



Fructone Synthesis from Ethanol and Acetic Acid

Asep Kadarohman^{1,*}, Ghina Salima¹, Aina H. Salim¹, Agista Safitri¹, Kamelia H. Gustiawan¹, Ratnaningsih E. Sardjono¹, Amelinda Pratiwi¹, Agnia Muftiasih¹, Surani¹, L.L. Khumaisah²

¹ Program Studi Kimia, Fakultas Pendidikan Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas, Pendidikan Indonesia, Jalan Dr. Setiabudhi No. 229 Bandung, 40154, Indonesia

² Departemen Kimia, Fakultas Sains dan Teknologi, Universitas Muhammadiyah Sukabumi, Jalan R. Syamsudin, S.H. No. 50 Sukabumi, 43113, Indonesia

Info Artikel

Diterima Januari 2022

Disetujui Maret 2022

Dipublikasikan November 2022

Keywords:

Fructone
Ethyl acetoacetate
Ethyl acetate

Abstrak

Frukton (Etil 2-metil-1,3-dioksolan-2-asetat) merupakan bahan parfum dengan aroma buah apel. Penelitian ini bertujuan melakukan sintesis frukton melalui tahapan sintesis etil asetat dari etanol dan asam asetat, sintesis etil asetoasetat dari etil asetat melalui reaksi kondensasi Claisen, dan sintesis frukton melalui reaksi acetilasi etil asetoasetat dengan etilena glikol. Penentuan kondisi optimum reaksi dilakukan dengan variasi suhu, pereaksi, katalis, dan waktu. Produk hasil reaksi dianalisis dengan GC dan GCMS. Ditemukan, konversi etil asetat dengan katalis H_2SO_4 dan asam p-toluen sulfonat (PTSA) pada suhu 75 °C hampir sama, yaitu 96,63% untuk katalis H_2SO_4 , dan 96,02% untuk katalis PTSA. Kondisi optimum reaksi sintesis etil asetoasetat pada suhu 82 °C, perbandingan mol etil asetat, etanol, dan natrium 2:1:1, waktu reaksi selama 2 jam dengan konversi etil asetoasetat sebesar 91,55%. Reaksi pembentukan frukton menggunakan teknik azeotrop sikloheksana-air memberikan produk yang lebih banyak dibandingkan dengan tanpa menggunakan teknik azeotrop. Kondisi optimum sintesis senyawa frukton pada suhu 78 °C, perbandingan mol etil asetoasetat, etilena glikol dan katalis H_2SO_4 1:2:0,06 lama waktu reaksi 2 jam dengan konversi frukton yang dihasilkan sebesar 87,07%.

Abstract

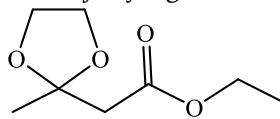
Fructone (Ethyl 2-methyl-1,3-dioxolan-2-acetate) is a perfume ingredient with an apple scent. This study aims to synthesize fructone through the steps of synthesizing ethyl acetate from ethanol and acetic acid, synthesizing ethyl acetoacetate from ethyl acetate through the Claisen condensation reaction, and synthesizing fructone through the acetylation reaction of ethyl acetoacetate with ethylene glycol. Determination of the optimum conditions for the reaction is done by varying the temperature, reagents, catalysts, and time. The reaction products were analyzed by GC and GCMS. It was found that the conversion of ethyl acetate with H_2SO_4 catalyst and p-toluene sulfonic acid (PTSA) at 75 °C was almost the same, namely 96.63% for H_2SO_4 catalyst and 96.02% for PTSA catalyst. The optimum conditions for the synthesis of ethyl acetoacetate at a temperature of 82 °C, mole ratio of ethyl acetate, ethanol, and sodium 2:1:1, reaction time for 2 hours with ethyl acetoacetate conversion of 91,55%. The fructone formation reaction using the cyclohexane-water azeotrope technique gave more product than without using the azeotrope technique. The optimum condition for the synthesis of fructone compounds at a temperature of 78 °C, the ratio of moles of ethyl acetoacetate, ethylene glycol and H_2SO_4 catalyst is 1:2:0.06, the reaction time is 2 hours with the resulting fructone conversion of 87.07%.

© 2022 Universitas Negeri Semarang

* Alamat korespondensi:
Jalan Dr. Setiabudhi No. 229 Bandung, 40154, Indonesia
E-mail: kadar@upi.edu

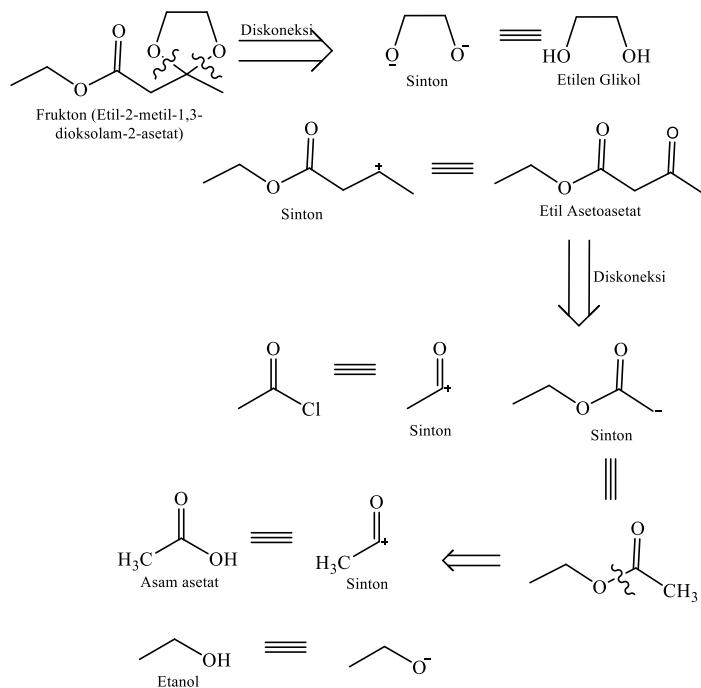
Pendahuluan

Frukton (Etil 2-metil-1,3-dioksolan-2-asetat) merupakan bahan pewangi dalam parfum, kosmetik, makanan, minuman, industri farmasi, dan deterjen yang memberikan aroma buah apel (Lin, *et al.*, 2011).



