



**REAKSI  $\alpha$ -PINENA DENGAN HIDROGEN PEROKSIDA  
(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)-ASETONITRIL DALAM SUASANA ASAM**

**Tugas Akhir II  
Diajukan Dalam Rangka Penyelesaian Studi Strata I  
Untuk Mencapai Gelar Sarjana Sains**

**Oleh  
Marvita Irfani  
4350401028**

**JURUSAN KIMIA  
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG  
2006**

## **PERSETUJUAN PEMBIMBING**

Tugas Akhir II telah disetujui oleh pembimbing untuk diajukan ke sidang panitia ujian Tugas Akhir II.

Semarang, Desember 2006

Pembimbing I

Pembimbing II

Dra. Nanik Wijayati, M.Si  
NIP. 132150428

Agung Tri Prasetya, S.Si, M.Si  
NIP. 132084943

## HALAMAN PENGESAHAN

Tugas Akhir II ini telah dipertahankan di dalam Sidang Panitia Ujian Tugas Akhir II, Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Semarang pada:

hari : Rabu

tanggal : 18 Oktober 2006

### Panitia Ujian

Ketua Panitia

Sekretaris

Drs. Kasmadi I S, M.S  
NIP. 130781011

Drs. Sigit Priatmoko, M.Si  
NIP. 131965839

Dosen Penguji I

Dosen Penguji II

Dra. Sri Mursiti, M.Si  
NIP. 132240463

Dra. Nanik Wijayati, M.Si  
NIP. 132150428

Dosen Penguji III

Agung Tri Prasetya, S.Si, M.Si  
NIP. 132084943

## **PERNYATAAN**

Saya menyatakan bahwa yang tertulis di dalam Tugas Akhir II ini benar-benar hasil karya sendiri bukan jiplakan dari karya tulis orang lain, baik sebagian atau seluruhnya. Pendapat atau temuan lain yang terdapat dalam Tugas Akhir II ini dikutip atau dirujuk berdasarkan kode etik ilmiah.

Semarang, Desember 2006

Penulis

Marvita Irfani  
NIM. 4350401028

## MOTTO DAN PERSEMBAHAN

- ❖ Allah tidak membebani seseorang melainkan sesuai dengan kesanggupannya (QS 2: 286)
- ❖ Buat apa menghabiskan air mata terhadap apa yang terjadi dan membiarkan hati dicekam kegelisahan. Serahkan saja semuanya kepada Tuhan Yang Maha Agung karena bila seseorang pasrah akan terbuka dengan sendirinya jalan keluarnya. ( La Tahzan)
- ❖ Ilmu makin bertambah bila banyak diamalkan dan akan berkurang jika terus dipendam begitu saja. ( La Tahzan)

Karya ini kupersembahkan kepada:

- ❖ Ayah dan Ibu (Almh) tersayang
- ❖ Mas Andi, mba Farin, de Fina, de viskha tersayang
- ❖ Keponakanku Levina yang selalu menghiburku
- ❖ Keluarga Bu Henny terima kasih atas dukungannya
- ❖ Teman-temanku ZerO1 Chemistry Departement, esp. @-cih, Mangun, N'tus, Yani Andeng", Indhy, and Lili-X GondronK
- ❖ Mba' Nunik, Mba' Dwi dan keluarga Bapak Rusmadi.

## KATA PENGANTAR

Syukur Alhamdulillah penulis panjatkan kepada Tuhan Yang Maha Esa atas ridha, rahmat dan karuniaNya sehingga penulis dapat menyelesaikan dan menyusun Tugas Akhir II yang berjudul “Reaksi  $\alpha$ -Pinena dengan Hidrogen Peroksida ( $H_2O_2$ )-Asetonitril dalam Suasana Asam”.

Tugas Akhir II ini tidak akan selesai tanpa bantuan dari berbagai pihak. Dengan terselesaikannya penulisan Tugas Akhir II ini, penulis mengucapkan banyak terima kasih kepada semua pihak yang telah membantu dalam penulisan, terutama penulis sampaikan kepada:

1. Dekan Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam UNNES
2. Ketua Jurusan Kimia FMIPA UNNES
3. Dra. Nanik Wijayati, M.Si selaku dosen pembimbing utama, atas bimbingan dan pengarahan dalam penulisan Tugas Akhir II ini.
4. Agung Tri Prasetya, S.Si, M. Si selaku dosen pembimbing pendamping, atas bimbingan dan pengarahan dalam penulisan Tugas Akhir II ini.
5. Dra. Sri Mursiti, M.Si, selaku dosen penguji yang telah memberikan masukan dan pengarahan dalam penulisan Tugas Akhir II.
6. Kepala Laboratorium Kimia FMIPA UNNES yang telah memberikan izin penelitian Tugas Akhir II.
7. Teknisi dan laboran Kimia FMIPA UNNES.
8. Semua pihak yang telah membantu penulis dalam menyelesaikan naskah tugas akhir.

Penulis berharap mudah-mudahan Tugas Akhir II ini dapat bermanfaat bagi pembaca pada khususnya dan pengembangan ilmu kimia pada umumnya. Akhir kata penulis ucapkan banyak terima kasih.

Semarang, Desember 2006

Penulis

## ABSTRAK

Irfani, Marvita. 2006. *Reaksi  $\alpha$ -Pinena dengan Hidrogen Peroksida ( $H_2O_2$ )-Asetonitril dalam Suasana Asam*. Tugas Akhir II. Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Semarang. Pembimbing: I. Dra. Nanik Wijayati, M.Si, II. Agung Tri Prasetya, S.Si, M. Si

Salah satu komponen dalam minyak terpentin adalah  $\alpha$ -pinena dengan kadar dari 70-85%. Senyawa  $\alpha$ -pinena ini terdapat ikatan rangkap dua yang memungkinkan dapat dikonversi menjadi senyawa lain. Derivatisasi  $\alpha$ -pinena melalui reaksi epoksidasi dan isomerisasi perlu dilakukan sehingga dapat lebih bermanfaat dan bernilai ekonomi lebih tinggi, misalnya sebagai bahan baku obat-obatan dan parfum.

Pada penelitian ini, telah dicoba mereaksikan  $\alpha$ -pinena dengan hidrogen peroksida ( $H_2O_2$ )-asetonitril dalam suasana asam. Kondisi reaksi dijaga kisaran pH 6 dengan menambahkan  $CH_3COOH$  0,1 dan 0,05 mmol. Selain itu, juga ditambahkan katalis transfer fasa CTAB (N-cetil-N,N,N-trimetil ammonium bromida) ke dalam reaksi untuk mempercepat reaksi antara fasa air dan fasa organik pada sistem reaksi.

Dari hasil penelitian diperoleh bahwa reaksi  $\alpha$ -pinena dengan hidrogen peroksida ( $H_2O_2$ )-asetonitril dalam suasana asam menghasilkan produk isomerisasi (kamfena) dan produk epoksida ( $\alpha$ -pinena oksida). Pada penggunaan  $CH_3COOH$  0,1 mmol dihasilkan kamfena (10,64%) dan senyawa epoksida (4,49%). Sedangkan pada penggunaan  $CH_3COOH$  0,05 mmol dihasilkan kamfena (8,75%) dan  $\alpha$ -pinena oksida (3,68%).

Penggunaan asam dalam reaksi  $\alpha$ -pinena dengan hidrogen peroksida ( $H_2O_2$ )-asetonitril ini cenderung menghasilkan produk isomerisasi, sehingga senyawa  $\alpha$ -pinena oksida sebagai produk utama belum tercapai. Perlu dilakukan penelitian lebih lanjut mengenai reaksi  $\alpha$ -pinena dengan hidrogen peroksida dengan melakukan variasi yang lain, seperti pelarut yang lebih polar, waktu pengadukan dan asam yang digunakan agar dapat menghasilkan produk target yang lebih tinggi.

**Kata kunci:** minyak terpentin,  $\alpha$ -pinena,  $H_2O_2$ , isomerisasi, epoksidasi

## DAFTAR ISI

	Halaman
HALAMAN JUDUL .....	i
HALAMAN PERSETUJUAN.....	ii
HALAMAN PENGESAHAN.....	iii
HALAMAN PERNYATAAN.....	iv
MOTTO DAN PERSEMBAHAN.....	v
KATA PENGANTAR.....	vi
ABSTRAK.....	viii
DAFTAR ISI.....	ix
DAFTAR TABEL.....	xi
DAFTAR GAMBAR.....	xii
DAFTAR LAMPIRAN.....	xiii
BAB I PENDAHULUAN	
A. Latar Belakang Masalah.....	1
B. Permasalahan.....	3
C. Tujuan Penelitian.....	4
D. Manfaat Penelitian.....	4
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	
A. Minyak Terpentin.....	5
B. $\alpha$ -Pinena.....	6
C. Epoksidasi.....	7
D. Reaksi Isomerisasi pada Alkena.....	11

E. Epoksidasi dengan Hidrogen Peroksida (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ).....	12
F. Reaksi Pembukaan Cincin.....	14
G Katalis Transfer Fasa.....	16
H. Kromatografi Gas .....	17
I. Spektrofotometer IR .....	19
J. Kromatografi Gas-Spektrometer Massa.....	21

### BAB III METODE PENELITIAN

A. Metode Penentuan Objek Penelitian.....	22
B. Variabel Penelitian.....	22
C. Waktu dan Tempat Penelitian.....	23
D. Alat dan Bahan.....	23
E. Cara Kerja.....	24
F. Analisis Data.....	25

### BAB IV HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN

A. Hasil Penelitian.....	26
B. Pembahasan.....	31

### BAB V PENUTUP

A. Simpulan.....	42
B. Saran.....	42

DAFTAR PUSTAKA.....	43
---------------------	----

### LAMPIRAN

## DAFTAR TABEL

Tabel	Halaman
1. Korelasi gugus fungsional dalam spektra inframerah.....	20
2. Sifat fisik senyawa hasil reaksi $\alpha$ -pinena dengan $H_2O_2$ -asetonitril dalam suasana asam.....	26
3. Hasil analisis kromatogram hasil reaksi reaksi $\alpha$ -pinena dengan $H_2O_2$ -asetonitril menggunakan $CH_3COOH$ 0,1 mmol.....	27
4. Data analisis spektrum IR hasil reaksi $\alpha$ -pinena dengan $H_2O_2$ -asetonitril menggunakan $CH_3COOH$ 0,1 mmol.....	28
5. Data analisis kromatogram GC-MS perbandingan hasil reaksi $\alpha$ -pinena dengan $H_2O_2$ -asetonitril $CH_3COOH$ 0,1 mmol dengan senyawa $\alpha$ -pinena sisa.....	28
6. Hasil analisis kromatogram hasil reaksi reaksi $\alpha$ -pinena dengan $H_2O_2$ -asetonitril menggunakan $CH_3COOH$ 0,05 mmol.....	29
7. Data analisis spektrum IR hasil reaksi $\alpha$ -pinena dengan $H_2O_2$ -asetonitril menggunakan $CH_3COOH$ 0,05 mmol.....	30
8. Data analisis kromatogram GC-MS perbandingan hasil reaksi $\alpha$ -pinena dengan $H_2O_2$ -asetonitril $CH_3COOH$ 0,05 mmol dengan senyawa $\alpha$ -pinena sisa.....	30

## DAFTAR GAMBAR

Gambar	Halaman
1. Komponen penyusun minyak terpentin.....	5
2. Struktur $\alpha$ -pinena.....	6
3. Mekanisme reaksi epoksidasi alkena.....	8
4. Mekanisme reaksi epoksidasi alkena dengan asam peroksi.....	9
5. Mekanisme reaksi epoksidasi $\alpha$ -pinena dengan dimetildioksirana.....	9
6. Mekanisme reaksi $\alpha$ -pinena dengan $H_2O_2$ .....	10
7. Mekanisme epoksidasi dekena dengan $H_2O_2$ -asetonitril.....	10
8. Urutan kereaktifan perosida.....	11
9. Reaksi isomerisasi terkatalis asam.....	12
10. Hasil reaksi isomerisasi $\alpha$ -pinena dengan katalis Cobalt-Molibdat.....	13
11. Epoksidasi siklooktena dengan $H_2O_2$ -asetonitril.....	13
12. Reaksi pembukaan cincin oleh asam.....	15
13. Reaksi pembukaan cincin oleh basa.....	15
14. Cara kerja katalis transfer fasa.....	16
15. Struktur molekul CTAB.....	17
16. Alat kromatografi gas .....	18
17. Skema kerja GC-MS.....	21
18. Rangkaian alat refluks.....	24
19. Kromatogram GC hasil reaksi $\alpha$ -pinena dengan $H_2O_2$ -asetonitril menggunakan $CH_3COOH$ 0,1 mmol.....	27

20. Spektrum IR hasil reaksi $\alpha$ -pinena dengan $\text{H}_2\text{O}_2$ -asetonitril menggunakan $\text{CH}_3\text{COOH}$ 0,1 mmol.....	28
21. Kromatogram GC hasil reaksi $\alpha$ -pinena dengan $\text{H}_2\text{O}_2$ -asetonitril menggunakan $\text{CH}_3\text{COOH}$ 0,05 mmol.....	29
22. Spektrum IR hasil reaksi $\alpha$ -pinena dengan $\text{H}_2\text{O}_2$ -asetonitril menggunakan $\text{CH}_3\text{COOH}$ 0,05mmol.....	30
23. Spektrum GC-MS senyawa epoksida hasil reaksi $\alpha$ -pinena dengan $\text{H}_2\text{O}_2$ -asetonitril menggunakan $\text{CH}_3\text{COOH}$ 0,1 mmol.....	33
24. Spektrum GC-MS senyawa kamfena hasil reaksi $\alpha$ -pinena dengan $\text{H}_2\text{O}_2$ -asetonitril menggunakan $\text{CH}_3\text{COOH}$ 0,1 mmol.....	33
25. Spektrum GC-MS senyawa $\beta$ -pinena hasil reaksi $\alpha$ -pinena dengan $\text{H}_2\text{O}_2$ -asetonitril menggunakan $\text{CH}_3\text{COOH}$ 0,1 mmol .....	35
26. Spektrum GC-MS senyawa $\Delta$ -karena hasil reaksi $\alpha$ -pinena dengan $\text{H}_2\text{O}_2$ -asetonitril menggunakan $\text{CH}_3\text{COOH}$ 0,1 mmol.....	36
27. Spektrum GC-MS senyawa $\alpha$ -pinena oksida hasil reaksi $\alpha$ -pinena dengan $\text{H}_2\text{O}_2$ -asetonitril menggunakan $\text{CH}_3\text{COOH}$ 0,05 mmol.....	38
28. Hasil reaksi $\alpha$ -pinena dengan $\text{H}_2\text{O}_2$ -asetonitril dalam suasana asam...	41

## DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran	Halaman
1. Skema kerja.....	46
2. Kondisi operasi GC.....	47
3. Kondisi operasi GC-MS.....	48
4. Perhitungan massa zat.....	49
5. Spektrum GC senyawa $\alpha$ -pinena.....	51
6. Spektrum GC hasil reaksi $\alpha$ -pinena dengan $H_2O_2$ -asetonitril menggunakan $CH_3COOH$ 0,1 mmol.....	52
7. Spektrum IR hasil reaksi $\alpha$ -pinena dengan $H_2O_2$ -asetonitril menggunakan $CH_3COOH$ 0,1 mmol.....	53
8. Spektrum GC-MS hasil reaksi $\alpha$ -pinena dengan $H_2O_2$ -asetonitril menggunakan $CH_3COOH$ 0,1 mmol.....	54
9. Spektrum GC-MS senyawa $\alpha$ -pinena hasil reaksi $\alpha$ -pinena dengan $H_2O_2$ -asetonitril menggunakan $CH_3COOH$ 0,1 mmol.....	55
10. Spektrum GC-MS senyawa epoksida (X) hasil reaksi $\alpha$ -pinena dengan $H_2O_2$ -asetonitril menggunakan $CH_3COOH$ 0,1 mmol .....	56
11. Spektrum GC-MS senyawa kamfena hasil reaksi $\alpha$ -pinena dengan $H_2O_2$ -asetonitril menggunakan $CH_3COOH$ 0,1 mmol .....	57
12. Spektrum GC-MS senyawa $\beta$ -pinena hasil reaksi $\alpha$ -pinena dengan $H_2O_2$ -asetonitril menggunakan $CH_3COOH$ 0,1 mmol .....	58
13. Spektrum GC-MS senyawa $\Delta$ -karena hasil reaksi $\alpha$ -pinena dengan $H_2O_2$ -asetonitril menggunakan $CH_3COOH$ 0,1 mmol .....	59
14. Spektrum GC hasil reaksi $\alpha$ -pinena dengan $H_2O_2$ -asetonitril menggunakan $CH_3COOH$ 0,05 mmol.....	60
15. Spektrum IR hasil reaksi $\alpha$ -pinena dengan $H_2O_2$ -asetonitril menggunakan $CH_3COOH$ 0,05 mmol.....	61
16. Spektrum GC-MS hasil reaksi $\alpha$ -pinena dengan $H_2O_2$ -asetonitril menggunakan $CH_3COOH$ 0,05 mmol.....	62
17. Spektrum GC-MS senyawa $\alpha$ -pinena hasil reaksi $\alpha$ -pinena dengan $H_2O_2$ -asetonitril menggunakan $CH_3COOH$ 0,05 mmol.....	63

18. Spektrum GC-MS senyawa $\alpha$ -pinena oksida hasil reaksi $\alpha$ -pinena dengan $\text{H}_2\text{O}_2$ -asetonitril menggunakan $\text{CH}_3\text{COOH}$ 0,05 mmol.....	64
19. Spektrum GC-MS senyawa kamfena hasil reaksi $\alpha$ -pinena dengan $\text{H}_2\text{O}_2$ -asetonitril menggunakan $\text{CH}_3\text{COOH}$ 0,05 mmol.....	65
20. Spektrum GC-MS senyawa $\beta$ -pinena hasil reaksi $\alpha$ -pinena dengan $\text{H}_2\text{O}_2$ -asetonitril menggunakan $\text{CH}_3\text{COOH}$ 0,05 mmol .....	66
21. Spektrum GC-MS senyawa $\Delta$ -karena hasil reaksi $\alpha$ -pinena dengan $\text{H}_2\text{O}_2$ -asetonitril menggunakan $\text{CH}_3\text{COOH}$ 0,05 mmol.....	67

# **BAB I**

## **PENDAHULUAN**

### **A. Latar Belakang Masalah**

Pohon pinus merupakan tumbuhan yang banyak dibudidayakan di Indonesia. Tumbuhan ini bisa diperoleh minyak terpentin dengan cara menyuling getahnya. Getah pinus (oleoresin) terdiri dari dua komponen utama, yaitu resin atau gondorukem (60%) dan minyak terpentin (10-17,5%).

Minyak terpentin merupakan salah satu minyak atsiri yang dihasilkan di Indonesia dan diekspor sebagai salah satu sumber devisa. Salah satu komponen utama penyusun minyak terpentin adalah  $\alpha$ -pinena yang bervariasi dari 70-85%. Perlu dilakukan derivatisasi  $\alpha$ -pinena sehingga dapat lebih bermanfaat dan bernilai ekonomi lebih tinggi, misalnya sebagai bahan baku obat-obatan dan parfum.

Rositter dalam Nohong (2002) mengemukakan bahwa pengenalan pada ramuan wewangian sintetik telah menimbulkan revolusi dalam penggunaan parfum. Parfum tidak hanya diperoleh dari tumbuhan berbunga saja tetapi dapat disintesis dari suatu senyawa misalkan  $\alpha$ -pinena. Dalam meningkatkan nilai wangi pada senyawa-senyawa monoterpenik yang tidak mengandung atom oksigen dalam struktur molekulnya, seperti  $\alpha$ -pinena, perlu dilakukan reaksi lebih lanjut misalnya reaksi epoksidasi.

Senyawa  $\alpha$ -pinena ini terdapat ikatan rangkap dua yang memungkinkan dapat dikonversi menjadi senyawa lain. Reaksi epoksidasi merupakan reaksi yang

menarik untuk dilakukan karena memungkinkan terjadinya pemutusan ikatan, penataan ulang serta penambahan oksigen pada molekul target. Penelitian mengenai reaksi epoksidasi  $\alpha$ -pinena telah banyak dilakukan, diantaranya Nanik (1997) menggunakan dimetildioksirana, Nohong (2002) menggunakan aliran gas  $O_2$  dengan bantuan katalis zeolit dan Peni (2005) menggunakan hidrogen peroksida.

Reaksi epoksidasi dapat dilakukan dengan menggunakan perasam pada skala laboratorium, namun skala industri cara ini tidak digunakan karena dalam penggunaan perasam sangat berbahaya. Perasam memiliki sifat eksplosif, korosif dan reaksinya akan menghasilkan produk samping yang bersifat asam yang dapat bereaksi lebih lanjut dengan epoksida yang dihasilkan sehingga hasilnya relatif sedikit. Epoksida merupakan eter siklik dengan cincin segitiga yang salah satu atom pembentuknya adalah oksigen. Epoksida dapat dibuat dengan mereaksikan alkena dengan asam peroksi organik atau perasam. Hasil samping epoksidasi menggunakan perasam adalah asam karboksilat. Peranan larutan penyangga dalam reaksi epoksidasi dengan peroksi asam sangat penting dalam mengendalikan suasana asam basa.

Bach dan Knight (1985) telah membuktikan dalam penelitian bahwa hidrogen peroksida ( $H_2O_2$ ) dapat mengepoksidasi senyawa alkena. Mereka berhasil mengepoksidasi siklooktena menggunakan  $H_2O_2$ -asetonitril dalam metanol pada suhu  $25-35^{\circ}C$  dengan rendemen siklooktena oksida sebesar 60-61%. Osmium juga telah berhasil mengoksidasi isosafrol dalam asetonitril menggunakan  $H_2O_2$  dalam metanol pada pH 8-10,5 selama 20 jam pengadukan

dan menghasilkan 94% isosafrol oksida. Epoksidasi sikloheksena juga dapat dilakukan dengan menambahkan  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% dan NaOH pada campuran sikloheksena, metanol dan asetonitril pada suhu  $60^\circ\text{C}$  menghasilkan sikloheksena oksida 85%. Peni (2005) telah melakukan penelitian bahwa reaksi epoksidasi  $\alpha$ -pinena dengan hidrogen peroksida dalam metanol pada suasana basa dengan bantuan katalis transfer CTAB (N-cetil-N,N,N-trimetil amonium bromida) menghasilkan produk isomerisasi (trans  $\beta$ -osimena,  $\beta$ -pinena dan kamfena) dan epoksida ( $\alpha$ -pinena oksida). M. Christina White dkk (2001) telah melakukan penelitian bahwa reaksi epoksidasi dekena dengan  $\text{H}_2\text{O}_2$  dalam asetonitril menggunakan asam asetat menghasilkan 1,2 epoksidekana 71%. Reaksi epoksidasi dapat terjadi lebih cepat dengan menggunakan asam asetat sebagai katalis. Berdasarkan penelitian yang dilakukan,  $\text{H}_2\text{O}_2$  merupakan salah satu peroksida yang lazim digunakan karena reaksinya tidak menghasilkan produk asam sehingga peluang terbukanya cincin epoksida dapat dikurangi, selain itu untuk memperoleh  $\text{H}_2\text{O}_2$  juga mudah dan harganya relatif murah dibandingkan dengan peroksida lainnya.

## **B. Permasalahan**

Berdasarkan latar belakang yang telah diuraikan, maka permasalahan dalam penelitian ini adalah hasil reaksi apa sajakah yang dihasilkan dari reaksi  $\alpha$ -pinena dengan hidrogen peroksida-asetonitril dalam suasana asam?

### **C. Tujuan Penelitian**

Tujuan penelitian ini adalah untuk mengetahui hasil reaksi  $\alpha$ -pinena dengan hidrogen peroksida ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )-asetonitril dalam suasana asam.

### **D. Manfaat Penelitian**

Dari penelitian ini diharapkan dapat :

1. Menambah informasi mengenai reaksi yang terjadi pada alkena dalam segi ilmu pengetahuan, terutama reaksi  $\alpha$ -pinena oleh hidrogen peroksida-asetonitril dalam suasana asam.
2. Memberikan alternatif lain untuk membuat derivat  $\alpha$ -pinena menjadi senyawa epoksidanya, sehingga dapat meningkatkan nilai tambah minyak terpenin.

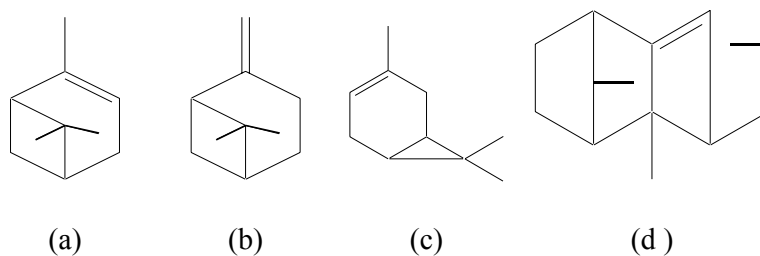
## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

#### A. Minyak Terpentin

Minyak terpentin merupakan cairan yang berwarna (jernih) dan berbau khas. Minyak terpentin sering disebut dengan *spirit of turpentin*, berupa cairan yang tidak mudah menguap, berasal dari penyulingan getah jenis pohon yang tergolong dalam getah pinus. Pohon pinus (*famili Pinaceae*) yang dibudidayakan di Indonesia sebagian besar adalah jenis pinus *merkusii Jungh et de Vr*. Pohon ini merupakan tumbuhan asli Indonesia, dan tumbuh di daerah Aceh, Sumatera Utara dan Pulau Jawa (Sastrohamidjojo, 2002).

Komposisi minyak terpentin bervariasi tergantung pada jenis pohon penghasil, umur, musim sadap, dan cara isolasi. Pada umumnya minyak terpentin tersusun oleh campuran isomer tidak jenuh, hidrokarbon monoterpena bisiklis ( $C_{10}H_{16}$ ) yaitu (a)  $\alpha$ -pinena, (b)  $\beta$ -pinena, (c)  $\Delta$ -karena, dan (d) d-longifolena.



Gambar 1. Komponen penyusun minyak terpentin (a)  $\alpha$ -pinena (b)  $\beta$ -pinena (c)  $\Delta$ -karena (d) d-longifolena

Minyak terpentin dapat digunakan dalam berbagai macam bidang industri.

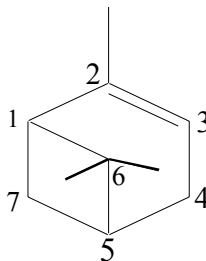
Kegunaan minyak terpentin dapat dijelaskan sebagai berikut :

1. Minyak terpentin dalam industri kimia dan farmasi seperti dalam sintesis kamfer, terpineol dan terpinil asetat.
2. Minyak terpentin dapat digunakan sebagai *thiner* (pengencer) dalam industri cat dan pernis.
3. Minyak terpentin juga digunakan dalam industri perekat dan pelarut lilin.

Minyak terpentin terdiri dari senyawa terpena yang punya titik didih antara 155-156<sup>o</sup> C pada 1 atm. Pemanasan di atas 1 atm akan merusak komponen-komponen minyak terpentin, sehingga suhu pada waktu isolasi dijaga serendah mungkin yaitu dengan bantuan pengurangan tekanan.

### B. $\alpha$ -Pinena

$\alpha$ -Pinena atau 2,6,6-trimetil bisiklo [3.1.1]-2-heptena dengan rumus molekul  $C_{10}H_{16}$  adalah cairan yang tidak berwarna dengan bau karakteristik seperti terpentin. Rumus strukturnya terdiri atas dua cincin yaitu siklobutana dan sikloheksena, maka dari itu  $\alpha$ -pinena termasuk bisiklis.  $\alpha$ -Pinena merupakan senyawa monoterpena, yaitu senyawa hidrokarbon tak jenuh yang mempunyai 10 atom karbon dimana satuan terkecil dalam molekulnya disebut isoprena.



Gambar 2. Struktur  $\alpha$ -Pinena

$\alpha$ -Pinena mempunyai kegunaan yang penting sebagai pembuat lilin, sintesis kamfer, pembuatan geraniol dan sebagainya.  $\alpha$ -Pinena bila terkena cahaya senyawa ini dapat mengalami autooksidasi. Untuk menstabilkannya dapat dilakukan dengan menambah hidrokuinon (Sastrohamidjojo, 2002). Dari rumus struktur pada gambar 2 dapat dilihat bahwa  $\alpha$ -pinena mempunyai ikatan rangkap dua sehingga dapat dijadikan senyawa dasar untuk dikonversi menjadi senyawa lain.  $\alpha$ -Pinena memiliki sifat-sifat fisik (Sastrohamidjojo, 2002) sebagai berikut:

Massa molekul	: 136,2
Titik didih	: 155-156 <sup>0</sup> C
Berat jenis (20 <sup>0</sup> C)	: 0,864 g/ml
Indeks bias (20 <sup>0</sup> C)	: 1,4656

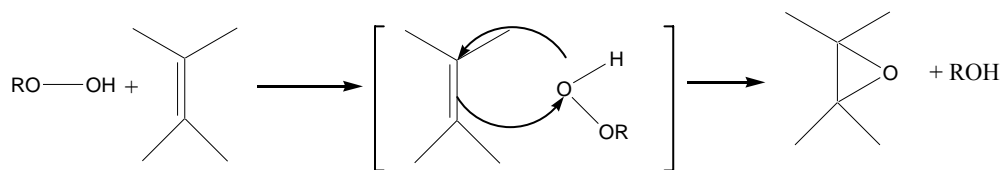
### **C. Epoksidasi**

Epoksida merupakan eter siklik dengan cincin segitiga dengan salah satu atom pembentuknya adalah oksigen (Fessenden & Fessenden, 1999). Epoksida atau dalam tata nama IUPAC disebut sebagai oksirana yang termasuk eter dan mempunyai sifat berbeda dengan sifat eter pada umumnya.

