



**PENGARUH PELARUT PADA HASIL REAKSI
EPOKSIDASI α -PINENA DENGAN
DIMETILDIOKSIRANA**

TUGAS AKHIR II

Disusun dalam rangka penyelesaian studi strata I

Untuk memperoleh gelar Sarjana Sains

Prodi Kimia

oleh

Astarias Rut Retinalita

4350402016

JURUSAN KIMIA

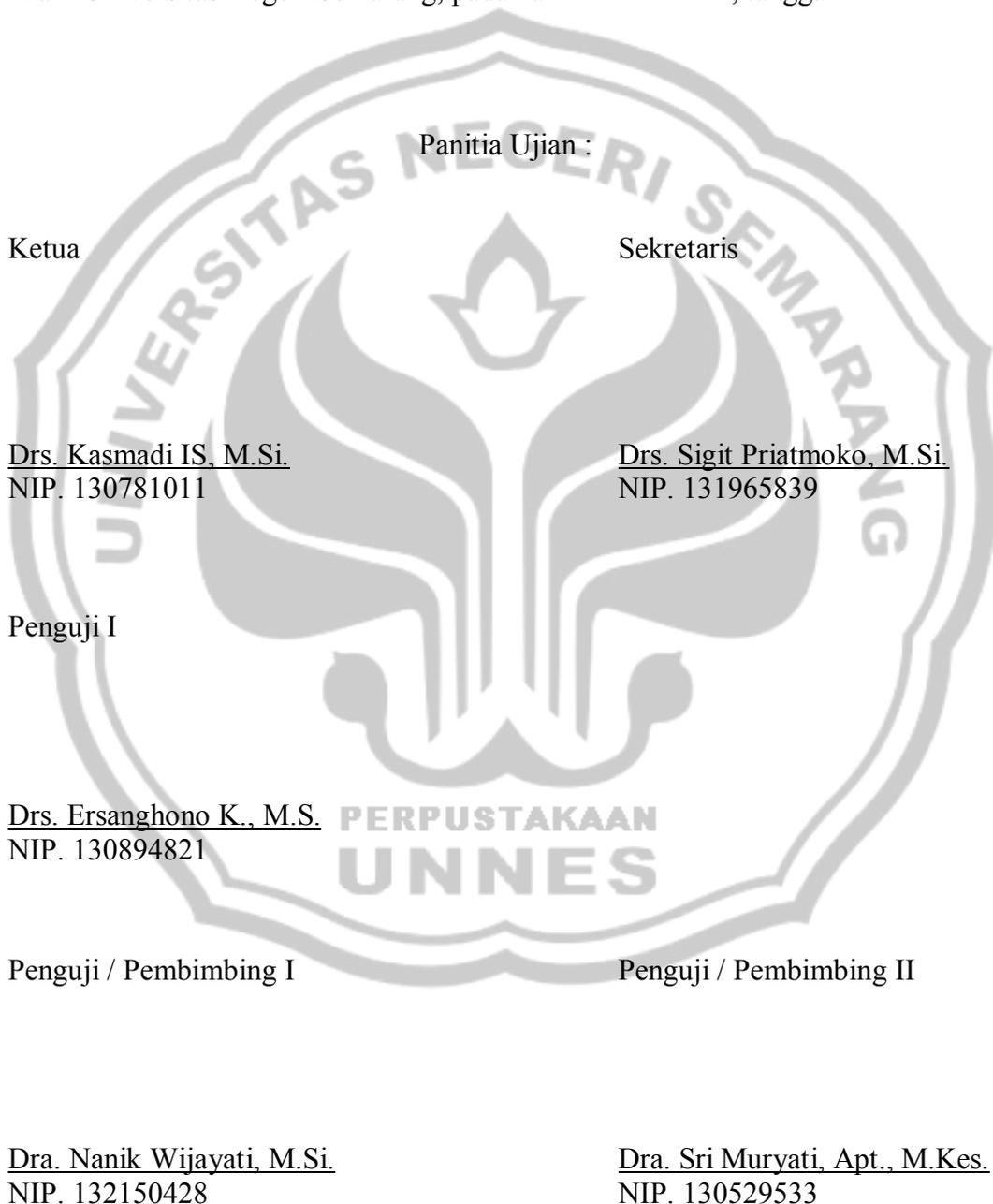
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM

UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

2009

PENGESAHAN

Tugas Akhir II dengan judul : Pengaruh Pelarut pada Hasil Reaksi Epoksidasi α -Pinena dengan Dimetildioksirana, telah dipertahankan di hadapan Sidang Panitia Ujian Tugas Akhir II Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Negeri Semarang, pada hari , tanggal



PERNYATAAN

Saya menyatakan bahwa yang tertulis dalam tugas akhir II ini benar – benar hasil karya saya sendiri, bukan buatan orang lain dan tidak menjiplak dari karya ilmiah orang lain, baik seluruhnya maupun sebagian. Pendapat atau temuan orang lain yang terdapat dalam tugas akhir ini dikutip atau dirujuk berdasarkan kode etik ilmiah.

Semarang, Maret 2009

Penulis

Astarias Rut Retinalita



MOTTO DAN PERSEMBAHAN

📍 Motto

- ✓ “Akhirnya, hendaklah kamu kuat di dalam Tuhan, di dalam kekuatan kuasa-Nya” (Efesus 6 : 10).
- ✓ Ia membuat segala sesuatu indah pada waktunya, bahkan Ia memberikan kekekalan dalam hati mereka. Tetapi manusia tidak dapat menyelami pekerjaan yang dilakukan Allah dari awal sampai akhir (Pengkhotbah 3 : 11).
- ✓ “Jadikanlah dirimu sebagaimana lautan, sehingga tiap kejadian harus diterima dengan tabah dan iman” (Goethe).
- ✓ “Jika Tuhan mendidik manusia, Ia mengirimkannya ke sekolah kesukaran dan kedaruratan” (Marden).
- ✓ “Tidak ada usaha yang gagal, kegagalan adalah usaha untuk mencapai kemenangan” (Krisna).
- ✓ “Cukuplah kasih karunia-Ku bagimu, sebab justru dalam kelemahanlah kuasa-Ku menjadi sempurna” (2 Korintus 12 : 9).

📍 Persembahan

Tugas akhir II ini adalah kado cinta untuk :

- ✓ Orang tuaku (Bp. Daniel Suherman dan Ibu Sukati), karena bapak dan ibu adalah orang tua terbaik yang dianugerahkan Tuhan buatku.
- ✓ Adik – adikku (Yanti, Ruben, Denis dan Listra), kalian adalah semangatku.
- ✓ Kakak – kakakku, terimakasih atas perhatian kalian.
- ✓ Sahabat – sahabatku, teman – teman pelayanan, teman – teman kos, dan teman – teman kimia 2002 yang telah menjadi bagian dari proses hidupku.
- ✓ Semuanya yang telah memberikan cinta, perhatian, pertolongan dan pelajaran hidup kepadaku.

KATA PENGANTAR

Puji syukur penulis panjatkan kepada Tuhan Yang Maha Esa yang telah memberikan berkat dan karunia-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan tugas akhir II yang berjudul “ Pengaruh Pelarut pada Hasil Reaksi Epoksidasi α -Pinena dengan Dimetildioksirana “ . Tugas akhir II ini disusun sebagai karya tulis untuk memenuhi sebagian persyaratan guna memperoleh gelar Sarjana Sains pada Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Negeri Semarang.

Penulis menyadari bahwa semua kegiatan yang berkaitan dengan pelaksanaan penelitian dan penulisan tugas akhir II ini tidak akan terwujud apabila tidak mendapat dorongan dan bimbingan dari berbagai pihak. Oleh karena itu pada kesempatan ini penulis menyampaikan terima kasih yang sebesar – besarnya kepada :

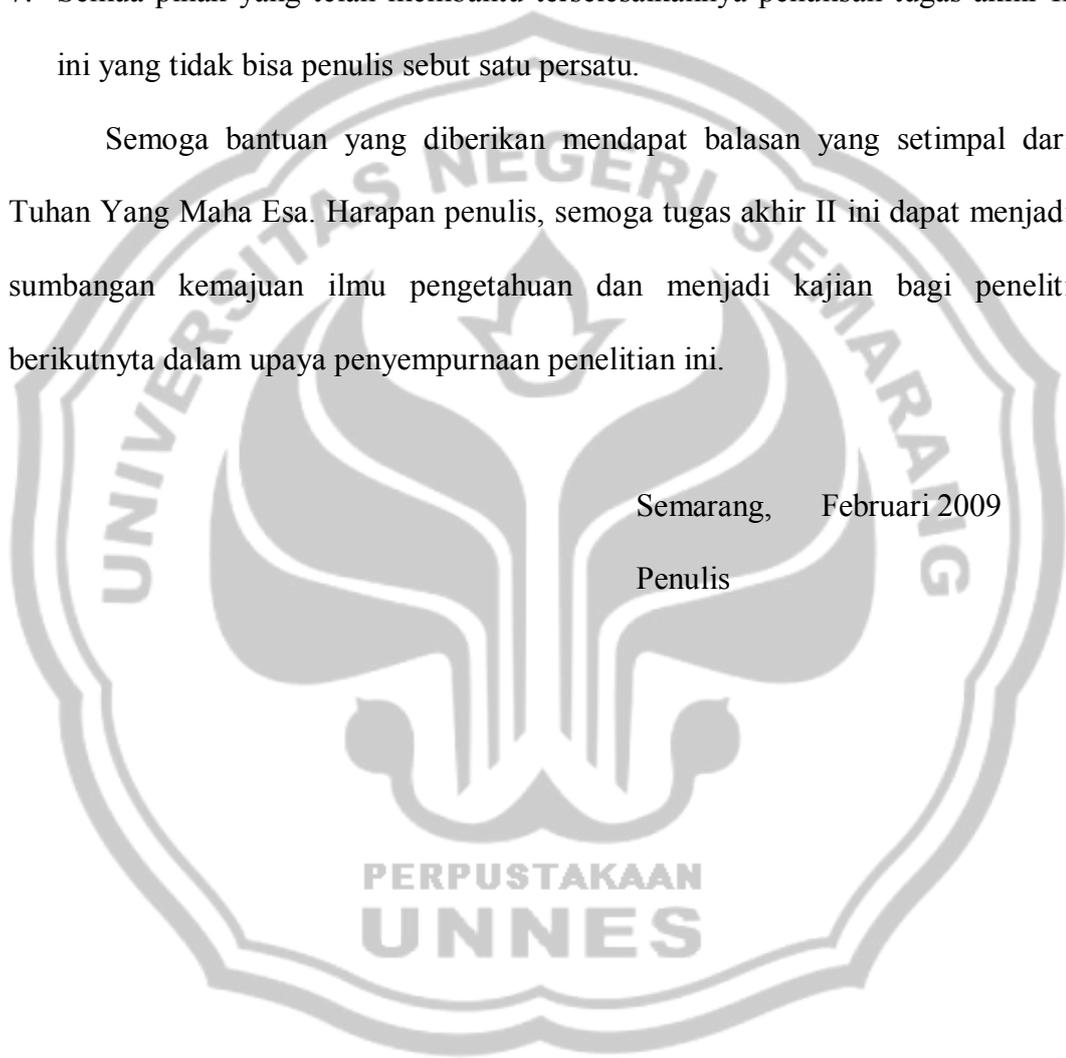
1. Rektor Universitas Negeri Semarang yang telah memberikan kesempatan kepada penulis untuk menyelesaikan studi di UNNES.
2. Dekan FMIPA Universitas Negeri Semarang yang telah memberi ijin kepada penulis untuk menyusun tugas akhir II.
3. Ketua Jurusan Kimia Universitas Negeri Semarang yang telah memberi kemudahan dalam menyusun tugas akhir II ini.
4. Dosen pembimbing, Dra. Nanik Wijayati, M.Si. dan Dra. Sri Muryati, Apt., M.Kes, yang telah berkenan meluangkan waktu untuk membimbing, mendorong dan memberikan masukan – masukan yang sangat bermanfaat dalam menyusun tugas akhir II ini.

5. Dosen penguji, Drs. Ersanghono K., M.S. atas saran dan bantuannya yang sangat bermanfaat dalam menyusun tugas akhir II ini.
6. Kepala Laboratorium Kimia Universitas Negeri Semarang beserta staf yang telah memfasilitasi penelitian ini.
7. Semua pihak yang telah membantu terselesaikannya penulisan tugas akhir II ini yang tidak bisa penulis sebut satu persatu.

Semoga bantuan yang diberikan mendapat balasan yang setimpal dari Tuhan Yang Maha Esa. Harapan penulis, semoga tugas akhir II ini dapat menjadi sumbangan kemajuan ilmu pengetahuan dan menjadi kajian bagi peneliti berikutnya dalam upaya penyempurnaan penelitian ini.

Semarang, Februari 2009

Penulis



ABSTRAK

Retinalita, Astarias Rut. 2009. Pengaruh Pelarut pada Hasil Reaksi Epoksidasi α -Pinena dengan Dimetildioksirana. Tugas Akhir II. Program Studi Kimia Universitas Negeri Semarang. Dosen Pembimbing I: Dra. Nanik Wijayati, M.Si., Dosen Pembimbing II: Dra. Sri Muryati, Apt., M.Kes

Kata Kunci : epoksidasi, pinena, dimetildioksirana, polar, nonpolar

Minyak terpentin belum banyak dimanfaatkan bahkan dibiarkan terbuang karena harga dan kualitasnya rendah oleh karena itu penelitian untuk meningkatkan manfaat dan nilai ekonomis dari minyak terpentin mulai berkembang, namun penggunaan pelarut mana yang paling cocok dan pengaruhnya terhadap reaksi belum pernah dikaji. Untuk itu dilakukan penelitian tentang reaksi epoksidasi α -pinena dengan pereaksi dimetildioksirana dalam pelarut diklorometana, aseton dan campuran metanol dengan aseton untuk mencari pelarut yang mana yang lebih cocok untuk melakukan reaksi epoksidasi terhadap α -pinena yang merupakan salah satu senyawa yang terkandung dalam minyak terpentin.

