

## Kajian Reaksi Oksidasi Senyawa 2,6,6-Trimetil Bisiklo[3.1.1]Hept-2-Ena Menggunakan Aliran Gas Oksigen Dan Zeolit NaX

Nohong

Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam  
Universitas Haluoleo-Kendari, Sulawesi Tenggara

### ABSTRACT

Oxidation reaction has been done oxidation on  $\alpha$ -pinena (2,6,6-trimetil bisiklo[3.1.1]hept-2-ena) utilizing oxygen gas flow and NaX zeolite as catalyst. The aim of the research is to study both the application of oxygen flow as oxidant and zeolite NaX as catalyst to produce the oxidation product that can be controlled by regioselektif. The Reaction product and The progress of oxidation reaction was observed using Chromatography gas (GC), Infra red Spectrofotometry and gas chromatography gas – mass spectrograph (GC-MS). The result showed that the main reaction product was 2,6,6-trimetil bisiklo[3.1.1]hept-1-en-3-on. The temperature Condition and the concentration of Zeolite were 110°C and 4% (m/v) respectively. The reaction mechanism for formation 2,6,6-trimetil bisiklo [3.1.1]hept-1-en-3-was estimated conduct through transition state 2,6,6-trimetil bisiklo[3.1.1]hept-1-en-2-hidroperoksida free one molecule of water to form keton carbonil compound.

*Key words: Mechanism reaction, oxidation catalyst zeolit.*

### PENDAHULUAN

Senyawa (2,6,6-trimetil bisiklo [3.1.1]hept-2-ena) atau lebih populer dengan nama  $\alpha$ -pinena merupakan senyawa atsiri yang dapat diperoleh dari minyak terpentin, dan merupakan komponen utama dalam minyak terpentin (Wijayati, 1997).

Minyak terpentin banyak diproduksi di Indonesia dan diekspor keluar negeri dalam bentuk bahan mentah dengan harga yang relatif masih lebih murah. Minyak terpentin ini memiliki potensi untuk dikembangkan sebagai bahan baku untuk pembuatan farfum dan obat-obatan, sehingga diharapkan dapat meningkatkan nilai tambah dari minyak terpentin.

Aroma khas dari senyawa atsiri umumnya dicirikan oleh hadirnya atom oksigen dalam struktur mereka dalam posisi gugus tertentu, misalnya sebagai alkohol, aldehid, keton, dan ester (Heat, 1981).

Reaksi oksidasi merupakan salah satu cara untuk memperoleh produk teroksidasi dari suatu senyawa yang sebelumnya tidak mengandung oksigen dalam struktur molekulnya. Reaksi ini dapat dilakukan melalui berbagai cara dengan oksidator yang beragam Warren, (1982). Dalam penelitian ini digunakan aliran gas oksigen dan katalis zeolit NaX untuk mendapatkan suatu metode oksidasi selektif guna menghasilkan produk teroksidasi sesuai keinginan.

Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari kemungkinan penggunaan aliran gas oksigen sebagai oksidan dan katalis Zeolit NaX untuk menghasilkan produk oksidasi pada tingkat tertentu yang dapat dikontrol secara regioselektif. Merancang mekanisme reaksi pembentukan senyawa hasil reaksi oksidasi.

Hasil penelitian ini diharapkan dapat meningkatkan nilai ekonomi dari minyak terpenin, serta reaksi ini diharapkan dapat menjadi dasar bagi reaksi oksidasi selektif pada senyawa-senyawa lain yang memiliki potensi komersial melalui cara yang murah dan sederhana untuk menghasilkan produk yang tinggi.

## METODE PENELITIAN

### Bahan dan alat

Bahan – bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah minyak terpenin sebagai sumber bahan baku  $\alpha$ -pinena, dietiler, n-heksana, aseton, silika gel G 60 E.Merck, satu set alat kromatografi kolom pelat KLT Si Gel F<sub>254</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ahidrat, CaCl<sub>2</sub> anhidrat, gas oksigen murni, gas nitrogen murni, dan zeolit NaX. Alat yang digunakan adalah satu set alat destilasi fraksinasi pengurangan tekanan, kromatografi gas merek HP5890 seri II, spektrofotometer Infra merah merek Shimadzu FTIR-8201 PC, GC-MS merek Shimadzu QP-5000, sentrifuge, dan alat gelas lainnya.

