



**KAJIAN REAKSI ISOMERISASI SENYAWA EUGENOL
MENJADI ISOEUGENOL MENGGUNAKAN KATALIS Pd/C**

Skripsi

Diajukan untuk salah satu syarat untuk memperoleh gelar
Sarjana Sains Program Studi Kimia

Oleh
Muhammad Amrul Muhaimin
4311415056

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

PENGESAHAN

Skripsi berjudul “ Kajian Reaksi Isomerisasi Senyawa Eugenol Menjadi Isoeugenol Menggunakan Katalis Pd/C “ yang disusun oleh Muhammad Amrul Muhaimin 4311415056 ini telah dipertahankan dalam Ujian Skripsi Jurusan Kimia Universitas Negeri Semarang pada tanggal 10 Februari 2020 dan disahkan oleh Panitia Ujian.

Semarang, 10 Februari 2020

Panitia



Sekretaris

Dr. Sigit Priatmoko, M.Si.
NIP. 196504291991031001

Penguji I

Dante Alighiri, S.Si, M.Sc
NIP. 198506102015041003

Penguji II

Dr. Sigit Priatmoko, M.Si.
NIP. 196504291991031001

Penguji III/ Pembimbing

Dr. Nanik Wijayati, M.Si
NIP. 196910231996032002

PERNYATAAN KEASLIAN SKRIPSI

Saya menyatakan bahwa skripsi ini bebas plagiat. Pendapat atau temuan orang lain yang terdapat dalam skripsi ini dikutip atau dirujuk berdasarkan kode etik ilmiah. Apabila dikemudian hari terbukti terdapat plagiat dalam skripsi ini, maka saya bersedia menerima sanksi sesuai ketentuan peraturan perundang-undangan.

Semarang, 10 Februari 2020



Muhammad Amrul Muhaimin

NIM. 4311415056

MOTTO DAN PERSEMBAHAN

Motto

“Ojo ngoyo-ngoyo, kabeh wis ono sing ngatur, nanging usaha iku wajib.”

(KH. Muhaiminan Gunardho, Parakan)

“Menjadi baik itu mudah, dengan hanya diam maka yang tampak adalah kebaikan. Yang susah adalah menjadi bermanfaat karena itu butuh perjuangan.”

(KH. Sahal Mahfudz, Kajen)

Skripsi ini saya persembahkan

Untuk Bapak, Ibu, dan Adik tercinta

PRAKATA

Puji syukur kehadiran Allah SWT yang telah memberikan rahmat dan hidayah-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan skripsi yang berjudul “Kajian Reaksi Isomerisasi Senyawa Eugenol Menjadi Isoeugenol Menggunakan Katalis Pd/C“. Skripsi ini disusun sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Sarjana Sains Program Studi Kimia Universitas Negeri Semarang.

Penyusunan skripsi ini tidak lepas dari bantuan dan bimbingan dari berbagai pihak. Oleh karena itu, peneliti mengucapkan terimakasih kepada:

1. Prof. Dr. Fathur Rokhman, M.Hum., Rektor Universitas Negeri Semarang yang telah memberikan kesempatan studi di Universitas Negeri Semarang.
2. Dekan FMIPA Universitas Negeri Semarang, yang telah memberikan ijin untuk melaksanakan penelitian.
3. Ketua Jurusan Kimia FMIPA Universitas Negeri Semarang yang telah memberikan kesempatan memaparkan hasil penelitian.
4. Dr. Nanik Wijayati, M.Si sebagai dosen pembimbing yang telah bersedia meluangkan waktunya untuk memberikan bimbingan dan arahnya, sehingga peneliti dapat menyelesaikan skripsi ini.
5. Dante Aligiri, S.Si., M.Sc dan Dr. Sigit Priatmoko, M.Si dosen penguji yang telah memberikan dukungan dan masukan kepada peneliti.
6. Semua pihak yang telah membantu menyelesaikan skripsi ini yang tidak dapat disebutkan satu-persatu.

Semoga skripsi ini dapat bermanfaat untuk pembaca dan khususnya untuk peneliti sendiri, serta dapat memberikan sumbangan pemikiran untuk penelitian selanjutnya.

Semarang, 10 Februari 2020

Penulis

ABSTRAK

Muhaimin, Muhammad Amrul. 2020. *Kajian Reaksi Isomerisasi Senyawa Eugenol Menjadi Isoeugenol Menggunakan Katalis Pd/C*. Skripsi, Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Negeri Semarang. Pembimbing Dr. Nanik Wijayati, M.Si.

Kata kunci: Eugenol, Isoeugenol, Reaksi Isomerisasi, Katalis Pd/C

Penggunaan katalis logam transisi dimaksudkan untuk menjadi alternatif sintesis yang lebih efektif. Logam Pd merupakan logam transisi yang relatif melimpah dibandingkan Ni, Pt dan Ru, sehingga diprediksi dapat meningkatkan efektivitas isomerisasi eugenol. Katalis Pd/C ini terbentuk dari proses menempelkan komponen logam aktif ke dalam suatu bahan pengemban berpori yaitu karbon dengan menggunakan metode impregnasi. Transformasi eugenol menjadi isoeugenol telah berhasil dilakukan dengan menggunakan katalis Pd/C melalui reaksi isomerisasi yang dikondisikan pada variasi temperatur yaitu 140, 150, 160, 170, 180°C dan variasi waktu reaksi yaitu 2, 4, 6, 8, 10 jam. Efektifitas katalis Pd/C pada pengaruh temperatur dan waktu reaksi terhadap proses sintesis telah dipelajari berdasarkan *yield*, konversi eugenol, dan selektivitas isoeugenol. Semakin tinggi temperatur dan waktu reaksi berpengaruh terhadap bertambahnya selektivitas isoeugenol. Hal ini ditunjukkan pada pengujian variasi temperatur dan waktu reaksi yang memperoleh kondisi optimum pada temperatur 180°C dan waktu reaksi selama 10 jam dengan *yield* sebesar 83,33%, konversi eugenol sebesar 99,72% dan selektivitas isoeugenol sebesar 99,78%.

ABSTRACT

Muhaimin, Muhammad Amrul. 2020. *The Investigation of Eugenol Isomerization Reaction Into Isoeugenol On Pd/C Catalysts*. Final Project, Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Negeri Semarang. Supervisor Dr. Nanik Wijayati, M.Si

Keyword : Eugenol, Isoeugenol, Isomerization Reactin, Pd/C Catalyst

The use of transition metal catalysts is intended to be a more effective alternative to synthesis. Pd metal is a relatively abundant transition metal compared to Ni, Pt and Ru, so it is predicted to increase the effectiveness of eugenol isomerization. This Pd/C catalyst is formed from the process of attaching active metal components into a porous carrier material, carbon, using the impregnation method. The transformation of eugenol to isoeugenol has been successfully carried out using a Pd/C catalyst through an isomerization reaction which is conditioned at a temperature variation of 140, 150, 160, 170, 180°C and the reaction time variation is 2, 4, 6, 8, 10 hours. The effectiveness of the Pd/C catalyst on the effect of temperature and reaction time on the synthesis process has been studied based on *yield*, eugenol conversion and isoeugenol selectivity. The higher the temperature and reaction time affect the increasing selectivity of isoeugenol. This is demonstrated in testing variations in temperature and reaction time which obtain optimum conditions at 180°C and reaction time for 10 hours with a *yield* of 83.33%, eugenol conversion of 99.72% and isoeugenol selectivity of 99.78%.