Reaksi dilakukan dengan metode yang dikembangkan oleh A.L. Baumstark (2004). Penelitian menggunakan 3 macam pelarut yaitu diklorometana, aseton dan campuran antara metanol dan aseton (5:1) yang dilakukan pada suhu kamar (25-28°C).

Senyawa α -pinena pada pelarut aseton dan metanol/aseton mengalami isomerisasi menjadi limonen sehingga produknya pun menjadi limonen oksida, sementara pada diklorometan produk tetap sebagaimana diprediksikan adalah α -pinena oksida.

Kadar produk dipengaruhi oleh karakteristik dari pelarut. Adanya ikatan hidrogen dan efek induksi menyebabkan rintangan sterik pada pelarut polar. Rintangan sterik ini dapat diturunkan dengan menggunakan pelarut yang non polar. Untuk reaksi senyawa α -pinena lebih efektif menggunakan pelarut yang non polar karena senyawa α -pinena merupakan non polar sehingga mudah larut dalam pelarut yang non polar.

DAFTAR ISI

	Halaman
HALAMAN JUDUL	i
PENGESAHAN.....	ii
PERNYATAAN.....	iii
MOTTO DAN PERSEMBAHAN	iv
KATA PENGANTAR	v
ABSTRAK	vii
DAFTAR ISI	viii
DAFTAR TABEL	x
DAFTAR GAMBAR	xi
DAFTAR LAMPIRAN	xiii
BAB 1. PENDAHULUAN	1
1.1. Latar belakang masalah	1
1.2. Tujuan	3
1.3. Manfaat	3
BAB 2. TINJAUAN PUSTAKA	4
2.1. Pinus	4
2.2. Terpena	5
2.3. Minyak Terpentin	6
2.4. Pinena.....	7
2.5. Reaksi oksidasi	9
2.6. Epoksidasi α -pinena	10
2.7. Beberapa turunan senyawa α -pinena	14
2.8. Pengaruh pelarut	17
2.9. Reaksi pembukaan cincin	18
BAB 3. METODE PENELITIAN	21
3.1. Alat	21
3.2. Bahan	22

3.3. Variabel	22
3.4. Cara kerja	23
3.5. Metode analisis data	24
BAB 4. HASIL DAN PEMBAHASAN	25
4.1. Analisis α -pinena	25
4.2. Epoksidasi α -pinena	28
4.3. Reaksi α -pinena	30
4.3.1. Reaksi α – pinena dengan dimetildioksirana dalam pelarut diklorometana/aseton	30
4.3.2. Reaksi α – pinena dengan dimetildioksirana dalam pelarut aseton	33
4.3.3. Reaksi α – pinena dengan dimetildioksirana dalam pelarut Metanol/aseton	38
4.4. Pembahasan	42
BAB 5. SIMPULAN DAN SARAN	45
5.1. Simpulan	45
5.2. Saran	45
DAFTAR PUSTAKA	46
LAMPIRAN	48

PERPUSTAKAAN
UNNES

DAFTAR TABEL

Tabel	Halaman
1 Golongan senyawa terpena	5
2. Distribusi produk mono-epoksidasi geraniol dengan dimetildioksirana pada 23°C dalam berbagai pelarut	42
3. Produk dari reaksi epoksidasi α – pinena	43



GAMBAR

Gambar	Halaman
2.1 Daun dan buah pinus	4
2.2 Isoprena	5
2.3. Komponen penyusun minyak terpenin (a) α -pinena (b) β -pinena (c) Δ -karena (d) d-longifolena	7
2.4. Struktur α -pinena dan β -pinena	8
2.5. Reaksi oksidasi alkena tanpa pemutusan ikatan sigma	9
2.6. Reaksi oksidasi alkena dengan pemutusan ikatan sigma	9
2.7. Reaksi epoksidasi alkena dengan asam peroksi	10
2.8. Epoksidasi α -pinena dengan asam monopertalat	11
2.9. Reaksi epoksidasi α -pinena dengan okson	11
2.10. Reaksi pembentukan dioksirana	12
2.11. Pembentukan dioksirana dengan penyerangan nukleofil.....	12
2.12. Epoksidasi α -pinena dengan dimetildioksirana	13
2.13. Epoksidasi 4,4-dimetildihidropirana dengan dimetildioksirana	13
2.14. Reaksi pembentukan geraniol oksida	14
2.15. Skema reaksi hidroborasi-oksidasi α -pinena	15
2.16. Skema reaksi oksidasi α -pinena	15
2.17. Skema reaksi isomerisasi α -pinena	16
2.18. Skema reaksi epoksidasi α -pinena	16
2.19. Reaksi pembukaan cincin oleh asam	19
2.20. Reaksi pembukaan cincin oleh basa	19
3.1. Rangkaian Alat Refluks	22
4.1. kromatogram GC dari α – pinena	25
4.2. pektrum IR α – pinena	26
4.3. Fragmentasi α – pinena	27
4.4. Spektra massa senyawa α – pinena	28
4.5 Kromatogram hasil reaksi α – pinena dengan dimetildioksirana pada suhu 25-28°C, pH 7-8	30
4.6. Spektrum IR hasil reraksi α – pinena dengan dimetil dioksirana pada suhu pada 25 – 28°C, pH 7-8	31
4.7. Spektrum massa senyawa α – pinena oksida.....	31
4.8. Penataan ulang α – pinena oksida menjadi senyawa karbonil	32
4.9. Fragmentasi senyawa karbonil hasil reaksi α – pinena dengan dimetildioksirana dalam pelarut diklorometana/aseton	33
4.10. Reaksi isomerisasi α – pinena	34
4.11. Kromatogram GC limonena oksida pada reaksi α – pinena dengan dimetildioksirana dalam pelarut aseton	35
4.12. Spektrum IR limonena oksida dari reaksi α – pinena dengan dimetildioksirana dalam pelarut aseton	36
4.13. Spektrum massa senyawa limonena oksida dari hasil reaksi α – pinena dengan dimetildioksirana dalam pelarut aseton	36
4.14. Fragmentasi limonen oksida hasil reaksi α – pinena dengan dimetildioksirana dalam pelarut aseton	37

4.15. Hasil GC limonena dioksida produk dari reaksi α – pinena dengan dimetildioksirana dalam pelarut Metanol/aseton	38
4.16. Spektrum IR limonena dioksida hasil reaksi α – pinena dengan dimetildioksirana dalam pelarut Metanol/aseton	39
4.17. Spektrum massa limonena dioksida hasil reaksi α – pinena dengan dimetildioksirana dalam pelarut Metanol/aseton	39
4.18. Skema Fragmentasi senyawa limonen diepoksida hasil reaksi α -pinena dengan dimetildioksirana dalam pelarut Metanol/aseton	41
4.19. Skema fragmentasi senyawa α – pinena menjadi produk – produknya dalam berbagai pelarut	43



DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran	Halaman
1	48



BAB 1

PENDAHULUAN

1.1. LATAR BELAKANG MASALAH

Hasil utama penyulingan getah pinus berupa gondorukem (60%) memang telah banyak diperdagangkan untuk keperluan dalam negeri maupun ekspor, sedang destilat yang merupakan hasil sampingnya yaitu minyak terpentin (10-17,5%) belum banyak dimanfaatkan bahkan dibiarkan terbuang karena harga dan kualitasnya rendah, untuk itu perlu diadakan penelitian untuk meningkatkan nilai minyak terpentin tersebut.

Minyak terpentin mengandung α -pinena yang merupakan komponen utamanya yaitu sekitar 70-85 % dan sisanya terdiri dari β -pinena, Δ -karena dan d-longifolena (Silitonga 1976 dalam Sastrohamidjojo 2002). Senyawa α -pinena merupakan senyawa monotepena bisiklis yang dapat ditransformasi menjadi senyawa lain yang memiliki nilai ekonomi yang lebih tinggi, misalnya α -pinena oksida yang biasa digunakan sebagai bahan baku parfum, industri antiseptik dan analgetik.

Royall dan Harell dalam Wijayati (1997) telah melakukan reaksi epoksidasi α -pinena dengan asam monopertalat ($C_8H_6O_5$) menghasilkan α -pinena oksida dengan rendemen 48%. Okson juga dapat digunakan sebagai oksidator dalam reaksi epoksidasi. senyawa ini stabil dalam bentuk trigaram $2KHSO_5.KHSO_4.K_2SO_4$ (Baumstark *et al* 2004; Murray *et al* 1996). Okson ini dapat bereaksi dengan aseton menghasilkan zat antara dimetildioksirana.

Dioksirana merupakan oksidator yang kuat, sehingga transfer atom oksigen ke berbagai macam substrat organik sangat efisien (Baumstark *et al* 2004). Telah dibuktikan oleh banyak peneliti bahwa dioksirana (sistem okson – aseton) dapat memindahkan oksigen aktifnya ke ikatan C=C pada alkena untuk membentuk epoksida..

Penelitian yang telah dilakukan menunjukkan jika α -pinena direaksikan dengan dimetildioksirana dapat menghasilkan senyawa α -pinena oksida yang dipengaruhi oleh temperatur dan pH (wijayati 1997), waktu reaksi serta konsentrasi reaktan (Listyanto 2005). Dari penelitian yang dilakukan Wijayati (1997) dapat diketahui reaksi epoksidasi α -pinena dengan dimetildioksirana dapat menghasilkan rendemen yang cukup baik pada suhu 25-28°C dengan pH 7-8. Penelitian Basirin menunjukkan bahwa waktu reaksi dan konsentrasi reaktan (okson) juga mempengaruhi produk. Rendemen yang cukup baik dihasilkan pada waktu reaksi 250 menit (\pm 4 jam) dengan konsentrasi okson 8 mmol untuk α -pinena 3 mmol. Pelarut dimungkinkan juga dapat mempengaruhi hasil reaksi epoksidasi α -pinena tersebut. Hal ini karena efek induktif dan ikatan hidrogen intermolekuler/intramolekuler dapat dipengaruhi sifat-sifat pelarut yang digunakan (Baumstark *et al* 2004).

Penelitian tentang pengaruh pelarut pada reaksi epoksidasi α -pinena dengan dimetildioksirana belum pernah dilakukan oleh peneliti terdahulu. Oleh karena itu pada penelitian ini akan dikaji pengaruh pelarut pada reaksi epoksidasi α -pinena dengan dimetildioksirana dengan metode yang dikembangkan oleh Baumstark *et al* (2004). Pemanfaatan minyak terpenin sangat diharapkan untuk memenuhi

kebutuhan bahan baku parfum dan industri yang lain dengan pertimbangan ekonomis dan mudah didapat.

Berdasarkan latar belakang yang telah diuraikan, maka permasalahan dalam penelitian ini adalah :

1. Apakah ada pengaruh pelarut pada reaksi epoksidasi α -pinena dengan dimetildioksirana (sistem okson-aseton)?
2. Bagaimana produk akhir dari reaksi epoksidasi α -pinena dengan dimetildioksirana (sistem okson-aseton) dalam pelarut yang berbeda?

1.2. TUJUAN

Tujuan yang ingin dicapai dalam penelitian ini adalah :

1. Untuk mencari jenis pelarut yang cocok untuk reaksi epoksidasi α -pinena dengan dimetildioksirana (sistem okson-aseton).
2. Untuk mengetahui produk akhir reaksi epoksidasi α -pinena dengan dimetildioksirana (sistem okson-aseton) dalam pelarut yang berbeda.

1.3. MANFAAT

Penelitian ini diharapkan akan dapat memberikan kontribusi dalam :

1. Menambah informasi tentang reaksi epoksidasi dalam segi ilmu pengetahuan, terutama reaksi epoksidasi α -pinena dengan dimetildioksirana dalam beberapa pelarut yang berbeda.
2. Memberikan alternatif lain untuk menambah nilai ekonomis minyak terpentin dengan cara epoksidasi senyawa α -pinena-nya.

BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Pinus

Hutan pinus merupakan hutan yang luas di Indonesia. Pohon pinus (*famili pinaceae*) yang dibudidayakan di Indonesia sebagian besar adalah jenis Pinus *merkusii* Jungh et de vr, yang merupakan tumbuhan asli Indonesia. Di Aceh diberi nama sala, di Gayo diberi nama uyam, di Batak diberi nama tusam, di Minang diberi nama susugi, dan di Jawa diberi nama pinus. Pohonnya mempunyai tinggi rata-rata 10-20 m, batangnya berkayu bulat, keras, bercabang, horizontal. Kulitnya retak-retak seperti saluran dan berwarna coklat. Daunnya majemuk berbentuk jarum dengan panjang 10-20 cm. Buah berbentuk kerucut berperisai seperti sisik, ujung berbentuk jajaran genjang, panjangnya ± 10 cm (Agusta 2000). Daun dan buah pinus ditunjukkan pada gambar 2.1.

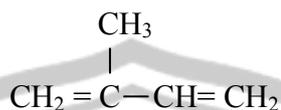


Gambar 2.1. Daun dan buah pinus

Tumbuhan ini sangat mudah ditanam karena dapat tumbuh dengan baik di tanah yang tidak subur sekalipun. Tak heran jika Pinus *merkusii* ini sangat dikenal sebagai tanaman hutan pionir (Poerwowidodo 1990).

2.2. Terpena

Terpena merupakan suatu senyawa yang terdapat pada sitoplasma sel tumbuhan. Terpena ini tersusun dari gabungan beberapa isoprena atau 2-metil - 1,3-butadiena (C_5H_8). Struktur senyawa isoprena ditunjukkan pada gambar 2.2.



Gambar 2.2. Isoprena

Senyawa terpena dikelompokkan menjadi beberapa golongan menurut jumlah satuan isoprena yang terkandung didalamnya antara lain ditunjukkan pada tabel 1.

