

ASAM DIKARBOKSILAT DAN DIMETIL ESTER STEARAT DARI HASIL KARBONILASI ASAM OLEAT MENGGUNAKAN KATALIS PdCl_2

Nimpan Bangun¹ dan Donald Siahaan

ABSTRAK

Asam oleat yang dikarbonilasi pada suhu kamar di bawah tekanan gas CO dan O_2 menggunakan katalis PdCl_2 . Turn over reaksi ini adalah 0,5 per jam. Struktur produk yang dihasilkan berbentuk siklis anhidrik. Hal ini telah dibuktikan dari turunan-turunan reaksi, yang di hydrolysis dalam basa dan diekstraksi dalam larutan asam yang menghasilkan suatu asam dikarboksilat, kemudian diesterifikasi menggunakan campuran methanol/asam sulfat. Turunan akhir yang diperoleh adalah dimetil-2-oktil undekana - 1,11-dioat. Karakterisasi asam dikarboksilat dan diester dengan menggunakan spektroskopi infra merah ditandai dengan resonansi proton nuclear magnetic. GC-MS digunakan untuk penentuan bobot molekul diester. Puncak utama pada M^+356 tidak dapat dikenali, tetapi diperoleh bahwa $(M-\text{COOCH}_3)^+$ sebagai fragmen $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{16} \text{COOCH}_3^+$

Kata kunci: Asam dikarboksilat, asam oleat, diester, PdCl_2

ABSTRACT

A carbonylation of oleic acid can be achieved under pressure CO and O_2 at room temperature catalyzed by PdCl_2 . Turn over of this reaction was 0.5 hour^{-1} . The proposed product structure was an anhydric cyclic. That has been proved under a series derivatives, comprising hydrolyzed in basic and extracted in acid solution resulting an dicarboxylic acid, then esterified using mixture methanol / sulfuric acid. The final derivate was known dimethyl-2-octyl undecane -1.11-dioate. Dicarboxylic acid and diester was characterized by spectroscopy infra red as well as proton nuclear magnetic resonance. GC-MS was used to confirm its molecular weight of the diester. Parent peak M^+356 was not resolved, but $(M-\text{COOCH}_3)^+$ as a fragment of $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{16} \text{COOCH}_3^+$ was obtained.

Key word: Dicarboxylic acid, Oleic acid, diester, PdCl_2

¹ Staf Pengajar FMIPA-USU

PENDAHULUAN

Bahan asam dikarboksilat sudah dikenal dalam dunia industri untuk menghasilkan bahan plastisizer, polimer, resin maupun bahan aditif (3). Asam dikarboksilat dapat juga dihasilkan dari bahan petroleum, tapi cadangan alam ini sudah semakin berkurang, sehingga perlu diarahkan kepada bahan nabati yang dapat diperbarukan.

Senyawa olefin dari petroleum sebagai bahan dapat diubah menjadi senyawa dikarboksilat telah banyak dilaporkan. Transformasi olefin ini memakai katalis dari logam golongan VIII seperti $\text{Ni}(\text{CO})_4$ maupun $\text{CO}_2(\text{CO})_8$. Reaksi ini dikenal dengan hidroformilasi dan hidrokarboksilasi (5).

Asam oleat telah diubah menjadi senyawa dikarboksilat melalui reaksi hidrokarboksilasi. Katalis yang dipakai adalah Ni, kondisi reaksi ini sangat tinggi (2,3).

Zagarian dan Alper melakukan reaksi karbonilasi terbuka pada senyawa alkuna. Larutan alkuna dicampurkan dengan PdCl_2 , CuCl_2 dan HCOOH kemudian dialiri dengan gas CO dan O_2 membentuk senyawa phenylmalat anhidrid (7). Dengan kondisi rendah ini telah dilakukan reaksi karbonilasi asam oleat, dengan sistem tertutup. Gas CO dan O_2 dikemas dalam balon, dialirkan pada campuran larutan asam oleat, menghasilkan senyawa anhidrid melingkar (1). Reaksi ini berjalan lambat, karena itu perlu dinaikkan tekanan dan juga pembuktian struktur itu lebih lanjut.

