

**SINTESIS FRUKTON DARI ETIL ASETOASETAT DAN ETILEN GLIKOL
MENGUNAKAN KATALIS ASAM PARA TOLUEN SULFONAT**

SKRIPSI

diajukan untuk memenuhi sebagian dari syarat untuk memperoleh gelar Sarjana Sains
Program Studi Kimia



Oleh:

Sopi Alawiah

1802070

**PROGRAM STUDI KIMIA
DEPARTEMEN PENDIDIKAN KIMIA
FAKULTAS PENDIDIKAN MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS PENDIDIKAN INDONESIA
BANDUNG
2022**

**SINTESIS FRUKTON DARI ETIL ASETOASETAT DAN ETILEN
GLIKOL MENGGUNAKAN KATALIS ASAM PARA TOLUEN
SULFONAT**

Oleh:
Sopi Alawiah

Sebuah skripsi yang diajukan untuk memenuhi salah satu syarat memperoleh gelar
Sarjana Sains pada Program Studi Kimia Departemen Pendidikan Kimia
Fakultas Pendidikan Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam

© Sopi Alawiah 2022
Universitas Pendidikan Indonesia
Agustus, 2022

Hak Cipta dilindungi Undang-Undang
Skripsi ini tidak boleh diperbanyak seluruhnya atau sebagian,
dengan dicetak ulang, difoto kopi, atau cara lainnya tanpa izin dari penulis

HALAMAN PENGESAHAN

SOPI ALAWIAH

**SINTESIS FRUKTON DARI ETIL ASETOASETAT DAN ETILEN
GLIKOL MENGGUNAKAN KATALIS ASAM PARA TOLUEN
SULFONAT**

disetujui dan disahkan oleh pembimbing:

Pembimbing I

Prof. Dr. H. R. Asep Kadarohman, M.Si.
NIP. 196305011987031002

Pembimbing II

Prof. Dr. Ratnaningsih Eko Sardjono, M.Si.
NIP. 196904191992032002

Mengetahui,
Ketua Departemen Pendidikan Kimia

Dr. Hendrawan, M.Si.
NIP. 196309111989011001

ABSTRAK

Frukton (etil-2-metil-1,3-dioksolan-2-asetat) merupakan wewangian dengan bau menyerupai apel yang banyak digunakan dalam industri kosmetik, detergen dan farmasi. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh penggunaan teknik azeotrop pada sintesis frukton dari etil asetoasetat dengan etilen glikol menggunakan katalis asam para toluen sulfonat, serta penentuan kondisi optimum reaksi. Sintesis frukton dilakukan menggunakan metode refluks yang dilengkapi set alat *dean-stark* dengan penambahan sikloheksana. Penentuan kondisi optimum dilakukan menggunakan variasi suhu, jumlah sikloheksana, rasio mol pereaksi, jumlah katalis dan lama waktu reaksi. Variasi suhu reaksi dilakukan pada suhu 78°C, 80°C dan 82°C. Variasi jumlah sikloheksana dilakukan pada 20 mL, 30 mL dan 40 mL. Variasi rasio mol pereaksi antara etil asetoasetat dan etilen glikol 1:1,5; 1:2 dan 1:2,5. Variasi mol katalis asam para toluen sulfonat sebanyak 0,004 mol, 0,006 mol, 0,008 mol dan 0,01 mol. Variasi waktu reaksi dilakukan selama 30 menit, 60 menit, 90 menit, 120 menit, 150 menit, 180 menit dan 210 menit. Hasil sintesis dianalisis menggunakan Kromatografi Gas (GC) dan Kromatografi Gas Spektrometri Massa (GC-MS). Ditemukan penggunaan teknik azeotrop menghasilkan frukton yang lebih banyak dibandingkan dengan tanpa penggunaan azeotrop. Kondisi optimum yang diperoleh pada sintesis frukton yaitu pada suhu 80°C, sikloheksana 30 mL, rasio mol etila setoasetat dan etilen glikol 1:2, jumlah katalis 0,006 mol dengan lama waktu reaksi 1,5 jam. Frukton yang dihasilkan sebanyak 96,15%.