Tabel 1. Golongan Senyawa Terpena (Harborne 1996)

Jumlah satuan isoprene	Jumlah karbon	Golongan	Jenis utama
1	C_5	isoprena	Dideteksi dalam daun <i>Hamamelis japonica</i>
2	C_{10}	monoterpena	Monoterpena dalam minyak atsiri tumbuhan (misalnya mentol dari <i>Mentha</i>) Monoterpena lakton (misalnya nepetalakton) Tropolon (dalam kayu Gymnospermeae)
3	C_{15}	seskuiterpena	Seskuiterpena dalam minyak atsiri Seskuiterpena lakton (terutama dalam Compositae) Absisin (misalnya dalam absisat)
4	C_{20}	diterpena	Asam diterpena dalam tumbuhan giberelin (misalnya asam giberelat)
6	C_{30}	triterpena	Sterol (misalnya sitosterol) Triterpena (misalnya β -amirin) Saponin (misalnya yamogenin) Glikosida jantung
8	C_{40}	tetraterpena	Karotena* (misalnya β -karotena)
n	C_n	politerpena	Karet misalnya dalam <i>Hevea brasiliensis</i>

*karotena C_{50} dikenal dalam beberapa bakteria

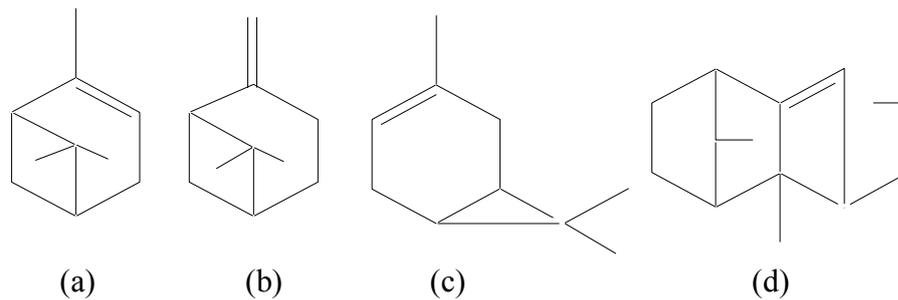
2.3. Minyak Terpentin

Minyak terpentin merupakan cairan yang tak berwarna dan berbau khas. Minyak terpentin sering disebut dengan *spirit of turpentine* berupa cairan yang mudah menguap, berasal dari hasil penyulingan getah jenis pohon yang tergolong dalam genus pinus. Di Indonesia jenis pohon pinus penghasil minyak terpentin hampir seluruhnya berasal dari Pinus *merkusii Jungh et de Vr (famili pinaceae)*.

Minyak terpentin secara garis besar dibagi menjadi dua jenis, yaitu yang dihasilkan dari getah pinus dan yang dihasilkan dari kayu pohon pinus. Secara umum minyak terpentin dapat diperoleh dengan 4 cara, yaitu:

- a. Distilasi getah pinus yang diperoleh dengan menyadap pohon pinus yang masih hidup (terpentin dari getah).
- b. Ekstraksi irisan – irisan ujung batang pohon pinus yang tua, dilanjutkan dengan destilasi (terpentin kayu destilasi uap dan ekstraksi).
- c. Destilasi destruktif, yaitu destilasi terhadap potongan kayu pinus yang berumur tua (terpentin kayu destilasi destruktif).
- d. Proses sulfat, yaitu pemasakan bubur kayu pinus yang masih berumur muda (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 tak jenuh, hidrokarbon monoterpena bisiklis ($C_{10}H_{16}$), yaitu α -pinena, β -pinena, Δ -karen, dan d-longifolena dengan struktur senyawanya ditunjukkan pada gambar 2.3.



Gambar 2.3. Komponen penyusun minyak terpentin (a) α -pinena (b) β -pinena (c) Δ -karena (d) d-longifolena (Sastrohamidjojo 2002).

Komponen utama pada minyak terpentin pada umumnya dapat diisolasi dengan destilasi fraksinasi dengan pengurangan tekanan karena pemanasan di atas 1 atm akan merusak komponen minyak terpentin. Perubahan yang terjadi disebabkan adanya isomerisasi, polimerisasi, dan dekomposisi. Berdasarkan penelitian LPHH Bogor, titik didih α -pinena 155°C , β -pinena 165°C , Δ -karena 170°C dan d-longifolena 260°C (Wijayati 1997).

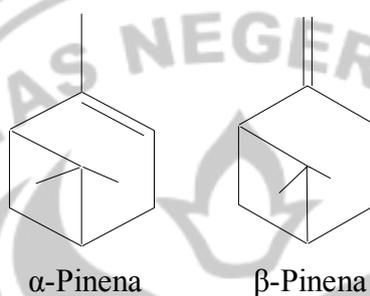
Minyak terpentin dapat digunakan dalam berbagai macam bidang industri, antara lain :

1. Dalam industri kimia dan farmasi seperti dalam sintesis kamfer, terpineol, dan terpinil asetat.
2. Dalam industri cat dan pernis sebagai *thiner* (pengencer).
3. Industri perekat dan pelarut lilin.

2.4. Pinena

Pinena adalah penyusun utama minyak terpentin. Pinena mempunyai dua bentuk isomer yaitu α -pinena dan β -pinena, keduanya berada dalam bentuk dekstro, levo dan campuran rasemik. Struktur pinena ditunjukkan gambar 2.4.

α -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 merangsang seperti terpenin. Rumus strukturnya terdiri atas dua cincin yaitu siklobutana dan sikloheksena. α -pinena merupakan senyawa monoterpena bisiklis, yaitu senyawa hidrokarbon tak jenuh yang mempunyai 10 atom karbon dimana satuan terkecil dalam molekulnya disebut isoprena.



Gambar 2.4. Struktur α -pinena dan β -pinena (Wijayati 1997).

α -Pinena jika terbuka di udara atau terkena cahaya dapat mengalami autooksidasi. Untuk menstabilkan α -pinena dapat dilakukan dengan menambah hidrokuinon (Sastrohamidjojo 2002). α -pinena mempunyai ikatan rangkap dua sehingga dapat dijadikan senyawa dasar untuk dikonversi menjadi senyawa lain.

Alfa pinena memiliki sifat-sifat fisik sebagai berikut:

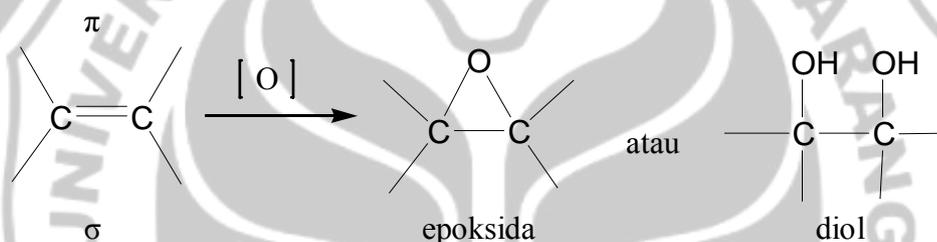
1. Titik didih = 156°C
2. Berat jenis pada 20°C = $0,858 - 0,860$ gr/ml
3. Indek bias pada 20°C = 1466
4. Rotasi spesifik = $d = +51^{\circ}$; $l = - 51^{\circ}$
5. Cairan bening, mudah menguap dan bau seperti terpenin.

2.5. Reaksi Oksidasi

Fessenden (1999) menyatakan alkena dapat dioksidasi menjadi berbagai macam produk bergantung pada reagensia yang digunakan. Reaksi yang melibatkan oksidasi ikatan rangkap karbon-karbon dapat dikelompokkan menjadi dua gugus umum yaitu :

- a. Oksidasi ikatan pi tanpa memutuskan ikatan sigma.

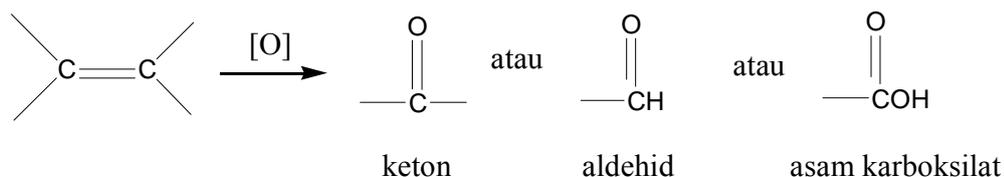
Reagensia yang digunakan antara lain KMnO_4 dan OH^- (dingin) membentuk 1,2-diol dan $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ membentuk epoksida. Reaksi oksidasi alkena tanpa pemutusan ikatan sigma ditunjukkan pada gambar 2.5.



Gambar 2.5. Reaksi oksidasi alkena tanpa pemutusan ikatan sigma (Fessenden 1999)

- b. Oksidasi ikatan pi yang memutuskan ikatan sigma

Reagensia yang digunakan antara lain KMnO_4 panas membentuk asam karboksilat dan keton, O_3 diikuti oleh H_2O_2 dengan H^+ membentuk aldehid dan keton. Reaksi oksidasi alkena dengan pemutusan ikatan sigma ditunjukkan pada gambar 2.6.

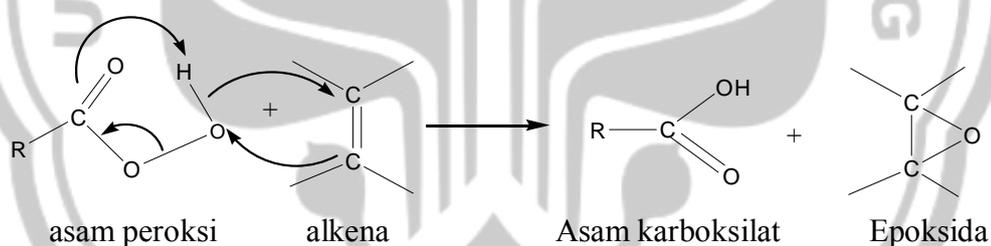


Gambar 2.6. Reaksi oksidasi alkena dengan pemutusan ikatan sigma (Fessenden 1999)

2.6. Epoksidasi α -pinena

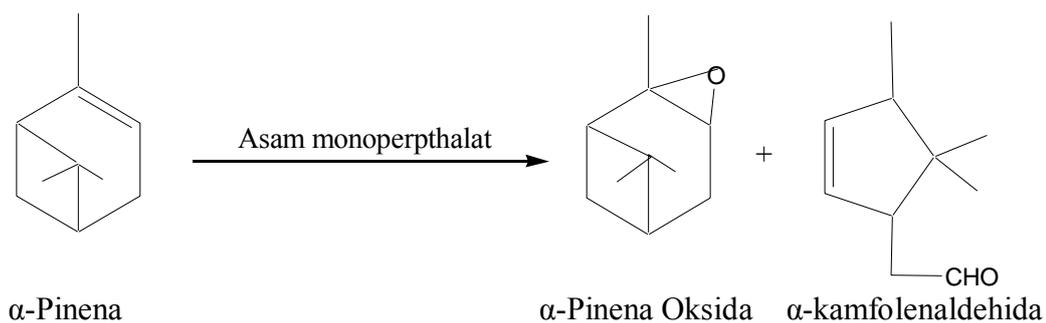
Epoksida merupakan eter siklik dengan cincin segitiga dengan salah satu atom pembentuknya adalah oksigen (Fessenden & Fessenden 1999). Epoksida atau dalam tata nama IUPAC disebut sebagai oksirana yang termasuk eter dan mempunyai sifat berbeda dengan sifat eter pada umumnya.

Pada umumnya epoksida sering dibuat dengan mereaksikan alkena dengan asam peroksi, yang dikenal sebagai reaksi Prilezhaev (Sastrohamidjojo 2002; Rowlands 2002). Asam perasetat, asam perbenzoat, dan asam meta kloroperbenzoat (mCPBA) merupakan asam peroksi organik yang biasa digunakan. Reaksi berlangsung dalam media pelarut yang lembam (*inert*), seperti kloroform atau diklorometana. Pada reaksi tersebut asam peroksi memindahkan atom oksigen ke alkena yang mekanisme reaksinya ditunjukkan oleh gambar 2.7.



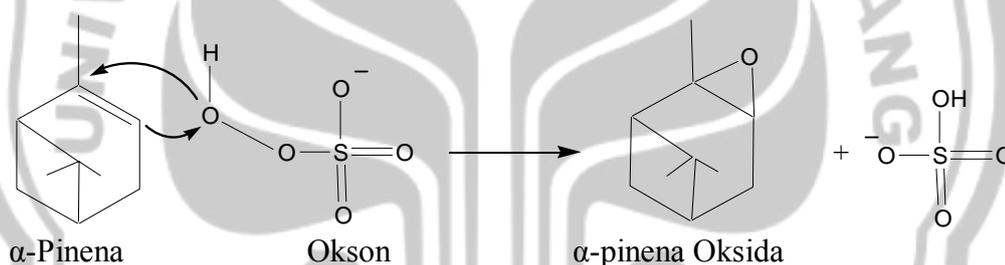
Gambar 2.7. Reaksi epoksidasi alkena dengan asam peroksi (Sastrohamidjojo & Pranowo 2002)

Perasam tidak dapat digunakan untuk pereaksi pengepoksidasi jika epoksida yang terbentuk sangat reaktif terhadap asam. Royals dan Harell dalam Wijayati (1997) melakukan reaksi epoksidasi α -pinena dengan menggunakan asam monopertalat, hasil yang diperoleh adalah α -pinena oksida dan α -kamfolenaldehida.



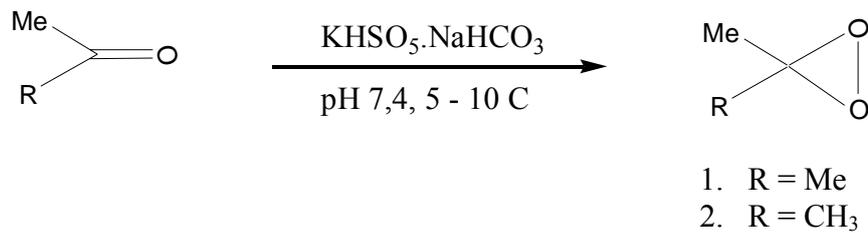
Gambar 2.8. Epoksidasi α -pinena dengan asam monoperftalat

Reaksi epoksidasi α -pinena dengan okson tanpa pelarut organik merupakan reaksi serempak. Senyawa aktif pada okson adalah KHSO_5 . Ikatan rangkap pada alkena berfungsi sebagai nukleofil dan atom oksigen perhidroksi dari KHSO_5 berfungsi sebagai elektrofil. Reaksi epoksidasi α -pinena dengan okson ditunjukkan oleh gambar 2.9.



