

## SINTESIS SURFAKTAN ASID AMINO TERASIL-N DARIPADA L-PROLINA DAN PALMITOIL KLORIDA

(Synthesis of N-Acylated Amino Acid Surfactant from L-Proline and Palmitoyl Chloride)

Meutia Fadhilah Hasibuan, Mohd. Wahid Samsudin, Rahimi M. Yusop, Suria Ramli\*

*Pusat Pengajian Sains Kimia dan Teknologi Makanan,  
Fakulti Sains dan Teknologi  
Universiti Kebangsaan Malaysia, 43000 UKM Bangi, Selangor D.E, Malaysia*

*\*Corresponding author: su\_ramli@ukm.edu.my*

### Abstrak

Surfaktan asid amino terasil-N yang kurang toksik, boleh dibiodegradasi dan mesra alam telah dihasilkan daripada tindak balas antara asid amino L-prolina dengan palmitoil klorida melalui proses asilasi menggunakan kaedah Schotten-Baumann. Produk hasil tindak balas berbentuk mendakkan putih dengan peratusan hasil mentah 72% dan takat lebur 52°C - 58°C. Kumpulan berfungsi amida yang dikesan menggunakan kaedah Transformasi Fourier Infra Merah menunjukkan kehadiran N-palmitoil prolina. Analisis ketulenan menggunakan Kromatografi Cecair Prestasi Tinggi dan Lapisan Nipis menunjukkan hasil tindak balas merupakan campuran.

**Kata kunci:** surfaktan terbiodegradasi, asid amino terasil-N, tindak balas pengamidaan, Schotten-Baumann.

### Abstract

A biodegradable, less toxic and environmentally friendly N-acylated amino acid surfactant was prepared from the amino acid L-proline and palmitoyl chloride through acylation reaction using the Schotten-Baumann reaction condition. The reaction result was a white flake form and the percentage of the crude yield was 72% with melting point in range of 52°C - 58°C. Functional group of amide which was detected using Fourier Transform Infrared method showed the presence of N-palmitoyl proline. The purity analysis using High Performance Liquid Chromatography and Thin Layer Chromatography showed the result was a mixture compound.

**Keywords:** biodegradable surfactant, N-acylated amino acids, amidation reaction, Schotten-Baumann.

### Pengenalan

Asid amino terasil-N merupakan satu kelas surfaktan yang disediakan melalui pengasilan kumpulan amino asid amino. Kajian mengenai asid amino terasil-N telah dijalankan oleh Bondi (1909) yang menyatakan bahawa asid amino terasil-N daripada sel mati dapat terurai kepada asid amino dan asid lemak [1]. Tindak balas yang berlaku pada kumpulan amino (pengasilan-N) akan menghasilkan ikatan amida [2]. Penyediaan amida yang melibatkan penggantian nukleofilik asil halida atau anhidrida dengan amina di dalam larutan akueus alkali dikenali sebagai tindak balas Schotten-Baumann [3].

Banyak penyelidikan dalam tahun-tahun kebelakangan ini bertumpukan kepada surfaktan terbiodegradasi. Surfaktan jenis ini bersifat kurang toksik, kurang kerengsaan dan mempunyai aktiviti permukaan yang baik [10, 11]. Asid amino terasil-N dapat bertindak sebagai surfaktan oleh kerana sifat bioaktif yang dimiliki oleh asid amino. Selain itu, sifat hidrofilik asid amino karbon- $\alpha$  membentuk agregat kiral dengan asid lemak ringkas yang dapat memberi kelebihan dalam produk penjagaan diri dan formulasi farmaseutikal [4,5]. Asid amino mempunyai sifat zwitterion di mana kumpulan amino adalah bes dan kumpulan karboksil adalah asid [6]. Walau bagaimanapun, ketaklarutan asid amino- $\alpha$  di dalam pelarut organik telah menjadi masalah pengasilan asid amino dengan asid lemak

dan terbitannya. Tindak balas pengasilan yang melibatkan asid amino terlarut di dalam medium akueus, namun pH larutan perlu dikawal [7].

Kebanyakan terbitan asil adalah daripada asid karboksilik atau ester yang kurang reaktif akan ditukar menjadi karboksil aktif seperti asil halida [8]. Minyak sawit yang kaya akan asid palmitik digunakan sebagai moeiti asil. Palmitoil klorida bertindak sebagai agen pengasilan untuk meningkatkan hidrofobisiti asid amino. Molekul asid amino secara semulajadi merupakan hidrofilik.