METODE PENELITIAN

Bahan-bahan

Bahan kimia yang dipakai pada penelitian ini adalah asam oleat, asam formiat 98%, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, PdCl_2 dan THF adalah buatan E Merck. Gas CO dan O_2 dibeli dari PT. Aneka Gas di Medan.

Prosedur penelitian

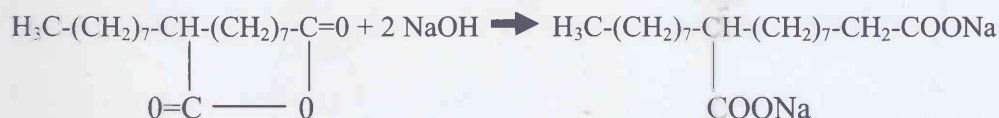
Pembuatan anhidrid melingkar mengikuti prosedur kerja yang disusun oleh Bangun (1) kecuali menaikkan tekanan. Kedalam autoklaf, dimasukkan asam oleat 0,931 g (3,3 mmol), PdCl_2 0,059 g (0,33 mmol), asam formiat (1,32 mmol), $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 212 mg (0,66 mmol) dan THF 20 ml. Melalui pipa dialirkan gas CO dan O_2 masing-masing 50 psi. lalu diaduk selama 20 jam pada suhu kamar.

Pembuatan asam dikarboksilat

Campuran hasil reaksi diuapkan, kemudian diekstraksi dengan eter 2x50ml. Ekstrak ini dilewatkan melalui kolom silica gel. Larutan yang keluar diuapkan sampai kental beratnya 1,01 g. Zat ini dilarutkan dalam 100 ml NaOH, 0,1 N sambil dipanaskan 70°C . Larutan diuapkan sampai pekat, ditambahkan HCl 5% sampai pH 3. Larutan ini diekstraksi dengan eter 2x50 ml. Fraksi eter dikeringkan dengan MgSO_4 anhidrat. Larutan eter disaring kemudian diuapkan sampai kental diperoleh berat 0,92 g. Bahan ini dikarakterisasi dengan spektroskopi IR dan ^1H NMR dalam CDCl_3 .

Pembuatan dimetil ester

Asam dikarboksilat dicampurkan dengan 20 ml methanol kering dan 20 ml benzen dalam labu leher tiga. Labu ini dilengkapi dengan kondenser dan corong penetes dan pengaduk magnet. Asam sulfat pekat 2 ml diteteskan dari corong penetes sementara campuran didinginkan dengan es-air. Setelah selesai campuran direfluks selama 3 jam. Benzen dan kelebihan methanol diuapkan ke dalam residu ditambahkan air 25 ml. Campuran



ini diekstraksi dengan hexan dalam corong pisah. Fraksi hexane dipisahkan dan ditambahi Na_2SO_4 anhidrat. Fraksi hexane diperoleh dengan menyaring, diuapkan dan cairan yang tinggal dikarakterisasi dengan FT-IR, ^1H NMR dalam CDCl_3 diikuti dengan GC-MS.

HASIL DAN PEMBAHASAN

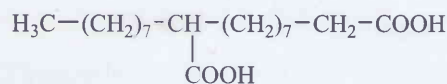
Karbonilasi Asam Oleat

Karbonilasi asam oleat dengan katalis PdCl_2 dalam kondisi suhu kamar dan tekanan atmosfer menghasilkan senyawa anhidrid melingkar telah dilaporkan (1). Reaksi ini memakai asam oleat 1,50 mmol, PdCl_2 dan CuCl_2 3,0 mmol ditandai dengan akhir reaksi tidak menyerap gas CO setelah 48 jam. Bilangan *turn over* ini menunjukkan frekuensi siklus: (1,5/1,5):40 jam = 0,025 jam.

Dalam penelitian ini dilakukan karbonilasi dengan tekanan CO 50 psi dengan asam oleat 3,3 mmol, PdCl_2 0,33 mmol dan CuCl_2 0,33 mmol. Reaksi berhenti setelah 20 jam. Perubahan perbandingan ini memberikan frekuensi siklus: (3,3/0,3):20 jam = 0,5/jam. Melalui penaikan tekanan gas berarti reaksi makin cepat.