DAFTAR ISI

	Halaman
SAMPUL	i
PENGESAHAN	ii
PERNYATAAN KEASLIAN SKRIPSI.....	iii
MOTTA DAN PERSEMBAHAN	vi
PRAKATA.....	v
ABSTRAK	vi
ABSTRACT.....	vii
DAFTAR ISI.....	viii
DAFTAR TABEL.....	x
DAFTAR GAMBAR	xi
DAFTAR LAMPIRAN	xiii
BAB I PENDAHULUAN.....	1
1.1 Latar Belakang	4
1.2 Rumusan Masalah.....	4
1.3 Tujuan Penelitian	4
1.4 Manfaat Penelitian	4
BAB II TELAAH PUSTAKA DAN KERANGKA TEORITIS.....	5
2.1 Tinjauan Hasil Penelitian Terdahulu	5
2.2 Landasan Teoritis.....	7
2.2.1 Minyak Daun Cengkeh.....	7
2.2.2 Minyak Atsiri.....	8
2.2.3 Eugenol.....	8
2.2.4 Isoeugenol.....	9
2.2.5 Reaksi Isomerisasi	10
2.2.6 Katalis.....	13
2.2.7 Paladium Teremban Karbon.....	14
BAB III METODOLOGI PENELITIAN.....	15
3.1 Lokasi Penelitian.....	15
3.2 Variabel Penelitian	16

3.2.1 Variabel Bebas.....	16
3.2.2 Variabel Terikat	16
3.2.3 Variabel Kontrol	16
3.3 Alat dan Bahan	16
3.4 Tahapan Penelitian	17
3.5 Prosedur Penelitian.....	18
3.5.1 Karakterisasi Sampel eugenol	18
3.5.2 Proses Reaksi Isomerisasi Eugenol	18
3.5.3 Pemurnian Produk Isomerisasi Eugenol.....	19
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN	21
4.1 Karakterisasi Eugenol	21
4.2 Isomerisasi Eugenol	24
4.3 Analisis Hasil Sintesis Menggunakan GC-MS	26
4.4 Analisis Pengaruh Temperatur Hasil Sintesis	30
4.5 Analisis Pengaruh Waktu Reaskis Hasil Sintesis	30
4.6 Analisis Hasil Sintesis Menggunakan Spektrofotometer FTIR	33
4.7 Mekanisme Reaksi Isomerisasi Eugenol.....	36
BAB V PENUTUP.....	40
5.1 Simpulan	40
5.2 Saran... ..	40
DAFTAR PUSTAKA	41
LAMPIRAN.....	43

DAFTAR TABEL

Tabel	Halaman
2.1 Standar mutu minyak daun cengkeh	7
2.2 Sifat fisiko-kimia eugenol	9
2.3 Karakteristik sifat fisiko-kimia isoeugenol	10
3.1 Formula isomerisasi eugenol berdasarkan temperatur	19
3.2 Formula isomerisasi eugenol berdasarkan waktu reaksi.....	20
4.1 Sifat fisik eugenol	22
4.2 Interpretasi kromatogram GC senyawa eugenol	23
4.3 Interpretasi spektrum IR senyawa eugenol	24
4.4 Sifat fisik produk hasil isomerisasi eugenol variasi temperatur.....	26
4.5 Sifat fisik produk hasil isomerisasi eugenol variasi waktu	26
4.6 Hasil sintesis produk isomerisasi eugenol	29
4.7 Interpretasi spektrum IR produk isomerisasi eugenol.....	34

DAFTAR GAMBAR

Gambar	Halaman
2.1 Senyawa metabolit sekunder minyak cengkeh	7
2.2 Bentuk molekul eugenol	9
2.3 Bentuk molekul Isoeugenol.....	10
2.4 Skema reaksi isomerisasi alilbenzena	12
2.5 Karbanion eugenol	12
2.6 Reaksi pembentukan ion eugenolat.....	13
2.7 Pergeseran hidrida [1,3] membentuk ion isoeugenolat	13
2.8 Reaksi ion K-isoeugenolat dengan HCl membentuk isoeugenol.....	14
2.9 Reaksi etilena glikol dengan KOH.....	14
2.10 Mekanisme isomerisasi terkatalisis logam transisi	15
4.1 Kromatogram GC senyawa eugenol	23
4.2 Spektrum IR senyawa eugenol.....	24
4.3 Hasil produk berdasarkan temperatur	26
4.4 Hasil produk berdasarkan waktu reaksi	27
4.5 Kromatogram hasil isomerisasi eugenol variasi temperatur dan waktu reaksi	28
4.6 Grafik konversi eugenol dan selektivitas isoeugenol variasi temperatur....	30
4.7 Grafik konversi eugenol dan selektivitas isoeugenol variasi waktu reaksi	31
4.8 Spektrum massa senyawa eugenol	32
4.9 Spektrum massa senyawa isoeugenol	32
4.10 Pola fragmentasi eugenol	33
4.11 Spektrum IR senyawa hasil isomerisasi eugenol.....	34
4.12 Perbandingan hasil analisis IR eugenol dan isoeugenol	35
4.13 Mekanisme reaksi isomerisasi eugenol menjadi isoeugenol berbasis katalis basa termodifikasi	38
4.14 Mekanisme reaksi isomerisasi eugenol menjadi isoeugenol berbasis katalis Pd/C termodifikasi	39

4.13 Mekanisme reaksi isomerisasi eugenol menjadi isoeugenol berbasis katalis basa dan katalis Pd/C termodifikasi	40
---	----

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran	Halaman
1. Diagram Alir Penelitian	43
2. Tabel Formulasi Sintesis	47
3. Tabel Hasil Analisis Kinerja	48
4. Kromtogram GC Standar Eugenol	49
5. Kromtogram GC-MS Hasil Sintesis Berdasarkan Temperatur	50
6. Kromtogram GC-MS Hasil Sintesis Berdasarkan Waktu	53
7. Spektrum IR Senyawa Eugenol	56
8. Spektrum IR Senyawa Isoeugenol Teroptimasi	58
9. Dokumentasi Penelitian	60

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Eugenol merupakan komponen utama dari minyak bunga cengkeh (79-97%) dan minyak daun kayu manis (81-85%) (Razafimamonjison *et al.*, 2015). Minyak cengkeh didapatkan dari proses penyulingan cengkeh yang merupakan tanaman asli Indonesia baik bunga (*clove bud oil*), batang (*clove stem oil*), dan daun cengkeh (*clove leaf oil*). Indonesia adalah penghasil minyak cengkeh terbesar di dunia. Minyak cengkeh tersebut sebagian besar diperdagangkan tanpa proses pengolahan sehingga nilai jualnya jauh lebih rendah dibanding dengan produk turunannya.

Eugenol termasuk senyawa alam yang sangat menarik, karena mengandung beberapa gugus fungsional, yaitu gugus alil, metoksi, dan hidroksil. Gugus alil yang terdapat dalam eugenol tersebut dapat diubah menjadi bermacam-macam gugus fungsional secara kimia melalui reaksi adisi, hidrasi, isomerisasi, dan oksidasi. Pada prinsipnya eugenol dapat diubah menjadi senyawa yang dipakai sebagai bahan dasar pembuatan senyawa-senyawa yang lebih berdaya guna. Salah satu turunan dari senyawa eugenol adalah senyawa isoeugenol, yang merupakan bahan dasar dalam sintesis senyawa vanilin dan dapat digunakan dalam industri farmasi (obat antiseptik dan anti analgesik), kosmetik, parfum serta industri perisa untuk makanan dan minuman (Gusevskaya *et al.*, 2012; Chowdhry *et al.*, 2015; Sharma *et al.*, 2006).

Prinsip transformasi senyawa eugenol menjadi isoeugenol melalui reaksi isomerisasi. Reaksi ini merupakan proses penataan ulang suatu molekul menjadi molekul baru dengan rumus formula tetap, namun berbeda struktur dalam ikatan rangkap pada gugus alkenilnya yang pindah dari posisi alil (ikatan rangkapnya terisolasi) ke posisi ikatan rangkap yang terkonjugasi pada cincin benzena. Pada umumnya reaksi isomerisasi memiliki energi aktivasi yang tinggi. Oleh karena itu, untuk menurunkan energi aktivasi tersebut dibutuhkan katalis.

Isomerisasi senyawa kelompok fenilpropenoid seperti eugenol merupakan topik yang menarik hingga saat ini. Umumnya reaksi isomerisasi secara

konvensional pada ikatan rangkap eugenol sering menggunakan katalis basa cair seperti KOH dan KotBu (kalium *tert*-butoksida). Katalis ini telah terbukti dapat membantu reaksi isomerisasi eugenol menjadi isoeugenol, sebagaimana dalam penelitian Martan *et al.*, (2010) telah melakukan isomerisasi ikatan rangkap pada eugenol menggunakan katalis KOH dan atau NaOH dalam jumlah stoikiometri pada suhu 200°C dengan hasil konversi sebesar 50% yang dicapai pada waktu reaksi 12 jam dengan rasio *trans*- dan *cis*- isoeugenol (82:18) dalam campuran produk. Akan tetapi dalam prosesnya masih memiliki kekurangan antara lain waktu reaksi terlalu lama, selektifitas produk isoeugenol masih rendah, suhu reaksi terlalu tinggi, pemisahan basa cair sebagai katalis homogen sukar dipisahkan karena produk memiliki fase yang sama dan limbahnya berbahaya bagi lingkungan. Oleh karena itu, perlu alternatif lain dalam pengembangan katalis yang mampu memberi selektifitas tinggi pada produk isomerisasi eugenol.