Untuk mengkonversi alkena menjadi epoksida yang paling umum dengan menggunakan peroksida. Epoksidasi alkena dari konversi siklopentena menjadi siklopentena oksida dengan mCPBA dalam karbon tetraklorida. Reaksi peroksida yang terjadi meliputi pemutusan homolitik ikatan O-O, yang selanjutnya akan bereaksi dengan alkena. Peroksida memiliki tiga kelompok yang digunakan untuk epoksidasi terdiri dari hidrogen peroksida, alkil hidroperoksida dan peroksida

asam. Peroksida asam dapat dibuat dengan mereaksikan asam karboksilat dengan hidrogen peroksida.

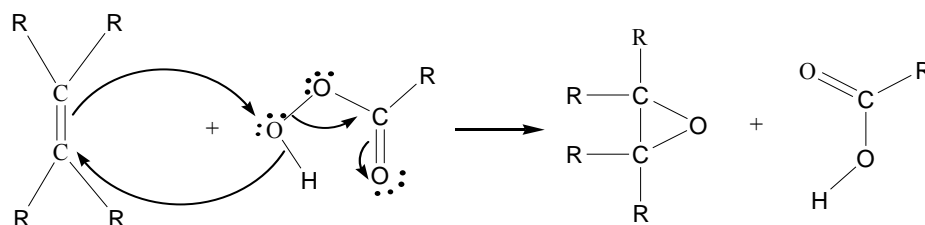
Alkena berikatan dengan elektrofil oksigen dari peroksida. Pemutusan secara heterolitik dari peroksida mentransfer oksigen ke alkena dan pelepasan oksigen menghasilkan hasil samping yaitu air dari hidrogen peroksida, alkohol dari alkil hidroperoksida dan asam karboksilat dari peroksi asam. Gugus  $-OH$  dari peroksida merupakan sumber elektrofilik oksigen dan bereaksi dengan nukleofilik ikatan  $\pi$  dari alkena. Mekanisme reaksi epoksidasi dapat dilihat dalam gambar 3.



Gambar 3. Mekanisme reaksi epoksidasi alkena

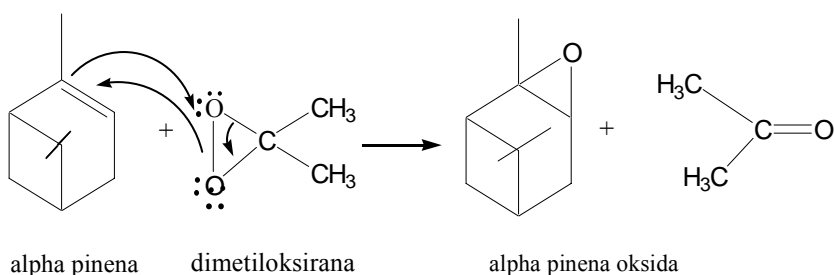
Ikatan rangkap dua pada alkena merupakan sumber elektron karena mengandung awan elektron  $\pi$ . Elektron  $\pi$  mempunyai ikatan yang sangat lemah sehingga mudah putus dan mendonorkan elektronnya (basa Lewis). Akibatnya reagen yang elektrofilik dapat bereaksi dengan ikatan rangkap dua pada alkena. Reaksi jenis ini disebut reaksi adisi elektrofilik. Jika suatu molekul mengandung dua alkena, maka alkena yang lebih banyak tersubstitusi akan lebih cepat terepoksidasi. Alkena yang lebih banyak tersubstitusi merupakan alkena yang kaya elektron dan bereaksi lebih cepat daripada alkena yang kurang tersubstitusi. Hal ini disebabkan oleh bertambahnya gugus pendorong elektron pada alkena tersubstitusi, sehingga gugus elektrofilik dari peroksida akan lebih mudah mendapatkan elektron daripada dengan alkena yang kurang tersubstitusi.

Penelitian tentang reaksi epoksidasi alkena telah banyak dilakukan diantaranya yaitu reaksi epoksidasi alkena dengan perasam (Kartika, 2005) pada reaksi tersebut terjadi serah terima dari asam peroksi langsung kepada alkena. Mekanisme serah terima oksigen dari asam peroksi kepada alkena ditunjukkan pada gambar 4.



Gambar 4. Mekanisme reaksi epoksidasi alkena dengan asam peroksi

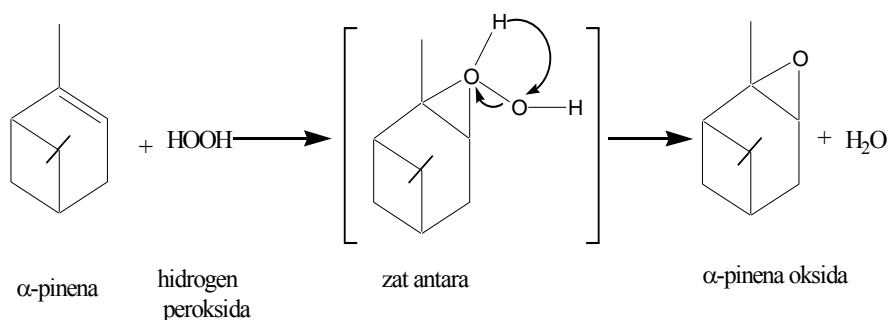
Reaksi epoksidasi  $\alpha$ -pinena dengan dimetiloksirana (Basirin, 2005) reaksi ini melibatkan transfer oksigen dari dimetiloksirana ke ikatan rangkap dari alkena. Mekanisme reaksi epoksidasi  $\alpha$ -pinena dengan dimetiloksirana ditunjukkan pada gambar 5.



Gambar 5. Mekanisme reaksi epoksidasi  $\alpha$ -pinena dengan dimetiloksirana

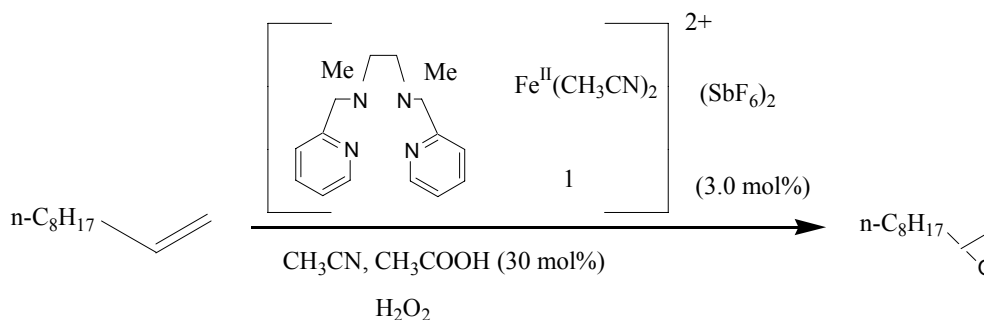
Reaksi epoksidasi  $\alpha$ -pinena dengan hidrogen peroksida (Peni, 2005) reaksi yang dilakukan dengan mencampur  $\alpha$ -pinena dan  $\text{H}_2\text{O}_2$  dalam metanol dalam suasana basa dengan bantuan katalis transfer fasa CTAB (N-cetil-N,N,N-trimetil

amonium bromida). Hidrogen peroksida memiliki energi ikatan O-O yang lemah, maka pada dasarnya  $\text{H}_2\text{O}_2$  donor oksigen yang dapat diaktifkan dengan katalis. Mekanisme reaksi  $\alpha$ -pinena dengan  $\text{H}_2\text{O}_2$  ditunjukkan pada gambar 6.



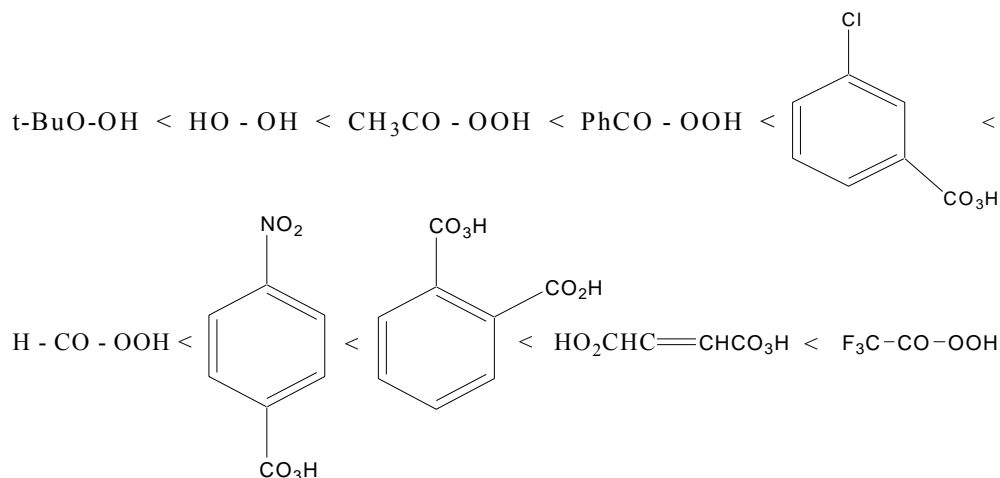
Gambar 6. Mekanisme reaksi  $\alpha$ -pinena dengan  $\text{H}_2\text{O}_2$

Hasil penelitian M. Christina White dkk (2001) yaitu mereaksikan senyawa dekena dengan  $\text{H}_2\text{O}_2$  dalam asetonitril menggunakan asam asetat yang menghasilkan 1,2 epoksidekena sebesar 71% seperti pada gambar 7.



Gambar 7. Epoksidasi dekena dengan  $\text{H}_2\text{O}_2$ -asetonitril

Sastrohamidjojo dan Pranowo (2002) menjelaskan bahwa laju relatif oksidasi untuk berbagai pereaksi peroksida sangat ditentukan oleh gugus pergi. Meskipun sukar untuk membandingkan tipe-tipe pereaksi yang berbeda, namun urutan peroksida menurut kesanggupannya mengkonversi alkena menjadi epoksida dapat dilihat pada gambar 8.



Gambar 8. Urutan kereaktifan peroksida

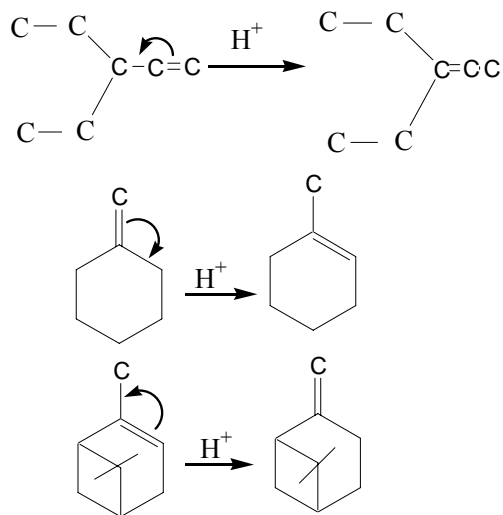
#### D. Reaksi isomerisasi pada Alkena

Isomerisasi adalah reaksi berubahnya susunan atom suatu senyawa tanpa disertai perubahan rumus molekul. Terjadinya isomerisasi dapat dipengaruhi oleh asam, basa, panas dan katalis tertentu. Reaksi ini ditandai dengan pemindahan gugus alkil ataupun pergeseran ikatan.

Isomerisasi terhadap  $\alpha$ -pinena dapat dilakukan dengan menggunakan katalis asam Lewis. Isomerisasi terkatalis asam terhadap alkena-alkena dihasilkan karena adanya migrasi ikatan rangkap dalam cincin atau rantai (Blomquist dalam Nanik Wulandari, 1999). Reaksi isomerisasi terkatalis asam dapat dilihat pada gambar 9.

Menurut Wystrach dalam Anggoro (2000) isomerisasi  $\alpha$ -pinena fasa cair dengan katalis heterogen dijelaskan oleh Gurvich pada tahun 1915, reaksi ini menghasilkan kamfena, terpena monosiklik seperti dipentena, terpinolena,  $\alpha$ -terpinena, dimer terpena dan polimer. Wystrach melakukan reaksi isomerisasi

$\alpha$ -pinena dengan menggunakan katalis Cobalt-Molibdat dan reaksi itu menghasilkan senyawa- senyawa yang dapat dilihat pada gambar 10.



Gambar 9. Reaksi isomerisasi terkatalis asam

#### E. Epoksidasi dengan Hidrogen Peroksida ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )

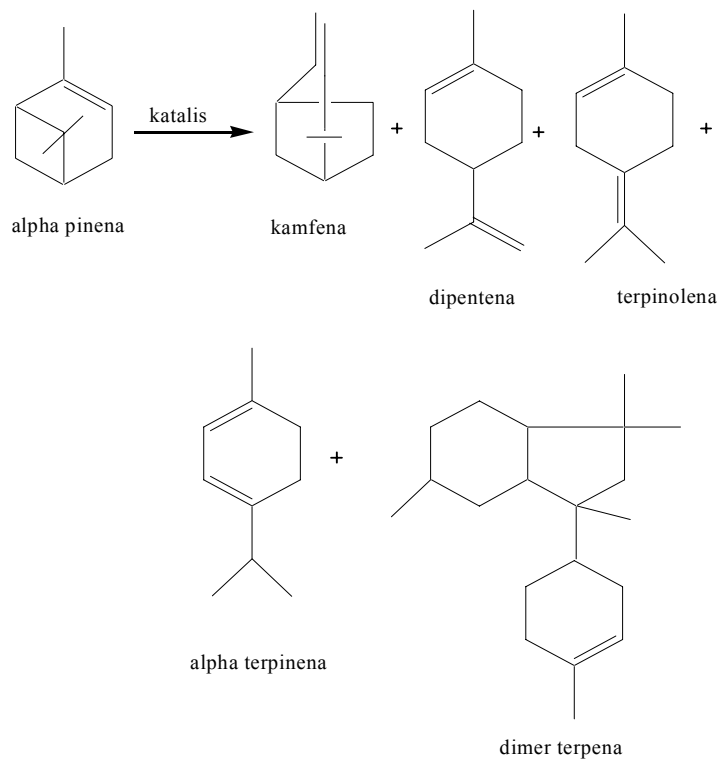
Dalam penelitian ini pemakaian hidrogen peroksida ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) sebagai oksidator bagi  $\alpha$ -pinena dalam asetonitril dengan variasi yang akan dilakukan adalah konsentrasi mol asam asetat yang digunakan.

Hidrogen peroksida merupakan peroksida yang lazim digunakan dan merupakan zat pengoksidasi yang kuat. Hidrogen peroksida merupakan cairan tak berwarna dan salah satu reagen yang dapat mengkonversi alkena menjadi epoksida.

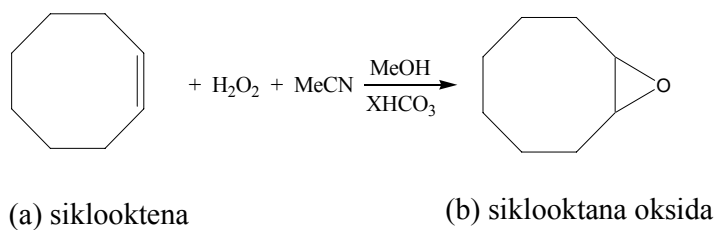
Hidrogen peroksida encer (3-6%) digunakan sebagai antiseptik dan pemutih kain, seperti katun dan wool, sedangkan larutan pekatnya dipakai sebagai bahan bakar roket. Banyak jenis peroksida yang dapat digunakan untuk membuat

suatu epoksida, tetapi hidrogen peroksida termasuk reagen yang disukai karena mudah diperoleh.