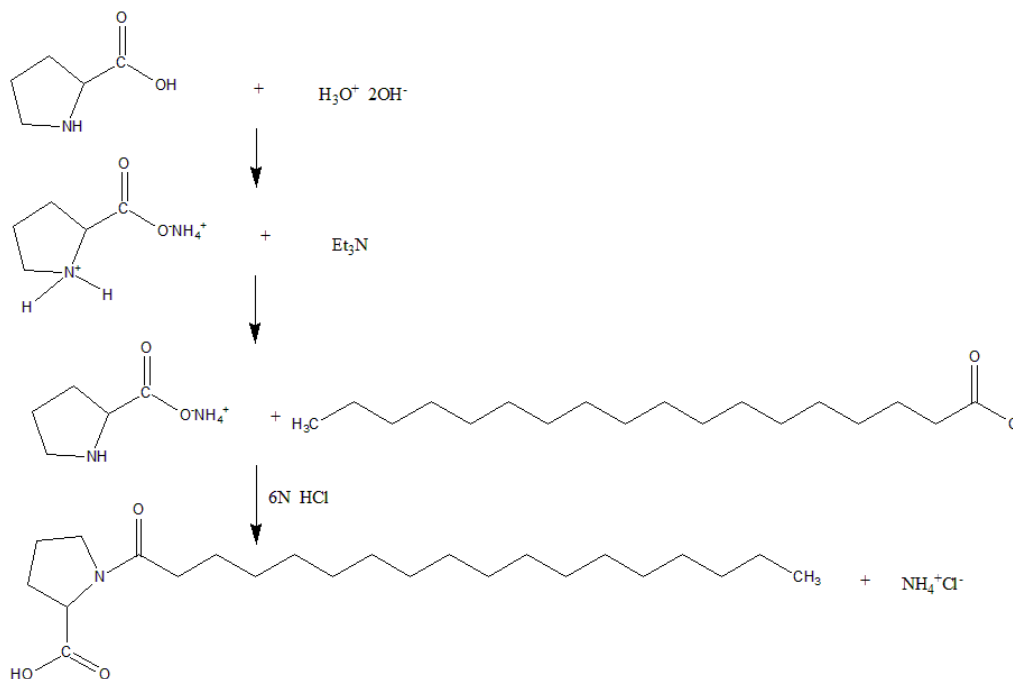
Antara objektif dalam kajian ini ialah untuk mensintesis dan mencirikan asid amino terasil-N daripada asid amino L-prolina dan palmitoil klorida menggunakan keadaan tindak balas Schotten-Baumann.

### Bahan dan Kaedah

Asid amino L-prolina (ketulenan 98%) telah dibeli dari Sigma-Aldrich Chemie GmbH (Switzerland). Palmitoil klorida daripada Merck dan trietilamina daripada Sigma-Aldrich. Kesemua pelarut yang digunakan jenis gred analitikal.

Kumpulan berfungsi dianalisis menggunakan Spektrofotometer Inframerah Perkin Elmer Model GX. Kromatografi Cecair Prestasi Tinggi jenama Agilent model 1100 [Turus: ODS-3 ( $5\mu$ , 250mm x 4.6mm), fasa bergerak: 70% asetonitril: 30% air; kadar aliran: 1.5ml/min; pengesanan UV pada 210 nm]. Penentuan takat lebur ditentukan menggunakan jenama Electrothermal model IA9100.

Kaedah tindak balas secara umum digambarkan dalam Rajah 1. Kaedah pengamidaan asid amino L-prolina dengan palmitoil klorida dimulakan dengan memprotonkan serbuk L-prolina dalam air ternyahion (10 mmol).



Rajah 1. Kaedah tindak balas secara umum penghasilan asid amino terasil-N daripada asid amino L-prolina dan palmitoil klorida dengan menggunakan keadaan Schotten-Baumann.

Amina dibebaskan terlebih dahulu oleh bes trietilamina (1.4 ml) sebelum proses asilasi oleh agen pengasilan palmitoil klorida (10 mmol). Tindak balas ini dilakukan dalam kelalang bulat dengan corong tambahan pada suhu bilik dan kelajuan 300 rpm. Mendakkan putih terbentuk selepas penambahan HCl (6N) kemudiannya dibasuh dan dipisahkan dengan kaedah penurasan vakum. Hasil tindak balas dikeringkan menggunakan desikator dan dipisahkan dengan cara biasa seperti kromatografi lapisan nipis (TLC) dan prestasi tinggi (HPLC). Penentuan kumpulan berfungsi hasil tindak balas menggunakan Spektroskopi Inframerah (FTIR).