Salah satu alternatif agar selektifitas dan efisiensi dalam proses isomerisasi eugenol yaitu menggunakan katalis heterogen. Keuntungan menggunakan katalis heterogen antara lain pemisahan katalis dengan produk akan lebih mudah karena memiliki fase yang berbeda, selain itu penggunaan katalis heterogen juga memiliki dampak limbah yang relatif lebih kecil terhadap lingkungan jika dibandingkan dengan katalis homogen. Beberapa penerapan katalis heterogen untuk reaksi isomerisasi eugenol yaitu katalis K_2CO_3/Al_2O_3 (Al-Maskery *et al.*, 2010), KF/Al_2O_3 (Luu *et al.*, 2009), MgAl-LDH dan NiAl-LDH (Jinesh *et al.*, 2012), NbMCM-41 (Calvino *et al.*, 2009), Pt/Al_2O_3 , dan Zeolit HY (Nimmanwudipong *et al.*, 2011). Namun demikian persen konversi dan selektifitas terhadap isoeugenol masih rendah ketika digunakan katalis heterogen tersebut, selain itu memerlukan temperatur reaksi tinggi dan waktu reaksi lama.

Penelitian lain yang menerapkan katalis berbasis unsur logam transisi untuk isomerisasi eugenol menjadi isoeugenol yang lebih efisien telah dilakukan oleh Arief Riyanto *et al.*, (2015) dengan katalis $RuCl_3$ terhadap eugenol pada perbandingan 1 : 200. Pada kondisi tersebut diperoleh isoeugenol dengan komposisi *cis*-isoeugenol sekitar 8,23% dan *trans*-isoeugenol 90,76%. Kemudian penelitian lainnya dengan katalis $RuCl_2(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})(PPh_3)$ (Lastra Barreira *et*

al., 2013), [(dppb)Pt(C₆F₅)(H₂O)](Otf) (Scarso *et al.*, 2010), Ni(II)(NiCl₂(PPh₃)₂) (Leo, 2017) juga telah dilaporkan dengan hasil persen konversi (>90%) dan selektifitas terhadap isoeugenol (>90%) dalam penggunaan katalis berbasis logam transisi. Namun demikian, penelitian-penelitian tersebut membutuhkan preparasi katalis berbasis logam transisi yang tidak sederhana. Salah satu kerumitannya adalah membutuhkan pengembangan yang kompleks.

Oleh karena itu, dalam penelitian ini akan mengkaji penggunaan katalis logam transisi yang dikenal lebih efisien untuk reaksi isomerisasi eugenol namun menggunakan logam transisi yang melimpah dan pengembangan yang tidak kompleks. Salah satunya yaitu penggunaan paladium teremban karbon (Pd/C) yang akan menjadi kajian pada penelitian ini dalam melakukan isomerisasi eugenol menjadi isoeugenol. Tujuan penelitian ini adalah untuk menganalisis pengaruh temperatur dan waktu reaksi optimum menggunakan katalis Pd/C berdasarkan nilai konversi eugenol, selektivitas isoeugenol dan persen *yield*.

1.2 Rumusan Masalah

Berdasarkan uraian pada latar belakang, rumusan masalah dalam penelitian ini, yaitu:

1. Bagaimana pengaruh suhu pada reaksi isomerisasi eugenol menjadi isoeugenol menggunakan katalis Pd/C berdasarkan hasil persen *yield*, konversi, dan selektifitas reaksi ?
2. Bagaimana pengaruh waktu pada reaksi isomerisasi eugenol menjadi isoeugenol menggunakan katalis Pd/C berdasarkan hasil persen *yield*, konversi, dan selektifitas reaksi ?

1.3 Tujuan Penelitian

Tujuan yang diharapkan dalam penelitian ini, yaitu:

1. Menganalisis pengaruh suhu pada reaksi isomerisasi eugenol menjadi isoeugenol menggunakan katalis Pd/C berdasarkan hasil persen *yield*, konversi eugenol, dan selektivitas produk isoeugenol.
2. Menganalisis pengaruh waktu pada reaksi isomerisasi eugenol menjadi isoeugenol menggunakan katalis Pd/C berdasarkan hasil persen *yield*, konversi, dan selektivitas produk isoeugenol.

1.4 Manfaat Penelitian

Manfaat dari penelitian ini yaitu dapat memberikan :

1. Informasi khususnya peneliti di bidang kimia yang mengkaji sintesis isoeugenol melalui keefektifan reaksi isomerisasi eugenol menggunakan katalis Pd/C berdasarkan pengaruh temperatur dan waktu reaksi dalam pengembangan selanjutnya.
2. Peningkatan hasil sintesis isomerisasi eugenol menggunakan katalis Pd/C yang berdasarkan hasil persen *yield*, konversi eugenol, dan selektivitas produk isoeugenol.

BAB II

TELAAH PUSTAKA DAN KERANGKA TEORITIS

2.1 Tinjauan Hasil Penelitian Terdahulu

Isomerisasi senyawa kelompok fenilpropenoid seperti eugenol merupakan topik yang masih diminati hingga saat ini. Terkhusus penelitian mengenai isomerisasi eugenol yang telah dilakukan sebelumnya melaporkan bahwa pada penelitian Luu *et al.*, (2009) menggunakan katalis $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$ dengan pelarut etilena glikol yang direfluks pada reaktor alir dengan suhu 300°C selama 90 menit (konversi 78% dan selektivitas isoeugenol 68%). Al-Maskery *et al.*, (2010) menggunakan katalis $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ dengan toluena yang direfluks pada reaktor alir dengan suhu 30°C selama 15 menit (konversi 20% dan selektivitas isoeugenol 74%). Jinesh *et al.*, (2012) menggunakan MgAl-LDH (konversi eugenol 24%, selektivitas isoeugenol 74%), dan NiAl-LDH (konversi eugenol 77% dan selektivitas isoeugenol 84%) sebagai katalis heterogen dengan pelarut DMF pada suhu 200°C selama 6 jam. Penggunaan katalis heterogen tersebut menghasilkan persen konversi eugenol dan selektivitas terhadap produk isoeugenol masih rendah.

Persen konversi eugenol dan selektivitas terhadap produk isoeugenol tertinggi diperoleh menggunakan katalis heterogen berbasis logam transisi, sebagaimana penelitian Cervený *et al.*, (2008) menggunakan RuCl_3 dengan pelarut etanol pada suhu 143°C selama 7 jam (konversi eugenol 98%). Scarso *et al.*, (2010) menggunakan $[(\text{dppb})\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{H}_2\text{O})](\text{Otf})$ dengan pelarut CHCl_3 pada suhu 50°C selama 4 jam (konversi eugenol 31% dan selektivitas isoeugenol 77%). Sharma *et al.*, (2010) menggunakan $\text{PdCl}_2(\text{SbPh}_3)_2$ tanpa pelarut pada suhu 240°C dalam reaktor alir (refluks) selama 5 jam (konversi eugenol 62%,). Sharma *et al.*, (2012) menggunakan $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ dengan pelarut isopropanol pada suhu 78°C selama 3 jam (konversi eugenol 99% dan selektivitas isoeugenol 95%). Lastra Barreira *et al.*, (2013) menggunakan $\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})(\text{PPh}_3)$ dengan pelarut etanol pada suhu 80°C selama 15 jam (konversi eugenol 99% dan selektivitas isoeugenol 94%). Katalis logam transisi terimobilisasi juga telah digunakan untuk isomerisasi eugenol seperti kompleks Ru terimobilisasi pada polistirena dengan

pelarut aseton pada suhu 25°C selama 52 menit (*yield* 94%) dan kompleks Ru terimobilisasi pada hidrotalsit dengan kondisi tanpa pelarut pada suhu 210°C selama 2 jam (konversi 94% dan selektivitas isoeugenol 89%). Meskipun persen konversi eugenol dan selektivitas terhadap isoeugenol sangat tinggi, namun kelimpahan logam Ru yang digunakan sebagai katalis tersebut lebih rendah dibandingkan unsur logam seperti Pd, Ni, Pt, dan Rh. Sehingga diperlukan suatu penelitian isomerisasi eugenol menggunakan katalis berbasis logam transisi yang memiliki kelimpahan bahan baku yang cukup besar. Hassam *et al.*, (2015) mengemukakan bahwa kelimpahan unsur logam transisi yang paling banyak secara berurutan yaitu Ni, Pd, Pt, Rh, dan Ru.