Kata kunci: Frukton, Sintesis, Asetalisasi, Asam Para Toluena Sulfonat.

ABSTRACT

Fructose (ethyl-2-methyl-1,3-dioxolan-2-acetate) is an apple-like fragrance that is widely used in the cosmetic, detergent and pharmaceutical industries. This study aims to determine the effect of adding azeotropic technique on the synthesis of fructose from ethyl acetoacetate with ethylene glycol using para toluene sulfonic acid as a catalyst, and to determine the optimum reaction conditions. Fructose synthesis was carried out using the reflux method which was equipped with a dean-stark kit with the addition of cyclohexane. Determination of optimum conditions was carried out using variations in temperature, amount of cyclohexane, mole ratio of reagents, amount of catalyst and length of reaction time. Variations of reaction temperature were carried out at 78°C, 80°C and 82°C. Variations in the amount of cyclohexane were carried out at 20 mL, 30 mL and 40 mL. Variation of reagent mole between ethyl acetoacetate and ethylene glycol were 1:1.5; 1:2 and 1:2.5. The mole variations of para toluene sulfonic acid catalyst were 0.004 mol, 0.006 mol, 0.008 mol and 0.01 mol. Variations in reaction time were carried out for 30 minutes, 60 minutes, 90 minutes, 120 minutes, 150 minutes, 180 minutes and 210 minutes. The synthesis results were analyzed using Gas Chromatography (GC) and Gas Chromatography Mass Spectrometry (GC-MS). It was found that the use of the azeotrope technique produced more fructones than the one without azeotrope. The optimum conditions obtained in the synthesis of fructones were at a temperature of 80°C, with the addition of 30 mL cyclohexane, mole ratio of ethyl cetoacetate and ethylene glycol 1:2, the amount of catalyst was 0.006 mol with a reaction time of 1.5 hours. The amount of fructose produced is 96.15%.

Key word: *Fructose, Synthesis, Acetalization, Para-Toluene Sulfonic Acid.*

DAFTAR ISI

KATA PENGANTAR	iv
UCAPAN TERIMAKASIH.....	v
ABSTRAK	vii
<i>ABSTRACT</i>	viii
DAFTAR ISI.....	ix
DAFTAR TABEL.....	xi
DAFTAR GAMBAR	xii
DAFTAR LAMPIRAN	xiii
BAB I.....	1
PENDAHULUAN.....	1
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Rumusan Masalah.....	4
1.3 Tujuan Penelitian	5
1.4 Manfaat Penelitian	5
1.5 Struktur Organisasi Skripsi.....	5
BAB II.....	7
KAJIAN PUSTAKA.....	7
1.1 Frukton.....	7
2.2 Etil Asetoasetat (EAA)	7
2.3 Etilen Glikol.....	8
2.4 Asetalisasi	9
2.5 Refluks.....	10
2.6 Destilasi	11
2.7 Azeotrop.....	12
2.8 Katalis	12
2.9 Asam Para Toluen Sulfonat	13
2.10 Sikloheksana	15
2.11 Kromatografi Gas	16
BAB III.....	18
METODE PENELITIAN	18
3.1 Waktu dan Lokasi Penelitian	18
3.1 Alat dan Bahan Penelitian.....	18

3.4 Prosedur Penelitian	19
BAB IV	22
TEMUAN DAN PEMBAHASAN	22
4.1 Reaksi Asetalisasi Etil Asetoasetat dan Etilen Glikol	22
4.2 Pengaruh Metode Azeotrop dengan Sikloheksana	27
4.3 Pengaruh Suhu Reaksi	28
4.4 Pengaruh Jumlah Sikloheksana	30
4.5 Pengaruh Jumlah Pereaksi Terhadap Konversi Frukton.....	32
4.6 Pengaruh Jumlah Katalis Terhadap Konversi Frukton.....	34
4.7 Pengaruh Waktu Terhadap Konversi Frukton	35
4.8 Identifikasi Hasil Sintesis menggunakan GC-MS	36
BAB V.....	41
SIMPULAN, IMPLIKASI DAN REKOMENDASI	41
5.1 Simpulan	41
5.2 Implikasi	41
5.3 Rekomendasi.....	41
DAFTAR PUSTAKA	42
LAMPIRAN	45

