

**PEMANFAATAN GLISEROL DALAM SINTESIS SENYAWA 2,3-DIBROMO ETIL ESTER
SEBAGAI SENYAWA ANTARA ANTIDOTUM DIMERKAPROL**

Aulia Inayati, Jumina, Tutik Dwi Wahyuningsih
Jurusan Kimia FMIPA Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta

Abstrak

The synthesis of 2,3-dibromo ethyl ester using glycerol as the starting material from biodiesel by-product has been carried out. The synthesis was carried out in four steps i.e (1) dehydration of glycerol with formic acid to give allyl alcohol by distillation method at 195-260 °C, (2) bromination reaction of allyl alcohol at -2-0 °C in chloroform to yield 2,3-dibromo propanol, (3) oxidation of 2,3-dibromo propanol using nitric acid 50-60°C to yield 2,3-dibromo propanoic acid, (4) esterification reaction using ethanol and 95 % sulfuric acid to yield 2,3-dibromo ethyl ester. Structural characterization was done by means of IR, ¹H-NMR, and GC-MS spectrometers. Allyl alcohol was produced by distillation method of glycerol in 60.91% of yield and 82.89% purity. The bromination reaction of allyl alcohol produced 2,3-dibromo propanol in 83% yield and 99.42% purity. Oxidation reaction produced 2,3-dibromo propanoic acid in 65.22% and 74.96% purity. A precursor of dimercaprol antidote (2,3-dibromo ethyl ester) was produced in 83,50% of yield.

Keywords : 2,3-dibromo ethyl ester, dimercaprol antidote, glycerol, biodiesel

PENDAHULUAN

Sumber energi pada umumnya berasal dari batu bara, minyak dan gas bumi. Semua sumber energi ini sifatnya terbatas. Keterbatasan ini menyebabkan adanya pemikiran untuk membuat sumber energi alternatif. Biodiesel adalah salah satu sumber energi yang menjanjikan. Selain itu, biodiesel juga bersifat ramah terhadap lingkungan karena sintesisnya menggunakan bahan alam yang dapat diperbaharui.

Biodiesel adalah senyawa monoalkil ester yang diproduksi melalui reaksi transesterifikasi antara trigliserida dengan metanol menjadi metil ester dan gliserol dengan bantuan katalis basa (Mittelbach dan Remschmidt, 2004). Reaksi transesterifikasi ini menghasilkan biodiesel sebagai hasil utamanya dan gliserol sebagai hasil sampingnya. Gliserol sebagai hasil samping reaksi transesterifikasi perlu dikaji pemanfaatannya. Gliserol juga dapat diperoleh melalui reaksi saponifikasi dan reaksi hidrolisis terhadap trigliserida. Gliserol digunakan dalam berbagai industri dan paling banyak pada industri farmasi sebagai salah satu komponen kosmetik, juga digunakan dalam pembuatan *elixir*, seperti Theopilin yang digunakan untuk menangani masalah pernapasan, seperti asam dan bronchitis (David dan S.Henry, 2009). Struktur gliserol yang mengandung tiga gugus hidroksi pada setiap atom karbonnya, memungkinkan untuk menjadikannya sebagai bahan dalam sintesis dimercaprol. Dimercaprol atau BAL (*British Anti-Lewisite*) telah digunakan dalam dunia medis selama lebih dari 60 tahun (Tabangcura dan Daubert, 2008). Kebanyakan digunakan sebagai bahan pengkhat untuk keracunan arsen, timbal, merkuri, dan emas.

METODE PENELITIAN**Sintesis Alil Alkohol**

Gliserol sebanyak 21,90 mL (0,3 mol) dan asam format sebanyak 7,54 mL (0,2 mol) dimasukkan ke dalam labu leher tiga yang dilengkapi dengan kondensor destilasi. Campuran didestilasi dan destilat pada suhu 260°C ditampung. Kemudian destilasi diulangi sebanyak 3 kali dengan penambahan 5,3 mL (0,14 mol) asam format. Destilat 260°C dikumpulkan dan ditambah NaOH pellet. Kemudian didestilasi kembali. Destilat pada temperatur 97°C diambil sebagai alil alkohol, dan dianalisis dengan spektrometer IR, ¹H NMR dan GC-MS.