Banyak penelitian telah dilakukan mengenai reaksi epoksidasi menggunakan oksidator  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Bach dan Knight (1985) telah mengepoksidasi siklooktena (a) dengan  $\text{H}_2\text{O}_2$ -asetonitril menghasilkan siklooktana oksida (b) seperti pada gambar 11.



Gambar 10. Hasil reaksi isomerisasi  $\alpha$ -pinena dengan katalis Cobalt-Molibdat



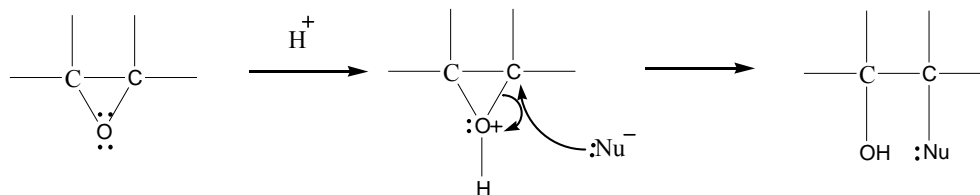
Gambar 11. Epoksidasi siklooktena dengan  $\text{H}_2\text{O}_2$ -asetonitril

Penelitian mengenai reaksi epoksidasi  $\alpha$ -pinena dengan hidrogen peroksida menarik karena dalam reaksinya tidak menghasilkan produk asam sehingga peluang terbukanya cincin epoksida dapat dikurangi. Diharapkan dalam penelitian ini nantinya dapat menghasilkan senyawa epoksida yang cukup tinggi.

#### **F. Reaksi Pembukaan Cincin**

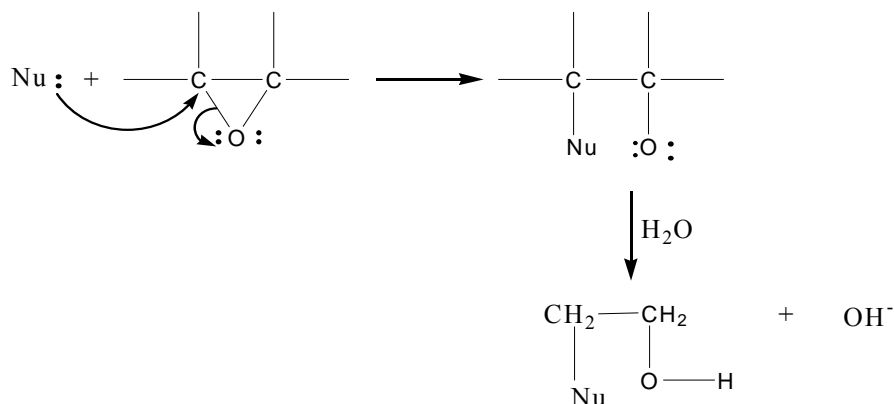
Suatu cincin epoksida tidak mempunyai sudut  $sp^3$  sebesar  $109^\circ$ , sudut antar inti hanya  $60^\circ$ , sesuai cincin beranggota tiga. Orbital yang membentuk cincin tidak dapat mencapai tumpang tindih yang maksimal, oleh karena itu cincin epoksida menderita tegangan (*strained*). Adanya polaritas ikatan C-O dan tegangan cincin ini mengakibatkan reaktifitas epoksida lebih tinggi dibanding reaktifitas eter lainnya (Fessenden & Fessenden, 1999).

Epoksida dapat bereaksi dengan berbagai pereaksi seperti asam dan basa, sehingga epoksida mengalami penataan ulang untuk mendapatkan struktur yang lebih stabil. Reaksi penataan ulang senyawa epoksida biasanya terjadi jika dimungkinkan terbentuk zat antara yang lebih stabil berupa karbonil. Pembukaan cincin epoksida dapat disebabkan oleh pereaksi asam maupun basa. Reaksi pembukaan cincin epoksida oleh asam dapat terjadi melalui dua langkah reaksi, yaitu protonasi terhadap oksigen dan pengikatan nukleofil pada ion oksonium. Pembukaan cincin epoksida dengan suatu asam H-Nu dapat dilihat pada gambar 12.



Gambar 12. Reaksi pembukaan cincin oleh asam

Pada reaksi pembukaan cincin epoksida juga dapat disebabkan oleh basa. Reaksi pembukaan cincin oleh basa dipandang sebagai reaksi adisi dan dilanjutkan dengan protonasi, seperti pada gambar 13.

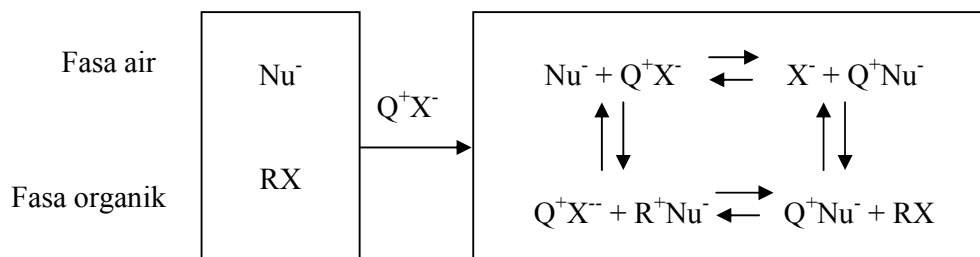


Gambar 13. Reaksi pembukaan cincin oleh basa

Reaksi pembukaan cincin epoksida oleh basa melalui dua tahap reaksi, yaitu pengikatan basa nukleofil pada cincin epoksida dan protonasi terhadap ion alkoksida yang dihasilkan dari tahap pertama. Dalam suasana asam, reaksi pembukaan cincin epoksida dapat berlangsung secara cepat. Produk yang dihasilkan adalah 1,2 diol atau glikol. Hidrolisis berkatalis asam terhadap epoksida jauh lebih cepat apabila dibandingkan dengan reaksi antara eter dan asam. Katalis asam bagi penataan ulang epoksida dapat berupa asam asetat, asam klorida, asam sulfat atau asam Lewis seperti  $\text{BF}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$  dan  $\text{MgBr}_2$ .

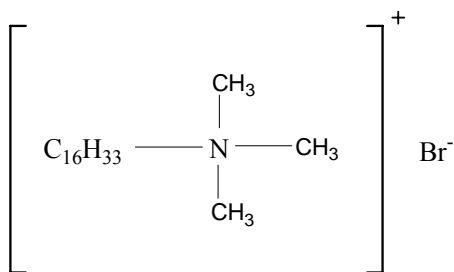
### G. Katalis Transfer Fasa

Katalis transfer fasa merupakan “jembatan” yang menghubungkan suatu substrat dari satu fasa ke fasa lain yang tidak dapat bercampur satu sama lain, yaitu fasa air dan fasa organik. Pada keadaan normal reaksi pada dua fasa akan mengalami hambatan karena substrat yang ada pada fasa organik. Dengan adanya katalis transfer fasa reaksi dapat berlangsung secara optimal, seperti yang ditampilkan pada gambar 14.



Gambar 14. Cara kerja katalis transfer fasa

Katalis transfer fasa Q<sup>+</sup>X<sup>-</sup> mengikat nukleofil Nu<sup>-</sup> sebagai Q<sup>+</sup>Nu<sup>-</sup> kemudian membawanya ke fasa organik. Dalam fasa organik Q<sup>+</sup>Nu<sup>-</sup> bereaksi dengan reaktan RX menghasilkan katalis Q<sup>+</sup>X<sup>-</sup> dan R<sup>+</sup>Nu<sup>-</sup>. Katalis Q<sup>+</sup>X<sup>-</sup> berpindah ke fasa air dan mengikat Nu<sup>-</sup> kembali sampai semua Nu<sup>-</sup> bereaksi. Katalis transfer fasa yang biasa digunakan adalah halida amonium kuartener (R<sub>4</sub>N<sup>+</sup>X<sup>-</sup>). Katalis yang digunakan dalam penelitian ini adalah CTAB (N-cetyl-N,N,N-trimetil ammonium bromida). CTAB mempunyai rumus molekul C<sub>19</sub>H<sub>42</sub>NBr dan massa molekul 364,46. rumus struktur CTAB ditampilkan pada gambar 15.



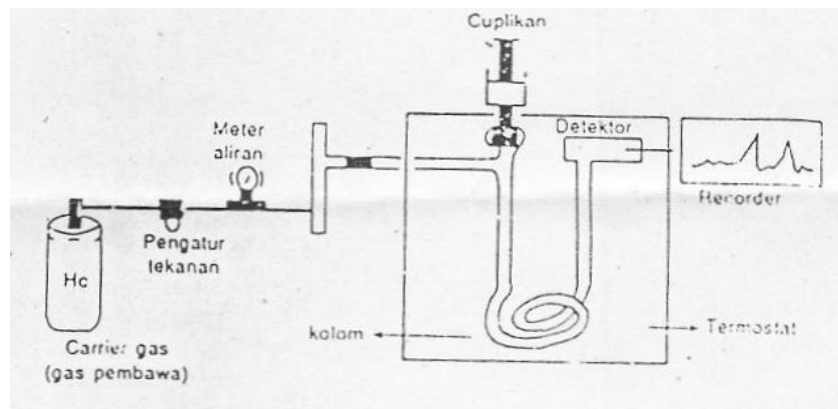
Gambar 15. Struktur molekul CTAB

## H. Kromatografi Gas

Kromatografi gas merupakan metode pemisahan suatu campuran menjadi komponen-komponennya di antara fasa gerak dan fasa diam. Fasa gerak berupa gas yang stabil sedang fasa diam bisa zat padat atau zat cair yang sukar menguap. Bila fasa diam bersifat polar maka fasa gerak yang digunakan bersifat non polar, demikian pula sebaliknya. Cuplikan yang dapat dipisahkan dengan metode ini harus mudah menguap.

Kromatografi gas dapat juga digunakan untuk analisis kualitatif atau kuantitatif senyawa organik. Larutan yang akan dianalisis dimasukkan ke dalam mulut kolom. Penambahan fasa gerak (eluen) mendesak pelarut yang mengandung bagian cuplikan turun ke bagian bawah kolom. Oleh karena perpindahan komponen hanya dapat terjadi dalam fasa gerak, kecepatan rata-rata perpindahan suatu komponen tergantung pada waktu yang diperlukan dalam fasa itu. Ada komponen yang suka berada dalam fasa diam dan ada komponen yang suka berada dalam fasa gerak. Dengan perbedaan itulah yang menyebabkan komponen-komponen suatu campuran memisah.

Jika suatu detektor peka terhadap komponen-komponen tersebut ditempatkan di ujung kolom dan sinyalnya diplot sebagai fungsi waktu (atau volume fasa gerak yang ditambahkan) maka akan diperoleh sejumlah puncak. Hasil pemisahan dapat dianalisis dari kromatogram. Kromatogram merupakan kurva yang diperoleh dari pengukuran kromatografi. Jumlah puncak menunjukkan jumlah komponen yang terdapat dalam cuplikan, sedang luas puncak menunjukkan konsentrasi komponen. Dalam hal ini fasa gerak ataupun fasa diam berupa zat cair dan tekanan tinggi dimaksudkan untuk mempercepat gerakan zat cair sehingga menyerupai kecepatan gas. Komponen-komponen penyusun spektrometer GC dapat dilihat pada gambar 16.



Gambar 16. Gambar alat kromatografi gas (Hendayana, 1994)

Keterangan gambar alat kromatografi gas :

1. Gas pembawa, berfungsi sebagai pelarut, harus stabil secara kimia. Gas pembawa yang biasa digunakan adalah He, Ar, dan N<sub>2</sub>.
2. Sistem pemasukan cuplikan, yaitu dengan disuntikkan dan cuplikan harus mudah menguap pada suhu di tempat masukan cuplikan.

3. Kolom, tempat berlangsungnya pemisahan komponen campuran. Berupa tabung gelas atau logam.
4. Termostat, tempat pemrograman suhu.
5. Detektor, untuk mendeteksi komponen-komponen yang meninggalkan kolom.

### **I. Spektrofotometer IR**

Spektrofotometer infra merah (IR) digunakan untuk menganalisis gugus fungsional yang terdapat pada senyawa-senyawa organik dan anorganik. Bila radiasi infra merah dilewatkan pada cuplikan, maka molekul-molekulnya dapat menyerap energi dan terjadilah transisi diantara tingkat vibrasi dasar (*ground state*) dan tingkat vibrasi tereksitasi (*exited state*). Pengabsorbsian energi pada berbagai frekuensi dapat dideteksi oleh spektrofotometer infra merah, yang menunjukkan jumlah radiasi infra merah yang diteruskan melalui cuplikan sebagai fungsi frekuensi atau panjang gelombang radiasi.

Spektrofotometer infra merah mempunyai sistem optik yang serupa dengan spektrofotometer ultra violet atau sinar tampak. Perbedaan utama terletak pada sumber energi dan sel. Sumber radiasi pada spektrofotometri bisa laser. Oleh karena itu sinar infra merah mempunyai energi yang lebih dari sinar ultra violet atau sinar tampak, maka tebal sel yang dipakai pada spektrofotometer lebih tipis daripada untuk spektrofotometer lainnya.

Oleh karena tidak ada pelarut yang sama sekali transparan terhadap sinar infra merah, maka cuplikan dapat diukur sebagai padatan atau cairan murninya. Cuplikan padat digerus dalam mortar kecil bersama kristal KBr kering dalam

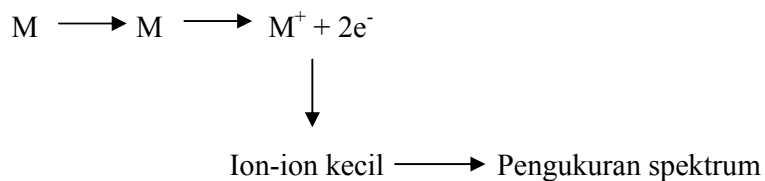
jumlah sedikit. Alat spektrofotometer infra merah terdiri dari sumber sinar, tempat sampel, monokromator, detektor, amplifier, dan rekorder.

Tabel 1. Korelasi gugus fungsional dalam spektra inframerah

No	Jenis vibrasi	Frekuensi ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensitas
1.	C-H alkana (strech)	3000-2850	Tajam
	-CH <sub>3</sub> (bending)	1450-1375	Sedang
	-CH <sub>2</sub> (bending)	1465	Sedang
	Alkena (strech)	3100-3000	Sedang
	(kel, bidang)	1000-650	Tajam
	Alkuna (strech)	$\pm 3300$	Tajam
	Aromatik (strech)	3150-3050	Tajam
	(kel, bidang)	900-690	Tajam
	Aldehida	2900-2800	Lemah
		2800-2700	Lemah
2.	C=C Alkena	1650-1600	Sedang-Lemah
	Aromatik	1600-1475	Sedang-Lemah
3.	C=O Aldehida	1740-1720	Tajam
	Keton	1725-1705	Tajam
	Asam karboksilat	1725-1700	Tajam
	Ester	1750-1730	Tajam
4.	C-O Alkohol, eter, ester, asam karboksilat, anhidrida	1300-1000	Tajam
5.	O-H Alkohol, fenol		
	Bebas	3650-3600	Sedang
	Ikatan H	3500-3200	Sedang
	Asam karboksilat	3400-2400	Sedang

## J. Kromatografi Gas-Spektrometer Massa

Metode spektroskopi massa didasarkan pada pengubahan komponen cuplikan menjadi ion-ion gas dan memisahkannya berdasarkan perbandingan massa terhadap muatan ( $m/e$ ). Salah satu cara pengubahan suatu molekul menjadi ion molekul dapat digambarkan seperti gambar 17.



