

REAKSI EPOKSIDASI δ -GUAIIEN DENGAN HIDROGEN PEROKSIDA (H_2O_2) MENGUNAKAN KATALIS $MnSO_4 \cdot H_2O$

Roirotul Rodiyah, Edi Priyo Utomo*, Warsito

Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Brawijaya
Jl. Veteran Malang 65145

*Alamat korespondensi Tel: +62-341-575838, Fax: +62-341-575835
Email: edipu2000@yahoo.com

ABSTRAK

δ -Guaien adalah komponen utama kedua dari minyak nilam, yang struktur molekulnya mengandung ikatan ganda. Ikatan ganda ini dapat teroksidasi membentuk senyawa teroksidasi seperti δ -guaien epoksida. Penelitian ini bertujuan untuk melakukan reaksi epoksidasi δ -guaien. Epoksidasi dilakukan dengan mereaksikan senyawa δ -guaien menggunakan katalis $MnSO_4 \cdot H_2O$ dalam pelarut *t*-BuOH. Produk yang dihasilkan dikarakterisasi menggunakan Kromatografi Gas-Spektrofotometer Massa (KG-SM) dan FT-IR. Aroma dari δ -guaien epoksida dikarakterisasi dengan uji organoleptik yang didasarkan pada penilaian panelis. Hasil dari FT-IR menunjukkan adanya puncak pada $1256,57 \text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan adanya ikatan C-O-C eter siklis. Hasil dengan KG-SM menunjukkan senyawa δ -guaien epoksida pada waktu retensi 23,553 menit dan mirip dengan isokariofilen oksida sebagai senyawa standart. Karakter organoleptik menunjukkan aroma *hard woody* (sineol) dengan konversi sebesar 15,45%.

Kata kunci: epoksidasi, δ -guaien, organoleptik, H_2O_2 , $MnSO_4 \cdot H_2O$

ABSTRACT

δ -Guaiene is a second main component of patchouli oil, that the molecular structure contains double bonds. This double bonds can be oxidized to form oxygenated compound such as δ -guaien epoxide. The aims of this research is synthesize δ -guaiene epoxide. The epoxidation was performed by reacting δ -guaiene using catalyst $MnSO_4 \cdot H_2O$ in a solvent of *t*-BuOH. The product was characterized using GC-MS and FT-IR, and the aroma of δ -guaiene epoxide was characterized using organoleptic test based on panelist. The results of FT-IR showed a peak at $1256,57 \text{ cm}^{-1}$ which indicates the C-O-C bond ether cyclic. The results of GC-MS showed the δ -guaiene epoxide at 23,553 minute which similar to isocaryophyllene oxide as reference material. Organoleptic character indicates the hard woody aroma (cineol) with 15,45% conversion.

Keywords: epoxidation, δ -Guaiene, organoleptic, H_2O_2 , $MnSO_4 \cdot H_2O$

PENDAHULUAN

Minyak nilam diperoleh dari hasil distilasi uap pada daun dan batang dari tanaman nilam (*Pogostemon cablin Benth.*) yang berasal dari famili *Lamiaceae* [1,2]. Pada umumnya penggunaan minyak nilam dalam industri-industri parfum dan kosmetik disebabkan karena sifatnya sebagai fiksatif (pengikat wangi) yang disebabkan oleh komponen utamanya yaitu patchouli alkohol ($C_{15}H_{26}O$) [1-3].

Komposisi komponen minyak nilam yaitu 37,8% patchouli alkohol, 14,7% δ -guaien, 3,2% β -patchoulen, 2,8% β -kariofilen, 13,4% α -guaien, 7,5% scychellen, 0,7% β -elemen,

2,4% pogoston, 1,2% δ -cadin, 8,0% α -patchoulen, dan 8,3% senyawa lain [3]. Dari hasil tersebut, komponen minyak nilam terbesar adalah patchouli alkohol dan δ -guaien, sehingga dalam penelitian ini digunakan δ -guaien. δ -Guaien memiliki aroma yang kurang menarik, sehingga perlu adanya modifikasi struktur agar diperoleh suatu senyawa dengan aroma yang lebih menarik.