DAFTAR TABEL

Tabel 1. 1 Data ekspor impor kategori minyak atsiri dan resinida preparat wewangian atau rias.....	1
Tabel 2. 1 Sifat fisika dan kimia frukton	7
Tabel 2. 2 Sifat fisika dan kimia Etil asetoasetat.....	8
Tabel 2. 3 Sifat fisika dan kimia etilen glikol	9
Tabel 2. 4 Sifat fisika dan kimia asam para toluen sulfonat.....	14
Tabel 2. 5 Sifat fisika dan kimia sikloheksana	15
Tabel 4. 1 Komposisi Hasil Sintesis Senyawa Frukton berdasarkan data Analisis	37

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2. 1 Struktur frukton	7
Gambar 2. 2 Struktur etil asetoasetat.....	8
Gambar 2. 3 Struktur etilen glikol.....	9
Gambar 2. 4 Skema reaksi asetalisasi (Cataldo et al., 1999).....	9
Gambar 2. 5 Mekanisme umum reaksi asetalisasi dari senyawa karbonil menggunakan katalis asam.....	10
Gambar 2. 6 Reaksi hidrolisis asetal	10
Gambar 2. 7 Struktur asam para toluen sulfonat	14
Gambar 2. 8 Struktur sikloheksana.....	15
Gambar 3. 1 Alur Penelitian	19
Gambar 4. 1 Mekanisme pembentukan frukton	23
Gambar 4. 3 Resonansi Etil asetoasetat.....	25
Gambar 4. 4 Tautomeri Etil Asetoasetat	26
Gambar 4. 5 Kromatogram Standar Frukton.....	26
Gambar 4. 6 Kromatogram GC Hasil sintesis frukton	27
Gambar 4. 7 Pengaruh penggunaan azeotrop terhadap konversi frukton.....	28
Gambar 4. 8 Diagram perbedaan suhu reaksi terhadap konversi frukton	29
Gambar 4. 9 Struktur etanol,2-2`-[1,2-etandibis(oksi)]bis-,diasetat	30
Gambar 4. 10 Pembentukan asam 3,3-etilenadioksi-butanoat sebagai hasil hidrolisis frukton.....	31
Gambar 4. 11 Diagram perbedaan jumlah sikloheksana terhadap konversi frukton.....	32
Gambar 4. 12 Diagram pengaruh jumlah pereaksi terhadap konversi frukton...	33
Gambar 4. 13 Diagram Perbedaan jumlah katalis PTSA terhadap konversi frukton.....	34
Gambar 4. 14 Pengaruh Waktu reaksi terhadap konversi frukton.....	35
Gambar 4. 15 Kromatogram GC-MS Hasil sintesis frukton	37
Gambar 4. 16 Spektrum massa hasil sintesis frukton.....	38
Gambar 4. 17 Fragmentasi frukton.....	39
Gambar 4. 18 Struktur senyawa (2-metil[1,3]-dioksolan-2-il)-asam tio asetat S- [3-(2-metil-[1,3]dioksolan-2-il)	40