Brominasi Alil Alkohol

Diambil 5,5 mL (0,08 mol) alil alkohol dan dimasukkan ke dalam labu leher tiga 250 mL yang dilengkapi dengan pengaduk magnet, corong tetes, dan pendingin balik. Ke dalam labu ditambahkan 25 mL kloroform. Selanjutnya ke dalam corong tetes dimasukkan 4,1 mL (0,08 mol) bromin yang dilarutkan dalam 25 mL kloroform. Campuran bromin dan kloroform ditambahkan ke dalam labu secara bertetes-tetes. Suhu dijaga agar tetap pada -2-0°C. Reaksi dilakukan ± 1 jam. Hasil dianalisis dengan spektrometer IR, ¹H NMR dan GC-MS.

Oksidasi 2,3-dibromo propanol

Sebanyak 2,05 gr (9,49 mmol) 2,3-dibromo propanol dimasukkan ke dalam labu leher tiga yang dilengkapi dengan pengaduk magnet, corong tetes dan pendingin balik. Kemudian ke dalam corong tetes dimasukkan 2,92 mL asam nitrat. Penambahan asam nitrat dilakukan secara bertetes-tetes. Reaksi dipantau dengan KLT. Hasil di ekstrak dengan etil asetat sebanyak 3 × 25 mL. Lapisan

organik dikumpulkan kemudian dikeringkan dengan Na_2SO_4 anhidrat dan dievaporasi. Selanjutnya dianalisis dengan spektrometer IR, ^1H NMR dan GC-MS.

Esterifikasi asam 2,3-dibromo propanoat

Sebanyak 1 g (4,35 mmol) asam 2,3-dibromo propanoat, 10 ml etanol 95% dan 0,5 mL H_2SO_4 pekat dimasukkan ke dalam labu leher tiga yang dilengkapi dengan pengaduk magnet, corong tetes dan pendingin balik. Campuran direfluks. Selanjutnya hasil reaksi diekstraksi dengan diklorometana. Lapisan diklorometana diambil dan dicuci dengan air. Lapisan organik diambil, kemudian dikeringkan dengan Na_2SO_4 anhidrat, dan dievaporasi. Hasil dianalisis dengan spektrometer IR, ^1H NMR dan kromatografi gas dispiking etanol.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Sintesis Alil alkohol

Alil alkohol dihasilkan melalui reaksi gliserol dengan asam format. Reaksinya dilakukan dengan metode destilasi. Produk yang dihasilkan seberat 10,61 g berupa cairan kental berwarna bening dan berbau menyengat. Produk yang diperoleh diuji kebenaran struktur dan kemurniannya dengan menggunakan spektrometer IR, ^1H NMR dan GC-MS.

Analisis dengan spektrometer inframerah menghasilkan spektrum pada Gambar 1 yang menunjukkan adanya gugus hidroksi (-OH) pada serapan lebar 3417 cm^{-1} . Serapan pada daerah 2939 cm^{-1} menunjukkan adanya rentangan (*stretching*) ikatan $\text{C}_{\text{sp}}^3\text{-H}$ yang diperkuat oleh serapan pada daerah 1427 cm^{-1} yang menunjukkan adanya bengkokan (*bending*) ikatan $\text{C}_{\text{sp}}^3\text{-H}$ dari metilen. Rentangan ikatan $\text{C}_{\text{sp}}^2\text{-H}$ pada daerah $3100\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ tidak terlihat karena adanya serapan lebar pada daerah 3417 cm^{-1} dari gugus hidroksi (-OH). Namun, adanya ikatan $\text{C}_{\text{sp}}^2\text{-H}$ dapat ditunjukkan oleh serapan tajam pada daerah 1643 cm^{-1} yang merupakan serapan akibat rentangan gugus alkena (C=C). Karakteristik gugus -C-H vinil terminal ditunjukkan oleh adanya serapan di luar bidang dengan intensitas sedang pada daerah 925 cm^{-1} dan 995 cm^{-1} .

