

**SINTESIS DERIVAT LIMONEN KANDUNGAN
MINYAK KULIT BUAH JERUK SUNKIST
(*Citrus aurantium*)**

Oleh

B. Nainggolan

(Jurusan Kimia, FMIPA – Universitas Negeri Medan)

ABSTRAK

*Minyak kulit buah jeruk sunkist (*Citrus aurantium*) dapat diisolasi dari kulit buah jeruk sunkist dengan destilasi uap air, dan kandungan minyak yang diperoleh dari 400 gram kulit jeruk basah rata-rata 9,51 gram atau 2,38 %. Sifat-sifat fisisnya : berat jenis / 28 °C = 0,8147 gram / ml, indeks bias / 28,5 °C = 1,4681 dan putaran optik $[\alpha]_D^{32} = (+) 116,597$. Komponen utama minyak kulit jeruk sunkist adalah (-) – limonen dengan kadar relatif 98,27 %. Sifat-sifat fisik limonen antara lain : memiliki aroma yang khas seperti aroma minyak kulit jeruk, berat jenis : 0,8412 gram/ml pada 27 °C : waktu retensi (tR) : 6,38 menit, indeks bias 28 °C = 1,4386; putaran optik $[\alpha]_D = + 126,34$.*

Kata kunci : *Derivat, jeruk, limonen, sintesis.*

I. PENDAHULUAN

Minyak atsiri termasuk salah satu produk alam yang banyak digunakan dalam kehidupan sehari-hari. Sejalan dengan kemajuan teknologi, kebutuhan minyak atsiri makin hari terasa semakin penting kegunaannya, terutama dalam industri obat-obatan, parfum dan kosmetika, dan penyedap masakan. Untuk memenuhi kebutuhan tersebut di atas maka sebagian besar minyak atsiri diperoleh dari berbagai jenis tanaman penghasil minyaknya.

Kulit buah jeruk sunkist (*Citrus aurantium*) yang berupa hasil samping buah jeruk sunkist biasanya dibuang setelah diambil daging buahnya. Secara fisik kulit buah jeruk sunkist banyak mengandung minyak dan dapat dimanfaatkan untuk diambil minyaknya. Hingga kini kulit jeruk sunkist yang banyak terdapat di Indonesia, belum banyak dimanfaatkan padahal cukup potensial untuk menghasilkan minyak atsiri.

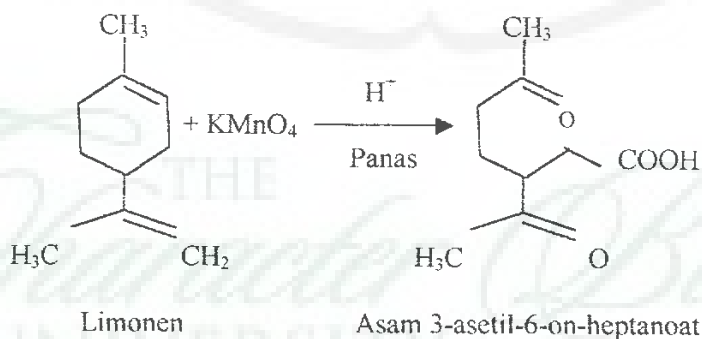
Komponen penyusun minyak kulit jeruk adalah limonen, sitral, dan terpen dalam jumlah yang bervariasi. Menurut Sarwono (1991) kandungan minyak atsiri terdiri dari lebih 90 % limonen, 5 % campuran citral, sitronelal, metil ester dan asam aurantinilat, dan aldehid tidak kurang dari 1 % Greenberg (1968) mengemukakan bahwa komponen utama kandungan minyak kulit jeruk adalah (+)-limonen, sangat reaktif dan termasuk golongan senyawa hidrokarbon tak jenuh.

Senyawa hidrokarbon tak jenuh umumnya sangat reaktif dan dapat digunakan sebagai bahan dasar sintesa senyawa lainnya melalui beberapa reaksi seperti reaksi addisi dan oksidasi (Allinger, 1976).

Penulis telah melakukan serangkaian penelitian tentang sintesis derivat limonen dari minyak kulit buah jeruk sunkist, melalui reaksi oksidasi, addisi, oksi merkurasi - demercurasi, esterifikasi, dan polimerisasi, yang penulis laksanakan dalam rangka magang penelitian dosen LPTK di UGM Yogyakarta tahun 1995 - 1996.