### Hasil dan Perbincangan

Kajian ini menerangkan tindak balas pengamidaan untuk menghasilkan asid amino terasil-N. Asid amino L-prolina ditindakbalaskan dengan asid lemak halida palmitoil klorida. Tindak balas pengamidaan mengikut kaedah Schotten-Bauman iaitu medium akues digunakan dan pengawalan pH adalah faktor penting bagi berlakunya tindak balas.

Pemprotonan dilakukan dengan melarutkan 10 mmol L-prolina dalam air ternyahion bertujuan mengaktifkan sifat dwifungsi atau zwitterion sesuatu asid amino. Pemprotonan asid amino membentuk amina terproton yang dapat menjejaskan agen pengasilan, palmitoil klorida, untuk bertindak balas. Oleh yang demikian, asid amino perlu dilarutkan dalam larutan bes untuk membentuk amina bebas yang seterusnya membolehkan tindak balas pengamidaan dengan palmitoil klorida.

Bes trietilamina biasanya digunakan dalam pembentukan ester dan amida. Pembebasan kumpulan amina oleh trietilamina membentuk garam amino karboksilat. Oleh kerana pH adalah faktor penting bagi tindak balas, penambahan bes merupakan tindakan untuk meningkatkan nilai pH melebihi nilai titik isoelektrik asid amino agar suatu tindak balas dapat berlaku.

Pembebasan kumpulan amina memudahkan palmitoil klorida bertindak balas membentuk amida. Trietilamina juga berperanan untuk meneutralkan sebarang asid yang terbentuk sebagai produk sampingan. Tanpa suatu bes dalam tindak balas, asid hidroklorida akan terbentuk dan cenderung memprotonkan kumpulan amina sehingga sifat nukleofilik kumpulan amina berkurang. Larutan HCl ditambahkan untuk menukarkan terminal ion karboksilat kepada asid karboksilik. Ion karboksilat ditukarkan kepada asid karboksilik dengan amonium klorida sebagai produk sampingan.

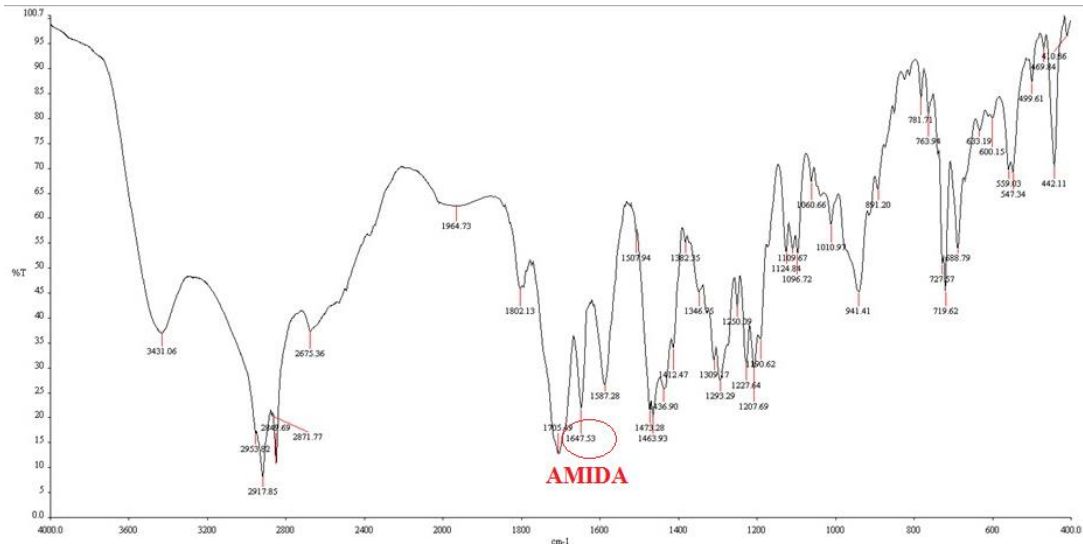
Rajah 2 menunjukkan hasil tindak balas yang telah dituras dan dikeringkan. Peratusan hasil mentah dikira selepas pengeringan adalah 72%. Takat lebur hasil tindak balas bermula pada suhu 52°C dan sepenuhnya melebur pada 58°C. Merujuk kepada ujian takat lebur surfaktan asid amino seperti azeloil diglisina etil ester menunjukkan suhu yang agak tinggi iaitu 116.97°C dengan ketulenan 97% [8]. Hal ini menunjukkan hasil tindak balas mempunyai nilai ketulenan yang agak rendah.