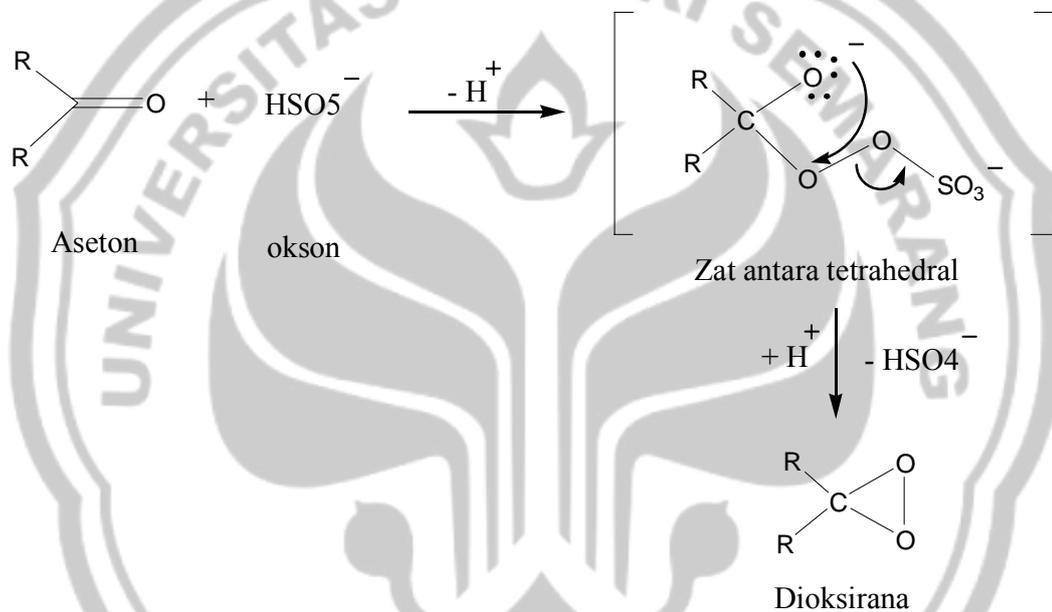
Gambar 2.9. Reaksi epoksidasi α -pinena dengan okson

Pada perkembangan selanjutnya epoksidasi terhadap alkena dapat dilakukan dengan menggunakan KHSO_5 dalam campuran dua fasa antara air, keton, diklorometana dan adanya katalis transfer fasa (Murray *et al* 1991). Oksidator yang berperan dalam reaksi epoksidasi alkena ini adalah dioksirana. Dioksirana dihasilkan dari reaksi antara KHSO_5 dengan keton. Reaksi pembentukan dioksirana ditunjukkan pada gambar 2.10.



Gambar 2.10. Reaksi pembentukan dioksirana (Murray *et al* 1991)

Pembentukan dioksirana ini melibatkan penyerangan nukleofilik okson pada karbon karbonil yang diikuti dengan kehilangan kalium hidrogen sulfat. Mekanisme reaksinya ditunjukkan oleh gambar 2.11.

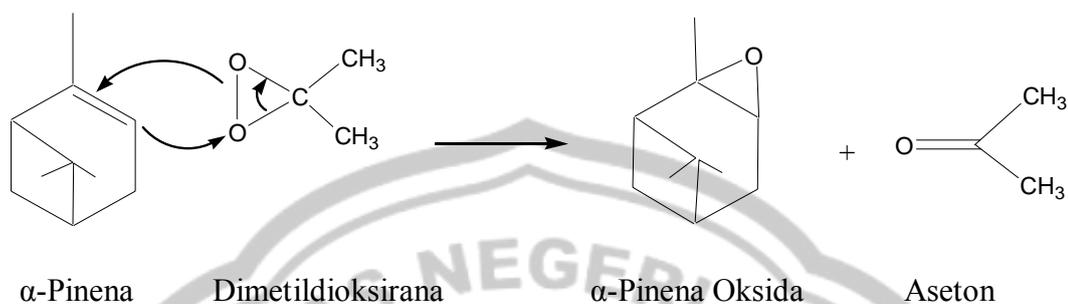


Gambar 2.11. Pembentukan dioksirana dengan penyerangan nukleofil (Murray *et al* 1991)

Reaksi dioksirana dengan alkena berjalan serempak dan bersifat adisi elektrofilik (Murray *et al* 1991). Reaksi epoksidasi alkena melalui zat antara dioksirana mempunyai beberapa kesulitan yaitu rendahnya kestabilan dioksirana sehingga reaksi harus dilakukan pada suhu rendah (0°C).

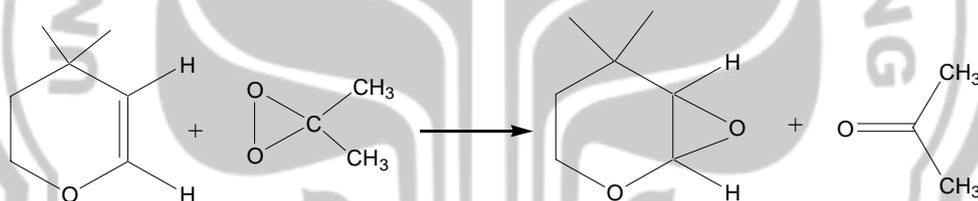
Wijayati (1997) telah melakukan reaksi epoksidasi α -pinena dengan dimetildioksirana (sistem antara Potasium peroksomonosulfat/Okson-Aseton).

Reaksi dilakukan pada temperatur 25-28°C dengan variasi temperatur dan jumlah katalis transfer fasa. Mekanisme reaksi epoksidasi α -pinena dengan dimetildioksirana ditunjukkan oleh gambar 2.12.



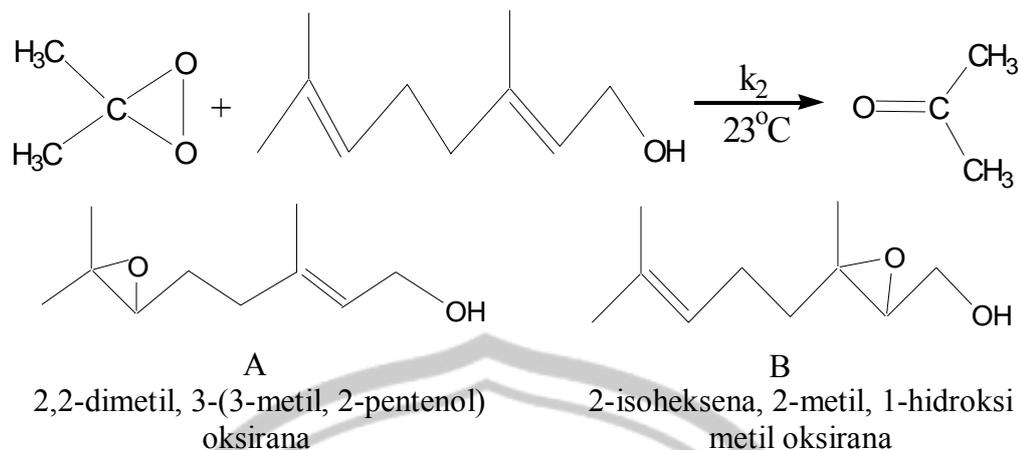
Gambar 2.12. Epoksidasi α -pinena dengan dimetildioksirana (Wijayati 1997)

Reaksi terhadap 4,4-dimetildihidropirana dengan dimetildioksirana juga dapat menghasilkan senyawa epoksida (Murray 1991). Reaksinya ditunjukkan pada gambar 2.13.



Gambar 2.13. Epoksidasi 4,4-dimetildihidropirana dengan dimetildioksirana (Murray 1991)

Reaksi dimetildioksirana dengan geraniol dalam aseton, karbon tetraklorida/aseton dan metanol/aseton dilakukan pada temperatur 23°C menghasilkan geraniol oksida dengan distribusi produk A dan B. Reaksinya ditunjukkan pada gambar 2.14.



Gambar 2.14. Reaksi pembentukan geraniol oksida (Baumstark *et al* 2004).

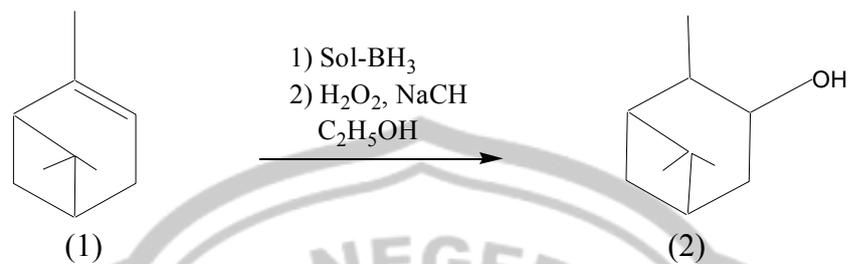
Pada penelitian ini akan diteliti efek solven pada reaksi epoksidasi α -pinena dengan dimetildioksidirana. Solven yang digunakan adalah Aseton, CHCl_2 /Aseton (5/1) dan metanol/aseton (5/1).

2.7. Beberapa Turunan Senyawa α -Pinena

Penelitian mengenai transformasi senyawa α -pinena menjadi turunannya sudah banyak diteliti. Reaksi yang sering terjadi dalam penelitian – penelitian tersebut adalah reaksi pemutusan ikatan, penambahan oksigen, dan reaksi isomerisasi. Dalam Tesis Wijayati (1997) dilakukan penelitian mengenai transformasi senyawa α -pinena menjadi α -pinena oksida, penelitian ini juga dipelajari dengan kondisi yang berbeda – beda oleh Ratnasari (2003) yang melakukan reaksi epoksidasi ini dalam suasana basa, Maharani (2005) oksidator sikloheksildioksidirana, dan Listyanto (2005) dengan oksidator dimetildioksidirana tetapi dengan beberapa perbandingan konsentrasi okson : aseton.

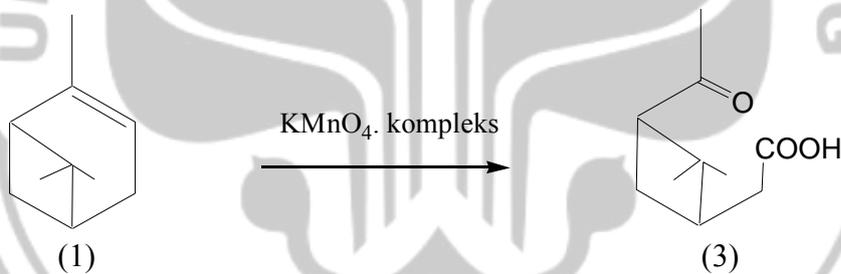
Doyle dan Mungal (1980) dalam Wijayati (1997) melakukan hidroborasi oksidasi dari (+) α -pinena (1). Hidroborasi α -pinena terjadi secara stereoselektif

dari bagian yang kurang terintangi dari ikatan rangkap dua karbon – karbon untuk membentuk suatu alkil boran yang dikonversikan ke isopinokamfeol (2) oleh oksidasi dengan hidrogen peroksida. Skema rekasinya ditunjukkan gambar 2.15.



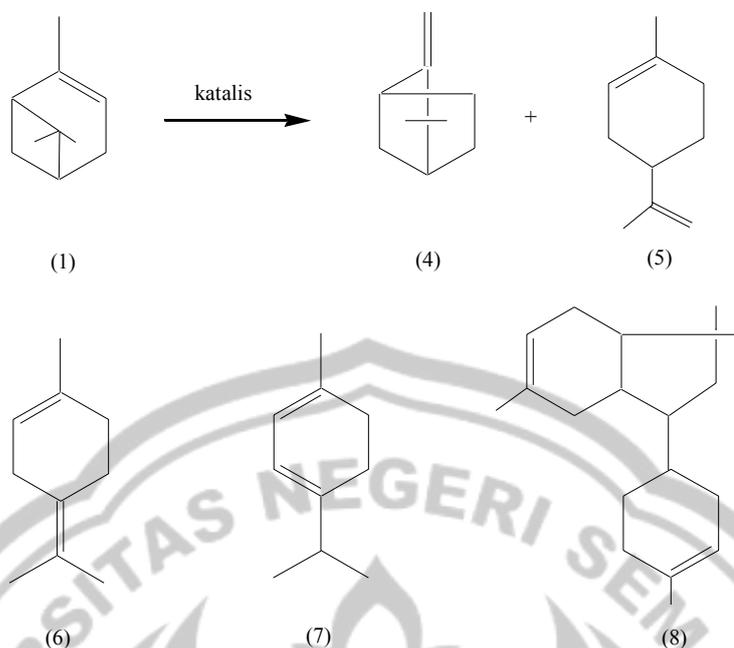
Gambar 2.15. Skema reaksi hidroborasi-oksidasi α -pinena

Sam dan Simons dalam Wijayati (1997) juga melakukan oksidasi terhadap α -pinena (1) dengan KMnO_4 kompleks dengan dikloroheksil-18-Crown-6 dalam pelarut bensena membentuk asam cis-pinonoat (3). Skema reaksi ditunjukkan pada gambar 2.16.