2.2 Landasan Teroritis

2.2.1 Minyak Atsiri

Minyak atsiri atau dikenal juga sebagai minyak esensial (*essential oil*), minyak terbang (*volatile oil*) serta minyak aromatik (*aromatic oil*) merupakan kelompok minyak nabati yang berwujud cairan kental, mudah menguap, memberikan aroma khas, sehingga banyak digunakan sebagai bahan dasar wewangian atau minyak gosok (Agustina, 2015). Minyak atsiri juga merupakan salah satu produk yang dibutuhkan pada berbagai macam industri seperti industri kosmetik, obat-obatan, makanan, dan minuman. Minyak atsiri juga dapat digunakan sebagai aromaterapi. Salah satu minyak atsiri yang paling banyak diolah dan diproduksi di Indonesia adalah minyak cengkeh. Minyak atsiri dari tanaman cengkeh dapat diperoleh menggunakan beberapa metode yaitu penyulingan dengan uap, penyulingan dengan air, dan penyulingan uap air yang masing-masing metode memiliki kelebihan dan kekurangan (Jayanudin, 2011).

2.2.2 Minyak Cengkeh

Minyak cengkeh atau sering disebut *clove oil* ini diperoleh dari proses penyulingan tanaman cengkeh (*Syzygium aromaticum*, *Eugenia aromaticum*) baik dari daun, batang atau bunganya. Metode yang umum digunakan yaitu penyulingan dengan menggunakan uap air. Minyak cengkeh berwarna kuning muda. Minyak cengkeh dapat digunakan sebagai bahan baku industri pangan,

parfum, farmasi, dan bahan dasar pembuatan sintesis isoeugenol (El-baky & Hashem, 2016).

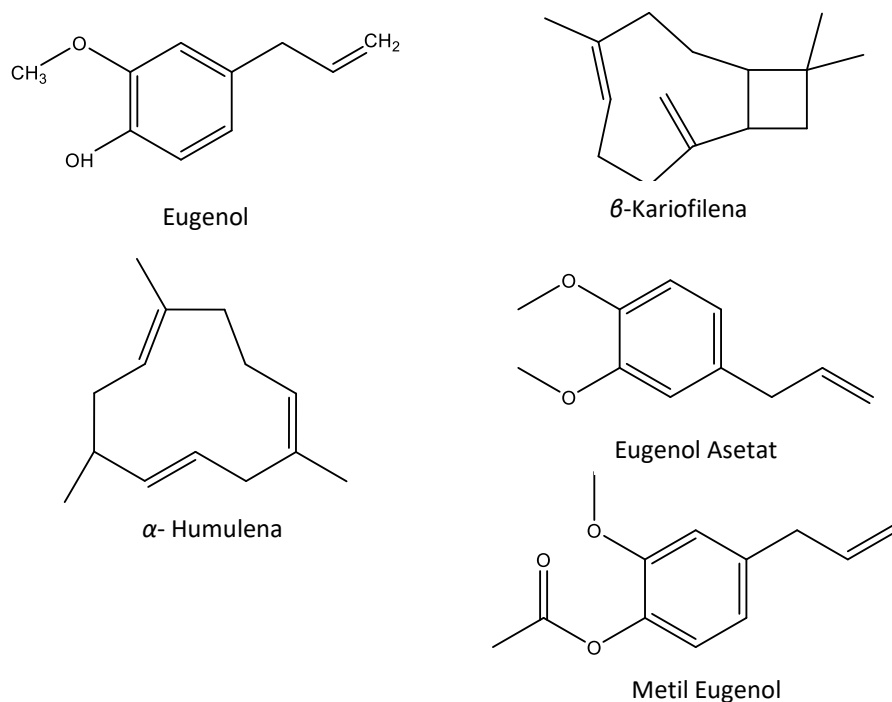
Minyak daun cengkeh pada umumnya mengandung jumlah eugenol lebih sedikit bila dibandingkan dengan minyak bunga cengkeh. Mutu minyak daun cengkeh terutama ditentukan oleh kandungan eugenol dan warna minyak (Chitnis & Road, 2017). Tabel 2.1 memperlihatkan standar mutu minyak daun cengkeh berdasarkan Standar Nasional Indonesia.

Tabel 2.1 Standar mutu minyak daun cengkeh menurut SNI 06-2387-2006

Karakteristik	Nilai
Bobot jenis pada 25%	1,025 – 1,049
Indeks bias pada 25%	1,528 – 1,535
Kadar eugenol minimal (%)	78
Minyak pelican	Negatif
Minyak lemak	Negatif
Kelarutan dalam etanol 70%	Larut dalam dua volume

(Badan Standarisasi Nasional, 2006)

Minyak daun cengkeh mengandung senyawa-senyawa metabolit sekunder seperti beta-kariofilena, metil eugenol, eugenol, humulena, eugenol asetat, dan senyawa minor lainnya (Gambar 2.1). Minyak daun cengkeh juga mengandung juga eugenol asetat, metil *n*-amil keton, dan seskuiterpenol serta naftalena dalam jumlah yang sangat kecil (Guenther, 2011).



Gambar 2.1 Senyawa metabolit sekunder minyak cengkeh

Minyak cengkeh umumnya dilakukan pengolahan lanjut berupa isolasi senyawa eugenol. Proses lanjutan tersebut dapat menggunakan metode destilasi fraksinasi yang berdasarkan titik didih senyawa atau ekstraksi secara kimia.

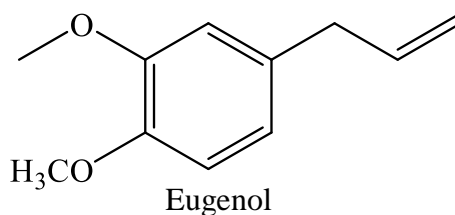
2.2.3 Eugenol

Eugenol (4-alil-2-metoksifenol) adalah sebuah rantai alil tersubstitusi guaikol kelompok senyawa fenilpropanoid dari hasil biosintesis metabolit sekunder tanaman *Syzygium aromaticum L* (Canales *et al.*, 2011). Eugenol merupakan komponen utama dari minyak cengkeh yang secara umum diperoleh dari rempah-rempah seperti *Pimenta racemosa* (daun salam), *Cinnamomum Virum* (daun kayu manis), dan *Syzygium aromaticum* (cengkeh) yang digunakan sebagai antiseptik, antibakteri, dan analgesik pada pengobatan tradisional (Carrasco *et al.*, 2012). Warnanya bening hingga kuning pucat, kental seperti minyak, dan dalam air sedikit larut namun mudah larut dalam pelarut organik. Aromanya sangat pedas (*spicy*) dan menyegarkan seperti bunga cengkeh kering.

Eugenol pertama kali diisolasi pada tahun 1929 dan diproduksi secara komersial di Amerika pada tahun 1940-an. Eugenol dapat diproduksi dengan cara sintesis, metode yang paling praktis yaitu reaksi alilasi dari guaikol dengan alil

klorida. Eugenol sebagian besar diproduksi dari sumber minyak alami dengan melarutkan minyak esensial dengan natrium hidroksida atau kalium hidroksida berlebih yang mengarah pada pembentukan garam fenolik alkali. Bagian non-fenolik akan larut kemudian diekstraksi dengan pelarut atau melalui *steam* destilasi. Bagian yang larut dihilangkan, larutan yang bersifat alkali diasamkan pada temperatur rendah dan eugenol yang terbentuk dimurnikan dengan destilasi fraksinasi (Kamatou *et al.*, 2012). Berdasarkan penelitian Handayani (2010), reaksi pemurnian eugenol dapat dilakukan melalui pembentukan garam fenolat kemudian dilanjutkan pembentukan eugenol melalui pengasaman.