Suatu penelitian dari Oda, dkk. [4] yang memodifikasi senyawa seskuiterpen berupa β -kariofilen melalui reaksi epoksidasi yang bertujuan untuk menghasilkan β -kariofilen oksida. β -kariofilen dan δ -guaien merupakan golongan seskuiterpen dan mempunyai ikatan ganda [2], sehingga terdapat alternatif untuk memodifikasi δ -guaien menjadi senyawa oksida melalui reaksi epoksidasi.

Reaksi epoksidasi merupakan reaksi pembentukan cincin epoksida yang dapat disintesis dengan mereaksikan alkena dan oksigen aktif. Pada umumnya, epoksidasi minyak menggunakan H_2O_2 sebagai oksidan. Sifat H_2O_2 sebagai oksidator tidak cukup kuat sehingga harus diubah menjadi pereaksi yang lebih aktif (asam peroksi) [5]. Telah banyak digunakan beberapa jenis katalis untuk optimalisasi reaksi epoksidasi, dimana lebih dari 30 garam logam transisi blok d dan f diteliti untuk aktivitas epoksidasi dengan kondisi yang sama, namun katalis terbaik yang ditemukan adalah $MnSO_4$ [5,6]. Dalam penelitian Lane dan Kevin [6], disebutkan bahwa metode epoksidasi katalitik dengan Mn(II) memiliki beberapa keunggulan yaitu, lebih ekonomis, mudah tersedia, relatif tidak beracun, dan digunakan dengan jumlah kecil yaitu sekitar 1,0-0,1% mol.

Berdasarkan informasi tersebut, maka perlu dilakukan penelitian tentang reaksi epoksidasi δ -guaien dengan H_2O_2 menggunakan katalis $MnSO_4.H_2O$.

METODA PENELITIAN

Bahan dan Alat

Bahan dasar yang digunakan dalam penelitian ini adalah δ -guaien 76%. Reagen yang digunakan adalah bahan kimia pro analisis (p.a) dan *Merck* yaitu *t*-BuOH, $MnSO_4.H_2O$, $MgSO_4$, kecuali H_2O_2 30% (Teknis), $NaHCO_3$, NH_4Cl , diklorometana, gas N_2 dan akuades.

Alat yang digunakan dalam penelitian ini diantaranya: seperangkat alat distilasi fraksinasi vakum, peralatan gelas, timbangan analitik *O-hauss*, *magnetic stirrer*, *NaCl window*, FT-IR (FTIR-8400S/ *Shimadzu*), dan KG-SM (GC-MS QP2010S/ *Shimadzu*).

Prosedur

Preparasi Sampel

δ -guaien 76% sebanyak 20 mL disiapkan dalam labu alas bulat dan didistilasi fraksinasi pada kondisi operasi vakum. Fraksi pertama ($T = 98^{\circ}\text{C}$, tekanan 20 mmHg) diambil dan digunakan sebagai bahan reaksi dan dianalisis kandungannya dengan KG-SM.

Reaksi Epoksidasi δ -guaien

Sejumlah 0,25 mol H_2O_2 30% dicampurkan dalam 35 mL pelarut *t*-BuOH. Kemudian ditambahkan 25 mL larutan NaHCO_3 pH=8. Selanjutnya, larutan tersebut ditambahkan secara perlahan ke dalam campuran 0,25 mmol $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dan 25 mmol δ -guaien hasil fraksinasi sambil dilakukan pengadukan dengan *magnetic stirrer* selama 24 jam, pada suhu ruang. Setelah reaksi selesai, dilakukan penyaringan. pH dari campuran tersebut kemudian dinetralkan terlebih dahulu dengan menambahkan larutan NH_4Cl dan selanjutnya diekstraksi dengan 20 mL larutan diklorometana. Kemudian, diambil fasa organiknya dan dihilangkan kandungan airnya dengan MgSO_4 . Produk disaring kemudian filtrat dipekatkan dengan gas N_2 dan ditimbang. Selanjutnya, produk dianalisis menggunakan KG-SM dan FT-IR.