Analisis ^1H NMR menunjukkan adanya 3 puncak yaitu puncak A, B dan C. Puncak A (multiplet) dengan $\delta = 5,8\text{-}6,3\text{ ppm}$ dan hasil integrasinya setara dengan 1 atom H, diduga berasal dari 1 proton dari -CH. Proton dari -CH berikatan rangkap dua. Adanya ikatan rangkap dua tersebut mengakibatkan proton bersifat kurang terlindungi dan resonansi bekerja pada

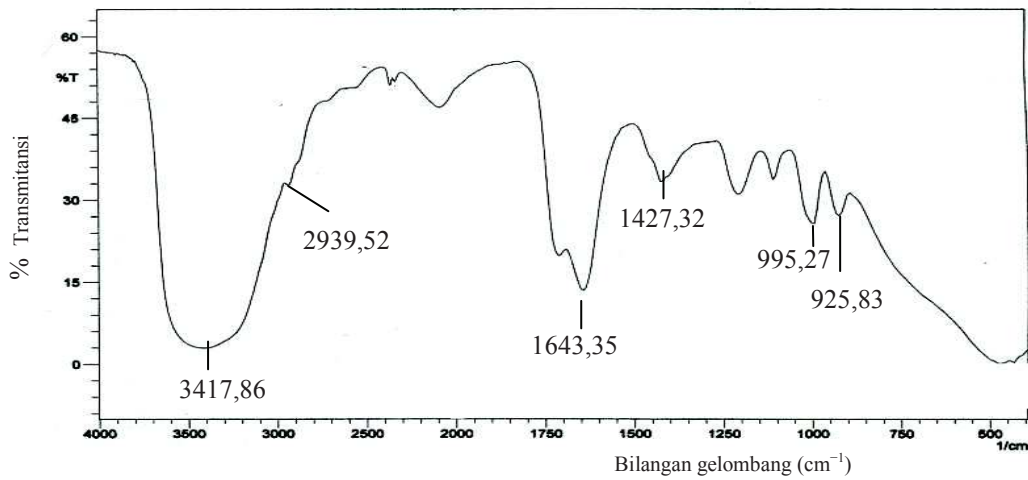
medan yang rendah (*downfield*). Dengan demikian, proton mempunyai geseran kimia yang lebih tinggi dibanding proton lain. Puncak B (multiplet) dengan $\delta = 5,1\text{-}5,45\text{ ppm}$ dan hasil integrasinya setara dengan 2 atom H, diduga berasal dari 2 proton dari -CH₂. Proton ini juga berikatan rangkap dua sehingga daerah pergeseran kimianya terletak pada daerah kurang terlindungi. Puncak C (singlet) dengan $\delta = 4,1\text{ ppm}$ dan hasil integrasinya setara dengan 3 atom H diduga berasal dari proton dari -CH₂. Hasil integrasi yang tidak sesuai dengan jumlah proton ini diduga karena adanya interferensi dari pengotor yang masih tertinggal pada produk. Sekalipun hasil integrasi puncak C tidak sesuai dengan jumlah proton, namun jika dibandingkan dengan spektra dari *Chemdraw* daerah pergeseran kimianya menunjukkan daerah pergeseran kimia dari -CH₂ sehingga dapat dipastikan puncak C merupakan puncak dari proton -CH₂. Kenampakannya yang singlet menandakan bahwa pengaruh proton tetangga tidak signifikan. Sedangkan puncak proton -OH tidak muncul karena proton -OH pada dasarnya sulit terdeteksi. Secara teoritis puncak dari proton -OH akan muncul pada daerah $\delta = 2,0\text{ ppm}$.