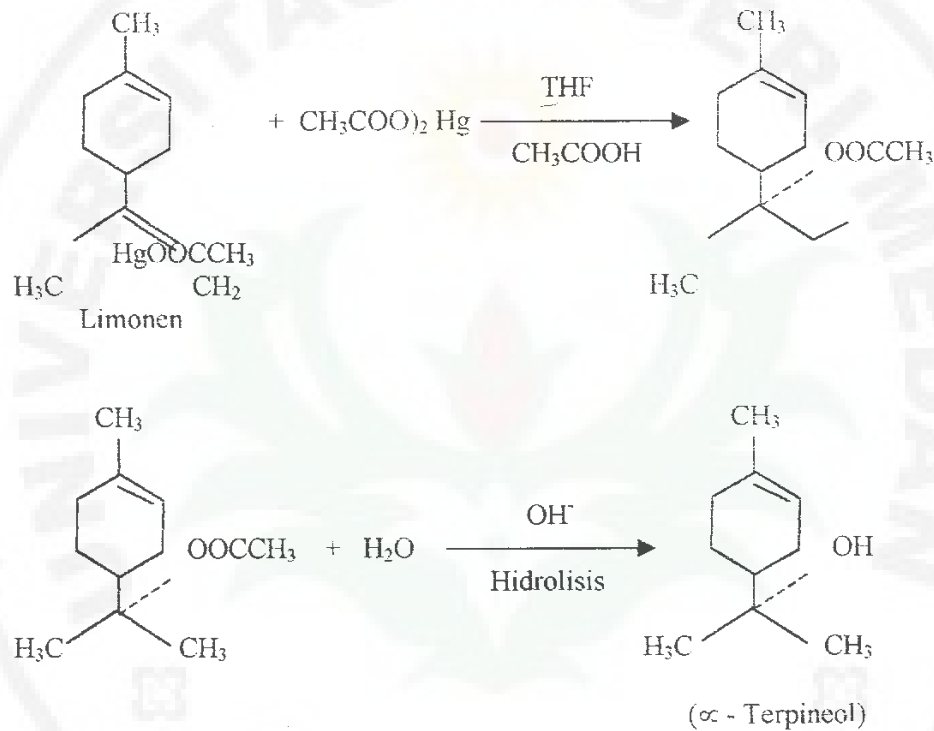
1. Oksidasi limonen

Kalium permanganat, KMnO_4 , merupakan oksidator kuat, dapat mengoksidasi ikatan rangkap dua karbon-karbon. Oksidasi ikatan rangkap dua karbon-karbon dengan kalium permanganat, KMnO_4 , menghasilkan diol yang kemudian mengalami oksidasi lanjut menghasilkan keton atau asam karboksilat. Oksidasi limonen dengan kalium permanganat, KMnO_4 , dapat diperkirakan berlanjut hingga dihasilkan keton dan asam karboksilat (Carey, FA; 1977) dan (March, J., 1985).



2. Oksimerkurasi – demerkurasi limonen dalam THF – Asam asetat

Reaksi oksimerkurasi-demerkurasi terhadap limonen merupakan reaksi hidrasi Markovnikov dan produk yang dihasilkan adalah α -terpineol. Reaksinya dapat dinyatakan sebagai berikut (Brown, H.C., 1970).

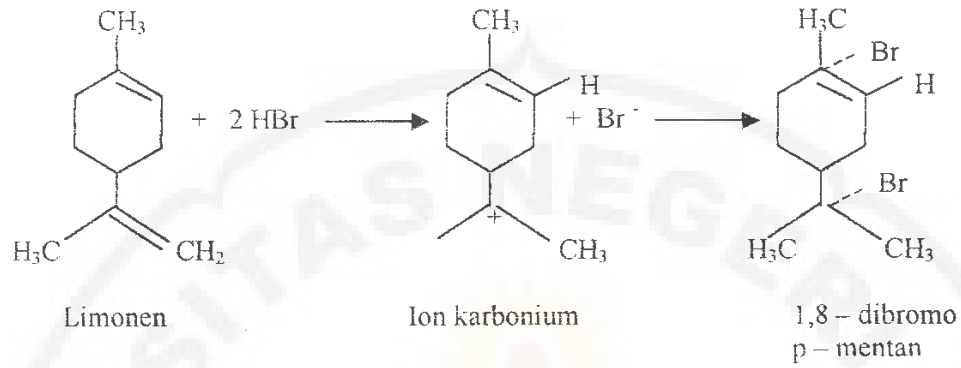


3. Adisi HBr pada limonen

Asam bromida, HBr, merupakan reagen elektrofilik yang dapat ditambahkan pada limonen. Struktur limonen memiliki dua ikatan rangkap dua karbon-karbon, ini berarti satu mol limonen memerlukan dua mol asam bromida, HBr.