Gambar 1. Rumus struktur frukton

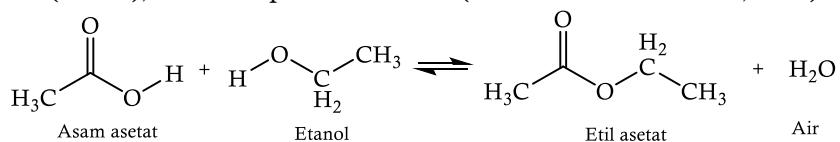
Frukton merupakan bahan impor Indonesia dan belum ditemukan riset di Indonesia yang mensintesis frukton. Artikel ini akan membahas bagaimana cara mensintesis frukton dengan bahan dasar etanol dan asam asetat menggunakan pendekatan diskoneksi (Warren, 1982; Smith, 1994). Retrosintesis frukton berdasarkan hasil diskoneksi disajikan pada Gambar 2.



Gambar 2. Retrosintesis frukton

Gambar 2 menunjukkan, terdapat tiga tahapan sintesis frukton, yaitu (1) sintesis etil asetat dari etanol dan asam asetat dengan menggunakan katalis asam, (2) sintesis etil asetoasetat dari etil asetat melalui reaksi kondensasi Claisen dengan katalis basa, dan (3) sintesis frukton dari etil asetoasetat dengan etilena glikol menggunakan katalis asam.

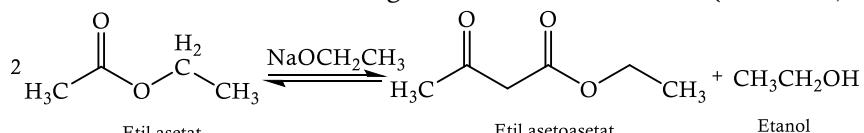
Reaksi esterifikasi etil asetat merupakan tahap awal sintesis frukton. Reaksi esterifikasi etil asetat dilakukan dengan cara mereaksikan etanol dan asam asetat menggunakan katalis asam, seperti asam klorida, asam sulfat (H_2SO_4), dan asam p-toluenulfonat (Pattanaik and Mandalia, 2011).



Gambar 3. Reaksi esterifikasi etil asetat dari asam asetat dan etanol

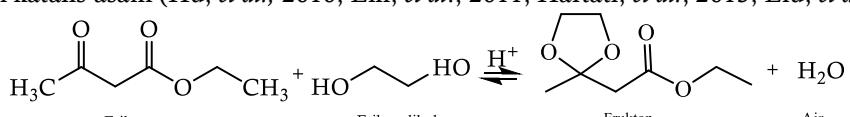
Asam p-toluen sulfonat sudah banyak digunakan sebagai katalis pada reaksi esterifikasi karena memiliki beberapa keunggulan, antara lain memiliki aktivitas katalitik yang baik, sifat korosif yang relatif lebih rendah dari asam sulfat, tidak menyebabkan pencemaran lingkungan, penanggulangan limbah katalis yang lebih sederhana, waktu reaksi yang lebih singkat, serta hasil sintesis yang diperoleh lebih tinggi (Santhanakrishnan, *et al.*, 2013).

Etil asetat yang terbentuk, selanjutnya digunakan untuk mensintesis etil asetoasetat. Sintesis etil asetoasetat dilakukan dengan mereaksikan etilasetat melalui reaksi kondensasi Claisen dalam suasana basa kuat, seperti natrium etoksida (Hansley and Schott, 1952; Tanabe, *et al.*, 2001). Etil asetoasetat terbentuk sebagai hasil reaksi dari 2 molekul etil asetat dengan katalis natrium etoksida (Chandran, *et al.*, 2006).



Gambar 4. Reaksi pembentukan etil asetoasetat dari etil asetat

Etil asetoasetat yang terbentuk selanjutnya digunakan untuk sintesis frukton. Sintesis frukton dilakukan melalui reaksi acetalisasi atau reaksi pembentukan asetal dengan mereaksikan etil asetoasetat dan etilena glikol menggunakan katalis asam (Hu, *et al.*, 2010; Lin, *et al.*, 2011; Hartati, *et al.*, 2013; Liu, *et al.*, 2014).



Gambar 5 Reaksi pembentukan frukton dari etil asetoasetat

Reaksi sintesis frukton merupakan reaksi kesetimbangan dengan menghasilkan air sebagai produk samping. Oleh karena itu, untuk meningkatkan jumlah frukton yang dihasilkan, dapat dilakukan dengan mengurangi jumlah air dalam sistem reaksi, sehingga kesetimbangan bergeser ke arah pembentukan frukton (Minakawa, *et al.*, 2014). Salah satu cara untuk menarik air dalam sistem reaksi dilakukan dengan menggunakan teknik azeotrop (Wahyuni, 2012). Sikloheksana dan air dapat membentuk campuran azeotrop sikloheksana-air yang mengandung 5,6%-b air dengan titik didih 69,5°C (Putrawan, *et al.*, 2020). Rendahnya suhu azeotrop seklohensana-air diharapkan akan lebih mempercepat keluarnya air dari sistem reaksi, sehingga akan lebih efektif dalam menghilangkan air. Selain itu juga, penggunaan suhu yang lebih rendah akan menurunkan produk samping reaksi. Pada artikel ini akan dibahas tahapan reaksi sintesis frukton, pengaruh katalis, dan kondisi optimum reaksi.