Menurut Widayat *et al.*, (2012), eugenol reaktif terhadap basa kuat khususnya NaOH dan KOH. Eugenol berupa zat cair berbentuk minyak tidak berwarna atau sedikit kekuningan. Eugenol dapat larut dalam alkohol, kloroform, eter, dan sedikit larut dalam air, berbau tajam minyak cengkeh, terasa membakar dan panas di kulit. Eugenol memiliki berat molekul 164,20 g/mol. Bentuk molekul eugenol ditunjukkan pada Gambar 2.1. Adapun sifat fisiko-kimia eugenol yang berdasarkan Standar Human and Environmental Risk Assesment (2009) disajikan pada Tabel 2.2.



Gambar 2.2 Bentuk molekul eugenol

Tabel 2.2 Sifat fisiko-kimia eugenol

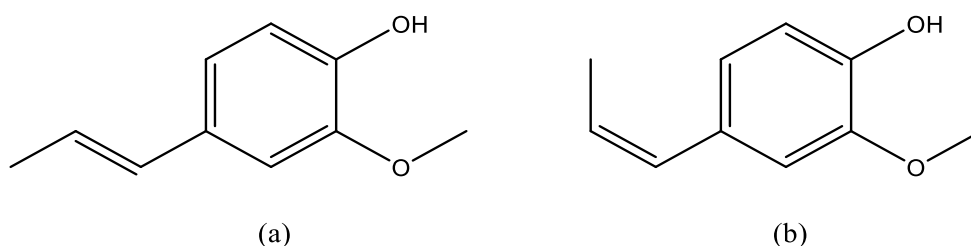
Karakteristik	Nilai
Rumus molekul	C ₁₀ H ₁₂ O ₂
Warna	Kuning – Kuning pucat
Bobot jenis	1,053-1,064
Titik didih	255 (°C)
Bobot molekul	164,20 g/mol

(Human and Environmental Risk Assesment, 2009)

Eugenol merupakan senyawa fenolik yang memiliki beberapa gugus fungsi seperti alil, metoksi, dan hidroksil. Dengan adanya gugus fungsi tersebut membuat senyawa eugenol dapat ditransformasikan menjadi beberapa senyawa turunan yang bermanfaat langsung seperti isoeugenol atau menjadi bahan dasar untuk pembuatan senyawa lain seperti vanilin.

2.2.4 Isoeugenol

Isoeugenol atau (2-metoksi-4-(1-propenil)-fenol) terdapat di dalam berbagai minyak atsiri tetapi kandungan terbesar terutama terdapat di cengkeh. Sebagian besar berada bersama eugenol tetapi bukan sebagai komponen utama. Isoeugenol merupakan cairan bening, kental dengan aroma khas *floral*. Isoeugenol komersial diperoleh dengan cara isomerisasi senyawa eugenol. Isoeugenol murni dapat diperoleh melalui reaksi destilasi fraksinasi pada tekanan rendah. Isoeugenol komersial umumnya merupakan campuran dari isomer *cis*- dan *trans*-isoeugenol dengan kemurnian 99% (Indesso, 2008). Adapun bentuk molekul isoeugenol telah tersaji pada Gambar 2.3.

**Gambar 2.3** Bentuk molekul Isoeugenol (a. *Cis*-isoeugenol; b. *Trans*-isoeugenol)

Isoeugenol banyak digunakan sebagai pewangi pada parfum, pemberi rasa dan aroma (*floral*), aromaterapi, obat antiseptik, dan analgesik serta bahan dasar

pembuatan vanilin. Isoeugenol terdapat dalam minyak cengkeh dan biji pala (Mulyadi, 2011). Rumus molekul isoeugenol yaitu $C_{10}H_{12}O_2$. Berat molekulnya yaitu 164,20 g/mol. Adapun sifat fisiko-kimia isoeugenol berdasarkan standar *Human and Environmental Risk Assesment* (2009) disajikan pada Tabel 2.3.

Tabel 2.3 Karakteristik sifat fisiko-kimia isoeugenol

Karakteristik	Nilai
Rumus molekul	$C_{10}H_{12}O_2$
Warna	Kuning pucat
Bobot jenis	1,081-1,087
Titik didih	266 (°C)
Bobot molekul	164,21 g/mol

(Human and Environmental Risk Assesment, 2009)

2.2.5 Reaksi Isomerisasi

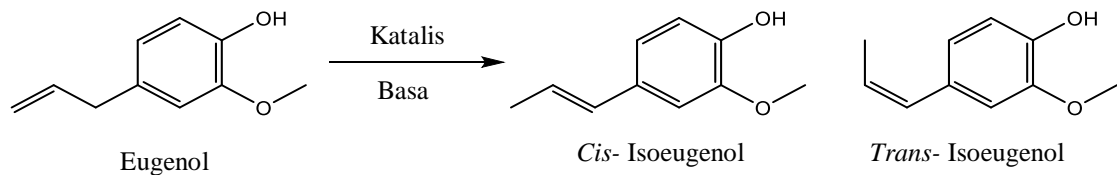
Isomerisasi merupakan perubahan senyawa hidrokarbon atau senyawa organik lain yang mempunyai rumus molekul dan struktur tertentu menjadi senyawa dengan rumus molekul yang sama tetapi susunan atomnya berbeda. Isomer ialah dua senyawa atau lebih yang mempunyai rumus molekul yang sama tetapi mempunyai struktur yang berbeda. Secara garis besar isomer dibagi menjadi dua, yaitu 1) Isomer struktur, yang dibagi menjadi isomer kerangka, isomer posisi, isomer fungsional; 2) isomer ruang, yang terdiri dari isomer geometris dan optis (Harnanto dan Ruminten, 2010).

Isomer kerangka adalah suatu fenomena dua senyawa atau lebih yang mempunyai rumus molekul sama tetapi kerangka karbonnya berbeda. Isomer posisi yang berbeda adalah posisi substituenya, sedangkan pada isomer fungsional yang berbeda adalah letak gugus fungsinya (Wingrove dan Caret, 2009). Isomer ruang berkaitan dengan molekul-molekul yang mempunyai ikatan atom yang sama tetapi susunannya berbeda dalam ruang. Sedangkan isomer geometris dibedakan menjadi isomer isomer *cis*- dan isomer *trans*- (Wingrove dan Caret, 2009).

Menurut Egloff *et al.*, (2010) menyatakan bahwa pembentukan isomer dalam reaksi isomerisasi ini dipengaruhi oleh beberapa faktor, yaitu bentuk fisik

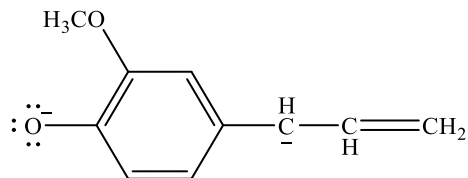
subtrat (gas, padat, dan cair), konsentrasi dan jenis pereaksi, kecepatan reaksi (waktu kontak), katalis, suhu, tekanan, pengadukan, irradiasi, panas pengaktifan (*head of activation*), dan perubahan energi bebas.

Reaksi isomerisasi merupakan reaksi yang menghasilkan produk isomer dari reaktan awal. Proses isomerisasi alilbenzena pada senyawa eugenol (Gambar 2.4) merupakan reaksi yang sebenarnya hanya menggeser posisi ikatan rangkap pada gugus alkenil ke posisi konjugasi pada cincin benzena (Sharma *et al.*, 2006).



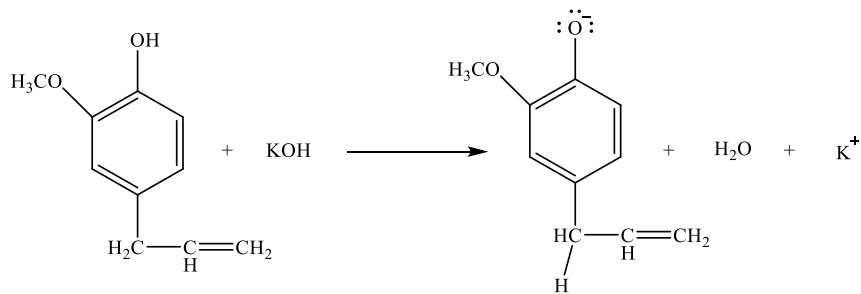
Gambar 2.4 Skema reaksi isomerisasi alilbenzena

Menurut Peterson, sebagaimana dikutip Kadarohman dan Muchalal (2009) mengemukakan bahwa mekanisme reaksi isomerisasi eugenol menjadi isoeugenol dalam suasana basa yaitu melalui zat antara karbanion eugenol. Sebagaimana yang telah tersaji pada Gambar 2.5.