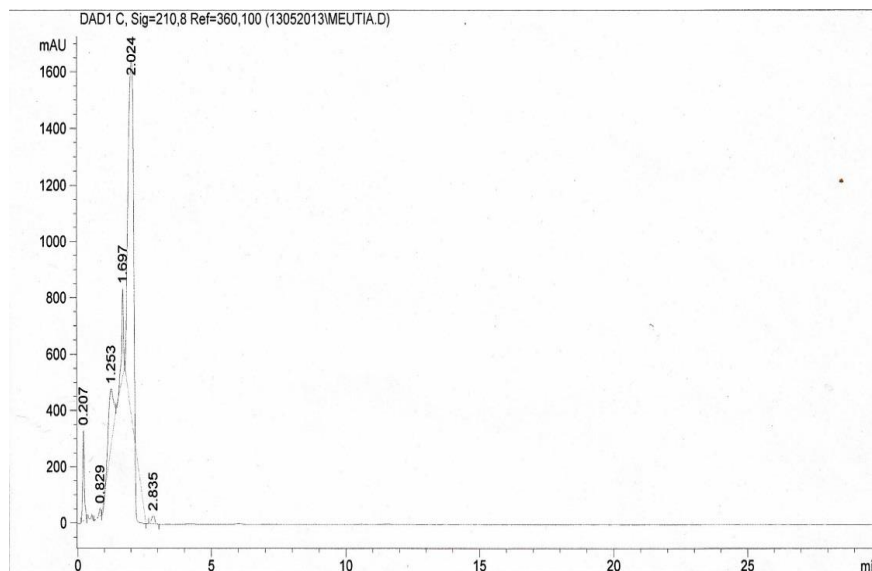
Rajah 2. Mendakkan putih selepas penurasan dan pengeringan yang terhasil daripada tindak balas pengamidaan

Rajah 3 menunjukkan spektrum FTIR bagi hasil mentah tindak balas. Jalur spektrum serapan kuat pada nombor gelombang 1647  $\text{cm}^{-1}$  menunjukkan ikatan amida yang membuktikan kehadiran N-palmitoil prolina. N-palmitoil

prolina mempunyai amina tertier yang tidak dikesan dalam spektrum FTIR. Oleh yang demikian, puncak pada 3431  $\text{cm}^{-1}$  dijangkakan merupakan penyerapan gelombang transmisi oleh ikatan O-H [9].



Rajah 3. Spektrum FTIR hasil tindak balas pengamidaan asid amino L-prolina dengan palmitoil klorida

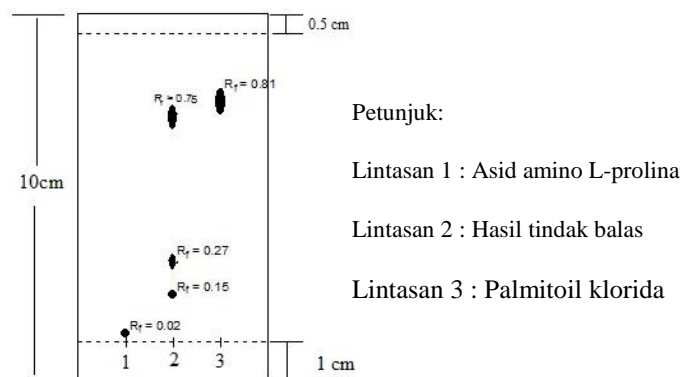


Rajah 4. Kromatogram analisis kromatografi cecair prestasi tinggi (HPLC) untuk hasil tindak balas pengamidaan.

Ujian ketulenan hasil tindak balas seterusnya dianalisis dengan menggunakan kaedah pemisahan HPLC dan TLC. Rajah 4 menunjukkan kromatogram HPLC bagi hasil tindak balas dengan tiga puncak utama berikut masa penahanan dan peratusan kawasan yang berlainan. Puncak-puncak utama muncul pada masa penahanan 1.253 min

(13.29%), 1.697 min (7.33%), dan 2.204 min (70.74%). Pada 0.207 min terlihat puncak kecil yang diketahui puncak tersebut merupakan pelarut asetonitril. Ketiga puncak utama tersebut menunjukkan hasil tindak balas kurang tulen.