Metode

Alat dan Bahan

Peralatan yang digunakan dalam penelitian meliputi set alat refluks yang dilengkapi dengan Dean Stark, set alat distilasi sederhana, set alat distilasi bertingkat vakum, *rotary evaporator*, *micro pipet* (100-1000 μ l & 0,5-10 μ l), *hotplate*, GC Shimadzu QP 2010 (detektor FID, kolom DB5, panjang 30 m dan diameter 0,25 mm), GC-MS Shimadzu QP 2010 SE (kolom RT-X 5 MS, panjang 30 meter, dan diameter 0,25 mm). Kondisi analisis GC: suhu injector 260° C, suhu detector 300° C suhu kolom awal 60° C, langsung dinaikkan suhunya 10° C per menit sampai suhu 280° C. Kondisi analisis GC-MS: suhu injektor 250° C, suhu detector 260° C, suhu kolom awal 60° C, langsung dinaikkan suhunya 8° C per menit sampai suhu 260° C, dan ditahan selama 2 menit. Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini yaitu, atanol, asam asetat, etil asetat, etil asetoasetat, etilena glikol, sikloheksana, kloroform, H_2SO_4 NaOH, Na_2CO_3 , NaCl, Na_2SO_4 anhidrous dari Merck, asam p-toluen sulfonat, logam Na, aquades, indikator universal, kertas saring dan vaselin.

Prosedur Sintesis Etil Asetat

Asam asetat sebanyak 0,1 mol, etanol 0,2 mol, dan asam sulfat 0,002 mol dimasukkan ke dalam labu leher tiga yang telah dilengkapi dengan termometer dan alat refluks. Campuran reaksi direfluks selama 90 menit pada suhu 70 °C. Ester etil asetat yang terbentuk dipisahkan dengan cara distilasi (Chilev & Simeonov, 2017) dan dianalisis dengan GC dan GCMS. Reaksi diulangi pada suhu 75 °C dan variasi katalis menggunakan asam p-toluen sulfonat (PTSA).

Prosedur Sintesis Etil Asetoasetat

Etil asetat sebanyak 2 mol, etanol 2 mol, dan logam Na 0,1 mol dimasukkan ke dalam labu leher tiga kemudian direfluks pada suhu 82 °C selama 3 jam menggunakan penangas minyak. Campuran hasil reaksi didinginkan dan dinetralkan dengan asam asetat. Produk hasil reaksi diekstrak menggunakan 15 mL klorofom dan di *salting out* dengan larutan NaCl jenuh, sehingga membentuk dua lapisan. Campuran yang telah diekstrak dipisahkan dengan menggunakan corong pisah kemudian dicuci sebanyak 3 kali

menggunakan aquades dan dikeringkan dengan Na_2SO_4 anhidrat, selanjunnya dianalisis dengan GC dan GCMS. Penentuan kondisi optimum reaksi dilakukan dengan variasi suhu 78 °C, 80 °C dan 82 °C; variasi perbandingan mol etil asetat terhadap etanol dengan perbandingan mol 2:0,5, 2:1, dan 2:1,5, variasi jumlah logam natrium sebanyak 0,05 mol, 0,1 mol, dan 0,15 mol serta variasi waktu reaksi selama 1 jam, 2 jam, dan 3 jam.

Prosedur Sintesis Frukton

Etil asetoasetat sebanyak 0,1 mol, etilen glikol 0,2 mol, katalis H_2SO_4 0,006 mol, dan pelarut sikloheksana 20 mL direfluks dengan teknik azeotrop pada suhu 78 °C selama 2 jam. Campuran hasil reaksi didinginkan dan dinetralkan dengan larutan NaOH 10% dalam corong pisah. Fasa organik pada lapisan atas corong pisah, dipisahkan dan dikeringkan dengan Na_2SO_4 anhydrous. Pelarut sikloheksana dihilangkan dengan menggunakan *rotary evaporator*. Produk hasil reaksi dianalisis dengan GC dan GCMS. Penentuan kondisi optimum reaksi dilakukan dengan melakukan variasi suhu 74°C, 78°C dan 82°C; perbandingan jumlah pereaksi etilasetoasetat dan etilena glikol 1:1,5, 1:2, dan 1:3, jumlah katalis H_2SO_4 0,002 mol, 0,004 mol, 0,006 mol, 0,008 mol, dan 0,01 mol, serta lama reaksi 1 jam, 2 jam, dan 3 jam.

Hasil dan Pembahasan

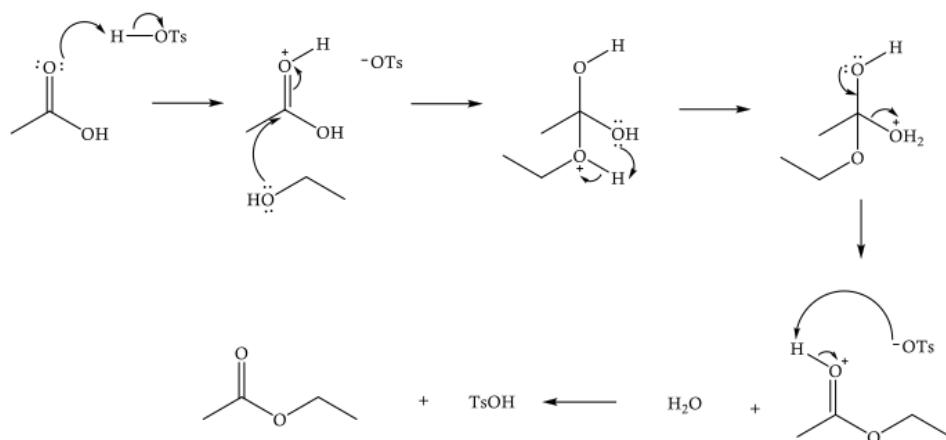
Sintesis Etil Asetat Dari Etanol Dan Asam Asetat

Sintesis etil asetat dari etanol dan asam asetat dilakukan dengan menggunakan katalis asam sulfat (H_2SO_4) dan asam para toluen sulfonat (PTSA). Penggunaan katalis PTSO bertujuan untuk mengetahui efektivitas esterifikasi etil asetat dibandingkan dengan katalis H_2SO_4 . Dari hasil penelitian ini diharapkan ditemukan katalis esterifikasi etil asetat yang lebih ramah lingkungan. Reaksi sintesis ester etil asetat dilakukan dengan metoda refluks, campuran hasil reaksi setelah dinetralkan selanjutnya dianalisis dengan GC dan GCMS. Produk reaksi disajikan pada Tabel 1.

