio mol antara senyawa sinamaldoksime dan amonium klorida yang digunakan adalah 1: 4. Campuran diaduk dengan stirrer pada saat refluks selama 3 jam. Setelah reaksi selesai, campuran hasil reaksi disaring menggunakan kertas saring. Filtrat dievaporasi dalam vakum. Residu hasil evaporasi ditambah larutan NaCl jenuh untuk mengambil kelebihan amonium klorida, kemudian diekstraksi dua kali dengan kloroform. Na₂SO₄ anhidrat ditambahkan dalam

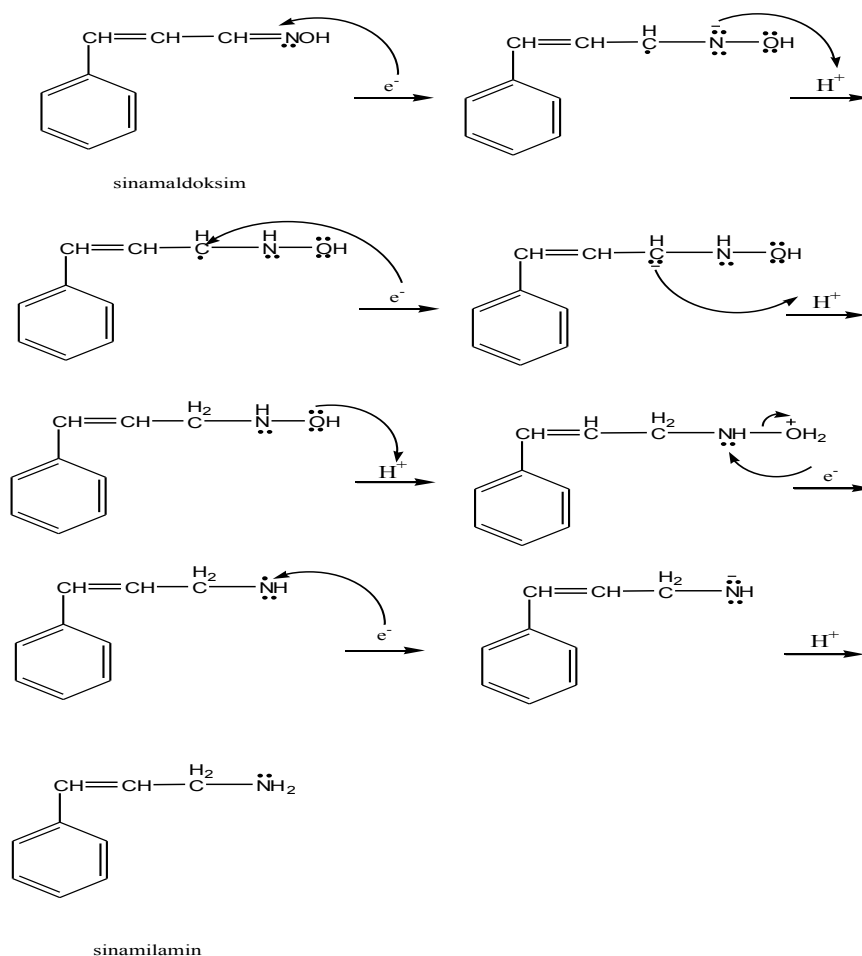
lapisan kloroform untuk mengikat molekul air dan selanjutnya disaring. Filtrat yang diperoleh dievaporasi dalam evaporator vakum. Analisis menggunakan FT-IR dan GC-MS dilakukan untuk menentukan gugus fungsi dan berat molekul dari senyawa yang dihasilkan.

HASIL DAN PEMBAHASAN

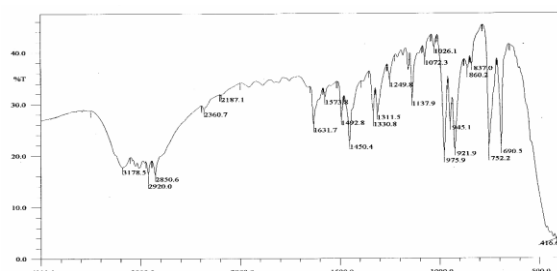
Proses reduksi sinamaldoksime ini diawali dengan melarutkan sinamaldoksime dalam metanol kemudian dicampur dengan amonium klorida dan serbuk seng. Pada tahap awal terjadi reaksi antara amonium klorida (NH₄Cl) dan seng (Zn) menghasilkan ZnCl₂, gas amoniak, ion hidrogen dan elektron. Garam ZnCl₂ dapat diketahui dengan adanya endapan berwarna abu-abu dan adanya gas NH₃ ditandai dengan timbulnya gelembung-gelembung gas (busa) berwarna putih. Reaksinya adalah sebagai berikut:



Ion hidrogen dan elektron yang dihasilkan dapat digunakan dalam reduksi sinamaldoksime. Reaksi adisi hidrogen pada sinamaldoksime ini dikatalisis oleh ZnCl₂, agar reaksi dapat berjalan dengan lancar (Fessenden, 1997). Mekanisme reaksi selengkapnya adalah sebagai berikut:



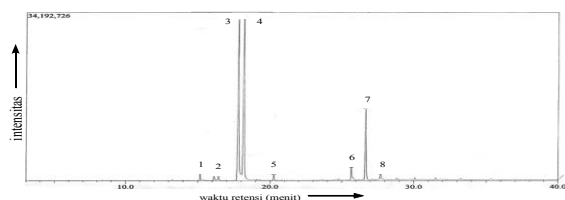
Meskipun reaksi hidrogenasi bersifat eksoterm, tetapi reaksi tidak berjalan secara spontan karena energi pengaktifan sangat tinggi (Fessenden, 1997), oleh karena itu reaksi reduksi sinamaldoksिम ini berlangsung dalam kondisi refluks dengan temperatur 58°C selama 3 jam. Hasil analisis menggunakan instrumen FT-IR untuk senyawa hasil reduksi sinamaldoksिम ditunjukkan dalam gambar berikut:



Gambar 1. Spektrum Infra Merah Senyawa Hasil Reduksi Sinamaldoksिम

Bila spektrum tersebut dibandingkan dengan spektrum FT-IR senyawa sinamaldoksिम diperoleh beberapa perbedaan. Dari perbedaan tersebut dapat dilihat bahwa pada spektrum FT-IR senyawa hasil reduksi sinamaldoksिम muncul serapan gugus C-N amina pada serapan pada 1330,8 cm⁻¹. Gugus N-H untuk amina primer ditunjukkan oleh serapan pada 3178 cm⁻¹. Serapan 2920,0 cm⁻¹ menunjukkan gugus C-H sp³. Daerah serapan 1450,4 cm⁻¹ menunjukkan adanya cincin aromatis. Serapan pada bilangan gelombang 1631.7 cm⁻¹ menunjukkan gugus C=N dari senyawa sinamaldoksिम. Hal ini menjelaskan bahwa sinamaldoksिम masih ada dalam senyawa hasil reduksi. Dengan demikian, serapan 3178 cm⁻¹ merupakan overlapping antara gugus C-N dari amina primer dan gugus O-H dari sinamaldoksिम.

Hasil analisis produk dengan GC-MS disajikan pada gambar berikut:



Gambar 2. Kromatogram Hasil Reduksi Senyawa Sinamaldoksim

Senyawa-senyawa yang terdapat dalam hasil reduksi senyawa sinamaldoksim dirangkum dalam tabel dibawah ini:

Tabel 1. Data Hasil Analisis GC-MS Senyawa Hasil Reduksi Sinamaldoksim

No	Puncak	Waktu Retensi (menit)	Kelimpahan (%)	Massa Molekul (g.mol ⁻¹)	m/e	Senyawa
1	2	16,431	0,58	133	132, 117, 104, 91 (puncak dasar), 77, 65, 51, 39	sinamilamin
2	3	17,802	39,14	147	146, 130 (puncak dasar), 115, 103, 91, 77, 63, 51, 39	Sin-sinamaldoksim
3	4	18,175	40,43	147	146, 130 (puncak dasar), 115, 103, 91, 77, 63, 51, 39	Anti-sinamaldoksim
4	5	20,258	0,79	147	146 (puncak dasar), 131, 118, 103, 91, 77, 63, 51, 39	(N-metil-3-fenil)-2-propenamin
5	7	26,666	14,79	161	251, 160, 146, 132, 117 (puncak dasar), 104, 91, 77, 56, 44, 39	N,N-dimetil-3-fenil)-2-propenamin

Puncak 3 dan 4 dengan $t_R = 17,802$ menit dan $t_R = 18,175$ menit dengan kelimpahan berturut-turut adalah 39,14 % dan 40,34 % menunjukkan masih adanya senyawa sinamaldoksim. Hal ini didukung oleh data spektra FT-IR dengan adanya serapan daerah 1631.7 cm^{-1} yang menunjukkan gugus C=N dari senyawa sinamaldoksim. Keberadaan sinamaldoksim dalam hasil reduksi ini disebabkan karena kondisi reaksi belum optimal.

