

Derivatisasi Citronellal dari Minyak Jeruk Purut (*Citrus hystrix* Dc.) dengan *Microwave* untuk Senyawa Schiff Base

Warsito*¹, Mohamad Farid Rahman², Suratmo³

^{1,2,3}Faultas MIPA, Universitas Brawijaya

e-mail: *warsitoub88@yahoo.com, mfaridrh@gmail.com, ratmo_s@yahoo.com

Abstrak

Schiff Base adalah produk kondensasi dari amina primer dan senyawa karbonil. Senyawa ini memiliki aktivitas biologis yang sangat luas. Pada penelitian ini senyawa Schiff Base disintesis dari sitronelal dalam minyak jeruk purut dengan metil amina, anilin, *o*-toluidin dan *p*-nitroanilin. Sintesis dilakukan dengan rasio mol (1: 1) dan variasi 1,2,3 jam dengan *microwave*. Hasil penelitian menunjukkan waktu sintesis optimum selama 2 jam dengan persentase produk adalah 20.27%, 6.23%, 5.05% , 1.82% untuk metil amina, anilin, *o*-toluidin dan *p*-nitroanilin.

Kata kunci—*basa schiff*, metil amina, anilin, *o*-toluidin, *p*-nitroanilin, minyak jeruk purut

Abstract

Microwave-assisted Derivatization of Citronellal of Kaffir Lime Oil (*Citrus hystrix* dc.) to Schiff Base Compounds. Schiff bases are condensation products of primary amines and carbonyl compounds. This compound has a very extensive biological activity. In this research schiff base synthesized of citronellal in kaffir lime oil with methyl amine, aniline, *o*-toluidine and *p*-nitroaniline. Synthesis was done with a mole ratio (1:1) and variation of 1,2,3 hours by *microwave*. The results showed the optimum time of synthesis for 2 hours with a percentage of products are 20.27%, 6.23%, 5.05% , 1.82% for methyl amine, aniline, *o*-toluidine and *p*-nitroaniline respectively.

Keywords— *schiff base*, methyl amine, aniline, *o*-toluidine, *p*-nitroaniline, kaffir lime oil

1. PENDAHULUAN (INTRODUCTION)

Minyak atsiri merupakan metabolit sekunder hasil proses metabolisme kompleks yang terjadi di hampir semua organ tanaman yang memiliki aroma, seperti bunga, tunas, batang, daun, buah, biji, dan akar mengandung minyak atsiri [1,2].

Minyak jeruk purut merupakan salah satu jenis minyak atsiri yang asli Indonesia dan mulai dikembangkan yang produksinya mencapai 2-3 ton per tahun [3] dengan harga jual sebesar 65,00-75,00 USD per kilogram.

Bioaktivitas minyak jeruk purut dilaporkan cukup luas, antara lain efektif terhadap 20 tipe *Salmonella* dan 5 jenis enterobacteria [4], termasuk aktif sebagai antibakteri, antijamur, antioksidan, antiviral, antiparasit dan memiliki aktivitas sitotoksik terhadap sel leukemia [5].

Komponen utama minyak daun jeruk purut adalah senyawa sitronelal 81,49 %. Beberapa komponen lain meliputi linalool, sitronelil-asetat, sitronelol, dan geraniol [6]. Sementara itu menurut Warsito, et al., [7] kandungan sitronelal dalam minyak jeruk purut dari daun, ranting dan kulit buah jeruk purut yang berasal dari Kesamben Blitar, Jawa Timur, berturut-turut 46,40% dan 20,91%.

Diantara senyawa penyusun minyak jeruk purut, sitronelal yang memiliki persentase tinggi diketahui sebagai kunci dalam sintesis beberapa senyawa potensial yang memiliki aktivitas antibakteri lebih tinggi, seperti isopulegol, sitronelol, benzihidrofuran, dan *Schiff base* [8].