Tabel 1. Produk reaksi sintesis etil asetat dengan menggunakan variasi jenis katalis

Katalis	Suhu (°C)	Etil asetat (%)
H_2SO_4	75	96,63
H_2SO_4	70	73,93
PTSA	75	96,02

Tabel 1 menunjukkan kenaikan suhu reaksi esterifikasi dapat meningkatkan jumlah konversi etil asetat yang dihasilkan. Jumlah konversi etil asetat yang dihasilkan pada variasi katalis, suhu 75 °C (suhu reaksi optimum) hampir sama, yaitu 96,63% untuk katalis H_2SO_4 , dan 96,02% untuk katalis PTSO. Berdasarkan Tabel 1, katalis PTSO yang lebih ramah lingkungan memiliki efektivitas yang hampir sama dengan katalis H_2SO_4 sebagai katalis reaksi esterifikasi. Mekanisme reaksi esterifikasi etil asetat dengan katalis PTSO disajikan pada Gambar 6.

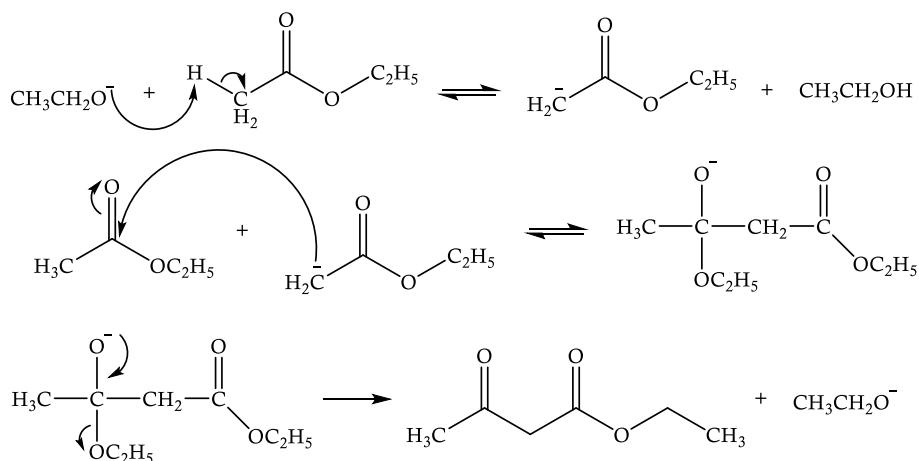


Gambar 6. Mekanisme reaksi esterifikasi etil asetat dengan katalis PTSO

Sintesis Etil Asetoasetat Dari Etil Asetat

Sintesis etil asetoasetat dilakukan dengan mereaksikan etil asetat melalui reaksi kondensasi Claisen dalam suasana basa. Etil asetat direaksikan dengan natrium etoksida dari hasil reaksi logam natrium dengan etanol. Reaksi dilakukan dengan metoda refluks menggunakan penangas minyak.

Logam natrium yang akan direaksikan dengan etanol dikeringkan terlebih dahulu. Logam natrium kering kemudian dimasukkan dalam campuran etil asetat dan etanol dalam labu dasar bulat leher tiga yang telah dilengkapi dengan thermometer dan pendidging bola. Penambahan logam natrium dilakukan pada suhu kamar sambil diaduk dengan *magnetic stirrer*. Reaksi berlangsung secara eksotermik dengan melepaskan gas hidrogen. Ion etoksida yang terbentuk merupakan basa Lewis yang sangat kuat. Ion etoksida merupakan basa yang lebih kuat dibandingkan dengan ion metoksida dan ion hidroksil, karena gugus etil menolak elektron lebih kuat dibandingkan dengan gugus metil dan atom H (Kadarohman, *et al.*, 2020). Urutan kekuatan basa, etoksida akan lebih mudah menyerang hidrogen alfa pada etil asetat dibandingkan basa-basa yang lain. Sifat asam H alfa yang terikat pada etilasetat disebabkan karena stabilisasi-resonansi dari ion enolatnya. Mekanisme sintesis etil asetoasetat dari etil asetat dengan menggunakan katalis natrium etoksida ditunjukkan pada Gambar 7.