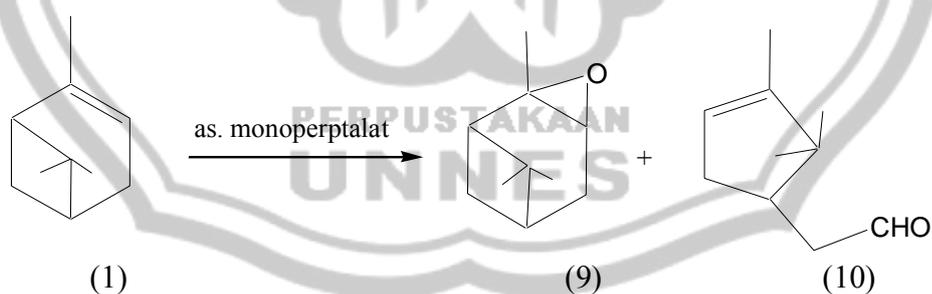
Gambar 2.16. Skema reaksi oksidasi α -pinena

Wystrach (1957) dalam Wijayati (1997) juga disebutkan telah melakukan reaksi isomerisasi α -pinena (1) dengan menggunakan katalis cobalt-molibdat. Reaksi menghasilkan kamfena (4), terpena monosiklik seperti dipentena (5), terpinolena (6) dan α -terpinena (7), dimer terpena (3) polimer. Skema reaksi ditunjukkan pada gambar 2.17.



Gambar 2.17. Skema reaksi isomerisasi α -pinena

Backman dan Croper dalam Wijayati (1997) melakukan reaksi epoksidasi α -pinena dengan menggunakan asam monopertalat. Hasil yang diperoleh adalah α -pinena oksida (9) dan α -kamfolenaldehida (10). Senyawa (10) dimungkinkan adalah senyawa hasil reaksi isomerisasi α -pinena oksida terkatalis asam. Skema reaksi ditunjukkan pada gambar 2.18.



Gambar 2.18. Skema reaksi epoksidasi α -pinena

Widiarto (2000) mempelajari transformasi α -pinena menjadi p-simena. Pada reaksi yang dipelajari Widiarto ini digunakan berbagai jenis katalis asam Lewis untuk menyelidiki pengaruh tiap – tiap jenis katalis tersebut.

Melihat beberapa turunan α -pinena, maka dapat diketahui bahwa ikatan rangkap dua karbon-karbon pada α -pinena dapat mengalami reaksi pemutusan ikatan, penambahan oksigen dan reaksi isomerisasi.

2.8. Pengaruh Pelarut

Pelarut sangat berperan pada reaksi organik. Pelarut merupakan media untuk bertemunya antara reaktan dan produk. Adanya pelarut ini memungkinkan reaksi epoksidasi dapat berlangsung dengan lebih optimal.

Pelarut ada yang bersifat polar dan ada yang bersifat non polar. Kepolaran pelarut ditentukan oleh harga momen dipolnya. Adanya pelarut dapat menyebabkan efek induksi dan ikatan hidrogen intermolekuler atau intra molekuler.

Efek induksi yaitu penyebaran pengaruh polarisasi elektrik pada rantai ikatan C-C secara berturut-turut. Hal ini berlangsung dengan baik pada perbedaan elektronegatifitas atom-atom seperti yang digambarkan sebagai berikut:



Atom X pada ikatan C-X adalah polar (X mungkin adalah F, Cl, atau gugus elektronegatif yang lainnya) mendapatkan harga formal negatif karena pasangan elektron lebih dekat pada atom yang elektronegatif, sehingga polarisasi induksi ini menyebabkan rantai karbon untuk mencapai harga positif. Efek ini berkurang sepanjang peningkatan jumlah rantai karbon (Bansal1980).

Ikatan hidrogen adalah gaya tarik yang terjadi jika hidrogen yang terikat secara kovalen pada atom yang sangat elektronegatif juga terikat dengan lemah kepada pasangan elektron milik atom elektronegatif dari molekul yang sama atau dari molekul yang ada di dekatnya (Wilbraham & Matta 1992). Ikatan hidrogen lebih lemah daripada ikatan kovalen.

Adapun pengaruh yang ditimbulkan dengan adanya ikatan hidrogen antara lain :

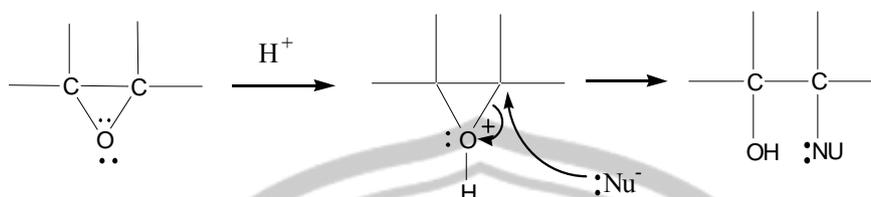
- Meningkatkan getaran uluran dari ikatan – OH pada spektrum IR
- Mempengaruhi keasaman asam – asam tertentu
- Ikatan hidrogen intramolekuler mampu menstabilkan ion salisilat.
- Ikatan hidrogen intramolekuler dapat mempengaruhi sifat fisik seperti titik didih, kelarutan, tekanan uap, larutan, dan konstanta dielektrik larutan. Misalnya etil alkohol yang rumus molekulnya sama dengan dimetil eter yaitu C_2H_6O mempunyai titik didih yang jauh lebih tinggi yaitu $78^{\circ}C$ sedangkan dietil eter $-24^{\circ}C$.

(Bansal 1980)

2.9. Reaksi Pembukaan Cincin

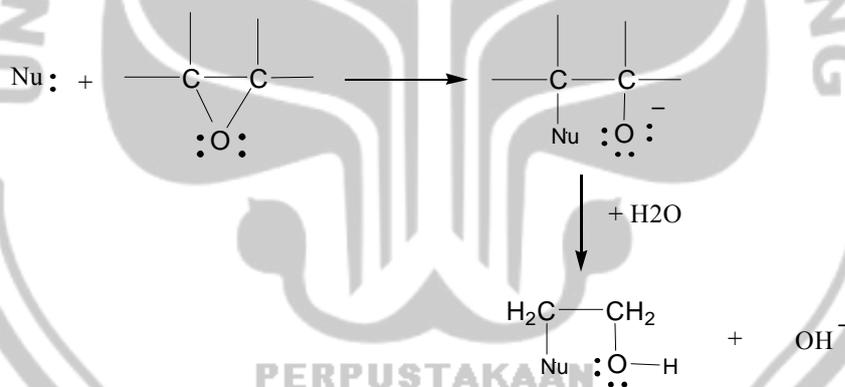
Epoksida dapat bereaksi dengan berbagai pereaksi seperti asam dan basa, sehingga epoksida mengalami penataan ulang untuk mendapatkan bentuk yang lebih stabil. Reaksi penataan ulang senyawa epoksida biasanya terjadi jika dimungkinkan terbentuk zat antara yang lebih stabil berupa karbonil. Pembukaan cincin epoksida dapat disebabkan oleh pereaksi asam maupun basa. Reaksi pembukaan epoksida oleh asam dapat terjadi melalui dua tahap reaksi, yaitu

protonasi terhadap oksigen dan pengikatan nukleofil pada ion oksonium. Pembukaan cincin epoksida dengan suatu asam H-Nu dapat dilihat pada gambar 2.19.



Gambar 2.19. Reaksi pembukaan cincin oleh asam (Sastrohamidjojo & Pranowo 2002)

Pada reaksi pembukaan cincin epoksida juga dapat disebabkan oleh basa. Reaksi pembukaan cincin oleh asam dipandang sebagai reaksi adisi dan dilanjutkan dengan protonasi, seperti gambar 2.22.



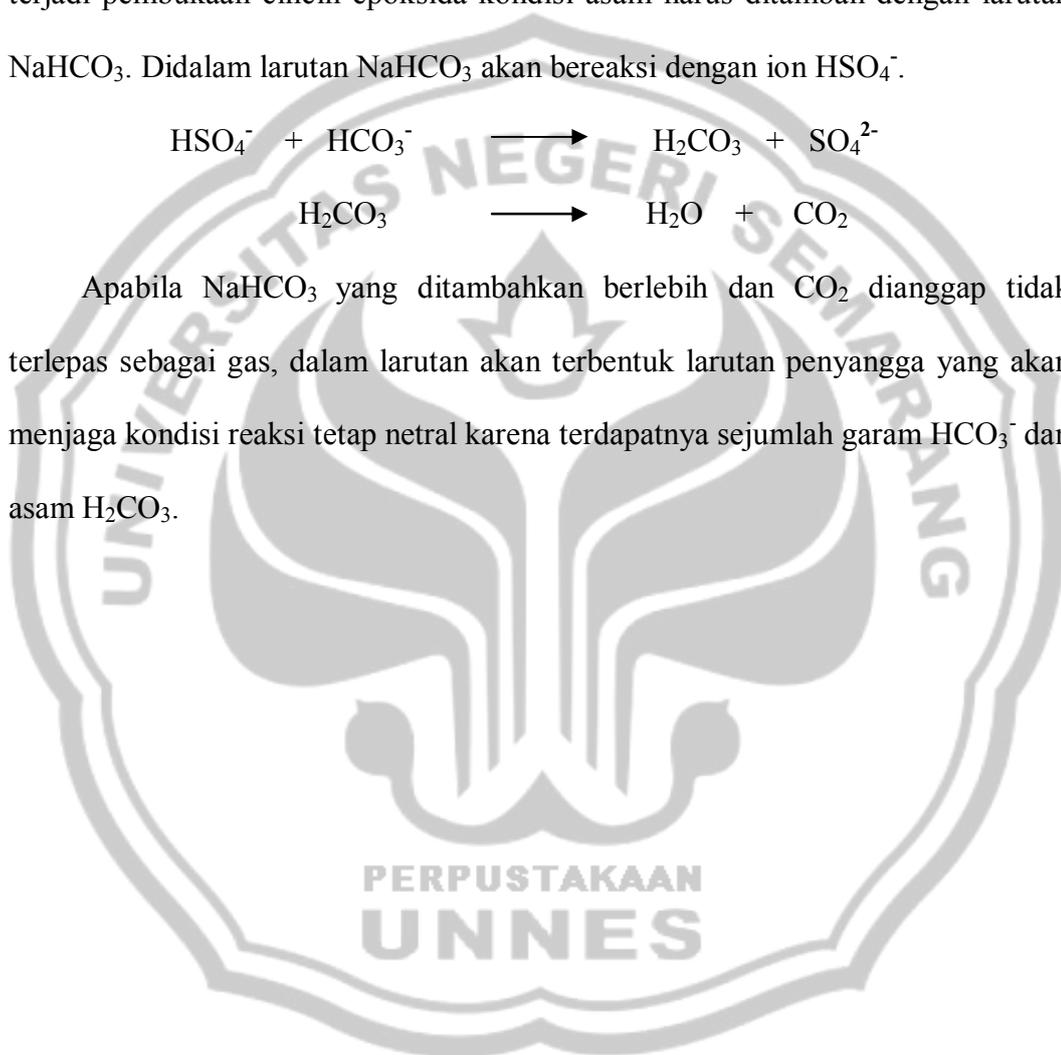
Gambar 2.20. Reaksi pembukaan cincin oleh basa (Sastrohamidjojo & Pranowo, 2002)

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 merupakan 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 BF_3 , AlCl_3 , dan MgBr_2 . Agar tidak terjadi pembukaan cincin epoksida kondisi asam harus ditambah dengan larutan NaHCO_3 . Didalam larutan NaHCO_3 akan bereaksi dengan ion HSO_4^- .



Apabila NaHCO_3 yang ditambahkan berlebih dan CO_2 dianggap tidak terlepas sebagai gas, dalam larutan akan terbentuk larutan penyangga yang akan menjaga kondisi reaksi tetap netral karena terdapatnya sejumlah garam HCO_3^- dan asam H_2CO_3 .

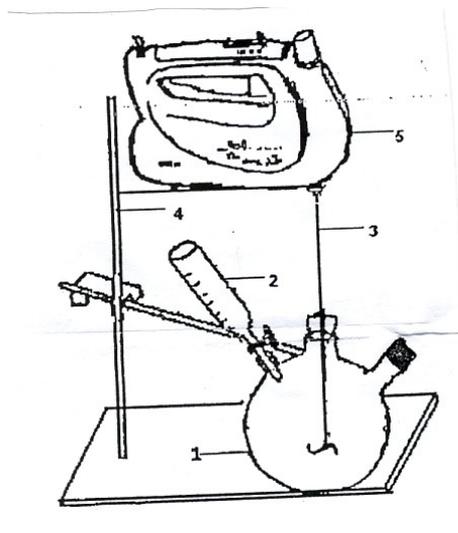


BAB 3
METODE PENELITIAN

3.1. Alat

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah:

- a. Satu set alat refluks yang terdiri dari:
 - Labu alas bulat leher tiga 250 ml 1 buah
 - Pengaduk mekanik/mixer 1 buah
 - Corong tetes 1 buah
 - Statif dan klem 1 buah
- b. Corong pisah 100 ml 2 buah
- c. Erlenmeyer 75 ml, 100 ml 4 buah
- d. Gelas ukur 5 ml, 25 ml, 50 ml 1 buah
- e. Botol kaca 2 ml, 5 ml, 100 ml
- f. Neraca analitis
- g. Spektrofotometer GC (Hewlett Packard 5890 Series II)
- h. Spektrofotometer IR (Shimadshu 8201 PC)
- i. Spektrometer GC-MS (Shimadshu 100 ev)



Keterangan gambar:

1. Labu leher tiga
2. Corong tetes
3. Batang pengaduk
4. Statif
5. Mixer

Gambar 3.1. Rangkaian Alat Refluks

3.2. Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah :

- | | |
|--|---|
| a. α -pinena dari Perhutani Jawa Tengah | g. Okson (E. Merck) |
| b. Diklorometana (E. Merck) | h. NaHCO_3 2 M (E. Merk) |
| c. Aseton (E. Merk) | i. Na_2SO_4 anhidrous (E. Merk) |
| d. Metanol (E. Merk) | j. Gas N_2 |
| e. CTAB (E. Merk) | k. Aquades |
| f. Na_2EDTA (E. Merck) | l. Indikator Universal |

3.3. Variabel

1. Variabel bebas

Variabel bebas yang digunakan dalam penelitian ini adalah jenis pelarut.

2. Variabel terikat

Variabel terikat yang digunakan dalam penelitian ini adalah produk dari epoksidasi α -pinena dengan dimetildioksirana.

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.