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1. Diagram Alir Penelitian.....	45
Lampiran 2. Perhitungan.....	46
Lampiran 3. Hasil Analisis GC pada kondisi optimum	50
Lampiran 4. Variasi tanpa penggunaan Azeotrop.....	51
Lampiran 5. Variasi suhu penggunaan Azeotrop sikloheksana (20 mL)	52
Lampiran 6. Variasi suhu 78°C	53
Lampiran 7. Variasi Suhu 82°C	54
Lampiran 8. Variasi Menggunakan Azeotrop Sikloheksana 30 mL.....	56
Lampiran 9. Variasi Jumlah Sikloheksana 40 mL	57
Lampiran 10. Variasi Perbandingan Pereaksi EAA:EG 1:1,5	59
Lampiran 11. Variasi Perbandingan Pereaksi EAA:EG 1:2,5	61
Lampiran 12. Variasi Jumlah Katalis 0,004 mol	63
Lampiran 13. Variasi Jumlah Katalis 0,008 mol	64
Lampiran 14. Variasi Jumlah Katalis 0,01 mol	66
Lampiran 15. Variasi waktu 30 menit.....	68
Lampiran 16. Variasi waktu 60 menit.....	69
Lampiran 17. Variasi waktu 90 menit.....	70
Lampiran 18. Variasi waktu 150 menit.....	71
Lampiran 19. Variasi waktu 180 menit.....	72
Lampiran 20. Variasi waktu 210 menit.....	73
Lampiran 21. Dokumentasi.....	74

DAFTAR PUSTAKA

- Atkins, P. Paula, J.D. (2006). *Physical Chemistry, 8th Edition*. New York: Oxford University Press
- Badan Pusat Statistik. (2021). Ekspor dan Impor. <https://www.bps.go.id/exim/>
- Bisowarno, B. H., Girisuta, B., Wijaya, P., & Yunita, A. (2010). Simulasi Proses Dehidrasi Etanol dengan Kolom Distilasi Azeotrop Menggunakan Isooktan. *Simulasi Proses Dehidrasi Etanol dengan Kolom Distilasi Azeotrop Menggunakan Isooktan*.
- Cataldo, M., Nieddu, E., Gavagnin, R., Pinna, F., & Strukul, G. (1999). *Hydroxy complexes of palladium (II) and platinum (II) as catalysts for the acetalization of aldehydes and ketones*. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 142(3), 305-316.
- Climent, M. J., Corma, A., Velty, A., & Susarte, M. (2000). *Zeolites for the production of fine chemicals: Synthesis of the fructose fragrant*. *Journal of Catalysis*, 196(2), 345-351.
- Dhakshinamoorthy, A., Alvaro, M., & Garcia, H. (2010). Metal organic frameworks as solid acid catalysts for acetalization of aldehydes with methanol. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 352(17), 3022-3030.
- Dogra, S.K dan Dogra,S. (2009). *Kimia Fisik dan Soal-Soal*. Jakarta: UI-Press
- Fatimura, M. (2017). Tinjauan Teoritis Faktor-Faktor Yang Mempengaruhi Operasi Pada Kolom Destilasi. *Jurnal Media Teknik*, 11(1).
- Fessenden, R.J., & Fessenden, J.S. (1999). *Kimia Organik Jilid 2 (3rd edition)*. Penerbit Erlangga
- Garcia,J, Dobado,J, Flores.F, Garcia.H. (2016). *Experimental Organic Chemistry: Laboratory Manual*. Elsevier
- Gao, S., Liang, X., Yang, J., & He, M. (2008). *Highly efficient heterogeneous procedure for the synthesis of fructose fragrant*. *Science in China Series B: Chemistry*,
- Hartati, Santoso, M., Nur, H., Wai Loon, L., Bahruji, H., Qoniah, I., & Prasetyoko, D. (2019). *Selective hierarchical aluminosilicates for acetalization reaction with propylene glycol*. *Indonesian Journal of Chemistry*, 19(4), 975–984. <https://doi.org/10.22146/ijc.40106>
- Hendayana, S. (2010) *Kimia Pemisahan: Metode Kromatografi dan Elektroforesis Modern*. Bandung: Remaja Rosdakarya.
- Horsley, L. H. (1962). *Azeotropic Data—II*. American Chemical Society.<https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ba-1973-0116.fw001>
- Huang, A. C., Li, Z. P., Liu, Y. C., Tang, Y., Huang, C. F., Shu, C. M., ... & Jiang, J. C. (2021). *Essential hazard and process safety assessment of para-toluene sulfonic acid through calorimetry and advanced thermokinetics*. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 104558.
- Isac-García, J., Dobado, J. A., Calvo-Flores, F. G., & Martínez-García, H. (2016). *Basic Laboratory Operations. Experimental Organic Chemistry*, 71–144. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-803893-2.50004-8>
- Izhari, M. A., Bhatt, A. B., Pant, S., Pant, D., & Ansari, M. S. (2013). *Gas chromatography/mass spectrometry analysis of degradation of*