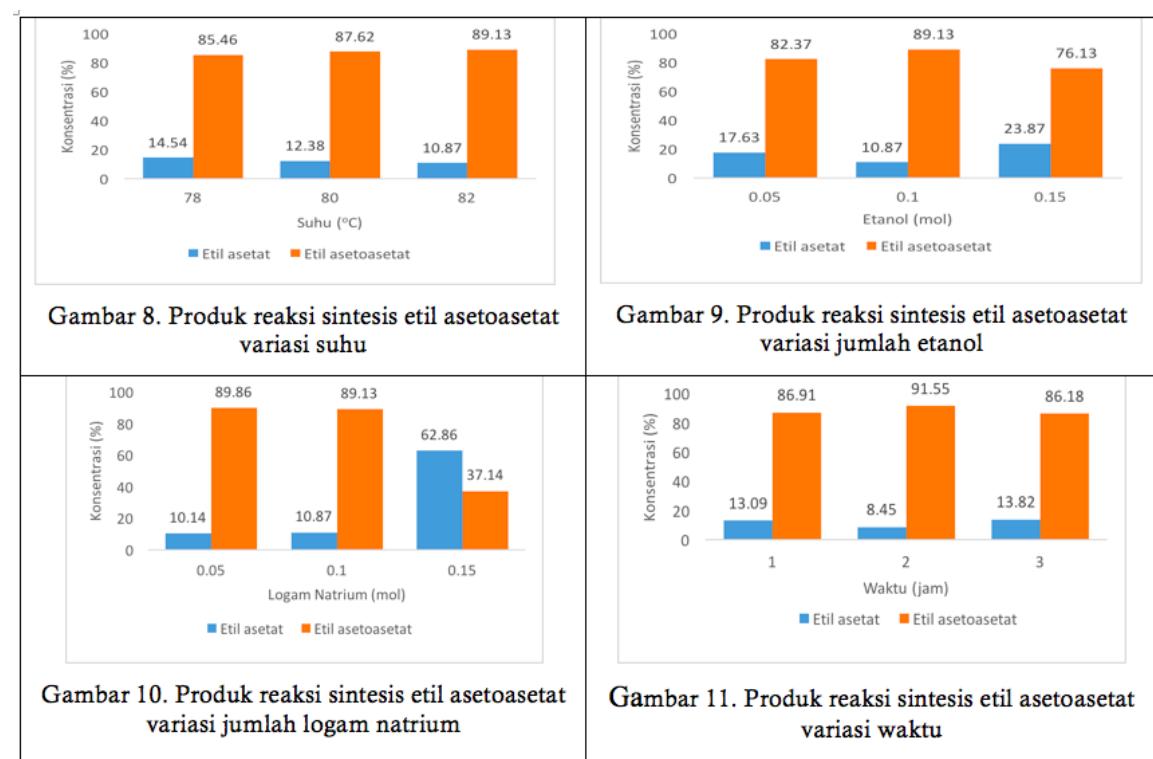
Gambar 7. Mekanisme reaksi pembentukan etil asetoasetat dari etil asetat dengan katalis natrium etoksida

Reaksi pembentukan etil asetoasetat dimulai dengan deprotonasi H karbon alfa pada ester membentuk karbanion pada C_a. Ion karbanion yang terbentuk merupakan elektrofil yang kuat, yang akan menyerang gugus karbonil dari ester yang lain membentuk zat antara tetrahedral dengan atom oksigen bermuatan negatif. Pasangan elektron pada atom oksigen yang bermuatan negatif akan bergegeser pada atom karbon membentuk ikatan C=O karbonil kembali dan memutuskan ikatan C-O dengan melepaskan gugus etoksida.

Sebagai tahap awal sintesis etilasetoasetat dilakukan dengan mereaksikan etil asetat 17,85 mL (0,2 mol), etanol sebanyak 5,830 mL (0,1 mol), dan 2,3 gram (0,1 mol) natrium. Campuran reaksi direfluks selama 3 jam pada suhu 82 °C. Setelah reaksi selesai selanjutnya didinginkan, kemudian ditambahkan asam asetat 50% hingga pH 6 dan diekstrak dengan kloroform. Hasil analisis dihasilkan etilasetoasetat sebanyak 85,64%. Untuk menentukan kondisi optimum reaksi selanjutnya dilakukan reaksi pada variasi suhu 78 °C, 80 °C dan 82 °C, variasi perbandingan mol etanol : etil asetat yang digunakan yaitu 0,5:2; 1:2 dan 1,5:2, variasi jumlah logam natrium yang digunakan yaitu 0,05 mol, 0,1 mol, dan 0,15 mol, serta variasi lama waktu reaksi dengan rentang 1 jam selama 3 jam. Data hasil percobaan disajikan pada Gambar 8, Gambar 9, Gambar 10, dan Gambar 11.

Gambar 8 menunjukkan suhu 82 °C merupakan suhu tertinggi dan suhu optimum reaksi. Suhu reaksi 82 °C pada tekanan atmosfer tidak dapat dinaikkan lagi, karena penggunaan etanol yang memiliki titik didih 78 °C. Hal ini sejalan temuan pada Gambar 9 yang menunjukkan penambahan jumlah etanol menurunkan jumlah etil asetoasetat yang dihasilkan. Gambar 10 menunjukkan penggunaan logam natrium 0,05 mol menghasilkan etil asetoaset sebanyak 89,86%, sedikit lebih banyak dibandingkan pada penggunaan logam natrium sebanyak 0,1 mol, yaitu 89,13%. Namun demikian untuk mencapai suhu 82 °C pada penambahan logam natrium 0,05 mol memerlukan waktu selama 3 jam, sedangkan pada penambahan

logam natrium 0,1 mol hanya memerlukan waktu selama 10-15 menit. Untuk itu jumlah logam natrium optimum pada penambahan 0,1 mol. Gambar 11 menunjukkan penambahan waktu lama reaksi menurunkan produk etil asetoasetat yang dihasilkan. Hal ini diduga karena reaksi pembentukan etil asetoasetat merupakan reaksi kesetimbangan, sehingga dengan penambahan lama waktu reaksi akan mengubah kembali produk menjadi reaktan. Berdasarkan Gambar 8, Gambar 9, Gambar 10, dan Gambar 11 kondisi optimum sintesis etil asetoasetat pada suhu 82 °C dengan perbandingan mol reaktan etil asetat : etanol : natrium yaitu 2 : 1 : 1 selama 2 jam. Konsentrasi etil asetoasetat yang didapatkan pada kondisi tersebut yaitu sebesar 91,55%.