Adapun pH untuk penelitian ini dijaga antara 7-8 yaitu pH netral cenderung basa agar produk tidak mengalami pembukaan cincin jika terlalu asam atau terlalu basa.

3.4. Cara Kerja

1. Ke dalam labu alas bulat leher tiga kapasitas 250 ml yang dilengkapi dengan termometer, corong penetes serta pengaduk mekanik dimasukkan 0,409 g (3 mmol) α -pinena, 20 ml diklorometana, 4 ml aseton, dan 0,3 gram (0,823 mmol) katalis transfer fasa CTAB (N-cetil, N,N,N-trimetil Ammonium Bromida).
2. Ke dalam labu kemudian ditambahkan 4,918 gram (8 mmol) okson yang telah dilarutkan dalam 30 ml aquades yang mengandung 0,3 gram (0,269 mmol) Na_2EDTA melalui corong tetes secara bertahap selama 1 jam sambil diaduk pada suhu kamar serta ditambahkan larutan NaHCO_3 2M

untuk menstabilkan pH pada 7-8 juga secara bertahap setelah larutan okson dalam waktu yang sesingkat mungkin.

3. Setelah larutan okson habis, reaksi dilanjutkan selama 2,5 jam (total pengadukan 4 jam). Kemudian hasil reaksi diekstrak dengan diklorometana.
4. Lapisan organik dipisahkan dari lapisan air. Lapisan organik ditambahkan dengan Na_2SO_4 anhidrous untuk menghilangkan sisa air.
5. Hasil yang diperoleh diuapkan dengan gas N_2 agar sisa-sisa pelarut habis.
6. Epoksida yang terbentuk dianalisis dengan GC, IR, dan GC-MS.
7. Reaksi dilakukan dengan variasi pelarut yaitu: Aseton, CH_2Cl_2 /Aseton (5/1) dan metanol/Aseton (5/1).
8. Menganalisis spektrum yang diperoleh dari analisis IR, GC dan GC-MS pada hasil penelitian

3.5. Metode Analisis Data

Analisis kimia dilakukan secara kualitatif dan kuantitatif menggunakan instrumen GC, IR dan GC-MS. Dari hasil analisis tersebut akan dihasilkan spektrum yang dapat diketahui senyawa-senyawa yang terbentuk dari hasil reaksi epoksidasi α -pinena yang selanjutnya dapat dilakukan pengkajian terhadapnya.

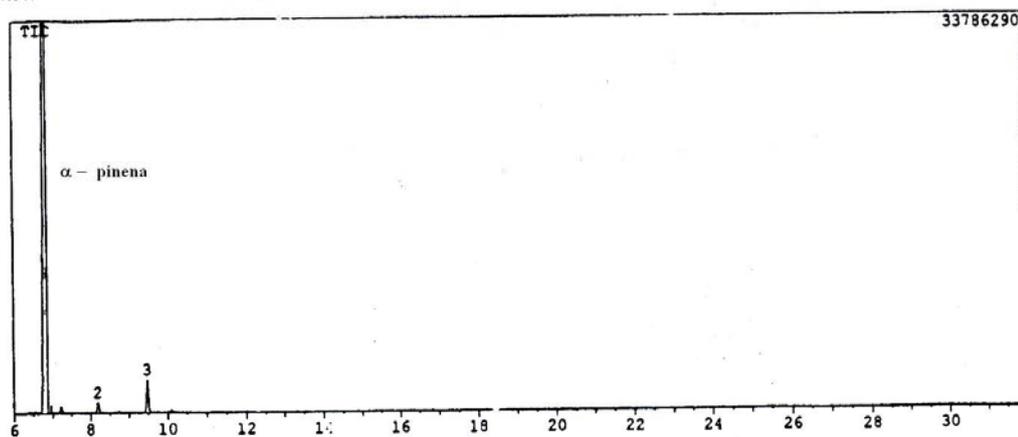
Sedangkan untuk mengetahui struktur berdasarkan perbandingan massa terhadap muatan dengan kromatografi gas-spektrometer massa.

BAB 4

HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN

4.1. Analisis α – Pinena

Penelitian ini menggunakan bahan dasar α – pinena dari KPE perhutani Jawa Tengah di kota Semarang. Sebelum melakukan reaksi untuk mengetahui kadar dan kebenaran strukturnya α – pinena dianalisis menggunakan kromatografi gas (GC) dan spektrofotometer infra merah (IR). Hasil analisis dengan kromatografi gas (GC) dari α – pinena ditunjukkan oleh gambar 4.1.



Gambar 4.1. kromatogram GC dari α – pinena

Adapun sifat fisik yang dapat diamati dari bahan α – pinena adalah sebagai berikut:

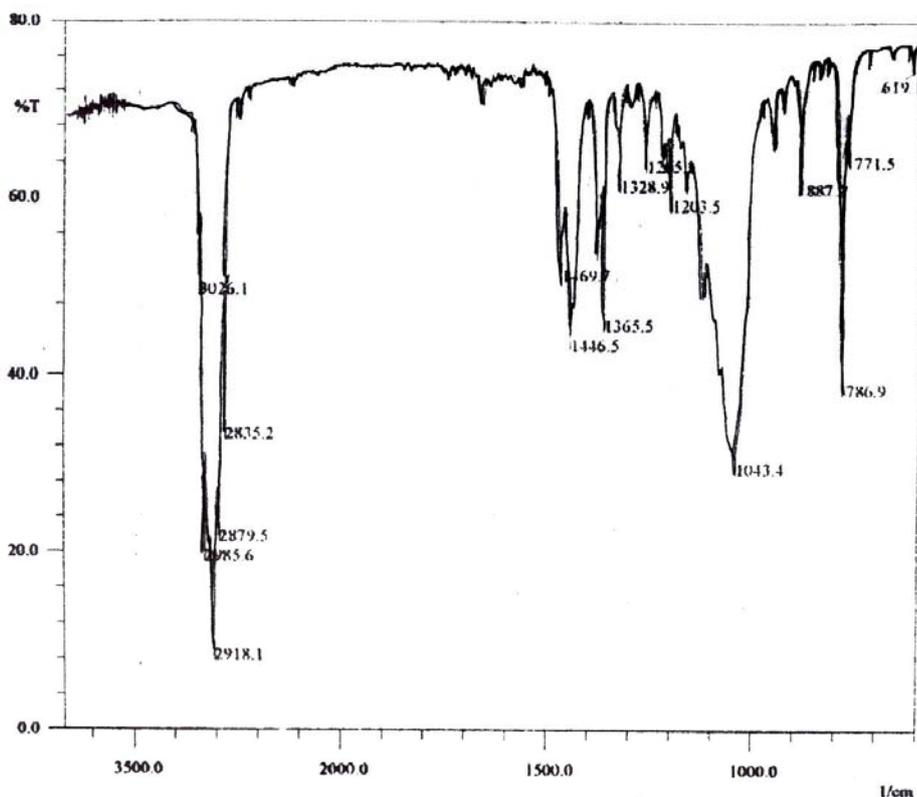
Wujud : cairan

Warna : jernih

Indeks bias : 1,4652

BJ : 0,860

Analisis struktur sampel α – pinena dengan spektrofotometer infra merah disajikan pada gambar 4.2. Puncak sedang pada 3026 cm^{-1} disebabkan vibrasi rentangan C-H olefin, sedangkan puncak kuat pada $2950 - 2850\text{ cm}^{-1}$ disebabkan oleh vibrasi rentangan C-H alkana. Ini diperkuat oleh puncak pada 1469 cm^{-1} yang

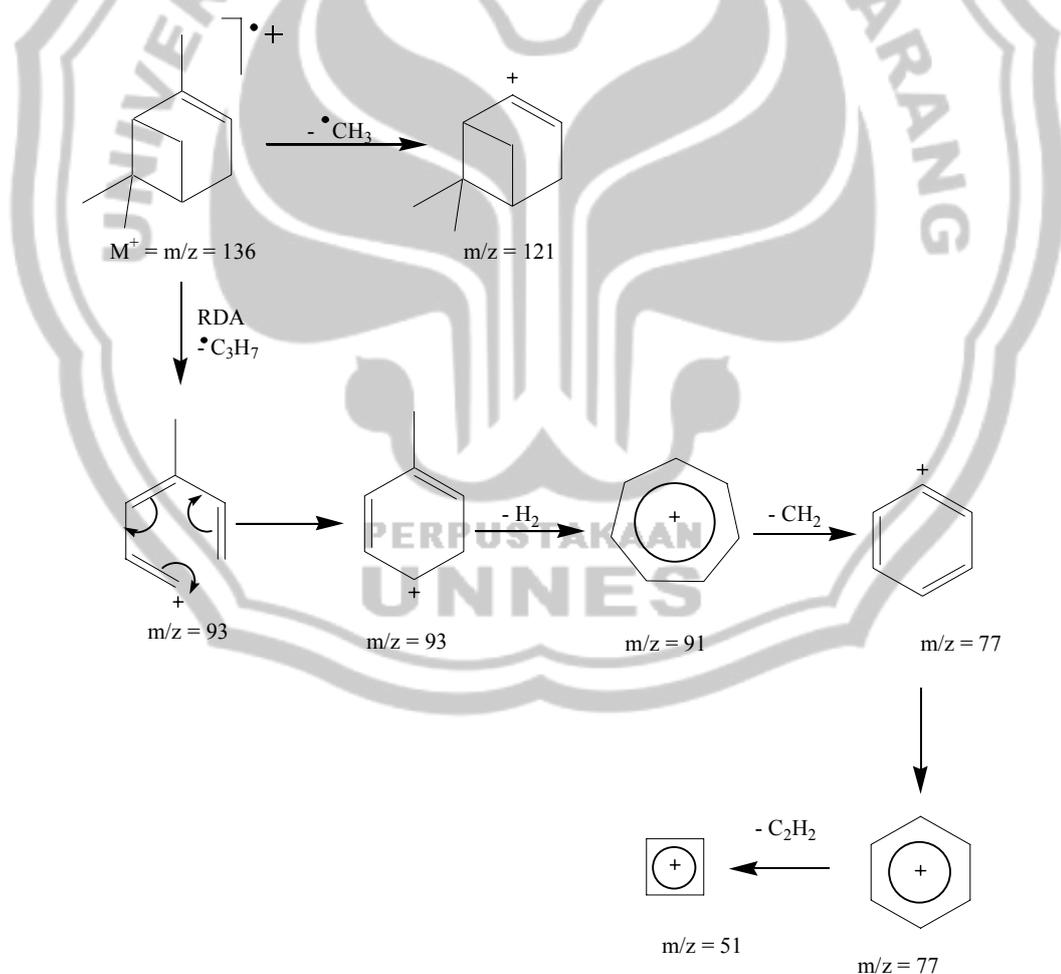


Gambar 4.2 Spektrum IR α – pinena

disebabkan oleh vibrasi tekukan gugus metilena ($-\text{CH}_2-$) dan pita pada 1446 cm^{-1} yang disebabkan oleh vibrasi gugus metil ($-\text{CH}_3$). Puncak duplet pada 1365 cm^{-1} adalah hasil dari vibrasi rentangan C- CH_3 asimetrik. Puncak ini diindikasikan bahwa α – pinena mengandung suatu gugus gem dimetil ($-\text{C}(\text{CH}_3)_2$). Puncak kecil pada 1660 cm^{-1} disebabkan vibrasi rentangan olefin trisubstitusi. Puncak tajam pada 768 cm^{-1} disebabkan oleh vibrasi keluar bidang gugus olefin.

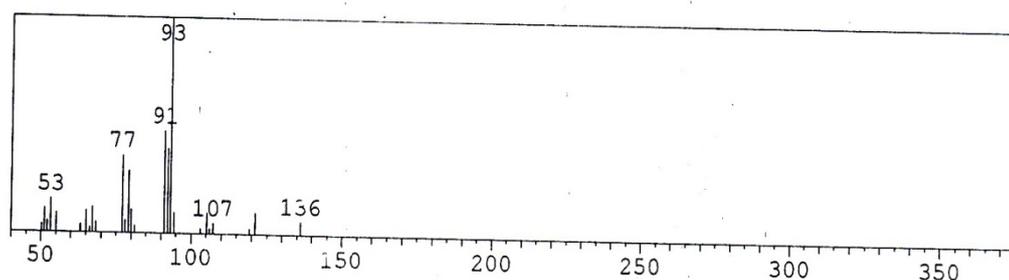
Analisis dengan kromatografi gas (gambar 4.1) menunjukkan bahwa puncak dengan waktu retensi 6,861 menit dimungkinkan adalah α – pinena, sedangkan puncak dengan waktu retensi 8,195 dan 9,489 dimungkinkan adalah β – pinena dan 3 – karena.

Pada spektrum massa α – pinena, puncak ion molecular pada $M^+ = m/e = 136$ mempunyai intensitas yang rendah. Hal ini mungkin disebabkan cincin beranggota empat yang menyebabkan ketidakstabilannya. α – Pinena mempunyai peak – peak lain pada $m/e = 121 = M-15$ (M – metil) dan $m/e = 93 = M - 43$



Gambar 4.3. Fragmentasi α – pinena

(M – isopropil). Puncak dasar pada $m/e = 93$ dapat dibentuk secara langsung dari ion induk. Puncak pada $m/e = 91$ dimungkinkan adanya ion tropilium ($C_7H_7^+$) dan puncak pada $m/e = 77$ berasal dari ion tropilium $-CH_2^+$. Fragmentasi senyawa α – pinena digambarkan pada gambar 4.3.



Gambar 4.4. Spektra massa senyawa α – pinena

Kesamaan spektrum massa α – pinena sampel dengan α – pinena standart menunjukkan bahwa sample α – pinena dari KPE perhutani Jateng layak untuk dipakai sebagai sampel penelitian. (Spektrum massa α – pinena standart pada lampiran 1).

4.2. Epoksidasi α – pinena

Epoksida merupakan eter siklik dengan cincin segitiga dengan salah satu atom pembentuknya adalah oksigen (Fessenden & Fessenden 1999).