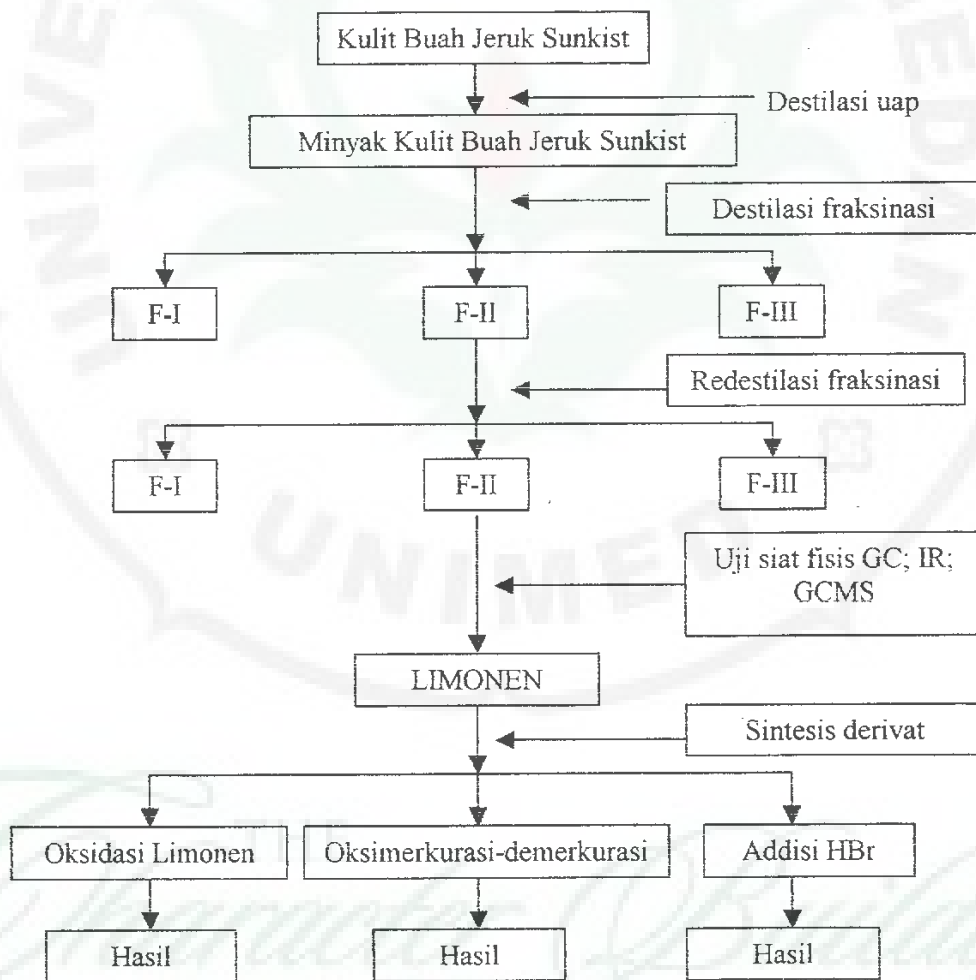
Reaksi addisi asam bromida, HBr, pada limonen, arahnya mengikuti aturan Markovnikov, melalui intermediet ion karbonium tersier dan dihasilkan 1,8 – dibromo – p – mentan.

Reaksinya dapat ditulis (Bansal, R.K., 1983).



4. Prosedur Penelitian

DIAGRAM ALIR



Hasil sintesis diidentifikasi dengan GC dan IR

II. HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN

1. Minyak Kulit Jeruk Sunkist (*Citrus aurantium*)

Tabel 1. Minyak kulit jeruk sunkist yang diperoleh dari masing-masing 400 gram kulit jeruk sunkist dan tetapan fisiknya.