Hasil karbonilasi asam oleat ini kemudian dihidrolisa dalam basa menghasilkan garam menurut reaksi :

Pengasaman pada pH = 3 membebaskan garam menjadi asam dikarboksilat seperti di bawah ini:

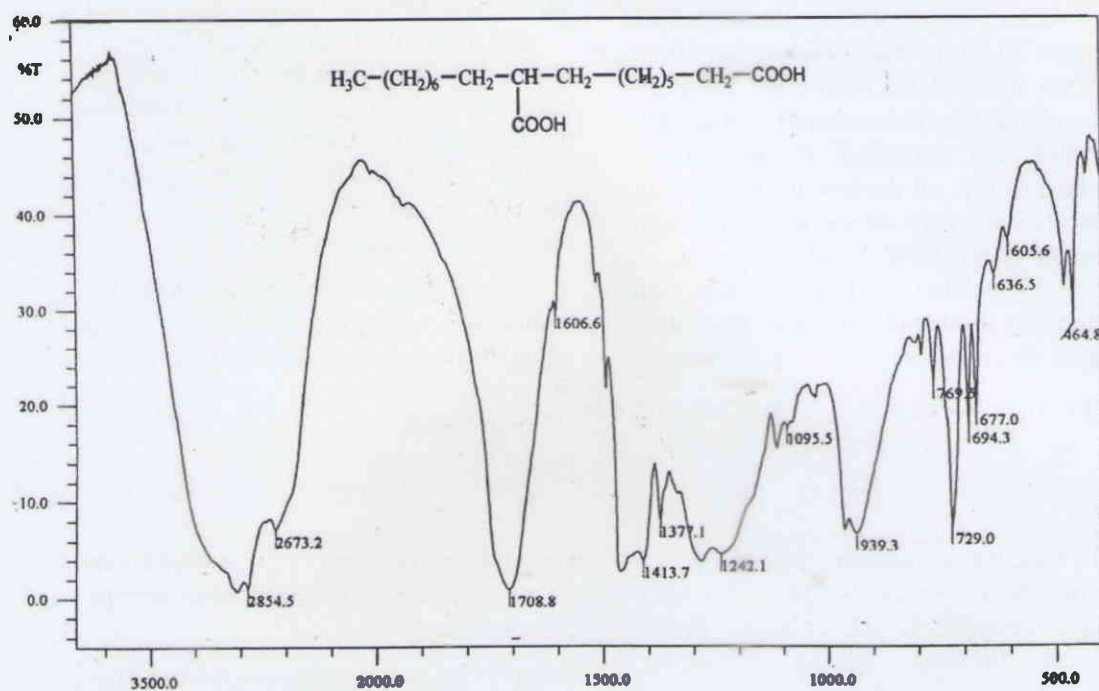


Asam 9,(10)-karboksi- stearat (disebut juga asam 2-oktilundekana-1,11-dioat).