Analisis lebih lanjut dengan GC-MS terhadap produk yang dihasilkan memberikan kromatogram GC dan spektrum massa. Kromatogram menunjukkan adanya 2 puncak dan puncak ke-1 diperkirakan senyawa alil alkohol dengan t_R 2,54 menit dan kemurnian 82,89%. Hal ini didukung oleh adanya puncak ion molekular pada m/z 58 yang sesuai dengan berat molekul senyawa alil alkohol. Hal ini menandakan bahwa alil alkohol bersifat stabil. Puncak yang muncul pada m/z 57 merupakan puncak dasar yang berasal dari pelepasan radikal H. Berdasarkan hasil analisis menggunakan spektroskopi IR, ^1H NMR dan GC-MS dapat disimpulkan bahwa sintesis alil alkohol telah berhasil dilakukan dengan rendemen 60,91%

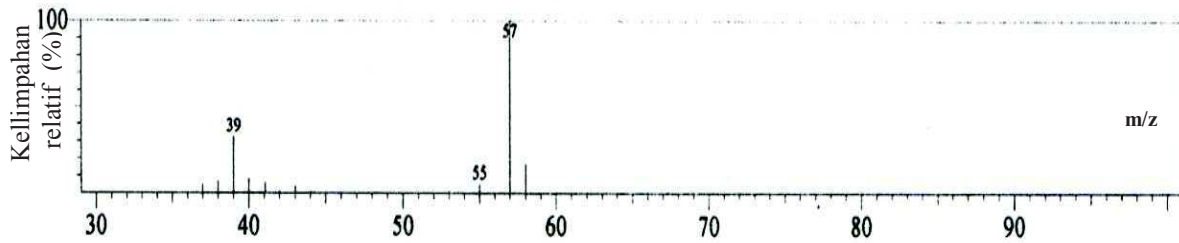
Brominasi alil alkohol

Identifikasi bahwa reaksi brominasi terhadap alil alkohol telah berhasil dapat dibuktikan secara fisik dengan bau menyengat dari produk. Produk yang dihasilkan seberat 14,48 g dan rendemen sebesar 83%. Produk yang diperoleh diuji kebenaran struktur dan kemurniannya dengan menggunakan spektrofotometer IR, ^1H NMR dan GC-MS. Hasil analisis produk dengan menggunakan spektrometer IR disajikan

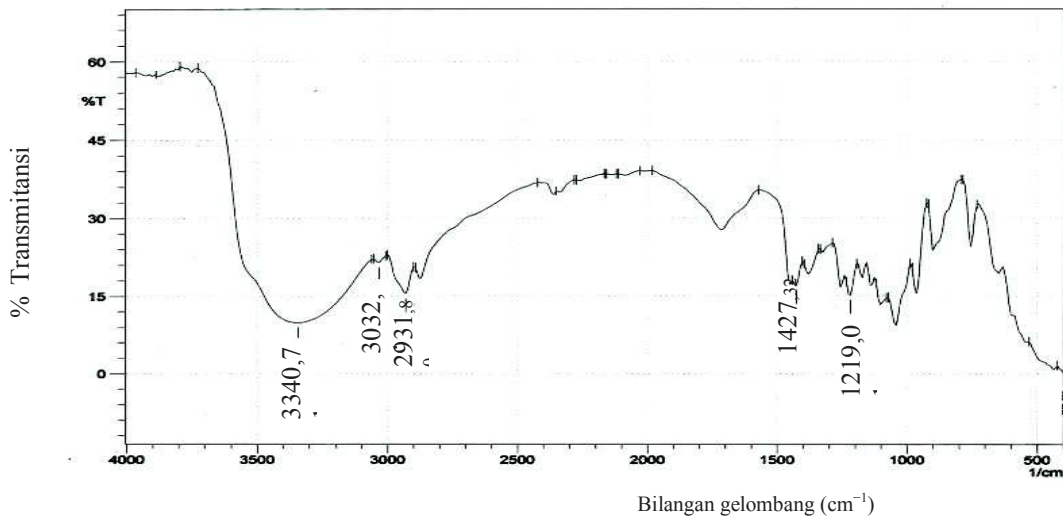
pada Gambar 3. Spektrum IR pada Gambar 3 menunjukkan bahwa senyawa yang dianalisis