Schiff base merupakan senyawa hasil reaksi aldehida dengan amina primer menghasilkan gugus azomethin (-CH=N-) yang memiliki aktivitas antibakteri [9]. Penelitian Pahontu, et al., [10] menunjukkan bahwa *Schiff base* hasil reaksi asam 4-aminobenzoat etil ester dengan 2-hidroksi-4-metoksibenzoaldehid memiliki aktivitas terhadap bakteri *Escherichia coli* dan *Staphylococcus aureus*.

Dalam penelitian ini dipelajari sintesis beberapa senyawa *Schiff base* hasil reaksi sitronelal dalam minyak jeruk purut dengan metil amina, anilin, o-toluidin dan p-nitroanilin dengan bantuan *microwave*.

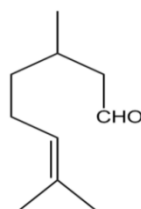
2. KAJIAN LITERATUR (LITERATUR REVIEW)

2.1 Potensi sitronelal dalam minyak jeruk purut sebagai bahan baku sintesis *Schiff base*.

Jeruk, famili *Rutaceae* dikenal sebagai salah satu tanaman hortikultura penting yang dibudidayakan luas di daerah tropis dan subtropis selatan wilayah Asia. Jika jeruk pomelo (*C. grandis* (L.) Osbeck) dikenal luas diantara jeruk manis lainnya di Vietnam [11], tetapi jeruk purut (*C. hystrix* DC.) yang dikenal sebagai jenis jeruk untuk memasak yang populer di Thailand, Malaysia dan Indonesia [5]. Lebih jauh bagian tanaman jeruk, seperti daun, kulit buah dan ranting digunakan sebagai sumber bahan penghasil minyak atsiri [12, 13], termasuk minyak jeruk purut yang berasal dari Kesamben Blitar, Jawa Timur diperoleh dari penyulingan ranting tanaman jeruk [7].

Minyak jeruk manis pomelo *C. grandis* (L.) Osbeck dari Vietnam tersusun atas 91 senyawa yang didominasi oleh komponen terpenoid hidrokarbon dengan kadar limonen mencapai 67,2 – 95,7% [11], sedangkan minyak jeruk purut Indonesia hasil penyulingan uap ranting, daun dan kulit buah tersusun atas 28 senyawa dengan komponen utama sitronelal mencapai 46,85 – 80,4 % [7]. Haiyee, et al., [6] juga menjumpai bahwa minyak jeruk purut dari Selangor Malaysia mengandung komponen utama sitronelal sebesar 81,49%, sedangkan komponen lain meliputi sitronelol (8,22%), linalool (3,69%) geraniol (0,31%) dan sisa komponen lain (6,29%).

Sitronelal dalam kerangka molekul mengandung gugus aldehida dan etilena (Gambar 1). Sitronelal dikenal sebagai senyawa kunci dalam sintesis beberapa senyawa yang memiliki nilai komersial tinggi, seperti isopulegol, sitronelol, feromon, benzohidro-furan dan *Schiff base* [4].

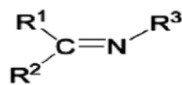


Gambar 1. Kerangka molekul senyawa sitronelal.

2.2 Senyawa *Schiff base* dan potensinya sebagai antibakteri

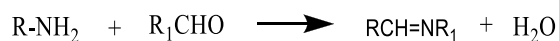
Schiff base merupakan senyawa organik yang mempunyai gugus azometin (-C=N-) dengan atom nitrogen mengikat gugus aril atau alkil dan tidak mengikat atom hidrogen [14]. Senyawa ini pertama kali disintesis oleh Hugo Schiff pada tahun 1864 hasil reaksi kondensasi keton atau

aldehida dengan amina primer dengan struktur umum (Gambar 2) dan persamaan reaksi disajikan dalam Gambar 3.