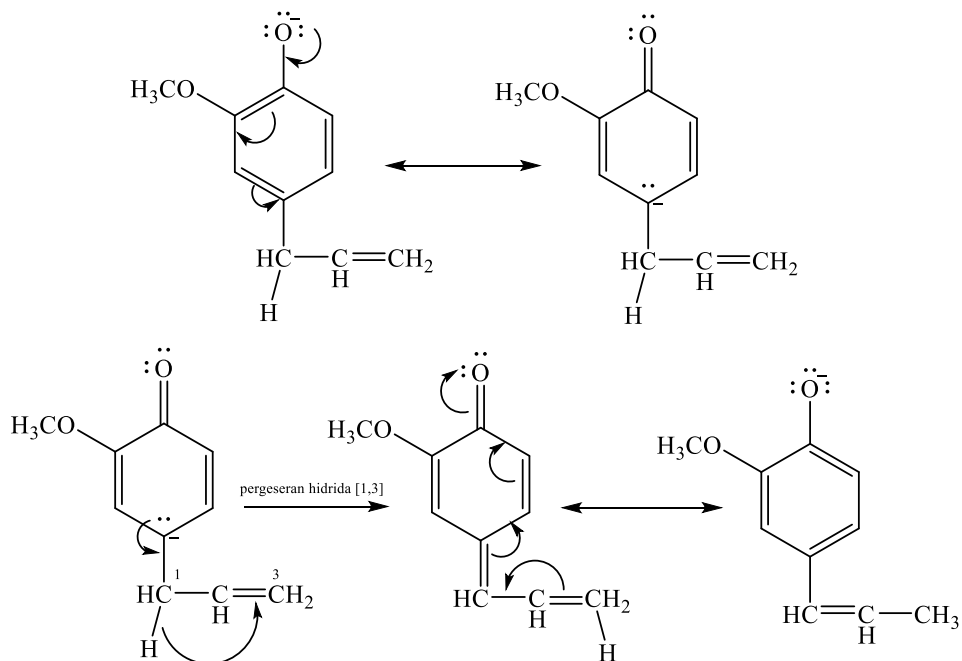
Gambar 2.5 Karbanion eugenol (Kadarohman dan Muchalal, 2009)

Berdasarkan pada pereaksi yang digunakan ada dua sumber yang dapat memberikan atom hidrogen yang relatif bermuatan positif. Sumber atom hidrogen tersebut yaitu H₂O yang terbentuk pada saat reaksi antara eugenol dengan basa dan etilena glikol yang berfungsi sebagai pelarut (Kadarohman dan Muchalal, 2009). Mekanisme isomerisasi yang diusulkan tersebut tersaji pada Gambar 2.6.



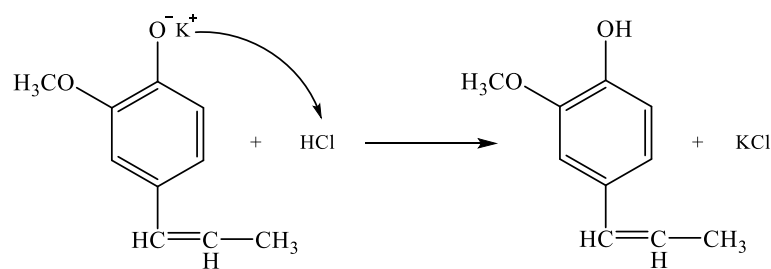
Gambar 2.6 Reaksi pembentukan ion eugenolat

Hasil reaksi pembentukan ion eugenolat tersebut selanjutnya mengalami pergesehan hidrida [1,3] pada gugus alil yang disebabkan oleh kecenderungan atom C cincin benzena memberikan elektron pada atom C gugus alil yang didukung oleh adanya gugus metoksi pada posisi *meta* pada gugus alil, yang akan mempunyai pengaruh resonansi positif setelah atom C cincin benzena bermuatan negatif dibandingkan dengan pengaruh induksi negatif. Seperti yang tersaji pada Gambar 2.7.



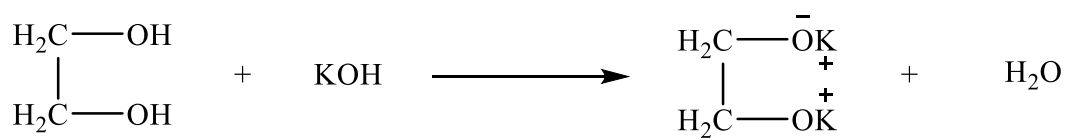
Gambar 2.7 Pergesehan hidrida [1,3] membentuk ion isoeugenolat

Isoeugenol dalam reaksi pergesehan hidrida 1,3 masih dalam bentuk ion isoeugenolat. Oleh karena itu dilakukan reaksi pengasaman menggunakan HCl supaya membentuk isoeugenol. Penambahan HCl dilakukan sampai pH 3-4. Seperti yang telah tersaji pada Gambar 2.8.



Gambar 2.8 Reaksi ion K-isoeugenolat dengan HCl membentuk isoeugenol

Kadarohman dan Muchalal, (2009) menyatakan bahwa air diduga tidak terlibat dalam mekanisme reaksi isomerisasi eugenol menjadi isoeugenol. Oleh karena itu pada penelitian tersebut air yang serap KOH akan dihilangkan dengan destilasi sederhana terlebih dahulu. Selain itu, adanya kuantitas air yang dihasilkan secara teroris disebabkan pelarut etilena glikol yang bersifat higroskopis mengandung air atau dari hasil reaksi etilena glikol dengan KOH. Seperti yang tersaji pada Gambar 2.9.



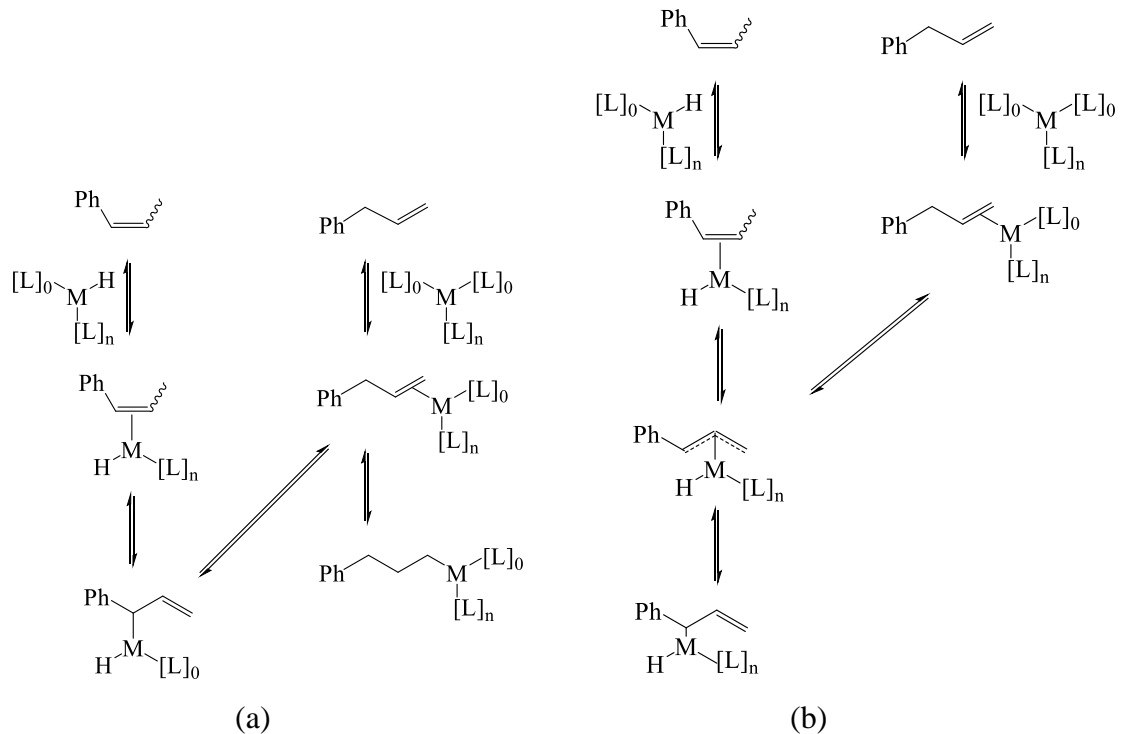
etilena glikol

Gambar 2.9 Reaksi etilena glikol dengan KOH

Berdasarkan hasil penelitian Purwono *et al.*, (2011) eugenol juga dapat ditransformasikan menjadi isoeugenol. Reaksi tersebut dilakukan dengan mereaksikan eugenol dengan KOH dalam pelarut etilena glikol pada kondisi temperatur refluks 150°C selama 6 jam. Reaksi ini menghasilkan isoeugenol dengan *yield* 85,87%. Menurut hasil penelitian Carrasco *et al.*, (2013) isomerisasi eugenol juga dapat dilakukan pada kondisi temperatur refluks yang lebih tinggi yaitu 160°C dengan waktu reaksi 5 jam. Pada penelitian tersebut persen *yield* produk isoeugenol yang dihasilkan lebih sedikit dari Purwono *et al.*, (2011) yaitu sebesar 85%.