Uji Organoleptik

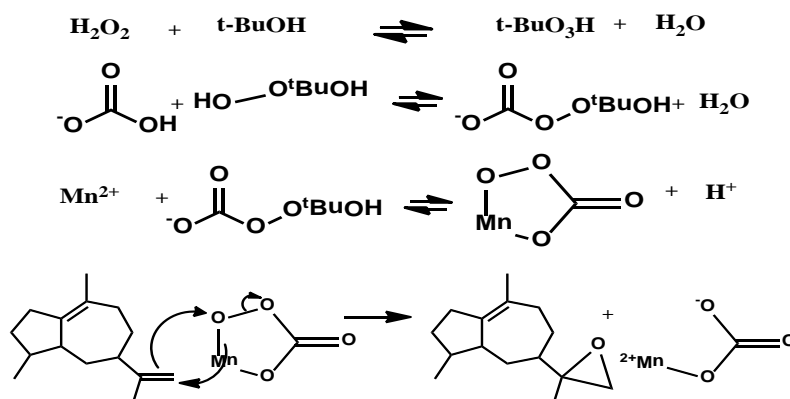
Analisis karakter organoleptik dilakukan dengan pemilihan panelis, persiapan sampel uji, dan identifikasi sampel. Persiapan sampel yang akan diujikan yaitu dengan memberikan label pada botol berisi δ -guaien sebagai sampel 1 dan produk hasil reaksi epoksidasi sebagai sampel 2. Selanjutnya, 10 orang panelis ini mengidentifikasi aroma dari perbandingan sampel 1 dan 2, serta memberikan tanggapan tentang kesukaan atau ketidaksukaan terhadap sampel yang diujikan dalam bentuk skala numerik meliputi sangat suka, suka, tidak suka dan sangat tidak suka.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Proses Reaksi Epoksidasi

Dalam proses reaksi epoksidasi, hal pertama yang dilakukan adalah distilasi fraksinasi vakum pada δ -guaien 76%. Distilasi fraksinasi vakum ini bertujuan untuk merecoveri bahan baku untuk reaksi. Pada proses reaksi epoksidasinya, larutan H_2O_2 30% dengan pelarut tersier butanol agar terbentuk senyawa *t*-butilperoksida ($t\text{-BuO}_3\text{H}$). $t\text{-BuO}_3\text{H}$ ini merupakan oksidator yang lebih kuat dibandingkan dalam bentuk H_2O_2 . Tahapan selanjutnya yaitu menambahkan larutan NaHCO_3 pH 8 yang akan menimbulkan adanya reaksi membentuk *t*-

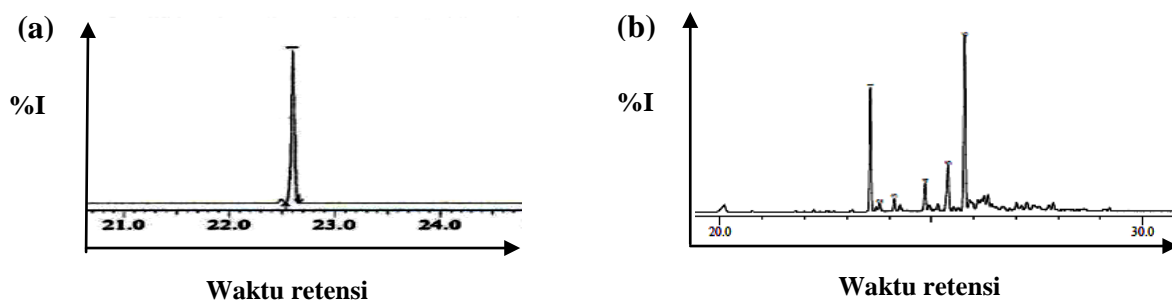
butilperoksikarbonat. Larutan *t*-butilperoksikarbonat ini kemudian direaksikan dengan padatan $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ agar terjadi reaksi membentuk senyawa organologam siklis lima yang mengandung Mn(II). Tahap selanjutnya yaitu penambahan δ -guaien hasil fraksinasi dan *distirrer* selama 24 jam. Berdasarkan uraian tersebut, maka dapat dituliskan mekanisme reaksi epoksidasi dari δ -guaien pada gambar 1 berikut:



Gambar 1. Mekanisme Reaksi Epoksidasi δ -Guaien

Karakterisasi Produk Hasil Reaksi Epoksidasi Menggunakan KG-SM

Berdasarkan hasil analisis dengan kromatografi gas, diperoleh data kromatogram produk hasil reaksi yang dapat ditampilkan pada gambar 2 (b) dan dibandingkan dengan δ -guaien pada gambar 2 (a) berikut:

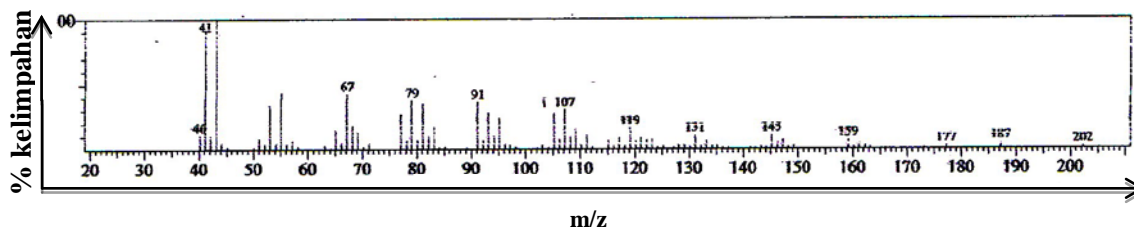


Gambar 2. Kromatogram dari (a) δ -guaien (b) produk hasil reaksi

Berdasarkan gambar 2 (a), senyawa δ -guaien ditunjukkan pada puncak nomor 1 dengan % area sebesar 100% dan waktu retensi 22,56 menit. Sedangkan untuk data kromatogram produk hasil reaksi epoksidasi pada gambar 2 (b), juga ditunjukkan pada puncak nomor 1 yang memiliki % area sebesar 30,68 % dan waktu retensi 23,553 menit. Dari perbandingan waktu retensi tersebut, maka dapat disimpulkan bahwa produk hasil reaksi sudah berbeda dari senyawa awalnya. Selain itu, juga dibandingkan waktu retensi produk hasil reaksi dengan senyawa standart berupa isokariofilen oksida yang memiliki waktu retensi

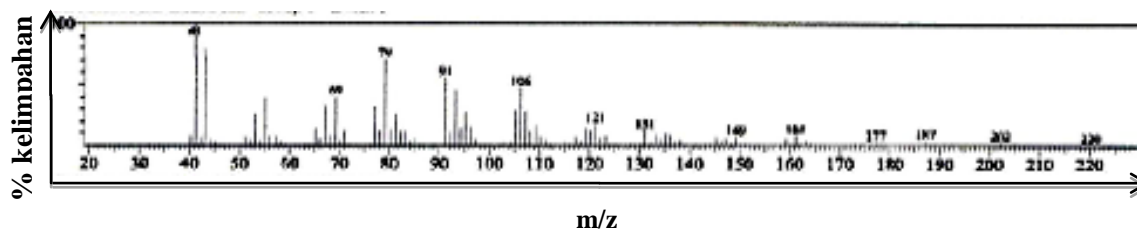
pada 23,439 menit. Berdasarkan perbandingan tersebut, maka tidak terdapat perbedaan yang signifikan antara produk reaksi dan isokariofilen oksida.

Dari data kromatogram pada gambar 2 (b), diketahui bahwa terdapat 6 senyawa (puncak) yang terdapat di produk hasil reaksi. Dari beberapa puncak tersebut, pola fragmentasi yang sesuai adalah puncak nomor 1 yang ditampilkan pada gambar 3.