### Metode Kerja

Ke dalam reaktor (Gambar 1) yang telah dilengkapi pemanas elektrik lengkap dengan pengatur suhu dan pendingin bola, dimasukkan  $\alpha$ -pinena yang telah diisolasi dari minyak terpenin, sebanyak 5 mL dan 0,201 gr zeolit NaX yang telah diaktivasi, kemudian dialiri gas oksigen . Variasi

suhu dimulai dari 25°C . Kemajuan reaksi diamati setiap selang waktu 15 menit menggunakan KLT dan GC. Produk reaksi dipisahkan dari zeolit dengan cara diekstraksi dengan pelarut eter kemudian disentrifuge, selanjutnya dimurnikan menggunakan kolom kromatografi.

### a. Analisis produk reaksi

Produk reaksi dianalisis dengan menggunakan spektrofotometer infra merah dan GC-MS. Spektrum infra merah dapat diketahui adanya perubahan gugus fungsi dari senyawa awal dan dapat digunakan untuk memprediksi jenis gugus fungsi yang ada dalam senyawa hasil reaksi. Dari data GC-MS dapat diketahui massa senyawa yang dianalisis dan strukturnya dapat diperkirakan dengan cara membandingkan pola fragmentasi senyawa yang dianalisis dengan pola fragmentasi senyawa-senyawa standar yang telah tersimpan dalam bank spektra GC-MS. Berdasarkan Similarity Index (SI). Senyawa yang sama akan memberikan SI yang tinggi.

### b. Kajian meknisme reaksi

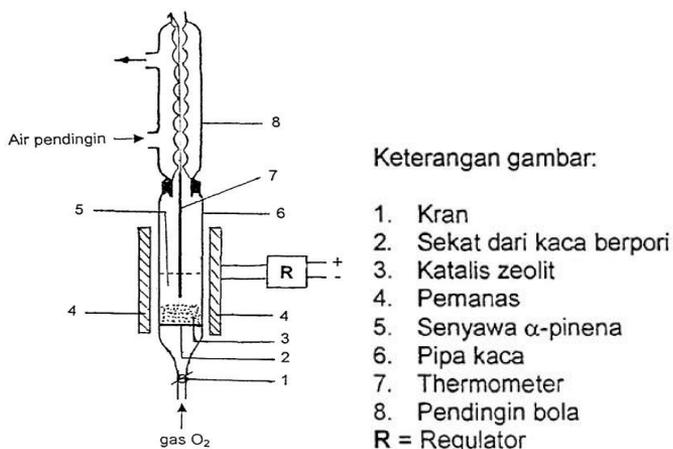
Salah satu cara untuk menentukan mekanisme reaksi adalah dengan mengetahui struktur produk reaksi dari suatu metode dan kondisi reaksi yang dipilih. Kemudian dibuat perkiraan langkah atau jejak mekanisme raksi yang mungkin (Sykes, (1986) dan Warren, (1982).

## HASIL DAN PEMBAHASAN

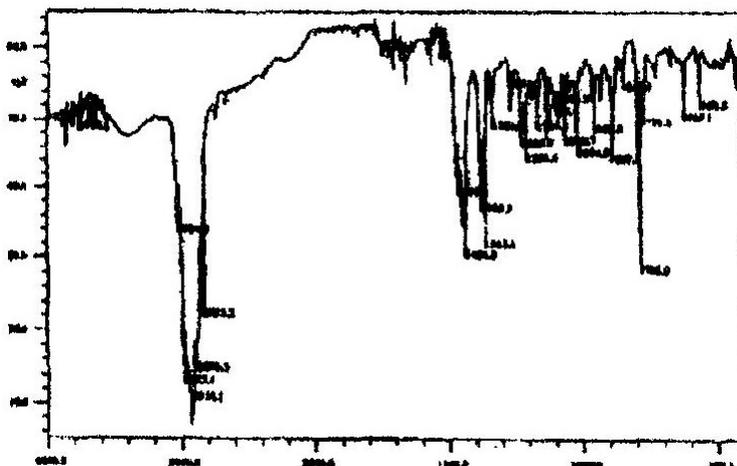
Dalam percobaan ini diperoleh temperatur reaksi 110°C, lama reaksi 3 jam dan kepekatan Zeolit 4% (m/v). Konstruksi reaktor disajikan pada Gambar 1, dan spektrum IR senyawa awal  $\alpha$ -pinena hasil isolasi dari minyak terpenin menggunakan distilasi fraksinasi pengurangan tekanan, disajikan pada Gambar 2. Hasil analisis GC-MS terhadap senyawa awal menunjukkan, senyawa memiliki massa sebesar 136 sma dengan Similarity Index 95% terhadap senyawa  $\alpha$ -pinena standar