- ethylacetoacetate achieved in shake flask culture using a previously characterized yeast strain Tichosporon dermatis. Journal of Natural Sciences Research*, 3(1), 27-34.
- Ji, S. J., & Wang, S. Y. (2005). *An expeditious synthesis of β -indolylketones catalyzed by p-toluenesulfonic acid (PTSA) using ultrasonic irradiation. Ultrasonics sonochemistry*, 12(5), 339-343.
- Kaffah, M. R. (2020). Validasi Metode Uji Senyawa Cyclohexane Di Udara Lingkungan Kerja Dengan Berbagai Modifikasi Metode Secara Gas Chromatography Mass Spectrometry. *Jurnal TechLINK Vol*, 4(1), 56.
- Kemenperin. (2009). Pemasok 90% Bahan Baku Dunia, Tapi RI Masih Impor Parfum. <https://kemenperin.go.id/artikel/1921/pemasok-90-bahan-bakudunia,-Tapi-RI>
- Kister, H. Z. (1992). *Distillation design* (Vol. 1, p. 340). New York: McGraw-Hill.
- Khopkar, S. M. (2014). *Konsep Dasar Kimia Analitik*. UI-Press.
- Liu, Y., Wang, Y. T., Liu, T., & Tao, D. J. (2014). *Facile synthesis of fructose from ethyl acetoacetate and ethylene glycol catalyzed by SO₃H-functionalized Brønsted acidic ionic liquids*. *RSC Advances*, 4(43), 22520-22525.
- Luyben, W. L., & Chien, I. L. (2010). *Design and control of distillation systems for separating azeotropes*. John Wiley & Sons.
- March, J dan Smith, M. (2007). *March's Advanced Organic Chemistry: Reaction, Mecanism and Structure, Six Edition*. Canada: John Willey & Sons.
- Minakawa, M., Yamada, Y. M. A., & Uozumi, Y. (2014). *Driving an equilibrium acetalization to completion in the presence of water*. *RSC Advances*, 4(69), 36864–36867. <https://doi.org/10.1039/c4ra07116f>
- Mousavi, M. R., Maghsoodlou, M. T. 2014. *Catalytic System Containing pToluenesulfonic Acid Monohydrate Catalyzed The Synthesis of Triazoloquinazolinone and Benzimidazoquinazolinone Derivatives. Monatsh Chemistry*. 145:1967-1973
- Mudhofar, A. (2012). *Kinerja Destilasi Vakum Pada Produksi Minyak Kunyit dari Rimpang Kunyit (Performance Vacuum Distillation In Oil Production From The Rhizomes Turmeric)* (Doctoral dissertation, Undip).
- National Center for Biotechnology Information (2022a). *PubChem Compound Summary for CID 80865*. Retrieved February 2, 2022 from https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/ethyl-2-_2-methyl-1_3-dioxolan-2-yl_acetate.
- National Center for Biotechnology Information (2022b). *PubChem Compound Summary for CID 8868, Ethyl acetoacetate*. from <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Ethyl-acetoacetate>.
- National Center for Biotechnology Information (2022c). *PubChem Compound Summary for CID 174, 1,2-Ethenediol*. from https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1_2-Ethenediol.
- National Center for Biotechnology Information (2022d). *PubChem Compound Summary for CID 6101, p-Toluenesulfonic acid*. from <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/p-Toluenesulfonic-acid>
- National Center for Biotechnology Information (2022e). *PubChem Compound Summary for CID 8078, Cyclohexane*. Retrieved February 11, 2022 from <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Cyclohexane>