Percobaan	Berat Minyak (gr)	Kadar (%)	Bj ²⁸ (gr/ml)	Indeks bias n ^{28,5}	Putaran Optik [α] _D ³²
I	9,45	2,36	0,8146	1,4682	+ 116,74
II	9,32	2,33	0,8149	1,4678	+ 116,81
III	9,86	2,46	0,8145	1,4681	+ 116,98
IV	9,43	2,36	0,8147	1,4684	+ 116,86
Jumlah	38,06				
Rerata	9,51	2,38	0,8147	1,4681	+ 116,59

Kromatogram minyak kulit jeruk sunkist disajikan pada lampiran 1. Dari kromatogram diketahui minyak kulit jeruk sunkist mengandung satu komponen utama dengan kadar relatif 98,49 % dan waktu retensi (tR) 6,361 menit.

2. Destilasi fraksinasi pengurangan tekanan minyak kulit jeruk sunkist

Tabel 2. Hasil destilasi fraksinasi pengurangan tekanan dari 30 gram minyak kulit jeruk sunkist

Fraksi	Berat (g)	Titik didih (°C)	Tekanan (mmHg)
I	3,6	84 – 86	39 – 40
II	22,8	85 – 87	39
III	2,4	87 - 91	39,6
Residu	1,2		

Kromatogram dari masing-masing fraksi disajikan pada lampiran 2.

3. Redestilasi fraksinasi pengurangan tekanan dari 22 gram fraksi II

Hasil redestilasi fraksinasi diperoleh 18 g fraksi dua dengan titik didih 84 – 85,5°C, tekanan 39 mmHg, berat jenis 27°C = 0,8412 g/ml, indeks bias (n_D^{20}) = 1,4386 / 28°C, putaran optik $[\alpha]_D^{32°C} = + 126,36^\circ$.

Dari literatur diperoleh data-data tetapan fisik limonen dengan : titik didih 178°C, berat jenis 20°C = 0,8411 g/ml, $n_D^{20} = 1,4730$ dan putaran optik $[\alpha]_D^{20} = - 125,6^\circ$.

Kromatogram dari fraksi dua menunjukkan satu puncak dominan dengan kadar relatif 98,27 % dan waktu retensi (tR) = 6,385 menit. Kromatogram fraksi dua disajikan pada lampiran 3.

Spektrum inframerah, IR, fraksi dua (diperkirakan limonen) disajikan pada lampiran 4, dan data interpretasi spektrum adalah seperti dalam tabel 3.

Tabel 3. Data Interpretasi spektrum IR limonen dari fraksi dua

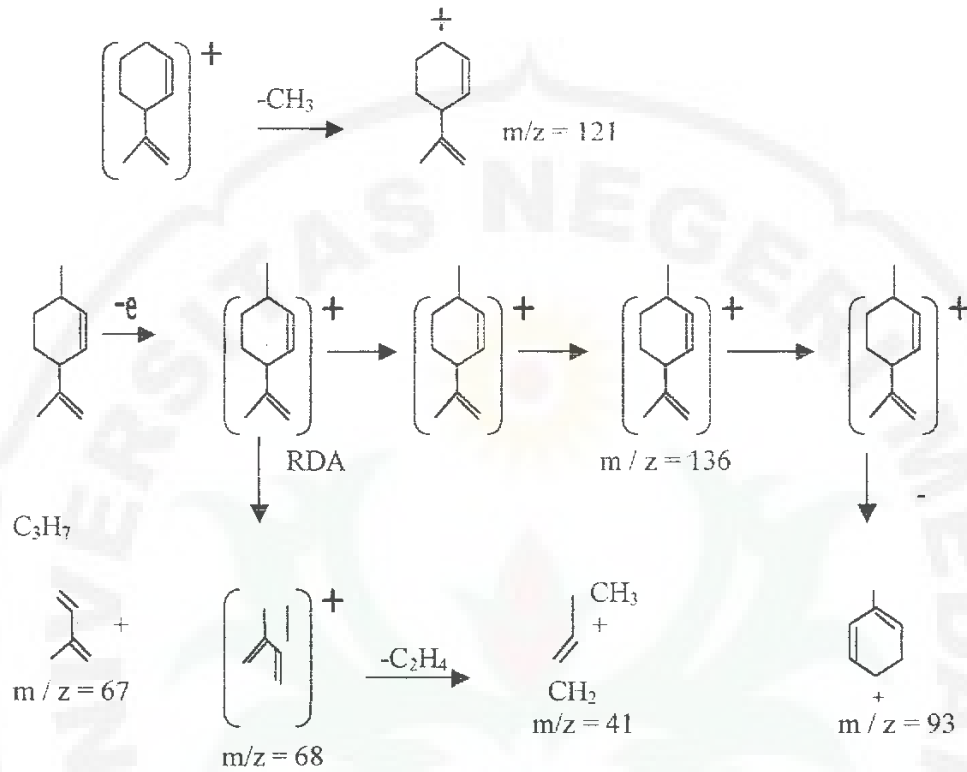
Serapan (cm^{-1})	Gugus Karakteristik
3072,4	C-H _{str} dari gugus karbon tak jenuh
2835,2 dan 2725,2	Rentangan C-H dari gugus -CH ₂ dan -CH ₃
887,2	Serapan >C=CH ₂ , vilinidin
1645,2	Gugus >C=C< alifatik
1436,9 dan 1377,1	Memperkuat rentangan C-H dari -CH ₂ dan -CH ₃