Gambar 2. Struktur umum *Schiff base*

Schiff base tergolong senyawa organik yang paling banyak digunakan, seperti sebagai pigmen dan pewarna, katalis, intermediat dalam sintesis organik, dan sebagai stabilisator polimer. Senyawa ini juga menunjukkan berbagai aktivitas biologis, meliputi antijamur, antibakteri, antimalaria, antiproliferatif, anti-inflamasi, antivirus, dan sifat antipiretik [14]. Senyawa imina atau azometin, termasuk beberapa bahan alam, seperti ancistrokladidin sebagai anti malaria, derivat bahan alam, seperti derivat kitosan sebagai anti jamur dan senyawa sintetis, yaitu N-(Salisiliden)-2-hidroksianilin sebagai anti bakteri [9] R dan R₁ merupakan alkil, aril, siklo alkil atau gugus heterosiklik.



Gambar 3. Reaksi pembentukan senyawa *Schiff base*

Dalam 12 tahun terakhir sejumlah sintesis *Schiff base* dikembangkan dengan inovasi dan teknik baru, antara lain menggunakan tanah liat sebagai katalis, iradiasi *microwave* bebas pelarut, sintesis *solid-state K-10/microwave*, media suspension BF₄/saringan molekul, iradiasi inframerah/tanpa pelarut, NaHSO₄/SiO₂/ *microwave*/bebas pelarut/CaO/*microwave* dan iradiasi silika/USG. Di antara inovasi ini, iradiasi *microwave* telah banyak digunakan karena kesederhanaan operasional, peningkatan reaksi, dan selektivitas yang besar [15].

3. METODE PENELITIAN (MATERIALS AND METHODS)

3.1 Karakterisasi minyak jeruk purut.

Komposisi senyawa penyusun dalam minyak jeruk purut dianalisis dengan GC- MS menggunakan tipe Shimadzu (QP 2010S). Kromatogram yang dihasilkan di-*scanning* untuk memperoleh data spektra massa. Database pada library digunakan sebagai pembandingan otomatis untuk membantu analisis struktur kimia. Selanjutnya berat jenis minyak jeruk purut dianalisa menggunakan piknometer dan neraca analitik.

3.2 Sintesis senyawa *schiff base*

Sintesis senyawa *Schiff base* didapatkan dari hasil reaksi sitronelal dalam minyak jeruk purut dengan senyawa amina dengan rasio mol 1:1. Minyak jeruk purut diambil sebanyak 19,6 mL (70 mmol sitronelal) dan dimasukkan ke dalam labu alas datar. Kemudian ditambahkan sedikit H₂SO₄ tetes demi tetes. Ke dalam labu ditambahkan 70 mmol senyawa amina (2,3 mL metil amina). Labu alas datar dimasukkan ke dalam *microwave* dan diatur waktu reaksi selama 1, 2 dan 3 jam. Dengan cara yang sama dilakukan untuk reaksi dengan senyawa amina lainnya, 6,4 mL untuk anilin (70 mmol), 7,4 mL untuk o-toluidin (70 mmol) dan 9,7 gram p-nitroanilin (70 mmol).

3.3 Karakterisasi hasil sintesis

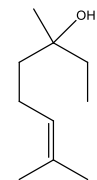
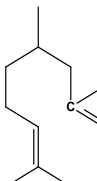
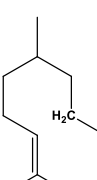
Masing-masing hasil sintesis dipisahkan lapisan bawah menggunakan corong pisah, kemudian diukur massa menggunakan neraca analitik untuk mengetahui persen hasil melalui perbandingan massa secara teoritis dan massa hasil penelitian. Selanjutnya karakterisasi untuk mengetahui gugus fungsional senyawa hasil sintesis dilakukan dengan menggunakan instrumen FT-IR (FTIR 8400S SHIMADZU).

4. HASIL DAN PEMBAHASAN (RESULT)

4.1 Karakterisasi minyak jeruk purut.

Komponen utama dalam MJP dengan kadar > 5% ada 3 puncak (komponen) seperti yang ditunjukkan pada tabel 4. Berat jenis minyak jeruk purut adalah 0,8 gram/ml.