Gambar 3. Spektrogram Massa Puncak Nomor 1

Spektrogram massa senyawa dari pusat data KG-SM yang memiliki kemiripan paling tinggi yaitu sebesar 85% dengan $m/z = 220$, dan ditampilkan pada gambar 4 berikut:



Gambar 4. Spektrogram Massa δ -guaien epoksida

Berdasarkan data spektrogram tersebut, diperoleh puncak-puncak pada m/z 41 yang merupakan puncak dasar yang berasal dari ion $C_3H_5^+$, m/z 79 yang berasal dari ion $C_6H_8^+$, m/z 109 yang berasal dari ion $C_7H_{11}O^+$, m/z 123 yang berasal dari ion $C_8H_{12}O^+$, m/z 135 yang berasal dari ion $C_{10}H_{17}O^+$, m/z 187 yang berasal dari ion $C_{13}H_{16}O^+$, dan m/z 202 yang berasal dari ion $C_{15}H_{22}^+$. Berdasarkan analisis dengan KG-SM, diperoleh data % area, sehingga diperoleh data yang ditampilkan pada tabel 1 berikut:

Tabel 1: Hasil Reaksi Epoksidasi δ -Guaien

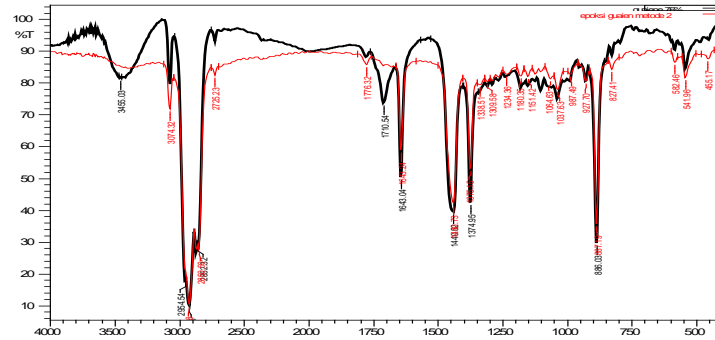
δ -Guaien	Produk Hasil Reaksi		
	Massa (g)	% Luas Area Relatif *	% Yield
76% (g)			
6,71	2,78	30,68	15,45

(*) % kromatogram KG-SM

Dari data pada tabel di atas, diperoleh % *yield* yang sedikit dikarenakan bahan yang digunakan tidak murni δ -guaien, sehingga saat direaksikan masih terdapat senyawa-senyawa lain dan produk samping dari senyawa lain yang juga ikut bereaksi.

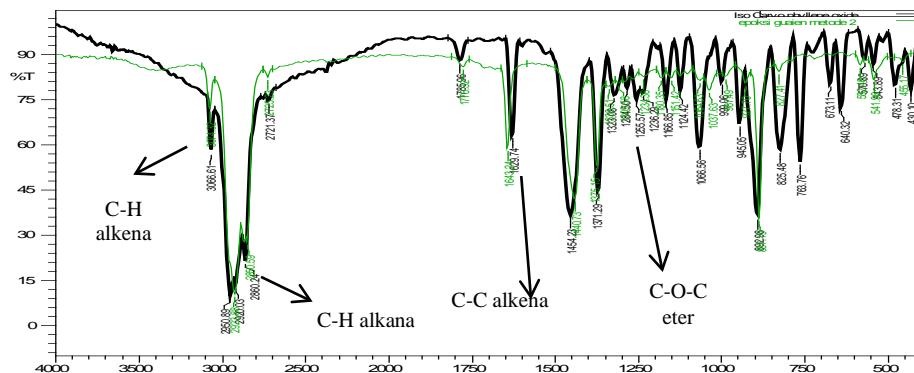
Karakterisasi Produk Hasil Reaksi Epoksidasi Menggunakan FT-IR

Gambar 5 merupakan hasil *overlay* dari δ -guaien dengan produk hasil reaksi epoksidasi. Pada gambar tersebut, menunjukkan perubahan spektra IR dari δ -guaien. Hal ini dapat dilihat dari tidak adanya serapan gugus -OH pada daerah frekuensi $3455,03 \text{ cm}^{-1}$, juga tidak adanya serapan pada bilangan gelombang $1710,54 \text{ cm}^{-1}$.