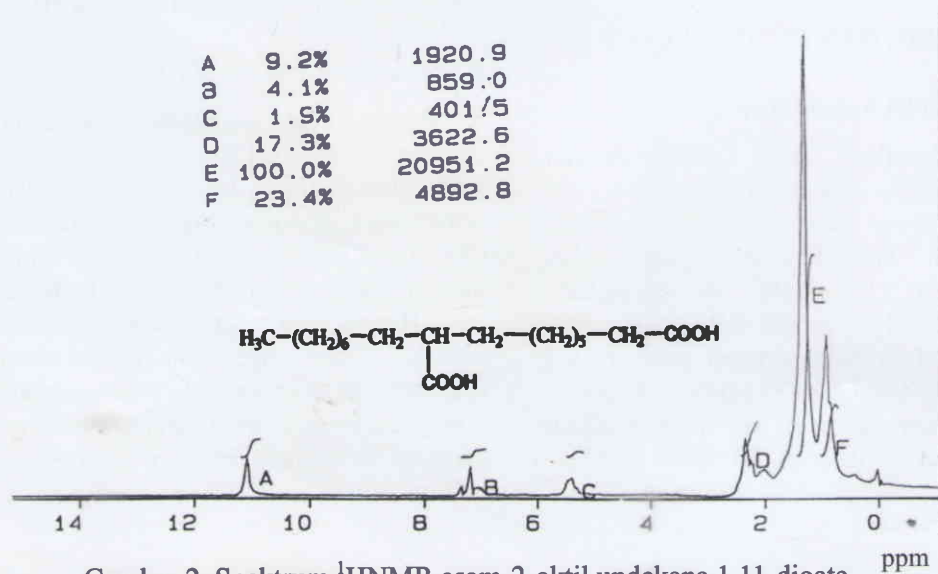
Karakterisasi dengan FT-IR

Asam oleat memberikan karakter frekuensi $3500-2100 \text{ cm}^{-1}$ melebar menunjukkan OH dari gugus COOH, sementara C-H (sp^3) ditutupi pada daerah OH ini. Frekuensi $1750-1600 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan gabungan pita C = O dan C = C. Bentuk HC = CH cis berada pada daerah 723 cm^{-1} . Spektrum IR dari asam dikarboksilat (Gambar 1) menunjukkan pola yang hampir bersamaan kecuali pita dengan frekuensi 723 cm^{-1} menjadi hilang.

Asam dikarboksilat dan dimetil ester stearat dari hasil karbonilasi asam oleat menggunakan katalis PdCl_2



Gambar 1. Spektrum FT-IR asam 2-oktil undekana 1,11-dioate

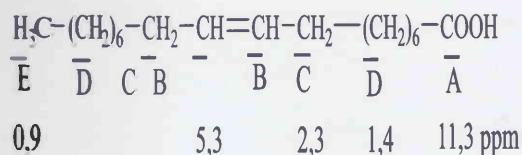


Gambar 2. Spektrum ^1H NMR asam-2-oktil undekana 1,11-dioate

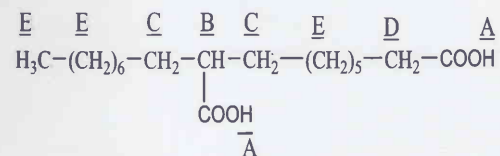
Karakterisasi dengan ^1H NMR dalam CDCl_3

Dalam spektrum ^1H NMR, hasil reaksi banyak menunjukkan perbedaan karakter.

Asam oleat :



Tafsiran pergeseran kimia dibandingkan dengan literature Silverstein (6)



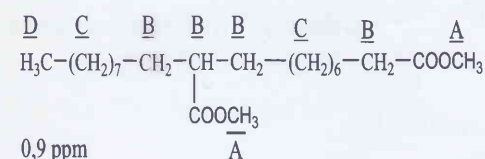
Ket: A(11,3 ppm), B(2,5 ppm), C(1,9 ppm), D(2,3 ppm), E(1,4 ppm) dan F(0,9 ppm)

Pada spektrum proton ini masih terdapat proton olefinik pada pergeseran kimia 5,5-5,1 ppm, sementara pada daerah 7,5 ppm ada pengotor diduga CHCl_3 . Kandungan asam dikarboksilat dalam campuran ini dapat diperkirakan melalui integral $\delta 11,3$ ppm: $\delta 5,5$ ppm adalah 9,2:1,9. Jumlah proton asam dalam asam oleat = $1,9/2=0,95$. Proton asam yang sisa $9,2 - 0,95=8,25$ berasal dari asam dikarboksilat 4,1 mol. % mol asam dikarboksilat dalam campuran itu: $(4,1/5) \times 100\% = 82\%$

Esterifikasi

Asam dikarboksilat dalam metanol kering menjadi diester dengan bantuan H_2SO_4 . Spektrum FT-IR menunjukkan pita 3500-2100 cm^{-1} menghilang, tapi muncul pita 2920 dan 2854 cm^{-1} merupakan C-H (sp^3) simetri dan asimetri, menunjukkan bahwa gugus asam sudah teresterifikasi. Perubahan pita lebar pada 1750 - 1600 cm^{-1} menjadi dua puncak memisah 1750 cm^{-1} dan 1743 cm^{-1} suatu karakteristik C = O ester dua gugus yang berbeda. Hal ini membuktikan sudah terjadi 2 gugus ester. Pada spektrum ^1H NMR dalam CDCl_3 dapat diperkirakan sebagai berikut.