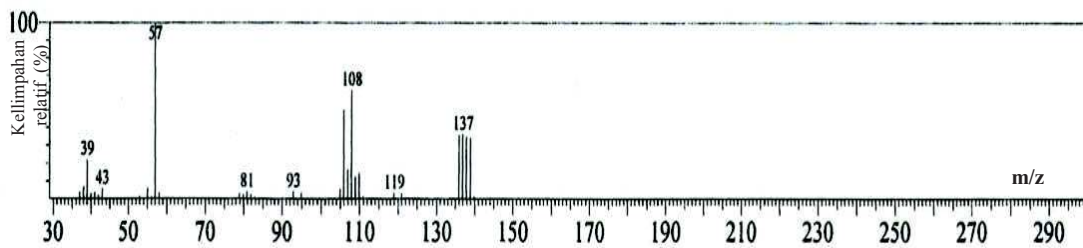
Gambar 1 Spektrum IR alil alkohol



Gambar 2 Spektrum massa alil alkohol



Gambar 3 Spektrum IR brominasi alil alkohol



Gambar 4 Spektrum massa pada t_R 12,49 menit

masih memiliki gugus hidroksi (-OH) yang ditunjukkan oleh serapan lebar pada daerah 3340 cm^{-1} . Serapan pada daerah 3032 cm^{-1} ; 2931 cm^{-1} dan 2877 cm^{-1} menunjukkan adanya rentangan ikatan $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ yang diperkuat oleh serapan pada daerah 1427 cm^{-1} yang menunjukkan adanya gugus metilen. Sedangkan serapan tajam pada daerah 1643 cm^{-1} yang merupakan serapan gugus alkena (C=C) hilang yang menandakan bahwa ikatan C=C telah diadisi oleh Br_2 . Adisi Br_2 pada alkena juga diperkuat dengan adanya serapan pada 1219 cm^{-1} yang menunjukkan adanya ikatan $\text{CH}_2\text{-Br}$.

Keberhasilan brominasi alil alkohol juga dapat dibuktikan dari hasil spektrum ^1H NMR. Puncak A memberikan serapan singlet dengan $\delta = 6,0$ ppm dan hasil integrasinya setara dengan 1 atom H diduga sebagai puncak pelarut kloroform. Puncak A kemungkinan berasal dari proton kloroform yang digunakan sebagai pelarut. Puncak utama adalah Puncak B (multiplet) dengan $\delta = 3,8\text{-}4,1$ ppm dan hasil integrasinya setara dengan 5 atom H diperkirakan berasal dari proton C1, C2 dan C3. Proton-proton ini memiliki daerah pergeseran kimia yang berdekatan dan resolusi (frekuensi radio) alat yang digunakan hanya 60 MHz, sehingga kemunculannya bertumpukan. Sedangkan puncak proton -OH tidak muncul karena proton -OH pada dasarnya sulit terdeteksi. Untuk lebih meyakinkan bahwa reaksi brominasi alil alkohol telah berhasil maka dilakukan analisis lebih lanjut dengan GC-MS. Kromatogram GC hasil brominasi alil alkohol menunjukkan adanya 2 puncak, puncak 1 dengan t_R 12,49 menit dengan kemurnian 99,42% diperkirakan merupakan senyawa hasil brominasi alil alkohol.