Gambar 17. Skema kerja GC-MS (Hendayana, 1994)

Spektroskopi massa dapat memberi informasi kualitatif dan kuantitatif tentang susunan atom dan molekul zat-zat organik dan anorganik. Dengan data spektrum IR dan NMR, spektroskopi massa dapat digunakan untuk menentukan struktur molekul senyawa organik dan untuk penentuan berat molekul senyawa. Spektrometer massa terdiri dari beberapa komponen: sistem masukan cuplikan, sumber ion, penganalisis massa, detektor sinyal, dan pembacaan. Alat spektrometer massa yang digunakan terdiri dari sistem masukan, sumber ion, penganalisis massa, detektor, pengolahan sinyal, dan pembacaan.

### **BAB III**

#### **METODE PENELITIAN**

##### **A. Metode Penentuan Objek Penelitian**

###### **1. Populasi**

Populasi dalam penelitian ini adalah senyawa  $\alpha$ -pinena dari Laboratorium Kimia Organik FMIPA UNNES.

###### **2. Sampel**

Sampel yang digunakan dalam penelitian ini adalah  $\alpha$ -pinena dengan kadar 81,42%.

##### **B. Variabel Penelitian**

###### **1. Variabel bebas**

Variabel bebas yang digunakan dalam penelitian ini adalah jumlah mmol asam asetat.

###### **2. Variabel terikat**

Variabel terikat yang dipakai dalam penelitian ini adalah produk dari reaksi  $\alpha$ -pinena dengan  $\text{H}_2\text{O}_2$ -asetonitril dalam suasana asam.

###### **3. Variabel kontrol**

Variabel kontrol merupakan faktor-faktor yang mempengaruhi produk reaksi tetapi dijaga dalam keadaan konstan sehingga dianggap tidak memberikan hasil yang berbeda selain dari perlakuan variabel bebas. Variabel kontrol yang digunakan dalam penelitian ini adalah kecepatan pengadukan, pH, prosedur kerja, dan alat-alat penelitian.

### **C. Waktu dan Tempat Penelitian**

Penelitian dilaksanakan pada bulan Desember 2005 sampai Juni 2006 di Laboratorium Kimia Organik Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Negeri Semarang.

### **D. Alat dan Bahan**

#### **1. Alat**

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah:

- a. satu set alat refluks (dapat dilihat pada gambar 18)
- b. labu alas bulat leher tiga
- c. pengaduk mekanik/*mixer*
- d. corong pisah
- e. alat-alat gelas laboratorium
- f. spektrofotometer IR (Shimadshu)
- g. spektrometer GC (Hewlette Packard 5890 series II)
- h. spektrometer GC-MS (Shimadshu QP 5000)

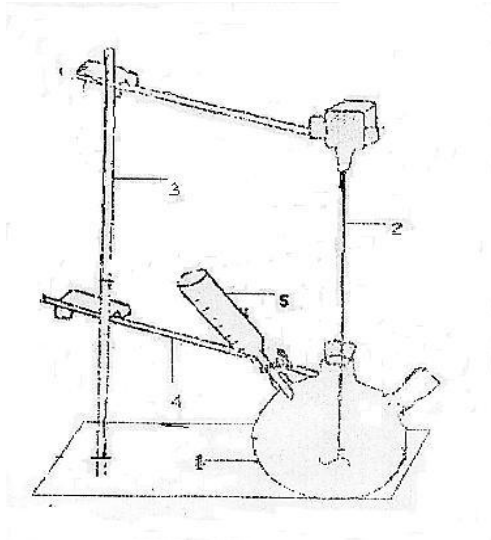
#### **2. Bahan**

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah:

- a.  $\alpha$ -pinena dengan kadar 81,42%
- b. Hidrogen Peroksida ( $H_2O_2$ )  $\rho = 1,11$  gr/ml dengan kadar 30% (E.Merck)
- c. Asetonitril (E.Merck)
- d.  $CH_3COOH$ ,  $\rho = 1,05$  gr/ml dengan kadar 98% (E.Merck)
- e. CTAB (N-cetyl-N,N,N-trimetil ammonium bromida)
- f. Buffer fosfat pH=6

- g.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\rho = 1,32 \text{ gr/ml}$  (E.Merck)
- h.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhydrous (E.Merck)
- i. NaCl teknis
- j. Gas  $\text{N}_2$
- k. Aquades

Rangkaian alat refluks dapat dilihat pada gambar 18.



Keterangan gambar:

- 1. Labu alas bulat leher tiga
- 2. Pengaduk mekanik/ *mixer*
- 3. Statif dan klem
- 4. Penjepit
- 5. Corong penetes

Gambar 18. Rangkaian alat refluks

#### E. Cara Kerja

- a. Sebanyak 0,1 mol  $\alpha$ -pinena, 0,1 mol  $\text{H}_2\text{O}_2$  30%, 0,24 mol asetonitril, 0,1 mmol asam asetat dan 0,1 g CTAB dimasukkan dalam labu alas bulat leher tiga.
- b. Campuran diaduk selama 5 jam menggunakan pengaduk mekanik/*mixer*.
- c. Kondisi reaksi dibuat sedikit asam pada pH 6 dengan menambahkan buffer fosfat secara bertahap.
- d. Hasil pengadukan disaring.

- e. Filtrat diekstrak dengan 10 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sampai terbentuk 2 lapisan, ambil fasa organik yang berada di lapisan bawah. Untuk mempercepat pemisahan ditambahkan NaCl jenuh ke dalam corong pisah.
- f. Fasa air diekstrak dua kali dengan masing-masing 10 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , ambil fasa organik yang terbentuk.
- g. Semua fasa organik yang diperoleh dicuci dengan aquades beberapa kali sampai pH netral, kemudian dikeringkan dengan  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidrous.
- h. Fasa organik yang dihasilkan ditempatkan dalam botol, kemudian dialiri dengan gas  $\text{N}_2$  untuk menguapkan  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .
- i. Mengidentifikasi hasil yang diperoleh dengan menggunakan GC, IR, dan GC-MS.
- j. Prosedur yang sama dilakukan pada 0,05 mmol asam asetat.

#### **F. Analisis Data**

Bahan penelitian dan produk akan dianalisis sifat fisiknya yaitu wujud, warna, dan baunya, sedangkan uji gugus fungsional yang ada dilakukan dengan spektrometer infra merah, uji kadar atau kemurniannya dengan menggunakan kromatografi gas dan uji terhadap massa molekul relatifnya dilakukan dengan menggunakan kromatografi gas-spektrometer massa.

Sedangkan analisis kimia dilakukan secara kualitatif dan kuantitatif menggunakan instrumen IR, GC dan GC-MS. Dari analisis tersebut dihasilkan spektrum yang dapat diketahui senyawa-senyawa yang terbentuk dari hasil reaksi  $\alpha$ -pinena yang selanjutnya dapat dilakukan pengkajian terhadapnya.

## BAB IV

### HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN

#### A. Hasil Penelitian

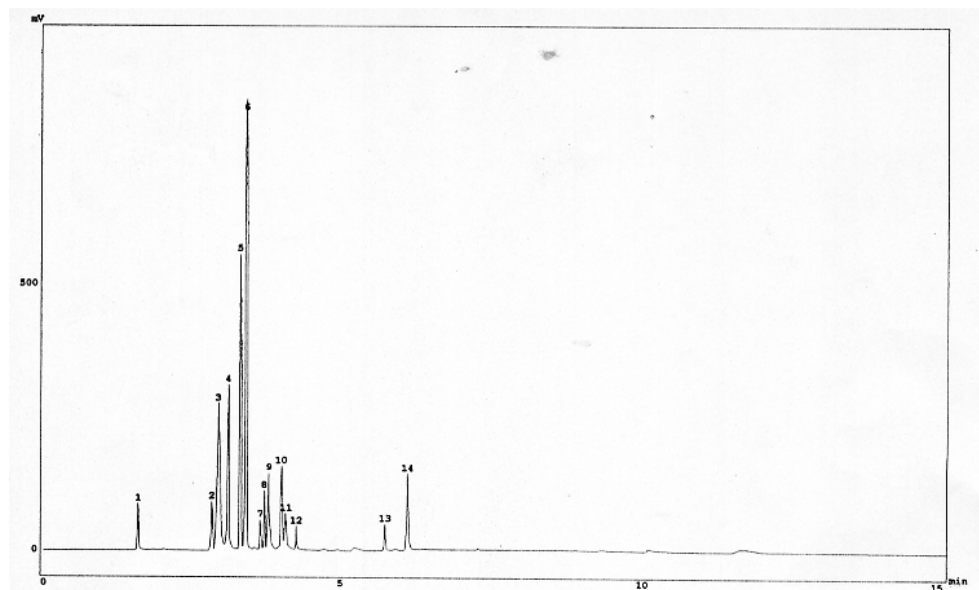
Produk yang dihasilkan dari reaksi  $\alpha$ -pinena dengan  $\text{H}_2\text{O}_2$ -asetonitril dalam suasana asam dapat dianalisis sifat fisiknya dengan melihat wujud, warna dan bau dari hasil reaksi. Analisis sifat fisik dari senyawa produk dapat dilihat pada tabel 2.

Tabel 2. Sifat fisik senyawa hasil reaksi  $\alpha$ -pinena dengan  $\text{H}_2\text{O}_2$ -asetonitril dalam suasana asam

No	Sifat Fisik	Keterangan
1	Wujud	Cair
2	Warna	Kuning muda
3	Bau	Terpentin tidak tajam

Produk yang dihasilkan dari reaksi  $\alpha$ -pinena dengan  $\text{H}_2\text{O}_2$ -asetonitril dalam suasana asam selanjutnya dianalisis menggunakan kromatografi gas untuk mengetahui senyawa yang dihasilkan dalam reaksi sedangkan spektrometer infra merah untuk menentukan gugus fungsi yang terdapat dalam produk dan untuk menentukan struktur molekulnya menggunakan kromatografi gas-spektroskopi massa. Hasilnya terlihat pada gambar 19 sampai dengan 22 dan tabel 3 sampai dengan 8.

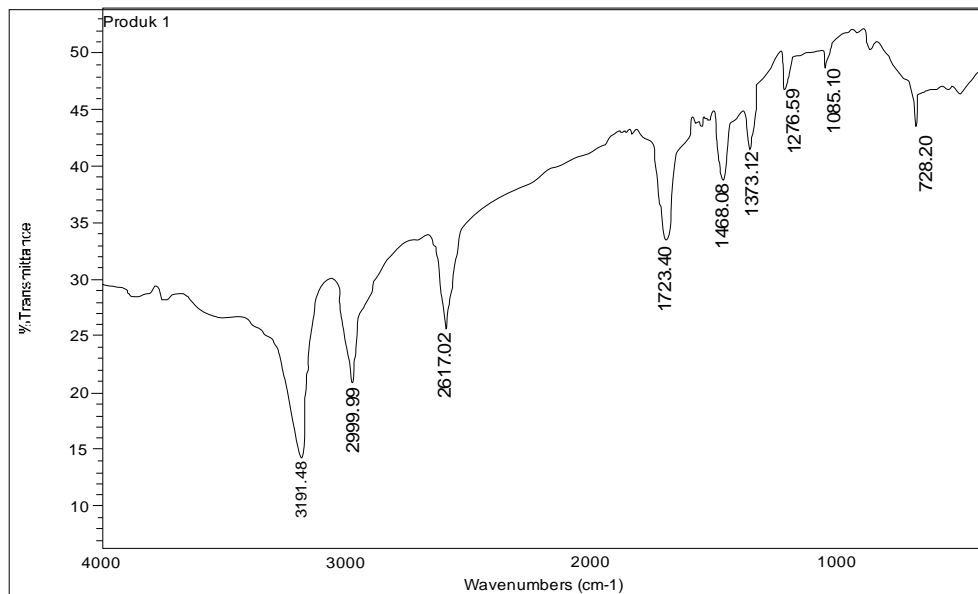
1. Analisis hasil reaksi  $\alpha$ -pinena dengan  $\text{H}_2\text{O}_2$ -asetonitril menggunakan  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,1 mmol



Gambar 19. Kromatogram GC hasil reaksi  $\alpha$ -pinena dengan  $\text{H}_2\text{O}_2$ -asetonitril menggunakan  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,1 mmol

Tabel 3. Hasil analisis kromatogram GC hasil reaksi reaksi  $\alpha$ -pinena dengan  $\text{H}_2\text{O}_2$ -asetonitril menggunakan  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,1 mmol

No. Puncak	Waktu Retensi (menit)	Kelimpahan (%)
3	2.942	8,93
4	3.080	9,87
5	3.286	10,60
6	3.377	24,68
8	3.692	4,42



Gambar 20. Spektrum IR hasil reaksi  $\alpha$ -pinena dengan  $\text{H}_2\text{O}_2$ -asetonitril menggunakan  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,1 mmol

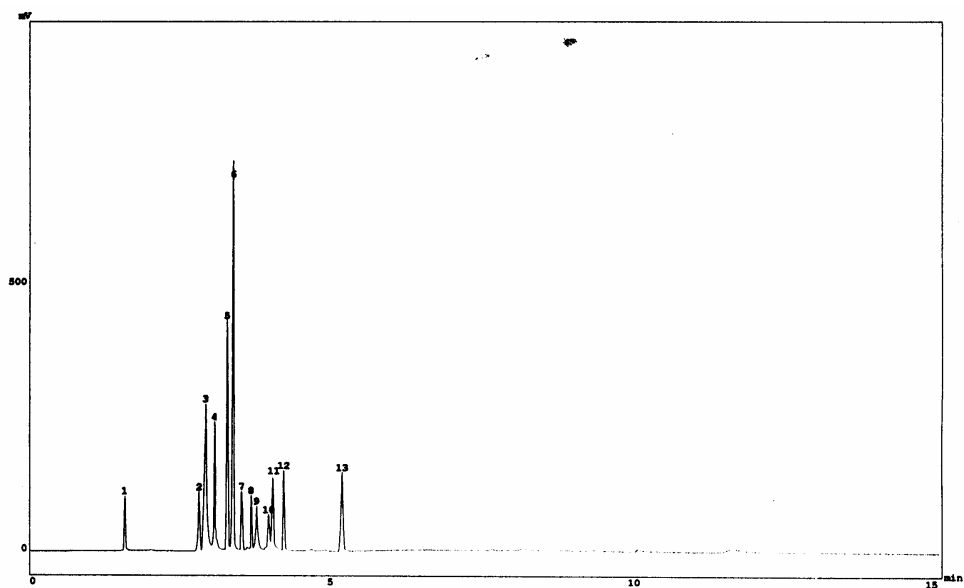
Tabel 4. Data analisis spektrum IR hasil reaksi  $\alpha$ -pinena dengan  $\text{H}_2\text{O}_2$ -asetonitril menggunakan  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,1 mmol

Bilangan gelombang ( $\text{cm}^{-1}$ )	Interpretasi/gugus fungsi
1276,59-1085,10-728,20	Gugus epoksida
3191,48	Gugus aromatis
1468,08	Gugus $\text{CH}_2/\text{CH}_3$ (bending)
1723,40	Gugus karbonil

Tabel 5. Data analisis kromatogram GC-MS perbandingan hasil reaksi  $\alpha$ -pinena dengan  $\text{H}_2\text{O}_2$ -asetonitril  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,1 mmol dengan senyawa  $\alpha$ -pinena sisa.