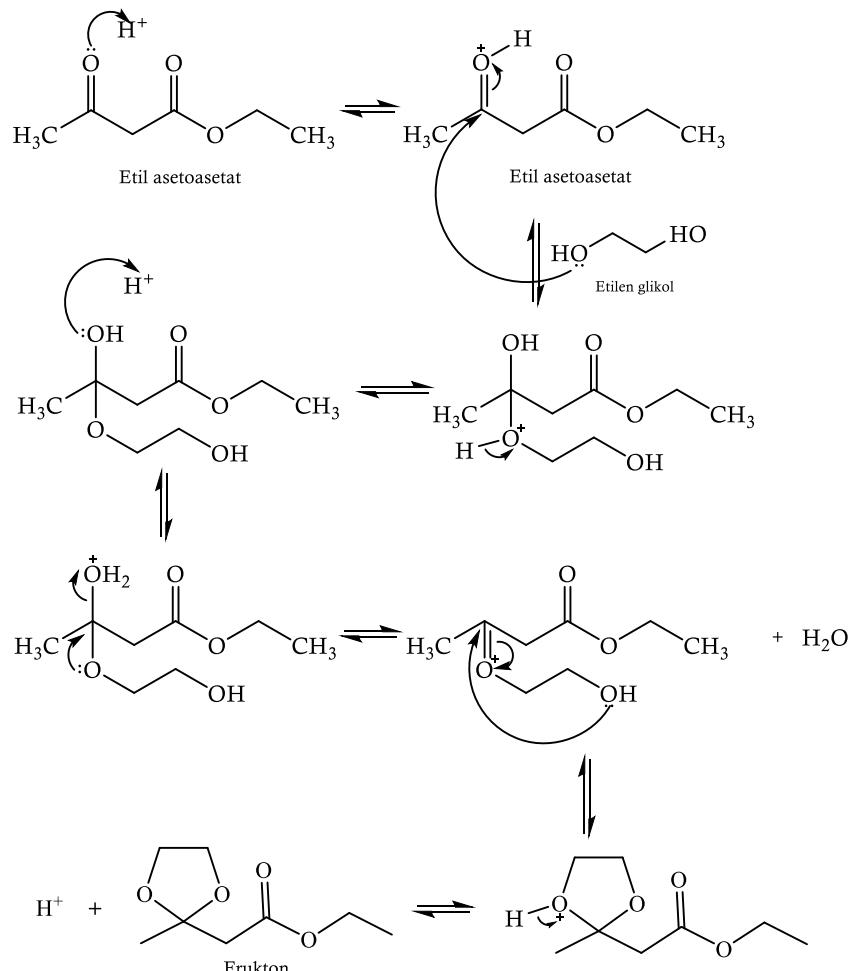
Sintesis Frukton dari Etil Asetoasetat

Frukton disintesis dengan mereaksikan etil asetoasetat dan etilena glikol menggunakan katalis asam sulfat (H_2SO_4) melalui reaksi asetalisasi. Reaksi pembentukan asetal melibatkan proses adisi nukleofilik. Reaksi diawali dengan pembentukan zat antara karbonil terprotonasi oleh ion hidrogen (H^+) yang berasal dari katalis asam. Karbonil terprotonasi akan mengalami resonansi membentuk atom karbon bermuatan positif yang akan diserang oleh nukleofil atom oksigen yang berasal dari senyawa etilena glikol membentuk hemiasetal, dan diikuti dengan pelepasan molekul air dan membentuk ion karbonium. Ion karbonium kemudian akan diserang oleh pasangan elektron atom oksigen dari gugus hidroksil etilena glikol lainnya dan membentuk senyawa asetal (Smirnov *et al.*, 2018). Mekanisme pembentukan frukton ditunjukkan pada Gambar 12.

Reaksi pembentukan frukton merupakan reaksi kesetimbangan dengan air sebagai produk samping. Untuk meningkatkan jumlah frukton yang dihasilkan dilakukan dengan menggunakan etilena glikol berlebih dan pengurangan air dalam sistem reaksi dengan menggunakan teknik azeotrop (Minakawa *et al.*, 2014). Penggunaan etilena glikol berlebih daripada etilasetoasetat karena etilena glikol mudah larut dalam air, sehingga mudah dipisahkan dari campuran reaksi.

Sikloheksana digunakan untuk menghilangkan air dari sistem reaksi dengan perangkap Dean Stark. Sikloheksana merupakan pelarut organik yang akan membentuk campuran azeotrop dengan air dan memiliki titik didih 69,5°C. Campuran azeotrop ini akan terkondensasi dan masuk ke dalam Dean Stark, membentuk dua lapisan karena air tidak larut dalam sikloheksana. Lapisan atas sikloheksana dan air berada pada lapisan bawah (Isac-Garcinia *et al.*, 2016). Reaksi sintesis frukton dengan jumlah pereaksi etil asetoasetat 0,1 mol, etilena glikol 0,2 mol, jumlah katalis H_2SO_4 sebanyak 0,006 mol pada suhu 78°C selama 2 jam, dengan dan tanpa menggunakan teknik azeotrop ditemukan bahwa frukton yang dihasilkan lebih

banyak pada reaksi yang menggunakan teknik azotrop. Produk reaksi sintesis frukton dengan dan tanpa sistem azeotrop disajikan pada Tabel 2.