Spektrum dari spektroskopi massa (GC-MS) limonen disajikan pada lampiran 5, dan data-data spektrumnya seperti pada tabel 4.

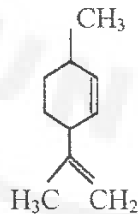
Tabel 4. Data spektroskopi massa limonen

m/e	Persentase limpahan	Keterangan
136	22,4	H ⁺
121	20,4	H ⁺ - CH ₃
93	60,0	H ⁺ - C ₃ H ₇
68	100,0	H ⁺ - C ₅ H ₈
67	63,6	H ⁺ - C ₅ H ₇
41	46,0	H ⁺ - C ₇ H ₁₀

Perkiraan fragmentasi spektrum masa limonen (lampiran 5).



Dari spektrum infra merah, IR, dan spektrum massa yang diperkuat oleh fragmentasi MS dan metoda "spiking", maka struktur molekul yang memungkinkan adalah :



Senyawa dengan rumus molekul $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ dan struktur seperti di atas dikenal sebagai (+)-limonen atau (+)-4 isopropenil-1-metilsikloheksen.

4. Oksida Limonen

Hasil yang diperoleh dari oksidasi 3,4 g (0,025 mol) limonen adalah 0,36 g (10,56 %). Kromatogramnya disajikan pada lampiran 6. Pada kromatogram terlihat puncak kromatogram kedua sebagai hasil oksidasi dengan kadar 10,56 % dan waktu retensi 2,342 menit.

Spektrum infra merah, IR, hasil oksidasi limonen disajikan pada lampiran 7, dan data interpretasi spektrumnya terdapat pada tabel 5.

Tabel 5. Data interpretasi spektrum IR hasil oksidasi limonen

Serapan (cm^{-1})	Gugus Karakteristik
3460,1	Gugus OH dari Karboksilat
2869,9	Rentangan C-H dari gugus $-\text{CH}_2^-$ dan $-\text{CH}_3$
1716,5	Gugus C = O
1456,2 dan 1380,9	Memperkuat rentangan C-H dari $-\text{CH}_2^-$ Dan $-\text{CH}_3$
1118,6	C-O karbon karbonil

5. Oksimerkurasi-demerkurasi dalam pelarut asam asetat

Hasil oksimerkurasi-demerkurasi 3,4 gram limonen dalam pelarut asam asetat adalah 2,52 gram atau 74,21 %. Kromatogramnya disajikan pada lampiran 8. Pada kromatogram terlihat satu puncak dominan dengan kadar 74,21 % dan waktu retensi (tR) 2,487 menit.

Spektrum infra merah, IR, hasil oksimerkurasi-demerkurasi disajikan pada lampiran 9, dan data interpretasi spektrum infra merah seperti pada tabel 6.

Tabel 6. Data interpretasi spektrum IR hasil oksimerkurasi-demerkurasi limonen

Serapan (cm^{-1})	Gugus Karakteristik
3600-3200	Gugus OH dari alkohol
2976	C-H _{str} dari karbon tak jenuh
2898	C-H dari gugus -CH ₂ - dan -CH ₃
1645,2	>C=C< senyawa alifatik
1452,3 dan 1382,9	Memperkuat serapan dari gugus -CH ₂ ⁻ Dan -CH ₃ ⁻
1087,8	Gugus C-O dari alkohol.