No	Analisis	Produk	Kelimpahan (%)
1.	$\text{CH}_3\text{COOH}$	Kamfena Epoksida (X)	10,64 4,49
2.	Sisa reaktan	$\alpha$ -pinena B-pinena $\Delta$ -karena	8,76 16,61 25,68

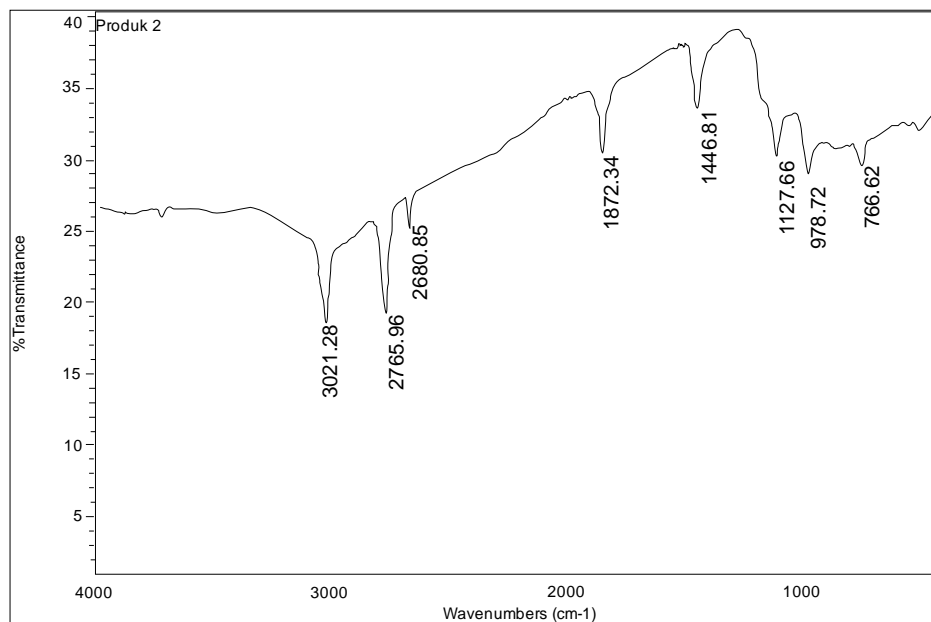
2. Analisis hasil reaksi  $\alpha$ -pinena dengan  $\text{H}_2\text{O}_2$ -asetonitril menggunakan  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,05 mmol



Gambar 21. Kromatogram GC hasil reaksi  $\alpha$ -pinena dengan  $\text{H}_2\text{O}_2$ -asetonitril menggunakan  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,05 mmol

Tabel 6. Hasil analisis kromatogram GC hasil reaksi reaksi  $\alpha$ -pinena dengan  $\text{H}_2\text{O}_2$ -asetonitril menggunakan  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,05 mmol

No. Puncak	Waktu Retensi (menit)	Kelimpahan (%)
3	2.942	9,76
4	3.083	8,76
5	3.289	14,59
6	3.380	23,64
9	3.771	3,90



Gambar 22. Spektrum IR hasil reaksi  $\alpha$ -pinena dengan  $\text{H}_2\text{O}_2$ -asetonitril menggunakan  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,05 mmol

Tabel 7. Data analisis spektrum IR hasil reaksi  $\alpha$ -pinena dengan  $\text{H}_2\text{O}_2$ -asetonitril menggunakan  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,05 mmol

Bilangan gelombang ( $\text{cm}^{-1}$ )	Interpretasi/gugus fungsi
1127,60-766,62	Gugus epoksida
3021,28	Gugus aromatis
1446,81	Gugus $\text{CH}_2/\text{CH}_3$ (bending)
1872,34	Gugus karbonil

Tabel 8. Data analisis kromatogram GC-MS perbandingan hasil reaksi  $\alpha$ -pinena dengan  $\text{H}_2\text{O}_2$ -asetonitril  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,05 mmol dengan senyawa  $\alpha$ -pinena sisa.

No	Analisis	Produk	Kelimpahan (%)
1.	$\text{CH}_3\text{COOH}$	Kamfena	8,75
		$\alpha$ -pinena oksida	3,68
2.	Sisa reaktan	$\alpha$ -pinena	10,48
		B-pinena	14,89
		$\Delta$ -karena	23,34

## B. Pembahasan

Reaksi yang terjadi pada  $\alpha$ -pinena dan hidrogen peroksida merupakan reaksi adisi elektrofilik, yang artinya elektron  $\pi$  dari ikatan rangkap dua  $\alpha$ -pinena yang bersifat nukleofil akan mengalami pemutusan dan akan menangkap satu atom O dari  $H_2O_2$ , sehingga  $H_2O_2$  bersifat elektrofil. Hal ini disebabkan karena  $\alpha$ -pinena mempunyai tiga cabang dimetil sehingga ikatan rangkapnya bersifat sangat nukleofil (kaya elektron). Gugus metil merupakan gugus pemberi elektron terhadap alkena sehingga dapat menaikkan nukleofilitas alkena. Alkena yang lebih banyak tersubstitusi merupakan alkena yang kaya elektron dan akan lebih cepat bereaksi (Sastrohamidojo dan Pranowo, 2002).

Hidrogen peroksida merupakan peroksida yang lazim digunakan dan merupakan zat pengoksidasi yang kuat. Hidrogen peroksida memiliki energi ikatan O-O yang lemah, maka pada dasarnya hidrogen peroksida donor oksigen yang dapat diaktifkan dengan katalis (Samuel P. de Visser, dkk).

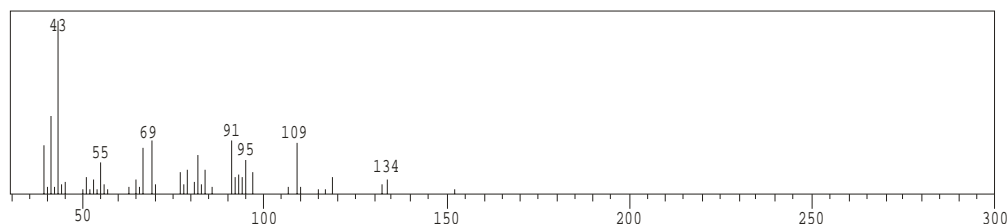
Pada penelitian ini reaksi dilakukan dengan mencampur  $\alpha$ -pinena dengan  $H_2O_2$ -asetonitril dalam suasana asam dengan bantuan katalis CTAB (N-cetil-N,N,N-trimetil amonium bromida). Reaksi ini diharapkan dapat menghasilkan senyawa epoksidanya ( $\alpha$ -pinena oksida). Epoksida merupakan senyawa antara yang rentan terhadap suasana asam atau basa. Variasi yang dilakukan pada reaksi ini  $CH_3COOH$  0,1 M dengan konsentrasi masing-masing 0,1 dan 0,05 mmol. Reaksi ini dilakukan dalam suasana asam maka pH reaksi dijaga sekitar 6 untuk memperkecil peluang terbukanya cincin epoksida. Untuk menjaga kondisi agar

sistem reaksi berada pada sekitar pH 6 maka pengontrolan pH dilakukan dengan penambahan buffer fosfat pH 6.

Reaksi  $\alpha$ -pinena menggunakan  $\text{H}_2\text{O}_2$  merupakan reaksi dalam sistem pelarut dua fasa. Hidrogen peroksida bersifat polar dan  $\alpha$ -pinena bersifat non polar sehingga keduanya tidak saling bercampur dalam satu reaksi. Oleh karena itu usaha yang perlu dilakukan agar reaksi ini dapat bercampur dilakukan dengan menggunakan katalis transfer fasa CTAB. Katalis transfer fasa ini merupakan jembatan yang menghubungkan antar fasa organik dan fasa air. Dengan adanya katalis transfer fasa yang dapat membawa ion  $\text{HOO}^-$  dari fasa air ke fasa organik untuk bereaksi dengan  $\alpha$ -pinena sehingga reaksi akan cepat terjadi.

1. Analisis hasil reaksi  $\alpha$ -pinena dengan  $\text{H}_2\text{O}_2$ -asetonitril menggunakan  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,1 mmol

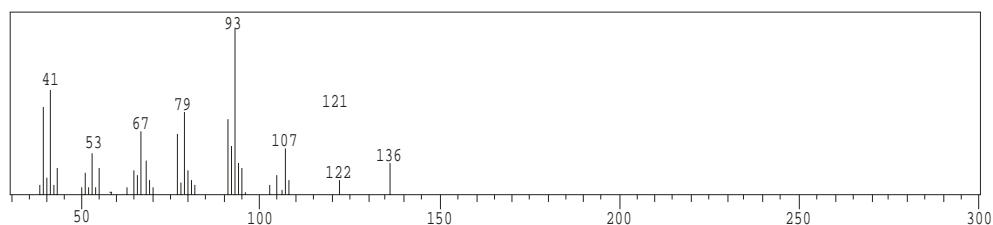
Pada penelitian ini hasil senyawa yang ingin dicapai adalah  $\alpha$ -pinena oksida ternyata hanya menjadi produk samping dengan kadar yang kecil. Hasil ini dapat dilihat dari hasil analisis menggunakan GC (gambar 19) menunjukkan bahwa puncak dengan waktu retensi 3,692 menit dimungkinkan adalah senyawa epoksida (X). Hasil analisis GC ini juga diperkuat pada spektrum IR (gambar 20) yang menunjukkan adanya serapan pada daerah panjang gelombang  $1276,59\text{ cm}^{-1}$ ,  $1085,10\text{ cm}^{-1}$  dan  $728,20\text{ cm}^{-1}$  merupakan tiga ciri untuk serapan gugus epoksida. Serapan pada panjang gelombang  $3191,48\text{ cm}^{-1}$  merupakan vibrasi rentangan CH aromatis. Serapan ini diperkuat pada panjang gelombang  $1468,08\text{ cm}^{-1}$  ini disebabkan vibrasi tekukan gugus metilena ( $-\text{CH}_2$ ) dan metil ( $-\text{CH}_3$ ).



Gambar 23. Spektrum GC-MS senyawa epoksida (X) hasil reaksi  $\alpha$ -pinena dengan  $\text{H}_2\text{O}_2$ -asetonitril menggunakan  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,1 mmol

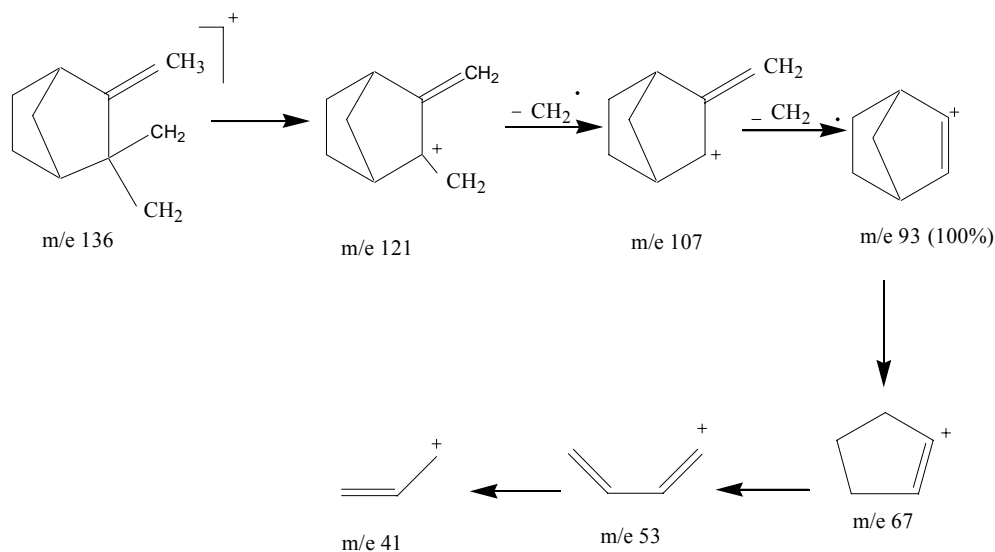
Hasil analisis GC-MS ( tabel 4 ) menunjukkan puncak dengan waktu retensi 6,083 menit adalah senyawa epoksida (X) dengan kadar 4,49%. Namun dari hasil reaksi ini senyawa awal  $\alpha$ -pinena masih terdeteksi pada waktu retensi 3,931 menit dengan kadar 8,76%.

Dari hasil analisis yang dilihat pada kromatogram GC-MS menunjukkan bahwa produk utama reaksi  $\alpha$ -pinena dengan  $\text{H}_2\text{O}_2$ -asetonitril dalam suasana asam adalah senyawa isomer  $\alpha$ -pinena, dengan demikian produk yang dominan adalah isomerisasi. Isomerisasi adalah reaksi berubahnya susunan atom suatu senyawa tanpa disertai perubahan rumus molekul. Terjadinya isomerisasi dapat dipengaruhi oleh asam, basa, panas dan katalis tertentu. Reaksi ini ditandai dengan pemindahan gugus alkil ataupun pergeseran ikatan.



Gambar 24. Spektrum GC-MS senyawa kamfena hasil reaksi  $\alpha$ -pinena dengan  $\text{H}_2\text{O}_2$ -asetonitril menggunakan  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,1 mmol

Hasil isomerisasi pada reaksi  $\alpha$ -pinena dengan  $\text{H}_2\text{O}_2$  dalam suasana asam ini ditunjukkan dari spektrum GC-MS seperti kamfena. Hasil senyawa kamfena dapat ditunjukkan dari spektrum GC-MS (gambar 24) adanya puncak pada waktu retensi 4,332 menit dengan kadar 10,64%. Adanya senyawa kamfena ini diperkuat adanya spektrum IR pada gambar 20 yang menunjukkan serapan pada panjang gelombang  $3191,48\text{ cm}^{-1}$  adanya senyawa aromatis, sedangkan serapan  $1468,08\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan adanya tekukan gugus metilena ( $-\text{CH}_2$ ) dan gugus metil ( $-\text{CH}_3$ ). Fragmentasi senyawa kamfena ini dapat dilihat pada gambar 25.