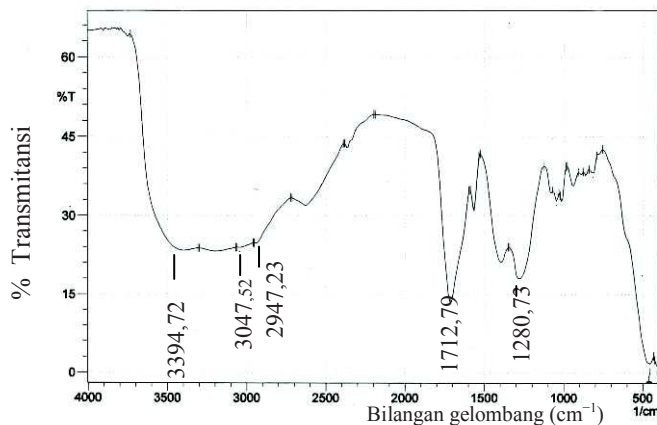
Adanya atom Br dalam senyawa yang dianalisis dibuktikan oleh adanya puncak-puncak kembar berjarak 2 sma (satuan massa atom) yang merupakan isotop dari atom Br. Atom Br mempunyai dua isotop di alam, yaitu isotop ^{79}Br dan ^{81}Br (Silverstein dkk., 1991). Puncak pada m/z 137 ($\text{M-}^{79}\text{Br}$) dan m/z 139 ($\text{M-}^{81}\text{Br}$) berasal dari pelepasan radikal atom Br. Adanya puncak dengan m/z 93 dan m/z 95 merupakan karakteristik untuk gugus $^{12}\text{CH}_2\text{-}^{79}\text{Br}^+$ dan $^{12}\text{CH}_2\text{-}^{81}\text{Br}^+$ dan puncak m/z 57 merupakan puncak dasar dari spektra tersebut. Puncak m/z 218 yang merupakan berat molekul senyawa 2,3-dibromo propanol dan puncak yang lain yaitu $\text{M} + 2$ (ion molekul plus 2 sma) dengan $m/z = 220$ tidak muncul, yang mengindikasikan bahwa senyawa 2,3-dibromo propanol tidak stabil dan mudah mengalami fragmentasi.

Oksidasi 2,3-dibromo propanol

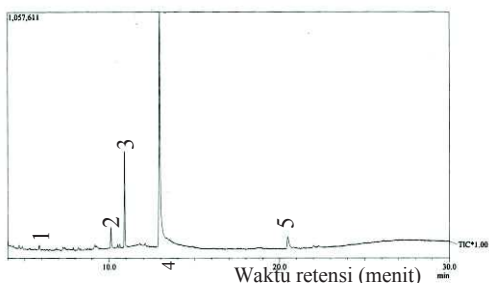
Produk hasil oksidasi 2,3-dibromo propanol yang dihasilkan seberat 1,35 g berbentuk cair berwarna kuning jernih dan berbau menyengat. Kebenaran struktur senyawa hasil dianalisis dengan spektrometer IR yang tampak pada Gambar 5. Spektrum IR menunjukkan bahwa senyawa yang dianalisis merupakan suatu asam karboksilat yang ditandai dengan adanya serapan tajam pada daerah 1712 cm^{-1} yang merupakan serapan akibat rentangan gugus karbonil (C=O) dan adanya serapan lebar pada daerah 3394 cm^{-1} yang merupakan serapan akibat rentangan gugus hidroksi (-OH). Serapan pada daerah 3047 cm^{-1} dan $2947,23\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya rentangan ikatan $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$. Munculnya serapan pada daerah 1280 cm^{-1} menunjukkan adanya ikatan $\text{CH}_2\text{-Br}$. Untuk dapat membuktikan keberhasilan terbentuknya senyawa asam 2,3-dibromo propanoat, maka dilakukan analisis lebih lanjut dengan spektrometer ^1H NMR.

Spektrum ^1H NMR menunjukkan adanya 3 puncak, namun hanya satu puncak yang merupakan puncak utama yaitu puncak B, sedangkan puncak A dan C diduga sebagai puncak pengotor. Hal ini diperkuat dengan persentase integrasinya yang kecil. Puncak B (singlet) dengan $\delta = 5,1$ ppm dan hasil integrasinya setara dengan 3 atom H diduga berasal dari proton $\text{-CH}_2\text{-CH-}$. Proton-proton ini memiliki daerah pergeseran kimia yang berdekatan sehingga kemunculannya hanya diwakilkan oleh satu puncak saja. Sedangkan puncak proton -OH secara teoritis berada pada $\delta = 11,0$ ppm namun tidak muncul. Untuk lebih meyakinkan bahwa oksidasi terhadap senyawa 2,3-dibromo propanol telah berhasil maka dilakukan analisis lebih lanjut dengan GC-MS.