dalam bank spektrum GC-MS dan dapat dilihat pada Gambar 3a dan 3b. Kromatogram GC dan spektrum IR produk reaksi oksidasi ditunjukkan pada Gambar 4 dan 5. Hasil ini menunjukkan ada sepuluh senyawa yang terdeteksi dan satu diantaranya merupakan senyawa utama produk reaksi yaitu pada waktu retensi 11,49 (puncak 6) dengan kadar 37%. Dari spektrum Gambar 5, nampak bahwa senyawa mengandung gugus C=O yang ditandai dengan adanya serapan khas pada

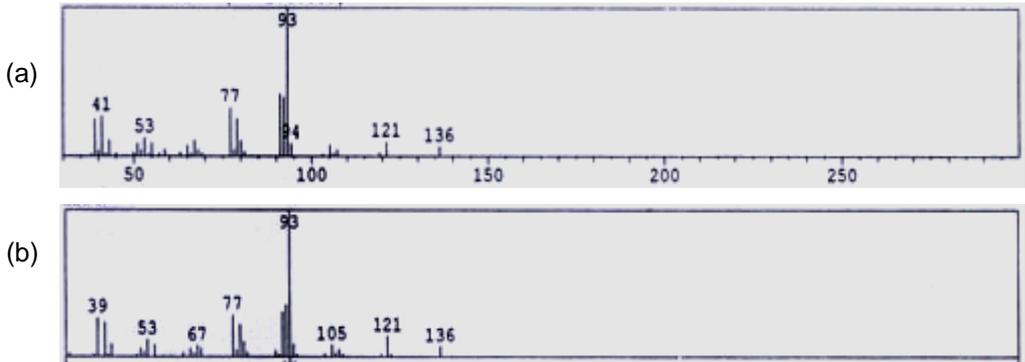
daerah 186  $\text{cm}^{-1}$ , disamping itu masih terdapat serapan ikatan karbon-karbon tidak jenuh yang ditandai dengan adanya serapan pada daerah 3010  $\text{cm}^{-1}$  untuk serapan C-H tak jenuh dan pada 1400 – 1500  $\text{cm}^{-1}$  untuk C=C, yang mirip pada senyawa awal. Hasil analisis GC-MS senyawa pada puncak nomor 6 Gambar 4 memiliki mssa relatif sebesar 150 sma dengan Similarity Index 92% dengan senyawa standar d-Verbenon dalam bank spektrum GC-MS, hal ini dapat dilihat pada Gambar 6b.



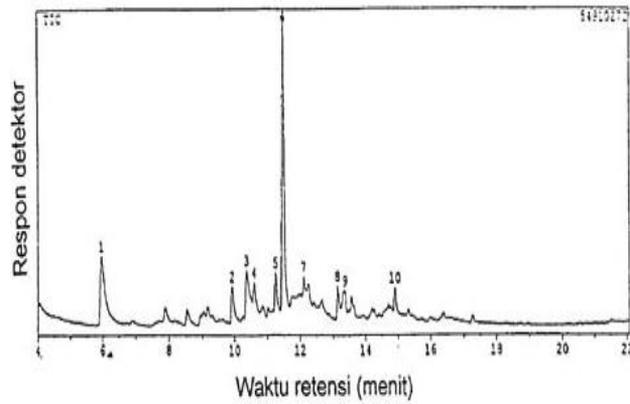
Gambar 1. Konstruksi reactor.