Rajah 5 menunjukkan skema plat TLC menggunakan fasa bergerak kloroform (95) : metanol (5). Lintasan 1 dan lintasan 3 merupakan bahan mula tindak balas iaitu asid amino L-prolina dan palmitoil klorida manakala lintasan 2 merupakan hasil tindak balas. Asid amino L-prolina menunjukkan sifat polar sedangkan palmitoil klorida yang berada di atas plat menunjukkan sifat bukan polar. Kehadiran tiga tompok yang berlainan nilai faktor retensi ( $R_f$ ) menyokong analisis kaedah HPLC bahawa hasil tindak balas tidak tulen. Nilai  $R_f$  0.75 pada lintasan 2 membuktikan kehadiran sebatian bukan polar mirip palmitoil klorida. Palmitoil klorida boleh bertukar menjadi asid palmitik apabila terhidrolisis. Proses hidrolisis boleh berlaku apabila agen pengasilan palmitoil klorida terdedah kepada persekitaran, terutamanya kelembapan udara [8].



Rajah 5. Analisis TLC untuk asid amino L-prolina, pecahan hasil tindak balas dan palmitoil klorida dalam fasa bergerak kloroform (95) : metanol (5)

### Kesimpulan

Data FTIR telah menunjukkan bahawa N-palmitoil prolina telah berjaya disintesis. Spektrum FTIR menunjukkan ikatan amida pada panjang gelombang  $1647\text{ cm}^{-1}$  membuktikan kehadiran N-palmitoil prolina. Manakala kajian HPLC dan TLC menunjukkan ketidaktulenan produk hasil tindak balas. Tindak balas tidak sempurna dijangka telah berlaku sehingga palmitoil klorida yang sangat reaktif terhadap faktor kelembapan udara terhidrolisis.

### Penghargaan

Penghargaan dan terima kasih ditunjukkan kepada pihak Universiti Kebangsaan Malaysia atas sokongan kewangan (GGPM-2012-109 dan GUP-2012-076) serta kemudahan penyelidikan yang telah diberikan.

### Rujukan

1. Takehara, M., Moriyuki, H., Yoshimura, I. and Yoshida, R. (1972). Surface active N-acylglutamate: II Physicochemical properties of long chain N-acylglutamic acids and their sodium salts. *Journal of American Chemical Society* 49(3): 143-150.
2. Imae, T., Takashi, Y. and Muramatsu, H. (1992). Formation of fibrous molecular assemblies by amino acid surfactants in water. *Journal of American Chemical Society* 114(9): 3414-3419.
3. 2010. *Schotten-Baumann Reaction. Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents*. 573:2536–2539
4. Infante, M. R., Pérez, L., Pinazo, A., Clapés, P., Morán, M. C., Angelet, M., García, M. T. and Vinardell, M. P. (2004). Amino acid-based surfactants. *Comptes Rendus Chimie* 7: 583-592.
5. Mhaskar, S. Y., Prasad, R. B. N., and Lakshminarayana. G., (1990). Synthesis of N-acyl amino acids and correlation of structure with surfactant properties of their sodium salts. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 67(12): 1015-1019.
6. McMurry, J. (2008). *Organic Chemistry*. 7e. United States: Brooks/Cole.

7. Zainab Idris. (2010). Diamidation of Azelaic Acid with Amino Acids and Their Structural Characterization. Tesis Ph.D. Universiti Kebangsaan Malaysia.
8. Pavia, Lampman, Kriz and Vyvyan. (2010). *Infrared Spectroscopy*. Dlm. Spectroscopy, hlm 125-187. 4th edition. United States: Brooks/Cole
9. Harun, N. S., Talip, N. N. M., Hong, L. K., Jamil, M. S. M., & Yusop, R. M. (2013). Phase Behaviour of Fatty Alcohol Sulphate and Fatty Alcohol Ether Sulphate from Palm Based. *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 17(1), 139-145..
10. Hong, L. K., Harun, N. S., Jamil, M. S. M., & Yusop, R. M. (2013). Phase Behavior and Rheology of Fatty Alcohol Sulphate, Fatty Alcohol Ether Sulphate from Palm based and Mixtures with other Surfactants. *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 17(1), 101-108.