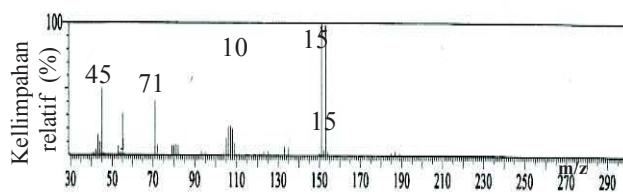
Kromatogram GC dan spektra massa produk hasil oksidasi tampak pada Gambar 6 dan 7. Kromatogram GC menunjukkan adanya 5 puncak spektra dan puncak ke-4 diperkirakan senyawa produk t_R 12,96 menit dan kemurnian 74,96%. Puncak pada m/z 57 merupakan puncak dasar yang berasal dari ion molekular CHCOO . Puncak m/z 107 merupakan puncak dari ion molekular CH_2CHBr . Sedangkan puncak pada m/z 44 merupakan puncak yang berasal dari ion molekular COO . Puncak m/z 232 yang merupakan berat molekul senyawa 2,3-dibromo propanol tidak muncul, yang mengindikasikan bahwa senyawa 2,3-dibromo propanol tidak stabil dan mudah mengalami fragmentasi. Hasil analisis dengan spektrometer IR, ^1H NMR dan GC-MS menunjukkan keberhasilan



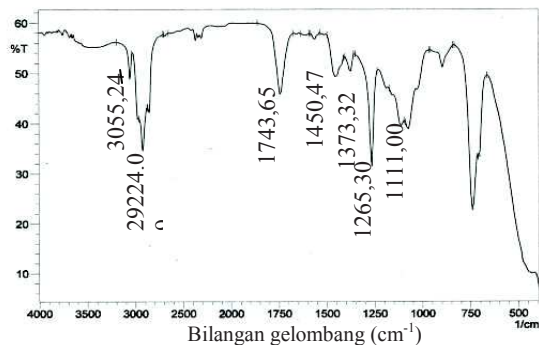
Gambar 5 Spektrum IR produk oksidasi



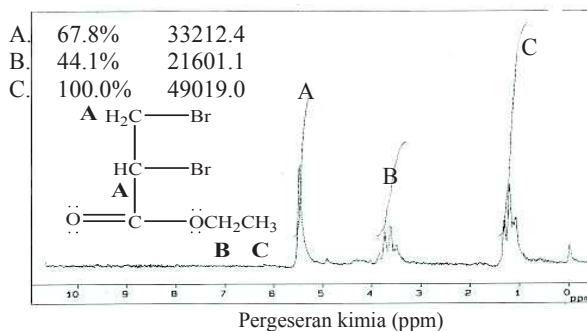
Gambar 6 Kromatogram GC produk oksida:



Gambar 7 Spektrum massa pada t_R 12,96 menit



Gambar 8 Kromatogram IR produk esterifikasi



Gambar 9 Kromatogram ¹H NMR produk esterifikasi

reaksi oksidasi 2,3-dibromo propanol dengan rendemen 65,22%.

Esterifikasi asam 2,3-dibromo propanoat

Esterifikasi dilakukan dengan menggunakan etanol 95% dan katalis asam sulfat. Dari hasil reaksi diperoleh produk berwarna coklat gelap, berbau dengan berat 0,86 g dan rendemen 76,92%. Analisis pertama untuk membuktikan keberhasilan reaksi esterifikasi adalah analisis dengan kromatografi GC dispiking etanol. Pemilihan analisis dengan menggunakan kromatografi GC dispiking

etanol karena dalam proses esterifikasi digunakan etanol, sehingga dengan adanya hasil kromatogram GC spiking etanol diharapkan dapat menunjukkan apakah etanol masih terdapat dalam produk atau telah habis bereaksi. Kromatogram GC produk hasil esterifikasi menunjukkan hanya ada satu puncak yang muncul dengan t_R 3,52 menit, hal ini menandakan bahwa senyawa yang dianalisis memiliki kemurnian yang tinggi. Kromatogram spiking etanol menghasilkan dua puncak dengan t_R 3,25 menit dan 3,54 menit, dan kromatogram etanol menghasilkan satu puncak dengan waktu retensi 3,29 menit.