KESIMPULAN

Sinamaldoksim dapat direduksi menjadi senyawa amina menggunakan metode reduksi hidrogenasi katalitik dengan sistem katalis Zn/NH₄Cl. Hasil reduksi sinamaldoksim berupa

padatan gel berwarna coklat dengan berat 0,43 g dan rendemen sebesar 64,35 %. Berdasarkan analisis menggunakan FT-IR dan GC-MS, hasil reduksi sinamaldoksim dari penelitian ini adalah senyawa sinamilamin (kelimpahan 0,58 %), senyawa (N-metil-3-fenil)-2-propenamin (kelimpahan 0,79 %), dan senyawa (N,N-dimetil-3-fenil)-2-propenamin (kelimpahan 14,79 %).

DAFTAR PUSTAKA

- Abiraj, K., and Gowda D.C., 2003, "Zinc/Ammonium Formate: A New Facile System for the Rapid and Selective reduction of Oxime to Amines", *J. Chem. Res. (s)* 6, 332-334.
- Abiraj.K and Gowda D.C., 2004, "Magnesium-Catalyzed reduction of Oxime to Amines

- using Ammonium Formate”, *Synthetic Communications* 34(4), 599-605.
- Entwistle, I.D., Johnstone, R.A.W., and Wilby, A.H., 1985, “Heterogeneous Catalytic Transfer Hydrogenation and Its Relation to Other Methods for Reduction of Organic Compounds”, *Chem. Rev.*, American Chemical Society, pp. 131-149.
- Fessenden, J.R., dan Fessenden, J.S., 1990, “Kimia Organik” (terjemahan Pudjaatmaka, A.H.), Jilid 2, Edisi ketiga, Erlangga: Jakarta, hal. 34, 223, dan 454-457.
- Fessenden, J.R., dan Fessenden, J.S., 1997, “Kimia Organik” (terjemahan Pudjaatmaka, A.H.), Jilid I, Edisi keempat, Erlangga: Jakarta, hal. 409-413.
- Guenther, E., 1990, “The Essential Oils” (terjemahan Ketaren, S.), “Minyak Atsiri”, jilid II, Penerbit Universitas Indonesia: Jakarta.
- Griffin, R.W., 1969, “Modern Organik Chemistry”, International Student Edition, Mc Graw-Hill Kogakusha Ltd:Tokyo.
- Jayaprakasha, G.K., Rao, L.J., and Sakariah, K.K., 2002, “Chemical Composition of the Volatile Oil from the Fruits of *Cinnamomum zeylanicum* Blume”. *Flav. Frag. J.*; pp. 990-993.
- Mallavarapu, G.R., Ramesh, S., Chandrasekhara, R.S., Rajeswara Rao, B.R., Kaul, P.N., and Battacharya, A.K., 1995, “Investigation of the Essential Oil of Cinnamon Leaf Grown at Bangalore and Hyderabad”, *Flav. Frag. J.* 1995. 10; pp. 239-242.
- Ngadiwiyana, Ismiyanto, dan Anam, K., 2004, “Pemanjangan Sistem Terkonjugasi Sinamaldehyd dan Uji Aktivitas sebagai Bahan Tabir Surya”, *Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi vol VIII, No. 1 hal. 24-29.*
- Sastrohamidjojo, H., dan Pranowo D.H., 2001, “Sintesis Senyawa Organik”, FMIPA Universitas Gadjah Mada: Yogyakarta.
- Senayake, U.M., Lee, T.H., and Wills, R.B.H., 1978, “Volatile Constituents of Cinnamon (*Cinnamomum Zeylanicum*) Oils. *J. Agric. Food Chem.*, 1978. 26. pp. 822-824.
- Silverstein, R.M., Bassler, G.C., dan Morrill, T.C., 1986, “Penyidikan Spektrometrik Senyawa Organik”, edisi keempat, Erlangga: Jakarta.
- Wikipedia, 2005, “Oxime, From Wikipedia, the free encyclopedia”.