Struktur dimetil ester adalah:



0,9 ppm

Ket: A(3,7 ppm) B(2,3-1,9 ppm) C(1,6-1,1 ppm) D(0,9 ppm)

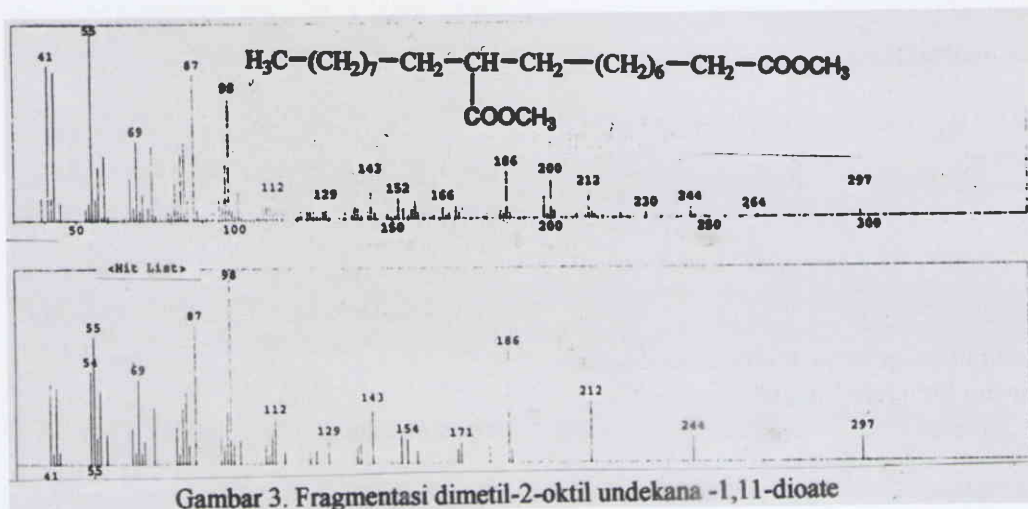
A(3,7 ppm) merupakan CH_3 sebagai ester, B(2,3-1,9 ppm) meliputi CH_2 dan CH tertier, C(1,6-1,1 ppm) merupakan CH_2 rantai panjang dan D(0,9 ppm) adalah CH_3 . Dalam spektrum ini masih terlihat proton olefinik, sebagian kecil oleat yang belum terkarbonilasi.

Spektrum GC-MS menunjukkan ada 3 komponen yaitu metil palmitat, metil stearat, metil oleat dan dimetil -2-oktilundekana-1,11-dioate, disebut nama lain metil -9-(10)karboksi metil stearat.

Asam dikarboksilat dan dimetil ester stearat dari hasil karbonilasi asam oleat menggunakan katalis PdCl_2

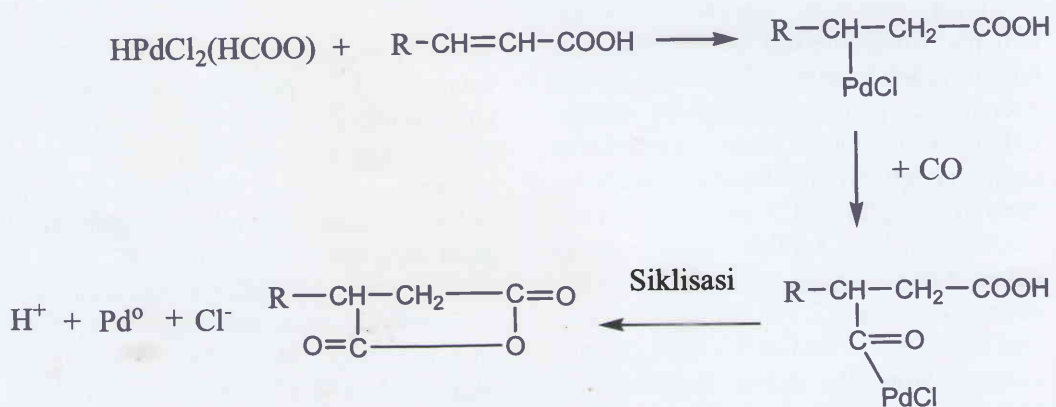
Gambar 3 menunjukkan spektrum fragmentasi dimetil -2-oktil undekana - 1,11-dioat dengan rumus molekul $\text{C}_{21}\text{H}_{40}\text{O}_4$, berat molekul 356. Pada