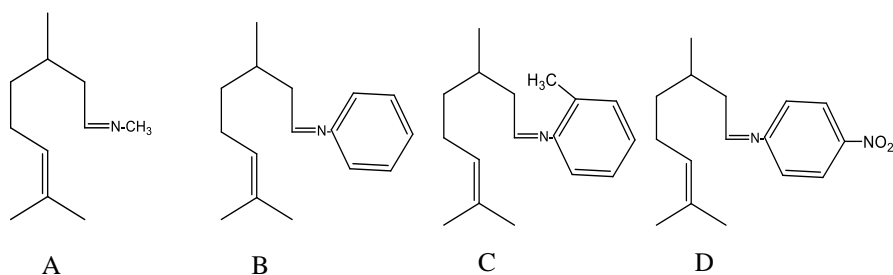
Tabel 1 Tabulasi hasil analisis GC-MS minyak jeruk purut

Puncak	Waktu retensi (menit)	Pola fragmentasi (m/z)	% Relatif	Perkiraan	
				Struktur	Nama senyawa
2	11,630	154, 140, 136, 121, 107, 93, 71 (base peak), 69, 43, 41, 40	8,91		Linalool
3	12,606	154, 140, 136, 121, 111, 95, 83, 69, 55, 41 (base peak), 40	69,88		Sitronellal
6	13,748	156, 138, 123, 109, 95, 81, 69, 55, 41 (base peak)	6,07		β -Sitronelol

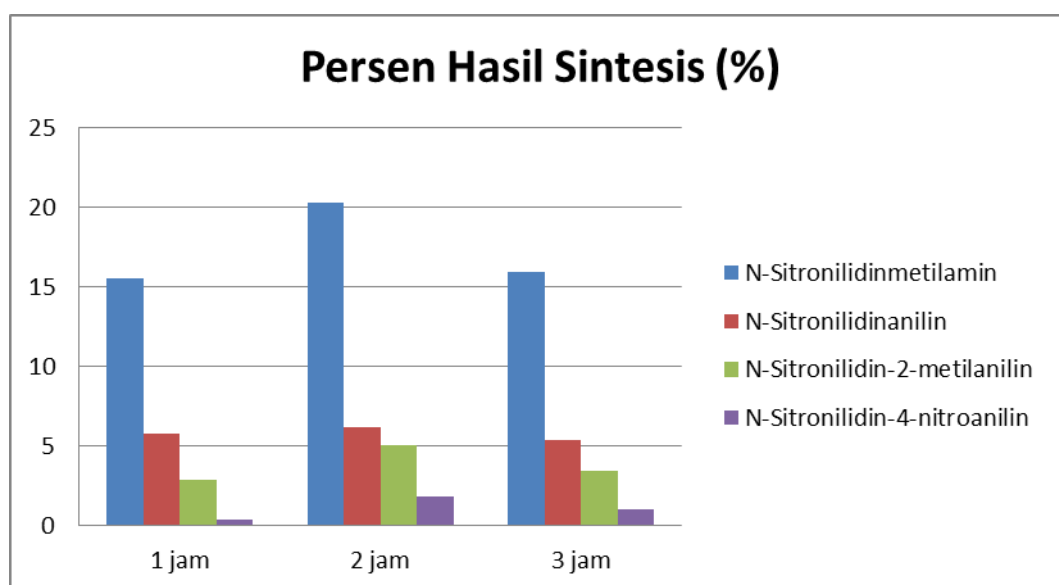
4.2 Karakterisasi hasil sintesis senyawa shciff base

Produk-produk senyawa Shciff base hasil reaksi sitronelal dengan senyawa amina primer (metil amin, anilin, o-toluidin dan p-nitroanilin) disajikan dalam Gambar 4.