Sedangkan mekanisme isomerisasi terkatalisis oleh kompleks logam transisi juga telah diteliti dan diusulkan. Terdapat dua jenis mekanisme yang diusulkan, yaitu mekanisme alkil dan mekanisme alil sebagaimana ditampilkan pada Gambar 2.10 Mekanisme alkil melibatkan katalis aktif berupa logam-hidrida

dan pembentukan senyawa antara logam alkil, sedangkan mekanisme alil melibatkan pembentukan hidrida η^3 -alil. Kedua mekanisme tersebut memerlukan terbentuknya hidrida logam agar isomerisasi ikatan rangkap dapat berlangsung, sehingga atom pusat yang sesuai adalah logam transisi yang kaya elektron seperti Rh, Pd, Ru dan Pt (Crabtree, 2009).



Gambar 2.10 Usulan mekanisme isomerisasi terkatalisis logam transisi (a) mekanisme alkil, dan (b) mekanisme alil (Crabtree, 2009)

Penelitiannya penggunaan katalis heterogen yang berasal dari kompleks logam transisi yaitu ruthenium III klorida dilaporkan juga dapat digunakan untuk reaksi isomerisasi. Selain kompleks logam ruthenium juga dapat menggunakan kompleks logam transisi lain seperti Pd, Rh, Pt, dan sebagainya.

2.2.6 Katalis

Pada dasarnya, katalis merupakan suatu zat dalam ukuran kecil yang dapat menyebabkan perubahan besar. Katalis dapat mempercepat reaksi dengan cara menurunkan energi aktivasinya, sehingga energi minimum yang dibutuhkan untuk terjadinya tumbukan akan berkurang sehingga menyebabkan reaksi tercapai lebih cepat. Katalis ini dikenal dengan katalis positif. Namun ada juga dengan penambahan katalis menjadikan penghambat dari suatu reaksi, katalis ini disebut

dengan katalis negatif atau yang lebih dikenal dengan *inhibitor*. Katalis pada umumnya mempunyai sifat-sifat antara lain yaitu aktivitas, stabilitas, selektifitas, regenerasi, dan kekuatan mekanik (Amalia, 2017).

Katalis sebagai suatu substansi kimia mampu mempercepat laju reaksi kimia secara termodinamika dapat berlangsung. Hal ini disebabkan karena kemampuannya mengadakan interaksi paling sedikit dengan satu molekul reaktan untuk menghasilkan senyawa antara yang lebih aktif. Interaksi ini akan meningkatkan ketepatan orientasi tumbukan, meningkatkan konsentrasi akibat lokalisasi reaktan, sehingga meningkatkan juga jumlah tumbukan yang membuka alur reaksi dengan energi pengaktifannya lebih rendah (Gates, 2010).

Secara garis besar, katalis dikelompokkan menjadi tiga jenis: katalis homogen, katalis heterogen, dan katalis enzim. Katalis homogen adalah katalis yang mempunyai fase yang sama dengan reaktan dan produknya sebagai contoh yang sering terjadi adalah interaksi cair-cair. Katalis heterogen adalah katalis yang mempunyai fase yang berbeda dengan reaktan, dan produknya sebagai contoh adalah interaksi padat-cair. Sedangkan katalis enzim adalah molekul protein dengan ukuran koloid, memiliki fase yang berada diantara katalis homogen dan heterogen (Al-abadleh dan Grassian, 2010).

Katalis Pd/C merupakan katalis dari salah satu logam transisi yang didukung dengan karbon aktif untuk memaksimalkan area permukaan dan aktivitasnya. Katalis ini juga digunakan dalam proses reaksi sintesis senyawa kimia.

2.2.7 Paladium Teremban Karbon (Pd/C)

Paladium yang merupakan salah satu logam transisi akhir yang relatif melimpah dibanding Ni, Pt atau Ru, sehingga diprediksi telah digunakan secara ekstensif untuk isomerisasi eugenol. Namun demikian, prediksi tersebut tidak sesuai mengingat referensi terkait isomerisasi eugenol menggunakan logam paladium teremban karbon (Pd/C) masih sangat sedikit. paladium teremban karbon ini terbentuk dari proses menempelkan komponen logam aktif ke dalam suatu bahan pengemban berpori yaitu karbon dengan menggunakan metode impregnasi. Karbon sebagai bahan pengemban yang mempunyai pori yang

terbuka lebar. Komponen logam ini diharapkan dapat terdispersi secara merata ke seluruh permukaan dan pori-pori bahan pengemban. Sehingga dengan memperluas permukaan katalis dapat meningkatkan aktivitas dari katalis tersebut (Endang, 2012).

Paladium teremban karbon juga memiliki berat molekul 106,42 g/mol, berwarna hitam dan berbentuk serbuk, biasanya larut dalam pelarut akua regia serta memiliki aktivitas yang tinggi terhadap reaksi hidrogenasi (Roesyadi, 2008). Paladium teremban karbon ini juga digunakan sebagai katalis dalam proses reaksi hidrogenasi minyak lemak bergugus siklopropenoid sebagai contoh yaitu hidrogenasi pada minyak biji kapok yang digunakan untuk bahan baku biodiesel (Hudayya *et al.*, 2011).

BAB V

PENUTUP

5.1 Simpulan

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, dapat disimpulkan:

1. Isomerisasi eugenol menjadi isoeugenol dengan menggunakan katalis Pd/C berdasarkan pengaruh temperatur reaksi menghasilkan kondisi optimal pada temperatur 180°C selama 6 jam melalui metode refluks dihasilkan nilai konversi eugenol sebesar 96,77% dan selektivitas isoeugenol sebesar 99,63% dengan *yield* sebesar 80%.
2. Isomerisasi eugenol menjadi isoeugenol yang dilakukan menggunakan katalis Pd/C berdasarkan pengaruh waktu reaksi menghasilkan kondisi optimal pada temperatur 180°C selama 10 jam dengan metode refluks yang ditunjukkan dengan nilai konversi eugenol sebesar 99,72% dan selektivitas isoeugenol sebesar 99,78% dengan *yield* sebesar 83,33%.

5.2 Saran

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan maka perlu dilakukan penelitian lebih lanjut mengenai optimasi rasio mol eugenol dengan katalis Pd/C agar dihasilkan bahan baku yang lebih efisien dan perlu dilakukan penelitian tentang penggunaan katalis Pd/C yang dapat digunakan untuk beberapa kali reaksi.