Artinya puncak etanol terdapat pada t_R 3,29 menit. Jika dibandingkan dengan kromatogram produk hasil esterifikasi, maka dapat dipastikan bahwa produk yang dianalisis tidak mengandung etanol atau etanol sudah habis bereaksi dan reaksi esterifikasi telah berhasil dilakukan.

Untuk memperkuat pembuktian bahwa reaksi esterifikasi asam 2,3-dibromo propanoat telah berhasil dilakukan maka dilakukan analisis menggunakan spektrometer IR. Dari hasil analisis diperoleh spektrum IR sebagaimana tersaji pada Gambar 8. Keberhasilan reaksi esterifikasi asam 2,3-dibromo propanoat ditunjukkan oleh hilangnya 2 serapan khas senyawa asam karboksilat yaitu rentangan gugus hidroksi (-OH) pada daerah 3394 cm^{-1} dan rentangan gugus karbonil (C=O) asam karboksilat pada daerah 1712 cm^{-1} yang diikuti dengan munculnya serapan pada daerah 1743 cm^{-1} akibat rentangan gugus karbonil (C=O) ester. Hal ini diperkuat dengan munculnya serapan pada daerah 1111 cm^{-1} dan 1265 cm^{-1} yang menandakan adanya gugus C-O dari eter. Adanya serapan pada daerah 3055 cm^{-1} dan 2924 cm^{-1} merupakan karakteristik serapan gugus alkil oleh vibrasi rentangan $C_{sp^3}\text{-H}$ diperkuat oleh serapan pada daerah 1450 cm^{-1} yang menunjukkan vibrasi bengkokan C-H gugus metilen (-CH₂) dan serapan pada daerah 1373 cm^{-1} yang menunjukkan vibrasi bengkokan C-H gugus metil (CH₃).

Analisis hasil reaksi esterifikasi asam 2,3-dibromo propanoat menggunakan ¹H NMR disajikan pada Gambar 9. Spektra ¹H NMR menunjukkan adanya 3 puncak. Puncak A (singlet) memberikan serapan singlet dengan $\delta = 5,5\text{ ppm}$ dan hasil integrasinya setara

dengan 3 atom H diduga sebagai puncak dari -CH₂-CH-. Proton-proton ini memiliki daerah pergeseran kimia yang berdekatan sehingga kemunculannya hanya diwakilkan oleh satu puncak saja. Puncak B (multiplet) dengan $\delta = 3,5\text{-}3,8\text{ ppm}$ dan hasil integrasinya setara dengan 2 atom H diduga berasal dari proton -CH₂. Puncak C (multiplet) dengan $\delta = 1,1\text{-}1,3\text{ ppm}$ dan hasil integrasinya setara dengan 3 atom H diduga berasal dari proton -CH₃.

SIMPULAN

Sintesis alil alkohol menghasilkan rendemen 60,91%. Reaksi brominasi alil alkohol menghasilkan produk 2,3-dibromo propanol dengan rendemen 83%. Sedangkan reaksi oksidasi menghasilkan senyawa asam 2,3-dibromo propanoat dengan rendemen 65,22%. Terakhir senyawa 2,3-dibromo etil ester sebagai senyawa antara dimerkaprol memberikan rendemen 76,92%.

DAFTAR PUSTAKA

- David, Mary Ann., and S.Henry, George., 17/12/2009, *Glycerol : A Jack Of All Trades*,
http://www.chem.yorku.ca/hall_of_fame/essays96/glycerol.htm.
- Mittelbach, M., dan Remschmidt, C, 2004, *Biodiesel The Comprehensive Handbook*, First Edition, Boersedruck Ges.m.b.H, Vienna.
- Silverstein, R.M., Bassler, G.C., dan Morrill, T.C., 1991, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, Edisi 5, John Wiley and Sons, Inc., New York.
- Tabangcura, D.Jr., and Daubert, GP.MD., 18/2/2008, *British Anti-lewisite.*,
<http://www.chm.bris.ac.uk/motm/bal>.