Sintesis Shciff base derivat sitronelal yang dilakukan dengan katalis asam sulfat menggunakan bantuan *microwave* diperoleh waktu optimum 2 jam (Gambar 5). Rendahnya persen hasil sintesis diduga disebabkan kondisi media yang bersifat non-polar karena sitronelal (69,88%) dalam minyak jeruk purut yang bercampur dengan komponen-komponen monoterpen lain yang bersifat non-polar. Berdasarkan grafik dalam Gambar 5, persentase hasil sintesis senyawa N-Sitronilidinmetilamin (A) > N-Sitronili-dinanilin (B) > N-Sitronilidin-2-metilanolin (C) > N-Sitronilidin-4-nitroanilin (D).



Gambar 4. Produk *Schiff base* derivat sitronelal A.N-Sitronilidinmetilamin B.N-Sitronilidinanilin C.N-Sitronilidin-2-metilamin D.N-Sitronilidin-4-nitroanilin.



Gambar 5. Persen hasil sintesis *Schiff base* derivat sitronelal

Urutan persen hasil sintesis seperti di atas dapat dikaitkan dengan sifat basa Brönsted dari masing-masing reaktan. Sintesis *Schiff base* N-Sitronilidinmetilamin memiliki persen hasil paling tinggi karena kerapatan pada gugus amin paling tinggi akibat efek induksi gugus metil, sebaliknya pada anilin, o-toluidin dan nitroanilin lebih rendah karena efek resonansi gugus amin ke cincin benena. Sintesis *Schiff base* N-Sitronilidin-4-nitroanilin persentase hasil paling rendah menggambarkan bahwa efek resonansi dan induksi dari gugus nitro dari p-nitroanilin berlangsung efektif, sehingga kerapatan elektron pada gugus amin paling rendah dibanding reaktan lainnya.

Perubahan pita serapan IR khas dari reaktan sitronelal dalam minyak jeruk purut terutama ditunjukkan oleh turunnya pita serapan karbonil ($-C=O$) pada 1726 cm^{-1} . Sementara spektrum IR yang memberikan ciri khas dari senyawa *Schiff base* ditandai munculnya pita serapan gugus azometin, $-C=N$. Pita serapan IR gugus ini untuk masing-masing senyawa berada pada daerah yang relatif sama 1650 cm^{-1} , seperti ditunjukkan dalam tabel 2. Munculnya serapan pada daerah 3000 cm^{-1} dimungkinkan karena terjadinya ikatan hidrogen antara senyawa *Schiff base* dengan air [16].

. Tabel 2 Tabulasi hasil analisis FT-IR produk hasil sintesis

senyawa	Bilangan gelombang (cm ⁻¹)			
sitronelilmetila min	3447.32	-	1636.29	-
sitronelilnilin	3435,75	-	1636.29	-
Sitronilil-o- toluidin	3445.39	-	1640.14	-
Sitronilil-p- nitroanilin	3479.39	-	1633.64	-
MJP	3435.75	1726.93	-	-
Gugus fungsi	-OH	C=O	C=N	N-H

5. KESIMPULAN (CONCLUSION)

Berdasarkan hasil penelitian dan pembahasan, di atas dapat disimpulkan sebagai berikut:

1. Sintesis *Shciff base* derivat sitronelal, yaitu N-Sitronilidinmetilamin, N-Sitronilidinanilin, N-Sitronilidin-2-metilnilin, dan N-Sitronilidin-4-nitroanilin dengan bantuan *microwave* diperoleh waktu optimum selama 2 jam.
2. Persentase hasil paling besar dijumpai untuk sintesis N-Sitronilidinmetilamin (20.27%), diikuti N-Sitronilidinanilin, N-Sitronilidin-2-metilnilin, dan N-Sitronilidin-4-nitroanilin dengan persen hasil berturut-turut 6.23%, 5.05%, 1.82%

DAFTAR PUSTAKA (REFERENCE)