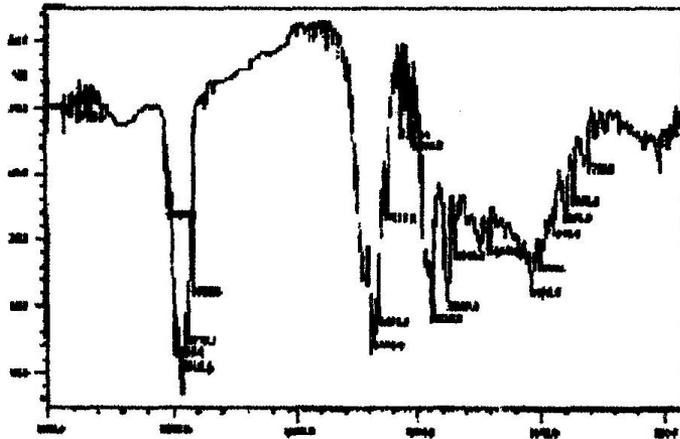
Gambar 2. Spektrum IR sneyawa  $\alpha$ -pinena.



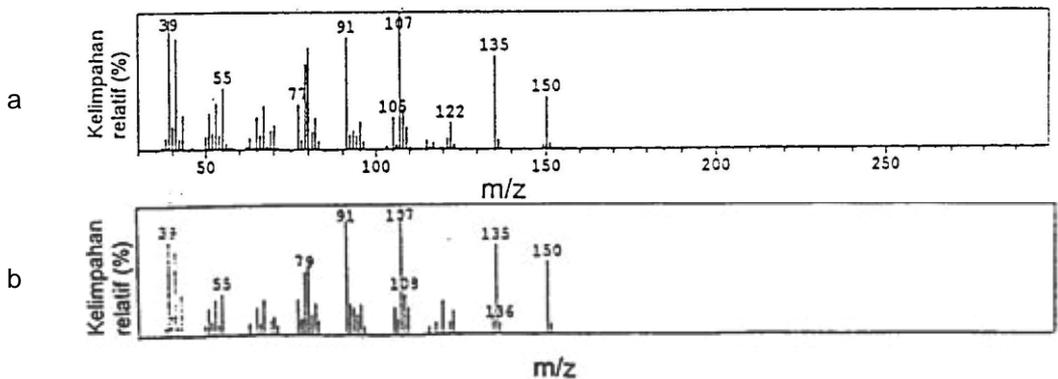
Gambar 3. Spektrum massa senyawa: (a)  $\alpha$ -pinena hasil isolasi.  
(b)  $\alpha$ -pinena standar.



Gambar 4. Kromatogram GC produk reaksi.



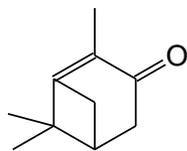
Gambar 5 Spektrum IR senyawa produk reaksi.



Gambar 6. Spektrum massa: (a) senyawa produk reaksi.  
(b) Senyawa Verbenon standar.

Berdasarkan hasil analisis IR dan GC- MS, maka dapat ditarik kesimpulan bahwa senyawa utama produk reaksi oksidasi adalah suatu senyawa turunan  $\alpha$ -pinena yang telah teroksidasi dengan penambahan satu atom oksigen.

Mengingat massa  $\alpha$ -pinena adalah 136 sma dan massa senyawa hasil oksidasi adalah 150 sma, jadi terdapat penambahan massa sebesar 16 sma yang setara dengan satu atom oksigen. Melalui pendekatan struktur senyawa Verbenon maka struktur senyawa utama hasil reaksi ditetapkan sebagai berikut:



2,6,6-trimetil bisiklo[3.1.1]hept-1-en-3-on

Pola fragmentasi yang diusulkan untuk senyawa ini adalah sebagai berikut: Senyawa memiliki puncak ion molekuler ( $M^+$ ) pada  $m/z = 150$ . Sekaligus menunjukkan massa senyawa. Pecahan  $m/z = 122$  dihasilkan oleh lepasnya gugus karbonil dari