Gambar 12. Mekanisme reaksi pembentukan frukton dari etil asetoasetat

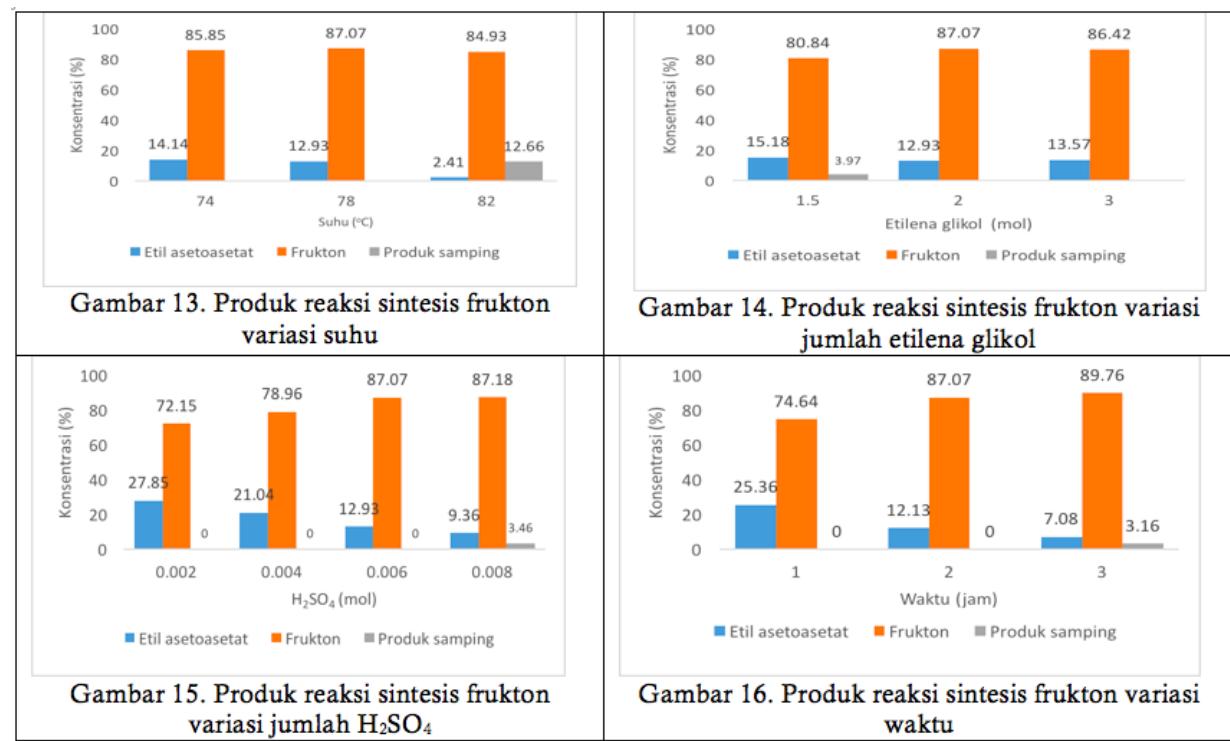
Tabel 2. Produk reaksi sintesis frukton dengan dan tanpa menggunakan sistem azeotrop

Sistem reaksi	Konsentrasi (%)		
	Etil asetoasetat	Frukton	Produk Samping
Refluks dengan sistem azeotrop	12,92	87,07	-
Refluks tanpa sistem azeotrop	14,26	85,12	0,613

Tabel 2 menunjukkan bahwa selain dihasilkan frukton yang lebih banyak, pada reaksi dengan menggunakan teknik azeotrop juga tidak ada produk samping yang dihasilkan. Berdasarkan temuan tersebut, untuk menentukan kondisi optimum reaksi sintesis frukton selanjutnya menggunakan refluks dengan teknik azeotrop. Penentuan kondisi optimum meliputi variasi suhu, jumlah etilena glikol, jumlah katalis, lama waktu reaksi (Li *et al.*, 2017). Variasi suhu dilakukan pada 74°C, 78°C dan 82°C, variasi perbandingan mol etil asetoasetat : etilena glikol 1:1,5; 1:2; dan 1:3, variasi jumlah katalis 0,002 mol; 0,004 mol; 0,006 mol; dan 0,008 mol, serta variasi waktu dilakukan dalam rentang 1 jam selama 4 jam. Data hasil percobaan disajikan pada Gambar 13, Gambar 14, Gambar 15, Gambar 16.

Gambar 13 menunjukkan peningkatan suhu dapat meningkatkan jumlah frukton yang dihasilkan. Hal ini disebabkan karena kenaikan suhu reaksi dapat menghasilkan tumbuhan efektif. Tumbuhan efektif memiliki energi aktivasi yang cukup untuk memutuskan ikatan dan membentuk produk, sehingga konversi

etil asetoasetat menjadi frukton meningkat (Liu, Y., *et al.*, 2014). Namun demikian, semakin meningkatnya suhu, frukton yang dihasilkan menurun karena terbentuknya produk samping. Gambar 14, menunjukkan frukton tertinggi diperoleh pada perbandingan jumlah antara etil asetoasetat dan etilena glikol 1:2 yaitu sebesar 87,07%. Gambar 15 menunjukkan penambahan jumlah katalis dapat meningkatkan jumlah frukton yang dihasilkan. Hal ini disebabkan oleh semakin banyaknya ion H^+ yang dapat bereaksi dengan etil esetoasetat, sehingga etil asetoasetat menjadi aktif dan dapat bereaksi dengan etilena glikol untuk membentuk frukton. Akan tetapi, semakin meningkatnya jumlah mol katalis yang digunakan tidak memberikan peningkatan secara signifikan jumlah frukton yang dihasilkan, dan dihasilkan produk samping. Pada penambahan katalis H_2SO_4 yang terlalu banyak kemungkinan akan menyebabkan dihasilkannya produk samping yang banyak, karena H_2SO_4 bersifat oksidator dan dehidrator. Gambar 16 menunjukkan penambahan lama waktu reaksi meningkatkan frukton yang dhasilkan. Namun pada reaksi selama 3 jam dihasilkan produk samping sebanyak 3,17%. Untuk itu, waktu optimum reaksi sintesis frukton selama 2 jam dengan jumlah frukton yang dihasilkan sebanyak 87,07% tanpa adanya produk samping. Berdasarkan Gambar 13, Gambar 14, Gambar 15, dan Gambar 16, kondisi optimum reaksi sintesis frukton pada suhu 78 °C dengan 0,1 mol etil asetoasetat, 0,2 mol etilena glikol dan 0,006 mol katalis H_2SO_4 selama 2 jam dengan konversi frukton yang dihasilkan sebesar 87,07%.