Gambar 5. Spektra IR dari δ -guaien 76% (hitam) dan produk hasil reaksi (merah)

Pada analisis secara spektrofotometri FT-IR ini juga dilakukan perbandingan antara spektrum FT-IR senyawa isokariofilen oksida dengan produk hasil reaksi. Perbandingan tersebut dapat dilihat pada gambar 6. Pada spektra IR tersebut, kedua spektra memiliki serapan pada frekuensi $3074,32 \text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan adanya vibrasi C-H *stretch* dalam $C \text{ sp}^2$, serapan frekuensi pada $1371,29 \text{ cm}^{-1}$ dan $1440,73 \text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan vibrasi C-C alkana, serta serapan antara $1256,57 \text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan adanya vibrasi C-O-C *stretch* eter siklis. Dari perbandingan tersebut, maka produk hasil reaksi memiliki gugus karakteristik yang sama dengan isokariofilen oksida, sehingga diperkirakan produk hasil reaksi epoksidasi ini mengandung δ -guaien epoksida.



Gambar 6. Spektra IR dari isokariofilen oksida (hitam), produk hasil reaksi (hijau)

Uji Organoleptik

Hasil analisis karakter organoleptik dari produk hasil reaksi memberikan deskripsi aroma yang berbeda dengan sampel bakunya, yaitu *hard woody (cineol)*. Sedangkan aroma

sampel bakunya *soft woody*. Berdasarkan uji hedonik, diperoleh data prosentase kesukaan panelis terhadap produk reaksi adalah 20% menyatakan sangat suka, 50% menyatakan suka, dan 30% menyatakan tidak suka. Sedangkan prosentase kesukaan panelis untuk δ -guaien adalah 10% menyatakan sangat suka, 20% menyatakan suka, 60% menyatakan tidak suka dan 10% menyatakan sangat tidak suka. Berdasarkan data tersebut, dinyatakan bahwa aroma dari produk hasil reaksi cenderung disukai dibandingkan aroma dari δ -guaien.

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian dapat disimpulkan bahwa produk hasil reaksi menunjukkan adanya senyawa δ -guaien epoksida, yang didasarkan pada data analisis dengan KG-SM berupa data kromatogram dengan nilai $m/z = 220$ dengan % relatif sebesar 30,68%. Serta hasil analisis dengan FT-IR yang menunjukkan adanya serapan C-H alkana, C-H alkena, C-C alkena dan C-O-C eter siklis. Untuk hasil uji organoleptik dari produk hasil reaksi memberikan deskripsi aroma yang berbeda dengan sampel bakunya, yaitu *hard woody (sineol)*, dan memiliki aroma yang lebih disukai dibandingkan sampel bakunya.

DAFTAR PUSTAKA

1. Deguerry, F., Pastore, L., Wu, S., Clark, A., Chappell, J., & Schalk, M., 2006, The Diverse Sesquiterpene Profile of Patchouli, is Correlated with a Limited Number of Sesquiterpene Synthases, *Archives of biochemistry and biophysics*, 454(2), 123-136
2. Denolian, A., L.H.C. Carison, T.J. Lopes, dan R.A.F. Machado, 2009, Comparison of Extraction of Patchouli (*Pogostemon cablin*) Essential Oil with Supercritical CO₂ and by Steam Distillation, *Journal of Suercritical Fluids* 48, Elsevier, 15-20
3. Aisyah, Y., Pudji H., Hardjono S., dan Chusnul H., 2008, Komposisi Kimia dan Sifat Antibakteri Minyak Nilam, *Majalah Farmasi Indonesia*, Vol 19:3, 151-156
4. Oda, S., Kanako F., Akihito I., dan Shinichi O., 2011, Synthesis of (-)- β -caryophyllene Oxide via Regio- and Stereoselective Endocyclic Epoxidation of β -caryophyllene with *Nemania aenea SF 10099-1* in a Liquid-Liquid Interface Bioreactor (L-L IBR), *Journal of Bioscience and Bioengineering*, Vol. 112:6, 561-565
5. Qi, B., Lan-Lan L., Kai Y., Wenye B., dan Shuangxi L., 2011, Selective Epoxidation of Alkenes with H₂O₂ over Efficient and Recyclable Manganese Oxides, *Catalysis Communication* 15, Elsevier, 52-55
6. Lane, B.S., dan Kevin B., 2001, A Cheap, Catalytic, Scalable, and Enviromentally Benign Method for Alkene Epoxidations, *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 2933-2934