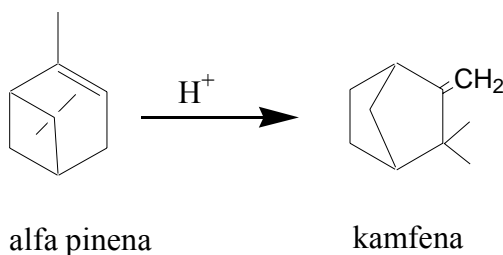


Gambar 25. Fragmentasi senyawa kamfena

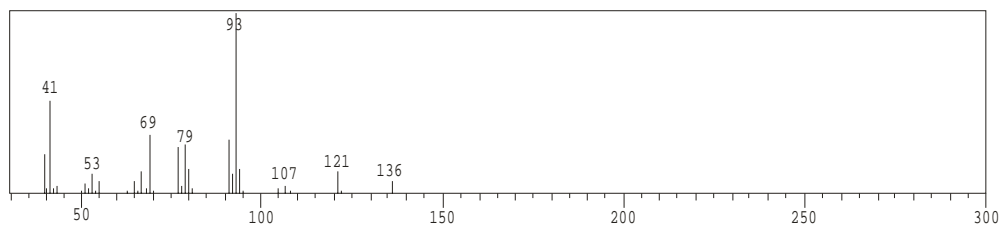
Senyawa kamfena ini memiliki massa molekul m/e 136 yang juga merupakan isomer dari  $\alpha$ -pinena. Fragmentasi senyawa kamfena ini dapat dilihat pada gambar 25. Pecahan dengan m/e 93 merupakan puncak dasar dari senyawa kamfena yang dimungkinkan berasal dari m/e 136 yang mengalami pelepasan

gugus alkil. Pecahan dengan m/e 93 dapat mengalami pemecahan kembali dengan menghasilkan pecahan dengan m/e 67, m/e 53 dan m/e 41.

Transformasi dari  $\alpha$ -pinena menjadi senyawa kamfena dapat dilihat pada gambar 26. Selain senyawa kamfena yang dihasilkan dari hasil reaksi  $\alpha$ -pinena dengan  $\text{H}_2\text{O}_2$ -asetonitril menggunakan  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,1 mmol adalah  $\beta$ -pinena. Senyawa  $\beta$ -pinena ini ditunjukkan dari spektrum GC-MS (gambar 27) adanya puncak pada waktu retensi 4,847 menit dengan kadar 16,61%. Adanya senyawa  $\beta$ -pinena diperkuat adanya serapan pada spektrum IR (gambar 20) pada panjang gelombang  $3191,48\text{ cm}^{-1}$  yang disebabkan oleh vibrasi rentangan CH aromatis, sedangkan puncak pada  $1468,08\text{ cm}^{-1}$  disebabkan oleh vibrasi rentangan C-CH<sub>3</sub> asimetrik.



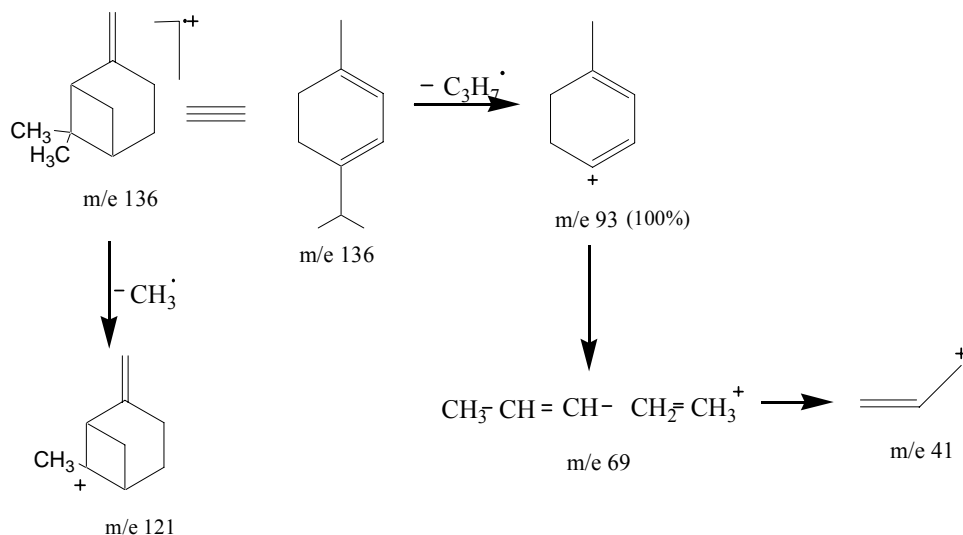
Gambar 26. Transformasi  $\alpha$ -pinena menjadi kamfena (Raphael, 1969)



Gambar 27. Spektrum GC-MS senyawa  $\beta$ -pinena hasil reaksi  $\alpha$ -pinena dengan  $\text{H}_2\text{O}_2$ -asetonitril menggunakan  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,1 mmol

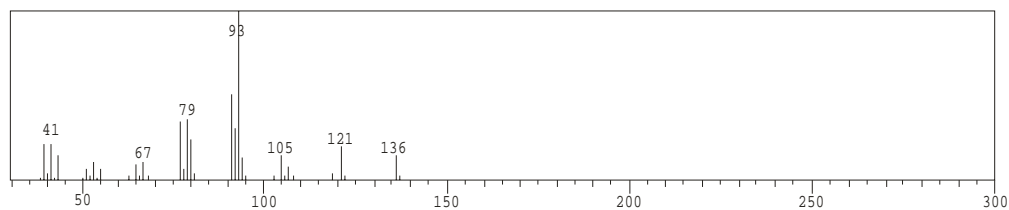
Senyawa  $\beta$ -pinena ini memiliki massa molekul m/e 136. Fragmentasi senyawa  $\beta$ -pinena dapat dilihat pada gambar 28. Pecahan dengan m/e 93

merupakan puncak dasar dari senyawa ini yang dimungkinkan berasal dari hasil pelepasan gugus alkil  $C_3H_7$  dari pecahan m/e 136. Pecahan dengan m/e 93 dapat mengalami pelepasan gugus alkil kembali lagi membentuk pecahan dengan m/e 69 dan m/e 41.



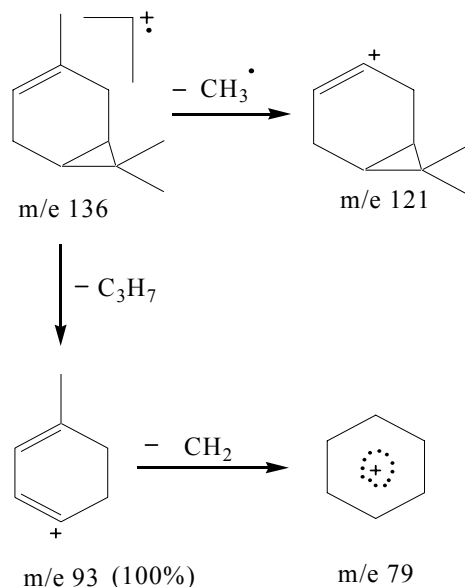
Gambar 28. Fragmentasi senyawa  $\beta$ -pinena

Data analisis senyawa  $\Delta$ -karena ditunjukkan pada spektrum GC-MS (tabel 5) pada waktu retensi 5,018 menit dengan kadar 25,68%. Hal ini diperkuat dalam spektrum IR (gambar 20) pada panjang gelombang  $1468,08\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan vibrasi bengkok asimetris  $-CH_2$ . Serapan pada daerah  $3191,48\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan adanya senyawa aromatis.



Gambar 29. Spektrum GC-MS senyawa  $\Delta$ -karena hasil reaksi  $\alpha$ -pinena dengan  $H_2O_2$ -asetonitril menggunakan  $CH_3COOH$  0,1 mmol

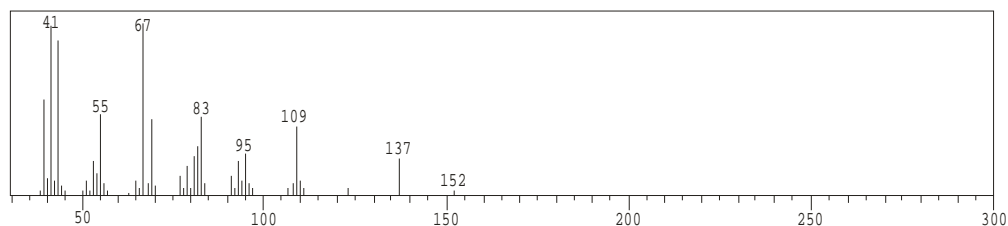
Senyawa  $\Delta$ -karena ini memiliki massa molekul  $m/e$  136. Fragmentasi senyawa  $\Delta$ -karena pada dilihat gambar 30. Pecahan dengan  $m/e$  93 (puncak dasar) merupakan hasil pelepasan gugus alkil  $C_3H_7$  dari pecahan  $m/e$  136. Pecahan dengan  $m/e$  121 dihasilkan dari terlepasnya gugus  $CH_3$  dari pecahan  $m/e$  136.



Gambar 30. Fragmentasi senyawa  $\Delta$ -karena

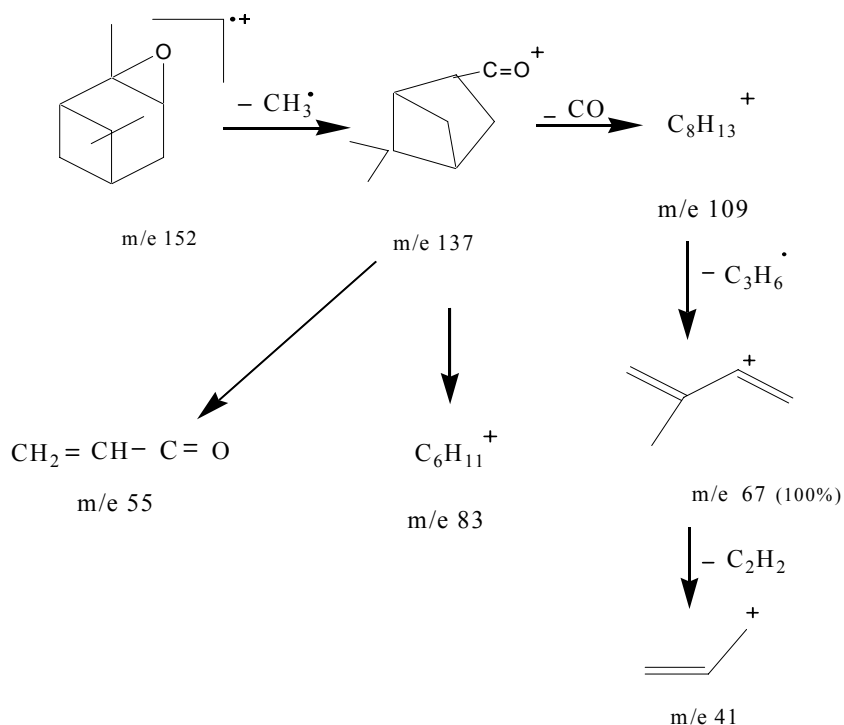
- Analisis hasil reaksi  $\alpha$ -pinena dengan  $H_2O_2$ -asetonitril menggunakan  $CH_3COOH$  0,05 mmol

Dalam upaya meningkatkan produk senyawa epoksida pada penelitian ini juga dilakukan variasi  $CH_3COOH$  0,05 mmol dengan prosedur yang sama seperti sebelumnya. Produk yang dihasilkan pada variasi ini ternyata sama yaitu selain senyawa  $\alpha$ -pinena oksida juga dihasilkan produk isomerisasi yaitu kamfena. Selain itu juga senyawa awal  $\alpha$ -pinena masih terdeteksi pada waktu retensi 3,939 menit dengan kadar 10,48%. Senyawa-senyawa tersebut dapat dilihat dari analisis GC (gambar 31) yang menunjukkan puncak-puncak senyawa hasil reaksi  $\alpha$ -pinena dengan  $H_2O_2$ -asetonitril menggunakan  $CH_3COOH$  0,05 mmol.



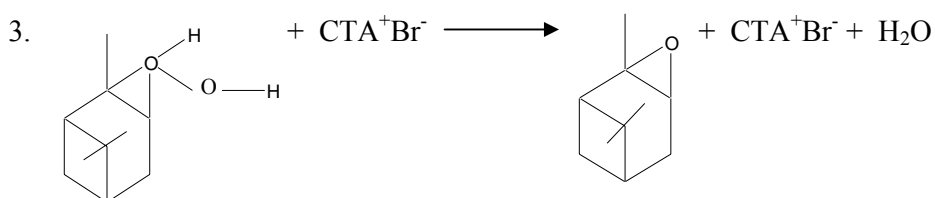
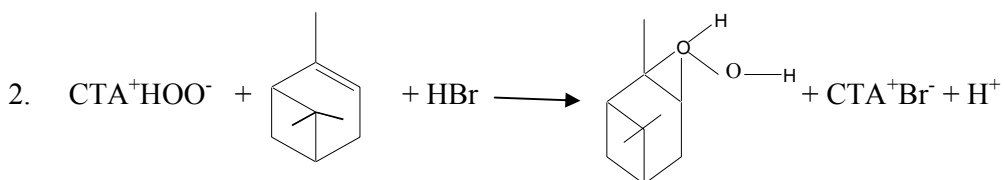
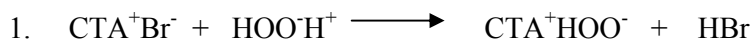
Gambar 31. Spektrum GC-MS senyawa  $\alpha$ -pinena oksida hasil reaksi  $\alpha$ -pinena dengan  $\text{H}_2\text{O}_2$ -asetonitril menggunakan  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,05 mmol

Dari hasil analisis menggunakan GC-MS (tabel 8) menunjukkan puncak pada waktu retensi 6,193 menit dengan kadar 3,68% merupakan senyawa  $\alpha$ -pinena oksida. Senyawa  $\alpha$ -pinena oksida mempunyai massa molekul 152. Fragmentasi senyawa  $\alpha$ -pinena oksida dapat dilihat pada gambar 32. Pecahan dengan m/e 109 dihasilkan dari terlepasnya radikal  $-\text{CO}$  (karbonil) dari m/e 137. Pecahan dengan m/e 109 dapat mengalami pemecahan dengan terlepasnya  $\text{C}_3\text{H}_6$  sehingga menghasilkan pecahan dengan m/e 67 (puncak dasar) dan m/e 41.



Gambar 32. Fragmentasi senyawa  $\alpha$ -pinena oksida

Berikut mekanisme pembentukan senyawa  $\alpha$ -pinena oksida dalam sistem dua fasa berkatalis dapat diramalkan seperti pada gambar 33:



Gambar 33. Mekanisme pembentukan  $\alpha$ -pinena oksida

Hal ini diperkuat pada spektrum IR (gambar 22) yang menunjukkan adanya serapan pada daerah panjang gelombang  $1127,66 \text{ cm}^{-1}$  dan  $766,62 \text{ cm}^{-1}$  merupakan ciri untuk serapan gugus epoksida. Serapan pada panjang gelombang  $3021,28 \text{ cm}^{-1}$  adanya senyawa aromatis. Serapan ini diperkuat pada panjang gelombang  $1446,81 \text{ cm}^{-1}$  ini disebabkan vibrasi tekukan gugus metilena ( $-\text{CH}_2$ ) dan metil ( $-\text{CH}_3$ ). Senyawa  $\alpha$ -pinena oksida sebesar 3,68% dihasilkan pada reaksi  $\alpha$ -pinena dengan  $\text{H}_2\text{O}_2$ -asetonitril dalam suasana asam menggunakan  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,05 mmol.