Simpulan

Jumlah konversi etil asetat pada penggunaan katalis H_2SO_4 dan asam p-tulen sulfonat (PTSA) pada suhu 75 °C hampir sama, yaitu 96,63% untuk katalis H_2SO_4 , dan 96,02% untuk katalis PTSA. Kondisi optimum reaksi sintesis etil asetoasetat pada suhu 82 °C, perbandingan mol etil asetat, etanol, dan natrium 2:1:1, waktu reaksi selama 2 jam dengan konversi etil asetoasetat sebanyak 91,55%. Reaksi pembentukan frukton menggunakan teknik azeotrop dengan pelarut sikloheksana menhasilkan produk yang lebih banyak daripada pembentukan frukton tanpa menggunakan teknik azeotrop. Kondisi optimum sintesis senyawa frukton pada suhu 78 °C, perbandingan mol etil asetoasetat, etilena glikol dan katalis H_2SO_4 1:2:0,06 lama waktu reaksi 2 jam dengan konversi frukton yang dihasilkan sebanyak 87,07%.

Ucapan Terima Kasih

Deputi bidang penguatan riset dan Pengembangan Kemenriatek/Brin RI Tahun 2021. Nomor kontrak: 268/UN40.LP/PT.01.03/2021.

Daftar Referensi

- Chandran, K., Nithya, R., Sankaran, K., Gopalan, A., & Ganesan, V. 2006. Synthesis and characterization of sodium alkoxides. *Bulletin of Materials Science*, 29(2): 173–179.
- Chilev, C. & Simeonov, E. 2017. Reactive Distillation for Ethyl Acetate Production. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 52 (3):463-474.
- Hansley, V., & Schott, S. 1952. *Production Of Ethyl Acetoacetate* (Patent No. 459,833).
- Hartati H., Santoso, M., Triwahyono, S., & Prasetyoko, D. 2013. Activities of Heterogeneous Acid-Base Catalysts for Fragrances Synthesis: A Review, *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 8 (1): 14 – 33.
- Hu, B., Li, C., Zhao, S.X., Rong, L.M., Lv, S.Q., Liang, X. & Qi, C. 2010. Highly Efficient Procedure for the Synthesis of Fructone Fragrance Using a Novel Carbon based Acid. *Molecules*. 15: 5369-5377
- Isac-García, J., Dobado, J.A., Calvo-Flores, F.G., & Martínez-García, H. 2016. *Experimental Organic Chemistry: Laboratory Manual*. Academic Press.
- Kadarohman, A., Astuti, R.M., & Khumaisah, L.L. 2020. *Kinetika dan Mekanisme Reaksi Kompleks Senyawa Orgabik*. UPI Press. Bandung
- Li, R. Y., Song, D. Y., Song, H. Y., & Jing, C. H. E. N. 2017. Brønsted Acidic Ionic Liquids as Efficient and Recyclable Catalysts for the Acetalization of Aldehyde with Alcohol. *Molecular catalysis*, 31(4): 305-315.
- Lin, Q., Li, X., Chen, Y., & Lou, B. 2011. Preparation of fructone catalyzed by aluminium sulfate in ionic liquid medium. *Journal of Saudi Chemical Society*, 15(2): 101-103.
- Liu, Y., Wang, Y. T., Liu, T., & Tao, D. J. 2014. Facile synthesis of fructone from ethyl acetoacetate and ethylene glycol catalyzed by SO₃ H-functionalized Brønsted acidic ionic liquids. *RSC Advances*, 4(43): 22520-22525.
- Minakawa, M., Yamada, Y. M., & Uozumi, Y. 2014. Driving an equilibrium acetalization to completion in the presence of water. *RSC Advances*, 4(69): 36864-36867.
- Pattanaik, B.N. & Mandalia, H.C. 2011. Ethyl Acetate: Properties, Production Processes and Applications-A Review. *International Journal of Current Research and Review*, 03(12): 23-40.
- Putrawan, I. D. G. A., Natan, N., & Syakuron, R. A. 2020. Sintesis Dimerkaptoetil Adipat sebagai Bahan Baku Stabiliser Termal Polivinil Klorida berbasis Timah Organik Ester Balik. *Indonesian Journal of Chemical Research*. 8(2): 85–92.
- Santhanakrishnan A., Shannon A., Peereboom L., Lira C.T., & Miller, D.J. 2013. Kinetics of Mixed Ethanol/n-Butanol Esterification of Butyric Acid with Amberlyst 70 and p-Toluene Sulfonic Acid. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52: 1845–1853.
- Smirnov, A. A., Selishcheva, S. A., & Yakovlev, V. A. 2018. Acetalization catalysts for synthesis of valuable oxygenated fuel additives from glycerol. *Catalysts*, 8(12): 595.
- Smith, M.B. 1994. *Organic Synthesis*. McGraw-Hill Internasional Editions. New York
- Tanabe, Y., Hamasaki, R., & Funakoshi, S. 2001. Powerful Claisen condensation and Claisen–aldol tandem reaction of α,α -dialkylated esters promoted by ZrCl₄- iPr₂NET. *Chemical Communications*, 1(17): 1674–1675.
- Wahyuni, I. 2012. Studi Pemisahan Campuran Azeotrop Etanol-Air dan Isopropil Alkohol-Air melalui Proses Pervaporasi dengan Membran Thin Film Composite Komersial. Universitas Indonesia. Depok.
- Warren, S. 1984. *Organic Synthesis: The Disconnection Approach*. John Wiley & Sons. New York