- Nirwana, P.C. (2019). Studi O-Metilasi Pada Sintesis Senyawa 1-Metoksi Naftalen dengan Variasi Jumlah Mol Dimetil Karbonat (DMC) dan Variasi Waktu Refluks Berbasis Green Chemistry.
- Perdana, Y., Ekawati, E., Hadisupadmo, S. (2010). Studi Perancangan Kontrol Prediktif pada Kolom Distilasi Di Crude Distillation Unit PT Pertamina UP VI Balongan. Vol 2 (2), 2010. Divisi Riset Instrumentasi dan Kontrol Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Bandung
- Prasetyoko, D., Setyawati, H., Widati, A. A., & Mahardika, L. I. A. (2016). Sintesis Zeolit Y Mesopori dan Penggunaannya Dalam Sintesis Bahan Pewangi (Fragrans) Asetal dari 3,4-Dimetoksi Benzaldehida
- Rivai, M., Astuti, Y., Hambali, E., Permadi, P., Suryani, A., & Sutanto, A. I. (2017, April). *Selection of PTSA Catalyst Concentration for the Synthesis Alkyl Polyglycosides from Fatty Alcohol (C16) and Glucose Syrup 85%*. In *Proceeding of Chemistry Conference* (Vol. 2, pp. 12-16).
- Rufiati, E. (2011). Katalis.
- Safitri, A. (2021). Sintesis Frukton dari Etil Asetoasetat dan Etilen Glikol Menggunakan Katalis Asam Sulfat (H_2SO_4). Skripsi. Universitas Pendidikan Indonesia.
- Shephard, J. J., Callear, S. K., Imberti, S., Evans, J. S. O., & Salzmann, C. G. (2016). Microstructures of negative and positive azeotropes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(28), 19227-19235.
- Sunarya, Y. (2010). Kimia Dasar I. Bandung: Yrama Widya
- Sunarya, Y. (2012). Kimia Dasar II. Bandung: Yrama Widya
- Tran, Q. V., Truong, T. H., Hung, T. Q., Doan, H. V., Pham, X. N., Le, N. T. H., ... & Nguyen, V. T. (2020). *Preparation and testing of cesium Brønsted ion-exchanged Al-SBA-15 supported heteropoly acid as heterogeneous catalyst in the fructose fragrant synthesis*. *Journal of Porous Materials*, 27(6), 1745-1754.
- Trisunaryanti, W. (2018). Material katalis dan karakternya. UGM PRESS.
- Wired Chemist. (2022). *Common Bond Energy*. www.wiredchemist.com/chemistry/data/bond_energies_lengths.html
- Wu, J. C., Wang, B. H., Zhang, D. L., Song, G. F., Yuan, J. T., & Liu, B. F. (2001). *Production of p-toluenesulfonic acid by sulfonating toluene with gaseous sulfur trioxide*. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, 76(6), 619-623.
- Yasmin, Z. (2019). Studi Perancangan Menara Distilasi Untuk Pemisahan Propilen Glikol dan Dipropilen Glikol Pada Prarancangan Pabrik Propilen Glikol Kapasitas 50.000 Ton/Tahun. Skripsi. Teknik Kimia, Fakultas Teknik Universitas Malang
- Yue, H., Zhao, Y., Ma, X., & Gong, J. (2012). *Ethylene glycol: properties, synthesis, and applications*. *Chemical Society Reviews*, 41(11), 4218-4244.
- Zhang, F., Yuan, C., Wang, J., Kong, Y., Zhu, H., & Wang, C. (2006). *Synthesis of fructose over dealuminated USY supported heteropoly acid and its salt catalysts*. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 247(1-2), 130-137.