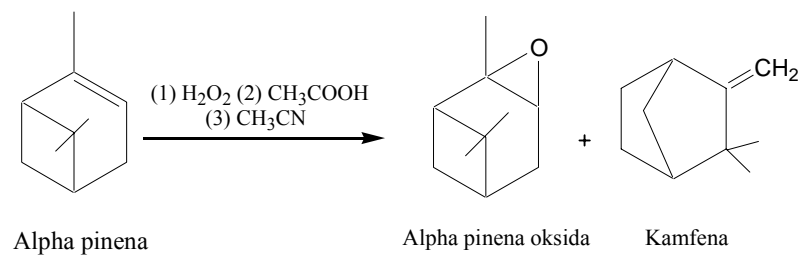
Pembentukan senyawa kamfena oleh  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,05 mmol juga ditunjukkan pada spektrum GC-MS adanya serapan pada waktu retensi 4,339 menit dengan kadar 8,75%. Spektrum IR (gambar 22) memperkuat dugaan dengan munculnya serapan pada daerah panjang gelombang  $3021,28 \text{ cm}^{-1}$  yang menunjukkan adanya

senyawa aromatis, sedangkan serapan pada panjang gelombang  $1446,81\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan adanya tekukan gugus metilena ( $-\text{CH}_2$ ) dan metil ( $-\text{CH}_3$ ).

Spektrum GC-MS menunjukkan adanya serapan  $\beta$ -pinena pada waktu retensi 4,857 menit dengan kadar 14,89%. Spektrum IR (gambar 22) menunjukkan adanya serapan pada panjang gelombang  $3021,28\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan senyawa aromatis, sedangkan pada panjang gelombang  $1446,81\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan adanya tekukan gugus metilena ( $-\text{CH}_2$ ) dan metil ( $-\text{CH}_3$ ).

Spektrum GC-MS menunjukkan adanya serapan  $\Delta$ -karena pada waktu retensi 5,027 menit dengan kadar 23,34%. Hal ini diperkuat dengan spektrum IR (gambar 22) menunjukkan adanya serapan pada panjang gelombang  $3021,28\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan senyawa aromatis, sedangkan pada panjang gelombang  $1446,81\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan adanya tekukan gugus metilena ( $-\text{CH}_2$ ) dan metil ( $-\text{CH}_3$ ).

Dari hasil analisis dapat disimpulkan bahwa reaksi  $\alpha$ -pinena dengan  $\text{H}_2\text{O}_2$ -asetonitril dalam suasana asam menghasilkan produk isomerisasi (kamfena) dan produk epoksida ( $\alpha$ -pinena oksida). Pada penggunaan  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,1 mmol dihasilkan kamfena (10,64%) dan senyawa epoksida (4,49%). Sedangkan pada penggunaan  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,05 mmol dihasilkan kamfena (8,75%) dan senyawa  $\alpha$ -pinena oksida (3,68%). Mekanisme reaksi ini dapat dilihat pada gambar 34.



Gambar 34. Hasil reaksi  $\alpha$ -pinena dengan  $\text{H}_2\text{O}_2$ -asetonitril dalam suasana asam

## **BAB V**

### **SIMPULAN DAN SARAN**

#### **A. Simpulan**

Dari hasil penelitian dan pembahasan yang telah diuraikan dapat disimpulkan bahwa reaksi  $\alpha$ -pinena dengan  $\text{H}_2\text{O}_2$ -asetonitril dalam suasana asam menghasilkan produk isomer  $\alpha$ -pinena (kamfena) dan epoksida ( $\alpha$ -pinena oksida).

#### **B. Saran**

- a. Perlu dilakukan derivatisasi untuk meningkatkan senyawa  $\alpha$ -pinena untuk menghasilkan senyawa lain yang mempunyai nilai ekonomi yang lebih tinggi dengan melalui reaksi-reaksi seperti reaksi epoksidasi dan isomerisasi, sehingga derivat yang dihasilkan dapat bermanfaat.
- b. Perlu dilakukan penelitian lebih lanjut mengenai reaksi  $\alpha$ -pinena dengan  $\text{H}_2\text{O}_2$  dengan variasi yang lain, seperti pelarut yang lebih polar, waktu pengadukan dan asam yang digunakan untuk mendapatkan produk dengan kadar yang lebih tinggi.

## DAFTAR PUSTAKA

- Anggoro Widiarto. 2000. *Pengaruh Jenis Katalis Asam Lewis pada Reaksi Transformasi  $\alpha$ -Pinena dari Minyak Terpentin*. Skripsi. FMIPA UNNES. Semarang.
- Basirin Listiyanto. 2005. *Pengaruh Konsentrasi Okson dan Waktu Reaksi terhadap Hasil Reaksi Epoksidasi  $\alpha$ -Pinena dengan Dimetildioksirana*. Tugas Akhir II. FMIPA UNNES. Semarang.
- Fessenden & Fessenden. 1999. *Kimia Organik*. Jilid 1. Edisi 3. Penerbit Erlangga: Jakarta.
- Hendayana, Sumar. 1994. *Kimia Analitik Instrumen*. Edisi Satu. IKIP Semarang Press.
- Kartika Maharani. 2005. *Pengaruh Waktu Reaksi terhadap Hasil Reaksi Epoksidasi  $\alpha$ -Pinena dengan Sikloheksildioksirana*. Tugas Akhir II. FMIPA UNNES. Semarang.
- M. Christina White, Abigail G. Doyle, Eric N. Jacobsen. 2001. *A Synthetically Useful, Self-Assembling MMO Mimic System for Catalytic Alkene Epoxidation with Aqueous  $H_2O_2$* . J. Chem. Soc. Vol 123. Page 7194-7195.
- Nanik Wijayati. 1997. *Sintesis  $\alpha$ -pinena Oksida dari  $\alpha$ -pinena Hasil Isolasi Minyak Terpentin dengan Dimetiloksirana (Sistem Kalium Peroksomonosulfat/Okson-Aseton)*. Tesis. FMIPA. UGM.
- Nanik Wulandari. 1999. *Pengaruh Temperatur Terhadap Reaksi Isomerisasi  $\alpha$ -Pinena dari minyak Terpentin dengan Katalis Asam Lewis  $FeCl_3$* . Skripsi. FMIPA UNNES. Semarang.
- Nohong. 2002. *Oksidasi Senyawa  $\alpha$ -pinena Hasil Isolasi Minyak terpentin Menggunakan Aliran Gas Oksigen Dengan Katalis Zeolit NaX*. Tesis. FMIPA UGM.
- Peni Mardiyani. 2005. *Reaksi  $\alpha$ -Pinena dengan Hidrogen Peroksida ( $H_2O_2$ ) dalam Suasana Basa*. Tugas Akhir II. FMIPA UNNES. Semarang.
- Pranowo, Harno Dwi. 1995. *Epoksidasi Metileugenol dan Metiliso Eugenol Dengan Pereaksi Oksigen dan Asam Metakloroperbenzoat*. Tesis. FMIPA UGM.

Raphael Ikan. 1969. *Natural Products A Laboratory Guide*. Isarel Universities Press. Jerusalem

R.D Bach and J.W. Knight. 1985. *Epoxidation of Olefins by Hydrogen Peroxide-Acetonitrile:cis-Cyclooctene Oxide*.  
[www.orgsyn.org/orgsyn/prep.asp?prep=cv7p0126](http://www.orgsyn.org/orgsyn/prep.asp?prep=cv7p0126).

Samuel P.de Visser, Jose Kaneti, Ronny Neumann, Sason Shaik. 2003. *Fluorinated Alcohol Enable Olefin Epoxidation by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: Template Catalysis*.J. Org. Chem. Vol 68. Page 2903-2912.

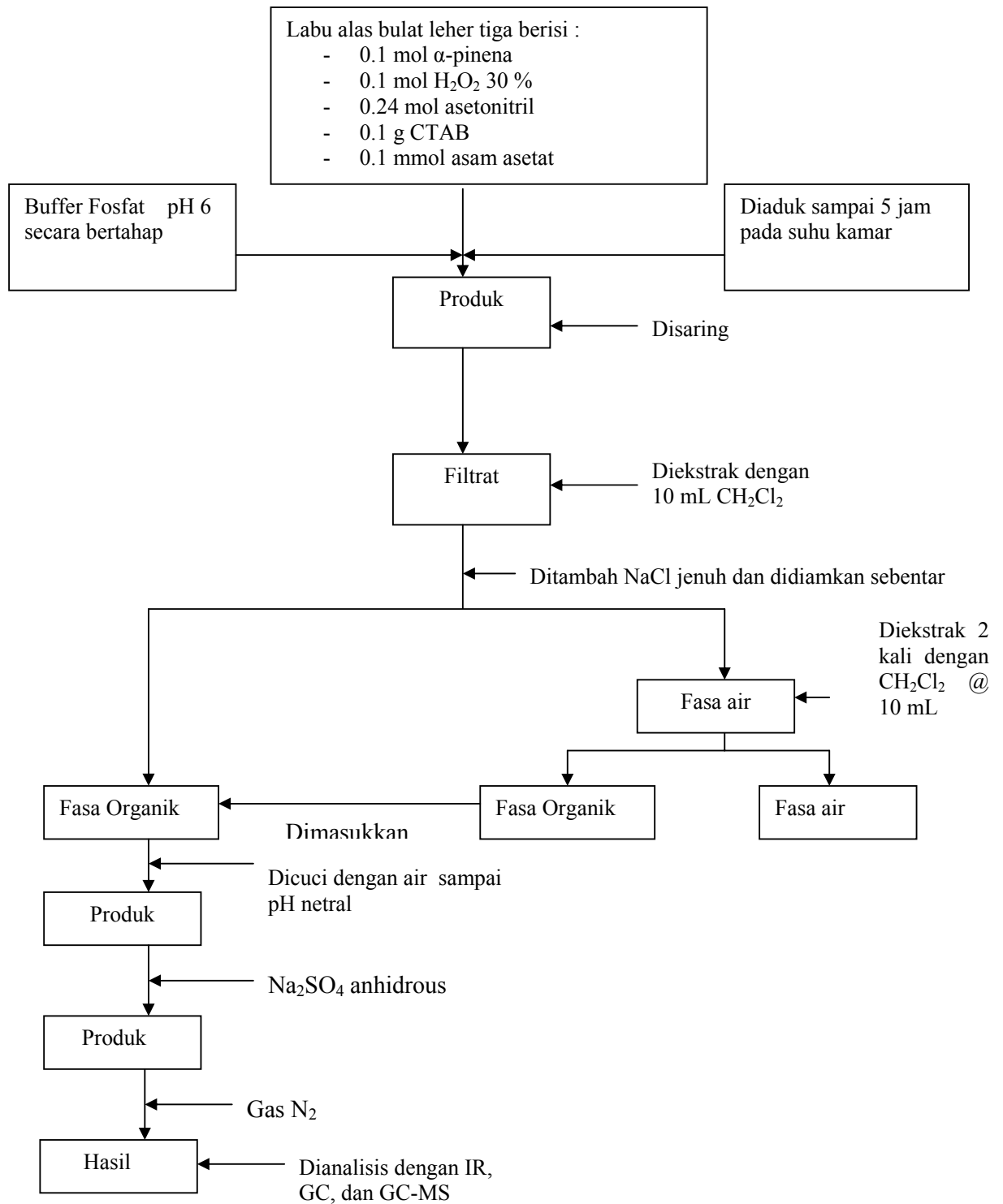
Sastrohamidjojo, Hardjono. 2002. *Kimia Minyak Atsiri*. FMIPA UGM.

Sastrohamidjojo, H. & Pranowo, H. D. 2002. *Sintesis Senyawa Organik*. FMIPA UGM.

## **LAMPIRAN**

## Lampiran 1

### SKEMA KERJA



## Lampiran 2

### Kondisi Operasi Kromatografi Gas (GC)

Merk : Kromatografi Gas Hewlett Packard 5890 Series II

Jenis kolom : HP-5

Suhu kolom : - suhu awal : 100<sup>0</sup>C

- waktu awal : 5 menit

- kenaikan : 10<sup>0</sup>C/menit

- suhu akhir : 280<sup>0</sup>C

Jenis detektor : FID

Suhu detektor : 300<sup>0</sup>C

Suhu injektor : 270<sup>0</sup>C

Gas pembawa : He

Total Flow : 40 ml/menit

Split (Kpa) : 60

Jumlah injeksi : 0.1 µl

### Lampiran 3

#### Kondisi Operasi GC-MS

Merk	: GC-MS Shimadzu QP-5000
Jenis pengionan	: EI (Elektron Impact)
Jenis kolom	: CP SIL 5 CB
Panjang	: 25 meter
Suhu kolom	: 60 <sup>0</sup> C-280 <sup>0</sup> C
Gas pembawa	: He 10Kpa
Injektor mode	: split 1:80
Suhu injektor	: 280 <sup>0</sup> C
Suhu detektor	: 280 <sup>0</sup> C

#### Lampiran 4

##### Perhitungan Massa Zat yang digunakan dalam Penelitian

###### 1. $\alpha$ -Pinena 0,1 mol

Massa  $\alpha$ -pinena kadar 100%

$$\text{Massa} = \text{mol} \times \text{Mr}$$

$$= 0,1 \times 136$$

$$= 13,6 \text{ gram}$$

Kadar  $\alpha$ -pinena yang digunakan pada penelitian ini adalah 81,42%, sehingga

massa  $\alpha$ -pinena yang digunakan :

$$\text{Massa} = \frac{100\%}{81,42\%} \times 13,6 = 16,703 \text{ gram}$$

Jadi  $\alpha$ -pinena yang digunakan pada penelitian ini adalah 16,703 gram

###### 2. Hidrogen Peroksida ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) 0,1 mol

Massa  $\text{H}_2\text{O}_2$  100%

$$\text{Massa} = \text{mol} \times \text{Mr}$$

$$= 0,1 \times 34$$

$$= 3,4 \text{ gram}$$

$\text{H}_2\text{O}_2$  yang digunakan dalam penelitian ini adalah  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% maka  $\text{H}_2\text{O}_2$  yang

digunakan :

$$\text{Massa} = \frac{100\%}{30\%} \times 3,4 \text{ gram} = 11,333 \text{ gram}$$

3. CH<sub>3</sub>COOH 0,1 M 0,1 mmol

$$M = \text{mol} \times \frac{1000}{\text{ml}}$$

$$0,1 = 0,1 \cdot 10^{-3} \times \frac{1000}{\text{ml}}$$

$$0,1 \times \text{ml} = 0,1$$

$$\text{ml} = 1$$

CH<sub>3</sub>COOH 0,1 mmol yang digunakan dalam penelitian ini adalah 1 ml.

4. CH<sub>3</sub>COOH 0,1 M 0,05 mmol

$$M = \text{mol} \times \frac{1000}{\text{ml}}$$

$$0,1 = 0,05 \cdot 10^{-3} \times \frac{1000}{\text{ml}}$$

$$0,1 \times \text{ml} = 0,05$$

$$\text{ml} = 0,5$$

CH<sub>3</sub>COOH 0,05 mmol yang digunakan dalam penelitian ini adalah 0,5 ml.