- [1] Dhifi, W., Bellili, S., Jazi, S., Bahloul, N. and Mnif, W., 2016, Essential Oils' Chemical Characterization and Investigation of Some Biological Activities : A Critical (Review), *Medicines*, 3 (25), 1-16, doi:10.3390
- [2] Pandey, A.K., Singh, P., Tripathi, N.N., 2014, Chemistry and bioactivities of essential oils of some *Ocimum* species: an overview. *Asian Pac. J. Trop. Biomed.* 4 (9): 682-694
- [3] Rusli, M.S., 2012, Effort and challenges for sustainable essential oil production in Indonesia, Conference Proceeding the the IFEAT International Conference in Singapore, 161-169.
- [4] Sköld M, Karlberg A-T, Matura M, Börje A., 2006, The fragrance chemical β -caryophyllene-air oxidation and skin sensitization. *Food and Chemical Toxicol.*, 44: 538-545.
- [5] Chueahongthong, F., Ampasavate, C., Okonogi, S. Tima, S. and Anuchapreeda, S., 2011, Cytotoxic effects of crude kaffir lime (*Citrus hystrix*, DC.) leaf fractional extracts on leukemic cell lines, *J. Medic. Plants Res*, 5 (14), 3097-3105.
- [6] Haiyee, Z. A. and Winitkitharoen, C., 2012, Extraction of Volatile Oil from Kaffir Lime Leaves (*Citrus hystrix*) Using Pressurised Liquid Extraction, *International Journal of Food, Nutrition and Public Health.*, 5:201-210.
- [7] Warsito, Noorhamdani, Sukardi, Suratmo, 2017, Aktivitas antioksidan dan antimikroba minyak jeruk purut (*Citrus hystrix* DC.) dan komponen utamanya, *Journal of Environmental Engineering & Sustainable Technology JEEEST*, 04 (01), 13-18
- [8] Lenardao E. J., Botteselle, G.V., Azambuja F., Perin G., dan Jacob R. G., 2007,

- Citronellal As Key Compound In Organic Synthesis, *Tetrahedron*, vol. 63, no. 29, Pp. 6671–6712.
- [9] da Silva, C., Silva da D., Modolo L., Alves R., 2011, Schiff bases: A short review of their antimicrobial activities. *J. Ad. Res.*, 2, 1–8.
- [10] Pahontu E., *et al.*, 2015, Synthesis, Characterization, Crystal Structure and Antimicrobial Activity of Copper(II) Complexes with the Schiff Base Derived from 2-Hydroxy-4-Methoxybenzal-dehyde, *Molecules*, vol. 20, no. 4, Pp. 5771–5792.
- [11] Lan-Phi, N. T., Hung, P. V., Lan-Chi, N. T., and Tuan, P. D., 2015, Impact of Growing Locations and Genotypes on Antioxidant and Antimicrobial Activities of Citrus Essential Oils in Vietnam. *Journal of Essential Oil Bearing Plants* (published online). Doi:10.1080/0972060X.2015.1004124
- [12] Doorant, S.H, Rose, L.C, Suhaimi, H., Mohamad, H, Roaini, M.Z.H., Tai, M., 2011, Preliminary evaluation on the antibacterial activities of Citrus hystrix oil emulsions stabilized by tween 80 and span 80, *Int J Pharm Pharm Sci* 3 (Suppl 2), 209–211.
- [13] Pandey, A.K., Singh, P., Tripathi, N.N., 2014, Chemistry and bioactivities of essential oils of some *Ocimum* species: an overview. *Asian Pac. J. Trop. Biomed.* 4 (9): 682-694
- [14] Przybylski P, Huczynski A, Pyta K, Brzezinski B, Bartl F., 2009, Biological properties of schiff bases and azo derivatives of phenols. *Curr Org Chem.*, 13(2):124–4
- [15] Gopalakrishnan M, Sureshkumar P, Kanagarajan V, Thanusu J., 2007, New environmentally-friendly solvent-free synthesis of imines using calcium oxide under microwave irradiation. *Res Chem. Intermed.*, 33(6):541–548
- [16] Xavier, A. dan Srividhya N., 2014, Synthesis and Study of Schiff base Ligands, *IOSR J. Appl. Chem.*, vol. 7, no. 11, pp. 6–15.