Epoksidasi α –pinena dapat dilakukan dengan menggunakan $KHSO_5$ dan campuran dua fasa antara air, keton, diklorometana dan adanya katalis transfer fasa (Murray *et al* 1991). Oksidator yang berperan dalam reaksi epoksidasi alkena ini adalah dioksirana. Dioksirana dihasilkan dari reaksi antara $KHSO_5$ dengan keton. Reaksi pembentukan dioksirana ditunjukkan pada gambar 2.10.

Pembentukan dioksirana melibatkan penyerangan nukleofilik okson pada karbon karbonil yang diikuti dengan kehilangan kalium hidrogen sulfat. Mekanisme reaksinya ditunjukkan oleh gambar 2.11.

Reaksi dioksirana dengan α -pinena berjalan serempak dan bersifat adisi elektrofilik (Murray *et al* 1991). Reaksi epoksidasi α -pinena melalui zat antara dioksirana mempunyai beberapa kesulitan yaitu rendahnya kestabilan dioksirana sehingga reaksi harus dilakukan pada suhu rendah (0°C) dan pH mendekati netral (Curci 1980 dalam Wijayati 1997). Namun dengan menggunakan larutan penyangga NaHCO_3 reaksi bisa berjalan pada suhu $24 - 27^{\circ}\text{C}$ (Correy 1986 dalam Wijayati 1997) dan hal ini sudah dibuktikan oleh Wijayati (1997). Reaksi epoksidasi α -pinena ditunjukkan dalam subbab 2.6.

KHSO_4 (Pka 1,9) yang dihasilkan dari KHSO_5 (Pka 9,4) menyebabkan penurunan pH dari 1,58 menjadi 1,3 jika dalam sistem reaksi tidak terdapat NaHCO_3 (Zhu dan Ford, 1991). NaHCO_3 akan bereaksi dengan ion HSO_4^- yang terdapat dalam sistem reaksi sehingga terjadi larutan penyangga berkat adanya sisa asam dan garam dari asam tersebut.



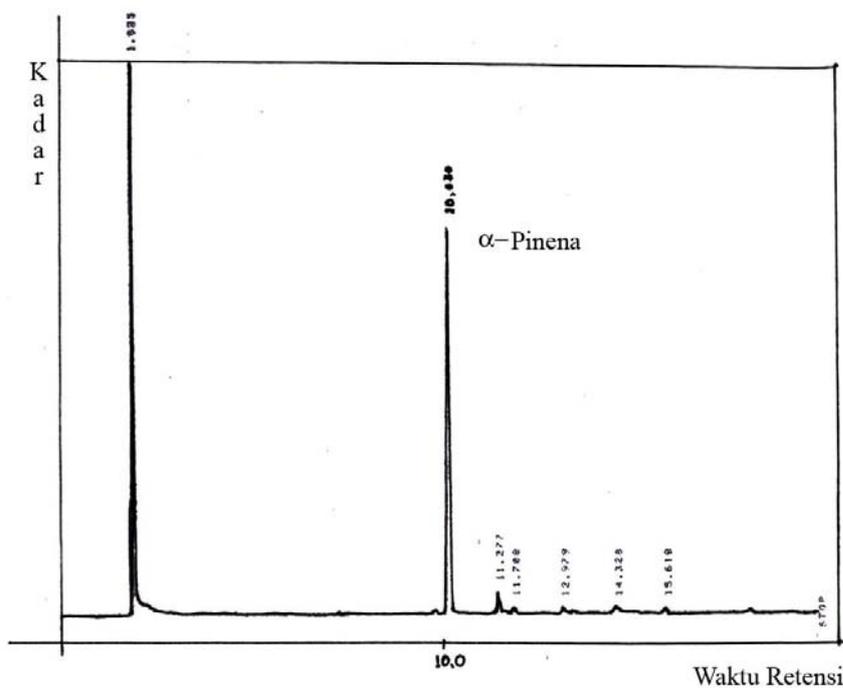
Untuk menjaga agar sistem reaksi tetap pada pH mendekati netral maka dilakukan pengontrolan dengan penambahan KOH 10%.

Penambahan larutan okson ke dalam larutan dilakukan bertahap selama 1,5 jam. Hal ini untuk menjaga konsentrasi okson tetap rendah di dalam larutan sehingga reaksi autodekomposisi peroksida/okson dapat diabaikan. Edward dan

Curci telah menunjukkan bahwa dimetildioksirana dalam suatu lingkungan yang kaya akan okson akan menghasilkan oksigen dan kalium hidrogen sulfat.

4.3. Reaksi α – pinena

4.3.1. Reaksi α – pinena dengan dimetildioksirana dalam pelarut diklorometana/aseton

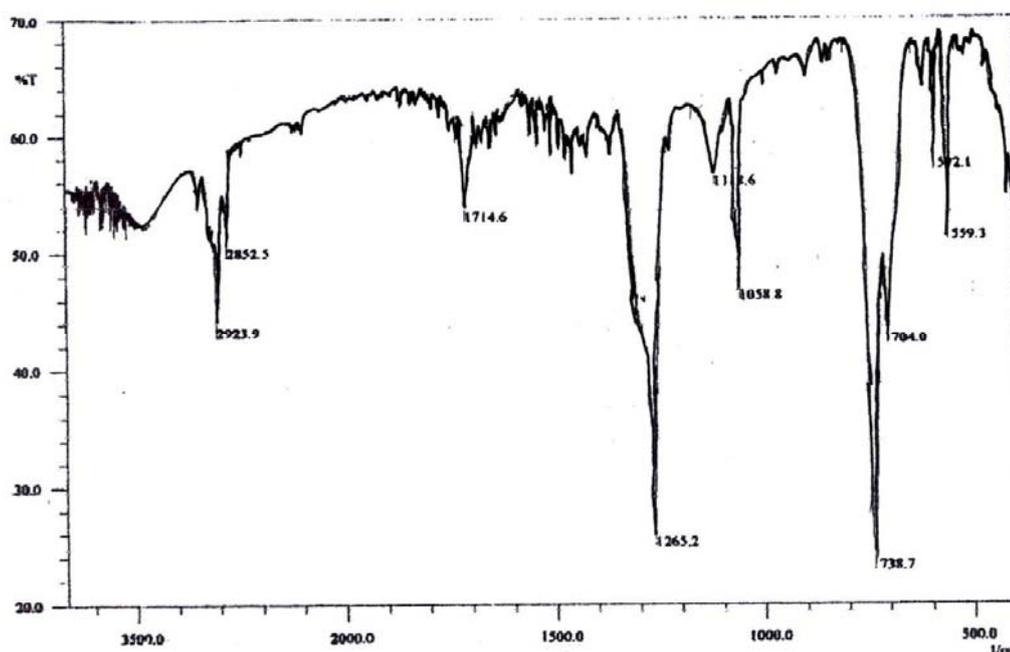


Gambar 4.5. Kromatogram hasil reaksi α – pinena dengan dimetildioksirana pada suhu 25-28°C, pH 7-8.(Hasil GC)

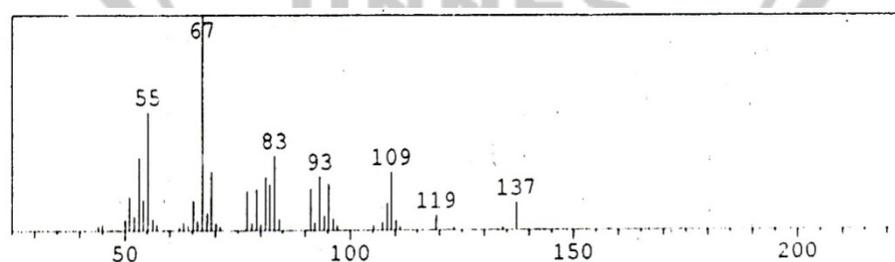
Dari analisis kromatografi gas dalam penelitian Nanik (gambar 4.5) menunjukkan bahwa puncak dengan waktu retensi 10,03 dimungkinkan adalah α – pinena oksida dengan kadar 88,19%.

Spektrum IR (gambar 4.6) menunjukkan bahwa tidak ada serapan melebar pada bilangan gelombang 3300-3600 cm^{-1} berarti cuplikan tidak mengandung gugus hidroksil. Tiga puncak tajam pada daerah 1265 cm^{-1} , 1058

cm^{-1} dan 738 cm^{-1} adalah tiga ciri untuk serapan epoksida. Hal ini menunjukkan bahwa reaksi antara α – pinena dengan dimetildioksirana dapat menghasilkan epoksida dan epoksida yang terbentuk tidak mengalami pembukaan cincin. Adanya serapan lemah pada 1700 cm^{-1} dimungkinkan adanya senyawa karbonil dari aseton.



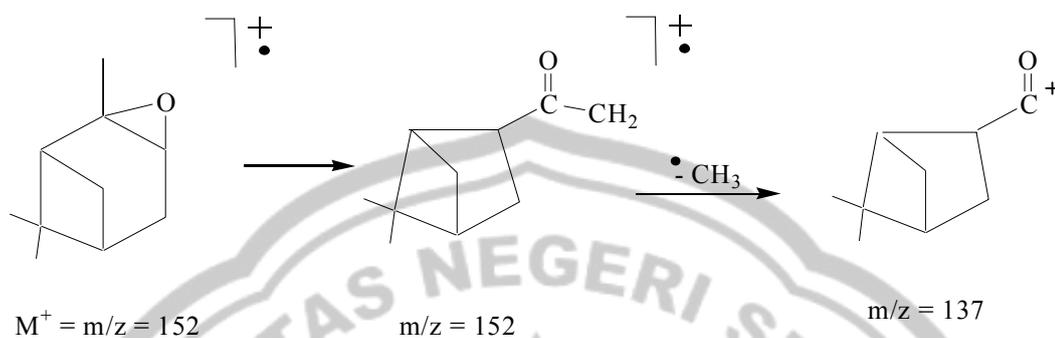
Gambar 4.6. Spektrum IR hasil reaksi α – pinena dengan dimetil dioksirana pada suhu pada $25 - 28^{\circ}\text{C}$, pH 7-8.



Gambar 4.7. Spektrum massa senyawa α – pinena oksida

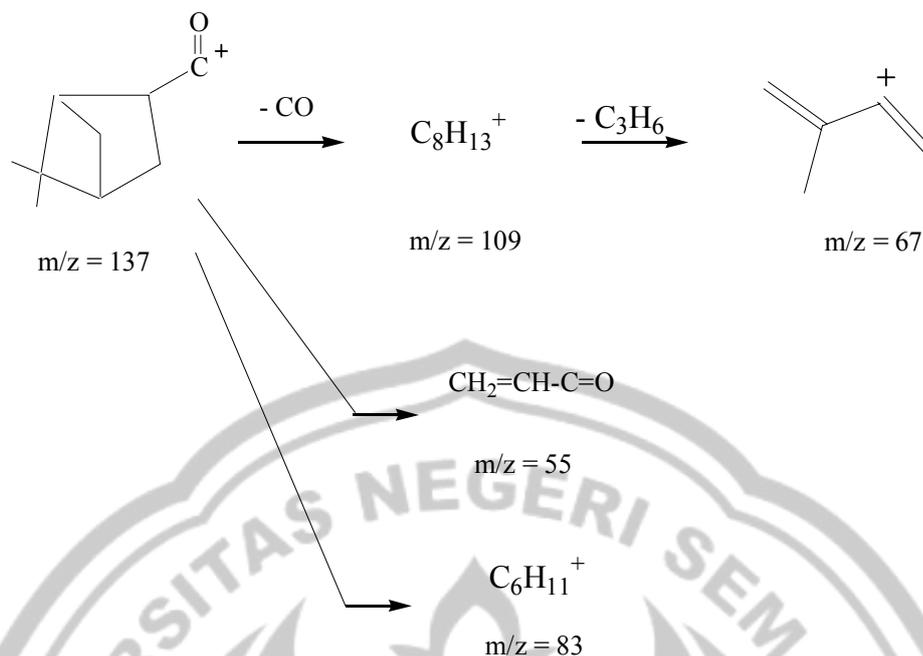
Dari spektrum massa pada gambar 4.7 dapat dianalisis bahwa tidak munculnya senyawa $M^+ = 152$, dimungkinkan senyawa α – pinena oksida yang

tidak stabil. Pecahan dengan $m/z = 137$ dimungkinkan dihasilkan dari terlepasnya gugus metil dari molekul induk, melalui penataan ulang menjadi senyawa karbonil. Peristiwa tersebut dapat dilihat dari gambar 4.8.



Gambar 4.8. Penataan ulang α – pinena oksida menjadi senyawa karbonil

Pecahan dengan $m/z = 109$ dihasilkan dari terlepasnya radikal C-O (karbonil) dari $m/z = 137$. Pecahan dengan $m/z = 109$ dapat mengalami pemecahan dengan terlepasnya gugus C_3H_6 sehingga menghasilkan pecahan dengan $m/z = 67$ yang merupakan puncak dasar. Pecahan dengan $m/z = 55$ dan $m/z = 83$ dimungkinkan dihasilkan dari pecahan dengan $m/z = 137$. Fragmentasinya dapat dilihat pada gambar 4.9.



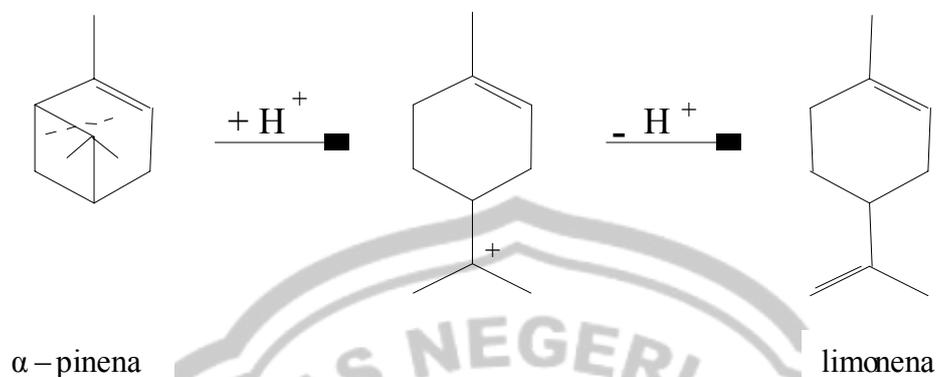
Gambar 4.9. Fragmentasi senyawa karbonil hasil reaksi α – pinena dengan dimetildioksirana dalam pelarut diklorometana/aseton

Fakta percobaan menunjukkan bahwa metode epoksidasi α – pinena dengan dimetildioksirana dalam pelarut diklorometan, menghasilkan epoksida 88,19 %.