6. Addisi Limonen

Hasil yang diperoleh dari addisi HBr terhadap 6,8 gram limonen adalah 14,9 gram atau 100 %. Kromatogramnya disajikan pada lampiran 10. Pada kromatogram terlihat satu puncak dominan dengan kadar 100 % dan waktu retensi (tR) adalah 2,254 menit.

Spektrum infra merah dari addisi HBr terhadap limonen disajikan pada lampiran 11, dan data interpretasi spektrum adalah seperti tabel 7 berikut.

Tabel 7. Data interpretasi spektrum IR hasil addisi HBr terhadap limonen

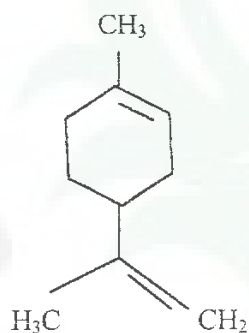
Serapan (cm^{-1})	Gugus Karakteristik
2927,7-2835,2	C-H dari gugus -CH ₂ ⁻ dan -CH ₃ ⁻
1444,6	Gugus -CH ₂ -
1369,4	Gugus -CH ₃
759,6	Gugus C-Br

III. KESIMPULAN

Dari hasil penelitian dan pembahasan dapat disimpulkan sebagai berikut:

1. Minyak kulit buah jeruk sunkist (*Citrus aurantium*) dapat diisolasi dari kulit buah jeruk sunkist dengan destilasi uap air, dan kandungan minyak yang diperoleh dari 400 gram kulit jeruk basah rata-rata 9,51 gram atau 2,38 %. Sifat-sifat fisiknya : berat jenis/28°C = 0,8147 gr/ml, indeks bias/28,5°C = 1,4681 dan putaran optik $[\alpha]_D^{32} = (+) 116,597$.
2. Komponen utama minyak kulit jeruk sunkist adalah (+) – limonen dengan kadar relatif 98,27 %. Sifat-sifat fisik limonen antara lain : memiliki aroma yang khas seperti aroma minyak kulit jeruk, berat jenis : 0,8412 gr/ml pada 27°C ; waktu retensi (tR) : 6,38 menit; indeks bias/28°C = 1,4386 ; putaran optik $[\alpha]_D = + 126,34$.

Struktur molekul (+) – limonen adalah :



Limonen
((+)-4-isopropenil-sikloheksena)

3. Limonen dapat dioksidasi menggunakan oksidator KMnO_4 menghasilkan asam-3-astil-6-on-heptanoat.
4. Oksimerkurasi-demerkurasi limonen pada pelarut THF-asam asetat menghasilkan terpinil asetat, dan terpinil asetat mengalami hidrolisis menjadi α -terpineol.
5. Limonen dapat diadisi oleh HBr pada temperatur 28-30°C dan menghasilkan senyawa 1,8-dibromo-p-mentan.

DAFTAR PUSTAKA

- Allinger, Caav, M.P, Jongh, D., Johnson, C.R., Lebel, N.A., Stevens, 1976, Organic Chemistry, 2rd, Worth Publisher, Inc., New York.
- Bansal, R.K., 1983, Organic Reaction Mechanism, Tata McGraw-Hill Publishing Company Limited, New Delhi.
- Brown, H.C., and Geoghegan, P.J.Jr., 1970, The Oxymercuration-Demercuration of Representative Olefins in an Aqueous System, J. Org. Chem.
- Carey, F.A., and Sundberg, R.J., 1977, Advanced Organic Chemistry, Reaction and Synthesis, Part B. Plenum Publishing Corporation, New York.
- Lampman, G.M., and Sharpe, S.D., 1983, A Phase Transfer Catalyzed Permanganate Oxydation, J. Chem. Educ.
- March, J., 1985, Advanced Organic Chemistry, Reactions, Mechanisms, and Structure, 3rd, John Wiley and Sons, New York.
- Sarwono, 1991, Jeruk dan Kerabatnya, Penebar Swadaya, Jakarta.
- Sastrohamidjojo, H., 1988, Spektroskopi, Infra Merah, FMIPA-UGM, Yogyakarta.
- Vogel, A., 1989, Texbook of Practical Organic Chemistry, 5th ed, ELB and Longman, London.