DAFTAR PUSTAKA

- Alma, M. H., Ertas, Nits, S., dan Kollamannsberger, H. 2007. Chemical composition and content of essential oil from the bud of cultivated Turkish clove. *Biores.* 2, 265-269.
- Al-Maskery, I., Gliring, K., Jackson, S. D., Puck, L., dan Spence, R. R. 2010. High Activity Solid Base Catalysts of Alkenyl Aromatic Isomerization. *Top Catal.* 53, 1163-1165.
- Amalis, Rizqi. 2017. Preparasi, Karakterisasi dan Aplikasi Katalis Co/C Untuk Produksi Hidrogen Melalui Hidrolisis Nabh_4 Dalam Suasana Basa. *Skripsi.* Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam. Universitas Sriwijaya.
- Ayoola, G. A., Coker, H. A. B., Adesegun, S. A., Adepoju-Bello, A. A., Obaweya, K., Ezennia, E. C., Atangbayila, T. O. 2010. Phytochemical Screening and antioxidant activities of some selected medicinal plant used for malaria therapy in Southwestern Nigeria. *Tropical Journal Pharmaceutical Research* 7(3): 1091-1034.
- Ayusman, Sen dan Ta Wang Lai. 2001. Mechanism of Palladium(II)-Catalyzed Carbon-Carbon Double Bond Isomerization In Olefins. *Inorg. Chem.* 23, 3257-3258.
- BSN. 1998. *SNI Minyak Daun Cengkeh No. 06-2387-1998*. Jakarta: BSN
- Calvino-Casilda, V., Perez-Mayoral, E., Martin-Aranda, R. M., Zienkiewicz, Z., Sobczak, I, dan Ziolk, M. 2010: Isomerization of Eugenol Under Ultrasound Activatin catalyzed by alkali modified mesoporous NbMCM-41. *Top Catal.* 53, 179-186.
- Carrasco, A. H., Espinoza, C.L., Cardile, V., Gallardo, C., Cardona, W., Lombardo, L., Catalan, M.K., Cuellar, F.M., dan Russo, A. 2010. Eugenol and its Syntesic Analogues Inhibit Cell Growth of Human Cancer Cells (Part I). *Journal Brazil Chemistry Society*, 9(3): 543-548.
- Carrasco, A.H., Raimondi, M., Svetaz, L., Liberto, M.D., Rodriguez, M.V., Espinoza, L., Madrid, A., and Zacchino, S. 2012. *Antifungal Activity of Eugenol Analoges Influence of Different Subtituents and Studies on Mecanism of Action.* *Journal molecules*, 17: 1002-1024.
- Cervený, L., Krejčíkovs, Marhoul, A., dan Ruzica V. 2000. Isomerization of eugenol to isoeugenol. *React Kinet, Catal Lett.* 33, 471-476.
- Chowdhry, B. Z., Ryall, J. P., Dines, T. J., dan Mendham, A. P. 2015. Infrared and Raman spectroscopy og eugenol, isoeugenol, and methyl eugenol: Conformational analysis and vibrational assignment from density functional theory calculations of the anharmonic fundamental. *J. Phys Chem A.* 119, 11280-11292.

- Crabtree, R. H. 2009. *The Organometallic Chemistry of the Transition Metal*, 3rd ed. Wiley. New York.
- Erdogan, G., dan Grotjhn, D. B. 2014. Supported imidazolylphosphine catalysts for highly (E)-selective alkene isomerization: *Org. Lett.* 16, 2818-2821.
- Gusevskaya, E., V Menini, L., Parreira, L. A., Mesquita, R. A. 2012. Oxidation of isoeugenol to vanillin by the H₂O₂ vanadate-pyrazine-2-carboxylic acid reagent. *J. Mol. Catal. A Chem.* 364,140-147.
- Harnani, E.D. 2010. Perbandingan Kadar Eugenol Minyak Atsiri Bunga Cengkeh (*Syzygium aromaticum* (L) Meer. & perry) dari Maluku, Sumatra, Sulawesi, dan Jawa dengan Metode GC-MS. *Skripsi*. Surakarta: FMIPA Universitas Muhammadiyah Surakarta.
- Harned, A. Dan Regents. 2009. *Infrared Spectroscopy*. University of Minnesota.
- Hassam, M., Taher, A., Arnott, G. E., Green, I. R., dan van Otterlo. 2015: Isomerization of allybenzenes. *Chem Rev.* 115, 5462-5569.
- Jinesh, C. M., Sen, A, Ganguly, B., dan Kannan. 2012: Microwave Assisted Isomerization of Alkenyl Aromatic Over Solid Base Catalysts: An Understanding Through Theoretical Study. *RSC Adv.* 2, 6871-6878.
- Kadarrohman, A., dan Muchalal, M. 2009. Mekanisme Reaksi Eugenol. Jurusan Kimia. FMIPA: Institut Pertanian Bogor
- Lastra-Barreira, B., Diaz-Alvarez, A. E., Menendez-Rodriguez, L., dan Strukul, G. 2013. Eugenol isomerization promoted by arene-Ruthenium(II) complexes in aqueous media: Influence of the pH on the catalytic activity. *RSC adv.* 3, 19985-19990.
- Li, Y., Kong, D., Lin, X., Xie, Z., Bai, M., Huang, A., Nian, H., dan Wu, H. 2016. Quality evaluation for essential oil of cinnamomum leaves at different growth stages based on GC-MS, FTIR and Microscopy. *Food Anal. Methods* 9, 202-212.
- Loupy, A., dan Thach, L., N. 2009. Base-catalyzed isomerization of eugenol Solvent-free conditions and microwave activation. *Synth Commun.* 23, 2571-2577.
- Luu, T. X. T., Lam, T. T., Le, T. N., dan Duus, F. 2009. : Fast and Green Microwave-assisted Conversion of Essential Oil Allybenzenes Into The Corresponding Aldehydes Via Alkene Isomerization and subsequent Potassium Permanganate Promoted Oxidative Alkene Group Cleavage. *Journal Molecul* 14, 3411-3424.
- Mangkusiwi, B.,K., Suwito, H., dan Kristanti, A.,N, 2012. Pengaruh Basa Terhadap Sintesis Kaliksarena. Universitas Airlangga
- Mastelic, J., Jercovic, I., Vinkovic, M., Dzolic., Z., and Topic., D.V. 2004. Synthesis of Selected Naturally Occurring Glucosides of Volatile

- Compounds. Their Chromatographic and Spectroscopic Properties. *Croatica Chemica Acta*. 77: 491-500.
- Muchalal. 2009. Pengaruh Etilena Glikol dan KOH dalam Pembentukan 2-Metoksi-4-PropilFenol Pada Reaksi Isomerisasi Eugenol. *Indonesia Journal of Chemistry*, 1: 66-70.
- Nasallamy, P., Anbarasan, P.M., and Mohan S. 2013. Vibrational Spectra and Assignments of Cis and Trans-1,4-Polybutadiena. *Turk J Chem*, 26: 105-111.
- Nimmanwudipong, T., Runnebaum, R. C., Ebele, S.E, Blok, D. E., dan Gates, B. C. 2011: Upgrading of lignin-derivat compound: Reaction of Eugenol Catalys by HY Zeolit dan by Pt/Al₂O₃). *Catal Letters*. 142, 151-160.
- Purwono, B., Sulistyowati, R.D., dan Mudasir. 2011. Kajian Reaksi Asam Lewis Pada Isoeugenol dan Isoeugenol Asetat. *Indonesia Jurnal of Chemistry*, 3: 1-6.
- Razafimamonjison, G., Jahiel, M. Duclos, T., Ramanoelina, P., F dan Danthu, P. 2014. Bud, leaf and stem essential oil composition of clove (*Syzygium aromaticum* L.) from Indonesia, Madagascar dan Zanzibar: *Int. J. Basic Appl. Sci.* 3, 224-233.
- Riyanto, A., Yunilawati, R., Rahmi, D., Aidha, N., 2015. Isomerisasi Eugenol Menjadi Isoeugenol Dengan Metode Sonikasi. *Balai Besar Kimia dan Kemasan, Kementerian Perindustrian*. 37, 37-44.
- Rusli, M.S. 2010. *Sukses Memproduksi Minyak Atsiri*. PT Agro Media Pustaka Bogor.
- Scarso, A., Colladon, M., Sgarbossa, P., Santo, C., Michelin, R. A., 2010. Highly active and selective Platinum(II)-catalyzed isomerization of allylbenzenes: Effecient access to (E)-(anethole and other fragrancences via unusual agostic intermediet. *Jurnal Organometallics*. 25, 174-179
- Sharma, S. K., Srivastava, V. K., dan Jasra, R. V. 2006. Selective double bond isomerization of allyl phenyl ethers catalyzed by ruthenium metal complexes. *J Mol Catal A Chem*. 245, 200-209.
- Soesanto, H. 2006. Pembuatan Isoeugenol Dari Eugenol Menggunakan Pemanasan Gelombang Mikro. *Skripsi*. Bogor: FMIPA: Institut Pertanian Bogor.
- Widayat, Cahyono, B., Hadiyano, dan Ngadiwiyono. 2012. Rancang Bangun dan Uji Alat Proses Peningkatan Minyak Cengkeh pada Klaster Minyak Atsiri Kabupaten Batang. *Jurnal Ilmu Lingkungan*, 2:161-166.