molekul induk ( $M^+-28$ ). Puncak dengan  $m/z = 135$  dihasilkan oleh lepasnya radikal metil dari molekul induk ( $M^+-15$ ) yang selanjutnya melepaskan gugus karbonil dan menghasilkan pecahan dengan  $m/z = 107$  (merupakan puncak dasar). Pecahan  $m/z = 107$  kemudian melepaskan radikal metil setelah mengalami penataan ulang menghasilkan pecahan  $m/z = 92$  yang kemudian melepaskan radikal hidrogen menghasilkan ion tropilium dengan  $m/z = 91$ . Pecahan  $m/z = 92$  ini juga mengalami pemecahan menghasilkan pecahan dengan  $m/z = 77$  dengan melepaskan radikal metil. Disamping itu ion molekuler  $m/z = 107$  pecah melepaskan molekul  $C_4H_4$  menghasilkan pecahan  $m/z = 55$ .

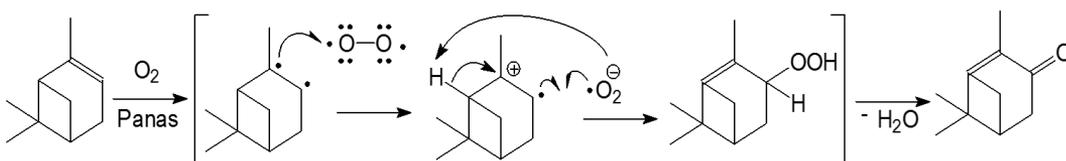
### Kajian mekanisme reaksi

Mekanisme reaksi pembentukan senyawa turunan  $\alpha$ -pinena teroksidasi dengan massa 150 sma diperkitrakan berlangsung sebagai berikut, reaksi diawali dengan pembangkitan radikal dari senyawa  $\alpha$ -pinena dan oksigen sebagai akibat dari energi panas yang diberikan yang selanjutnya membentuk *kompleks transfer muatan* (March, 1992). Satu elektron dari diradikal  $\alpha$ -pinena ditransfer ke diradikal oksigen membentuk radikal oksigen yang bermuatan negatif. Lepasnya satu elektron

dari diradikal  $\alpha$ -pinena pada karbon tersier lebih disukai karena karbokation yang terbentuk lebih stabil. Selanjutnya radikal  $\alpha$ -pinena bermuatan positif ini, melepaskan salah satu atom hidrogen- $\alpha$  untuk membentuk ikatan rangkap, kemudian hidrogen yang dilepaskan ini ditangkap oleh radikal oksigen bermuatan negatif tadi, lalu bergabung

menjadi senyawa pinenahidroperoksida. Senyawa pinenahidroperoksida kemudian melepaskan satu molekul air dan menghasilkan senyawa pinen-on. Semua proses ini diperkirakan berlangsung di dalam sangkar zeolit yang dipengaruhi oleh efek keruangan dari sangkar, sehingga tidak terbentuk produk reaksi oksidasi lanjut.

Perkiraan mekanisme reaksi berlangsung sebagai berikut:



## SIMPULAN

Berdasarkan hasil percobaan dan pengamatan yang dilakukan maka dapat ditarik kesimpulan bahwa:

1. Aliran gas oksigen dan penggunaan katalis zeolit NaX dapat menghasilkan produk teroksidasi yang dapat dikontrol secara regioselektif sehingga produk reaksi dapat dikontrol sesuai keinginan.
2. Mekanisme reaksi pembentukan produk reaksi oksidasi menggunakan aliran gas oksigen dan katalis zeolit NaX diperkirakan melibatkan reaksi radikal, transfer elektron, kompleks transfer muatan, dan keadaan peralihan hidroperoksida.

## DAFTAR PUSTAKA

Heat H, B., (1981), "Source Book Of Flavors", The Avi Pub. Co. Inc. Westport USA.

March, J. (1992), "Advanced Chemistry" John Wiley and Sons, Inc. New York.

Sykes P. (1986), "A Guide To Mechanism in Organic Chemistry" Longman Group, Alih Bahasa: Anton J. Hartono.

Warren, S., (1982), "Organic Synthesis: Disconnection Approach", alih bahasa: Moch. Samhoedi Reksodiprodjo, Gajah Mada University.

Wijayati, N., (1997), "Sintesis senyawa  $\alpha$ -pinena oksida hasil isolasi minyak terpenin menggunakan dimetil-oksirana", Tesis, Yogyakarta.