fragmentasi spektroskopi GC-MS, parent peak M^+ 356 tidak nampak tapi $(\text{M}-\text{COOCH}_3)^+$ dengan bilangan 297, menunjuk pada $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{16}\text{COOCH}_3^+$.

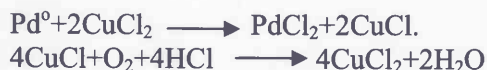


Katalis PdCl_2

Reaksi katalis karbonilasi diduga menurut reaksi dibawah ini



Dalam penelitian ini ditambahkan asam formiat sebagai sumber proton sementara O_2 ditambahkan untuk mengoksidasi Pd dengan adanya $CuCl_2$.



Pengaktifan Pd^0 menjadi $PdCl_2$ sangat tergantung pada jenis maupun konsentrasi asam yang dipakai. Pada karbonilasi styrene memakai katalis $PdCl_2$ bersama $CuCl_2$, HCl , CO dan O_2 menghasilkan ester dengan adanya ethanol (4). Konsentrasi HCl anhydrous memberikan yield reaksi yang tinggi

KESIMPULAN DAN SARAN

Kesimpulan

Dari penelitian ini dapat disimpulkan bahwa:

1. Reaksi karbonilasi pada asam oleat mempunyai dampak reaksi lebih cepat pada tekanan gas CO dan O_2 , lebih besar dari pada hanya dengan balon
2. Hasil karbonilasi asam oleat dengan katalis $PdCl_2$ membentuk suatu senyawa melingkar dengan dua gugus karbonil disebut juga senyawa anhidrid melingkar.
3. Reaksi masih mempunyai sebagian kecil asam oleat yang belum terkarbonilasi ($\pm 20\%$).

Saran

1. Untuk menaikkan kecepatan reaksi perlu peningkatan tekanan gas CO dan O_2 dan perlu dinaikkan suhu.
2. Untuk memperoleh regenerasi katalis perlu cara tepat pemisahannya.

DAFTAR PUSTAKA

1. BANGUN, N. 1999. *Karbonilasi Asam Oleat Dikatalisis Oleh Paladium Klorida*. J. Agrokimia, Vol 4, No:1.
2. FALBE, J. 1970. *Carbon Monoxide in Organic Synthesis*. Springer Verlag ; New York.
3. KADESCH, P.G. 1979. *Fat-Based Dibasic Acids*. J. AM. OIL. CHEMISTS' SOC, 56, 845 A.
4. KEWU, Y. dan J. XANZHEN. 2005. "Palladium-Catalyzed Asymmetric Hydroesterification of Styrene in the Presence of (S)-(+)-BNPPA Under Mild Condition", Dept of Chem; Univ of Zhejiang, Hangzhou China.
5. PINO, P., dan G. BRACA. 1977. "Organic Synthesis via Metal Carbonyls", (John Wiley and Sons, New York, vol 2, 419-516.

Asam dikarboksilat dan dimetil ester stearat dari hasil karbonilasi asam oleat menggunakan katalis PdCl_2

6. SILVERSTEIN, R. M, G. C. BASSLER, dan T. C. MORRILL. 1991. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. John Wiley and Sons, Inc, 5thed., New York
7. ZAGARIAN, D. and H. ALPER. 1991. Dicarboxylation of Alkynes catalyzed by Palladium Chloride. *Organometallics*:10,2914.