4.3.2. Reaksi α – pinena dengan dimetildioksirana dalam pelarut aseton

Sampel α – pinena dalam penelitian ini telah mengalami isomerisasi menjadi senyawa limonena. Isomerisasi yaitu reaksi yang menghasilkan senyawa – senyawa yang mempunyai rumus molekul yang sama tetapi berbeda susunan atom – atomnya dalam ruangan reaktan utama (Grant & Grant 1998: 133). Dalam penelitian ini struktur senyawa α – pinena mengalami pembukaan cincin tetra siklik sehingga menjadi struktur senyawa limonena. Hal ini dikarenakan adanya pengaruh pelarut yang mengandung ikatan hidrogen yang

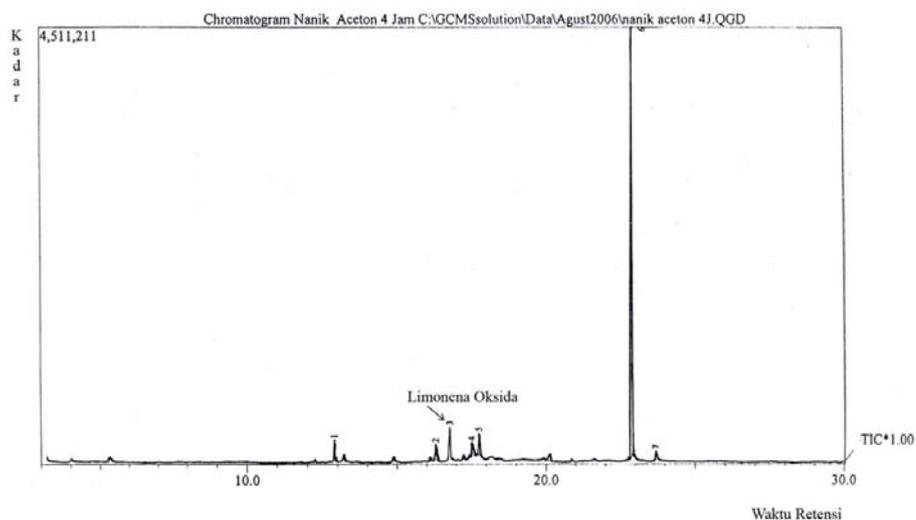
menyebabkan meningkatnya keasaman dari kondisi reaksi. Adapun skema reaksinya dapat ditunjukkan oleh gambar 4.10.



Gambar 4.10. Reaksi isomerisasi α – pinena

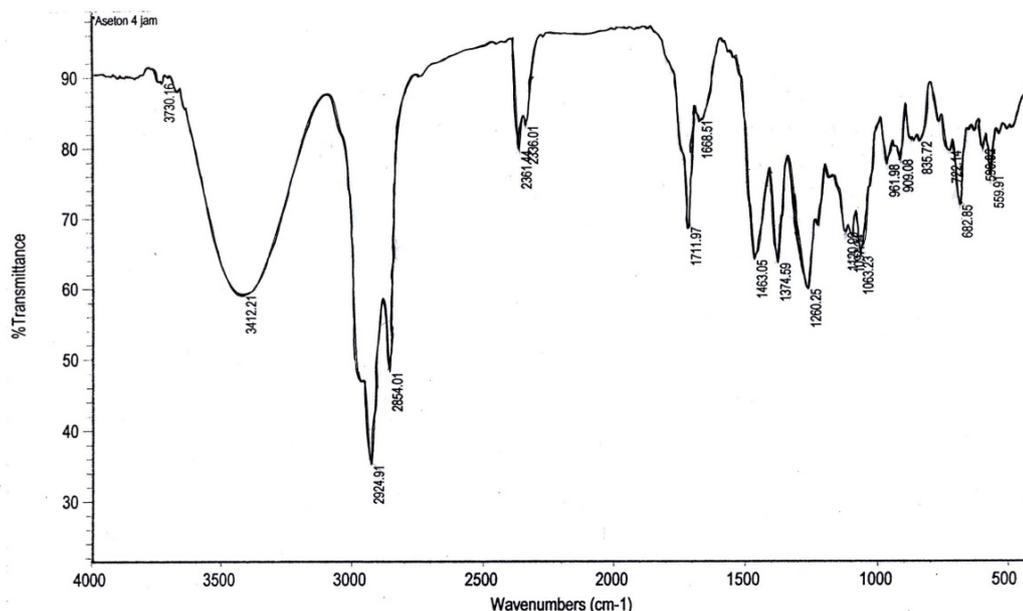
Perubahan struktur molekul pada peristiwa isomerisasi dapat terjadi dengan berbagai cara, antara lain : pemindahan gugus alkil, pergeseran pergeseran ikatan tunggal, pergeseran ikatan rangkap dan sebagainya. Penyebab terjadinya isomerisasi juga bermacam – macam, misalnya : asam, basa, panas dan bantuan suatu katalis (Pines 1977 dalam Wijayati 1997).

Reaksi α – pinena yang telah berisomerisasi menjadi limonena dengan dimetildioksirana dalam pelarut aseton menghasilkan suatu produk berupa limonena oksida pada waktu retensi 16,767 dengan kadar 6,44 %. Limonena mempunyai dua ikatan rangkap dengan posisi yang tidak terintangi sehingga sangat mudah untuk diadisi elektrofilik oleh dioksirana menjadi limonena oksida. Limonena oksida ditunjukkan oleh peak no.3 pada gambar 4.11.

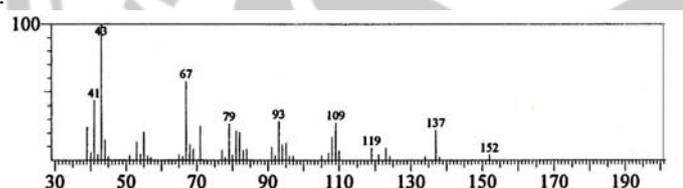


Gambar 4.11. Kromatogram GC limonene oksida pada reaksi α – pinena dengan dimetildioksirana dalam pelarut aseton

Pada gambar 4.12 menunjukkan adanya serapan melebar pada bilangan gelombang 3412 cm^{-1} menunjukkan adanya gugus hidroksil dalam cuplikan, hal ini diperkuat oleh serapan pada 1260 cm^{-1} dan 1063 cm^{-1} . Serapan pada bilangan gelombang 2924 cm^{-1} menunjukkan adanya CH_3/CH_2 asimetri, 2854 cm^{-1} menunjukkan adanya CH_3/CH_2 simetri, 1463 cm^{-1} menunjukkan adanya CH_3/CH_2 tekukan/bending sedangkan serapan pada 1374 cm^{-1} menunjukkan adanya cabang (gem dimetil). Gugus C-O- dideteksi dengan adanya serapan pada bilangan gelombang 1260 cm^{-1} dan 1063 cm^{-1} .

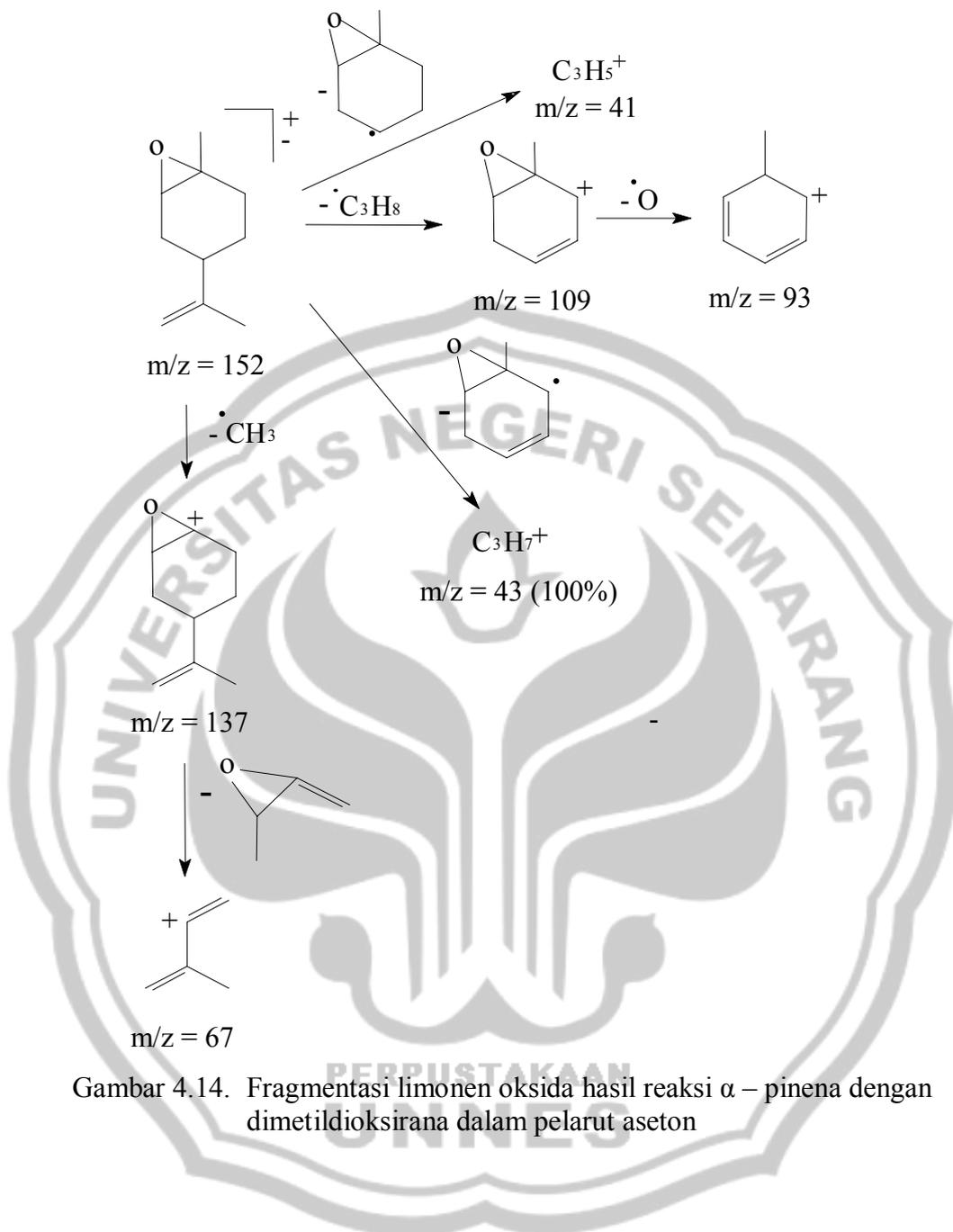


Gambar 4.12. Spektrum IR limonene oksida dari reaksi α – pinena dengan dimetildioksirana dalam pelarut aseton



Gambar 4.13. Spektrum massa senyawa limonena oksida hasil reaksi α – pinena dengan dimetildioksirana dalam pelarut aseton

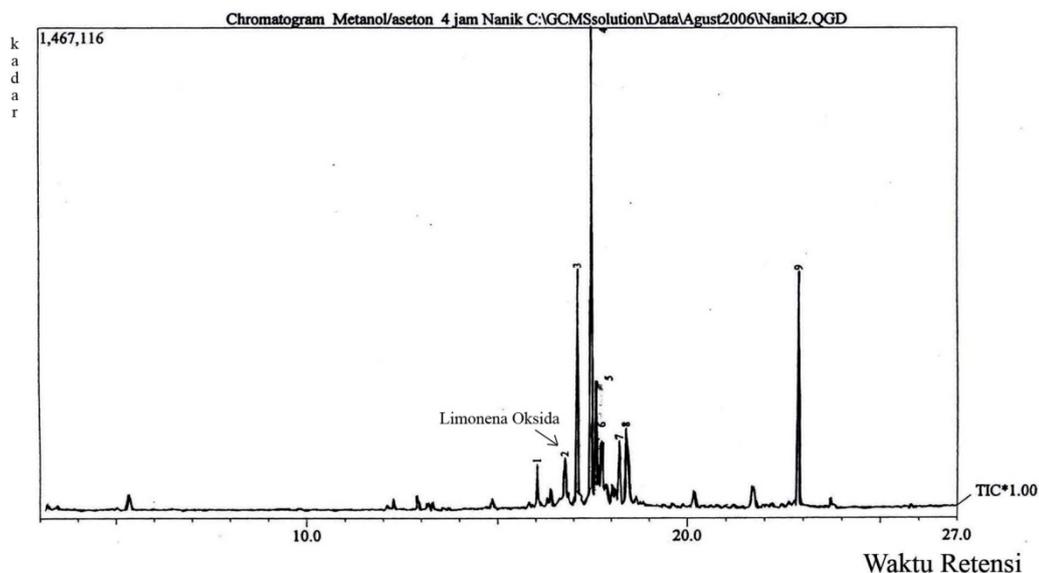
Dari spektrum massa diatas (gambar 4.13) dapat diketahui bahwa reaksi ini menghasilkan limonen oksida yang berat molekulnya 152. Senyawa tersebut mengalami pemecahan dengan menjadi $C_3H_7^+$ yang merupakan puncak dasar dan senyawa dengan $m/z = 109$, kemudian senyawa dengan $m/z = 109$ ini melepaskan O sehingga membentuk senyawa dengan $m/z = 93$. Senyawa induk juga mengalami pemecahan menjadi isopren yang kehilangan 1 atom H dengan $m/z = 67$ dan juga melepaskan atom O sehingga senyawa dengan $m/z = 137$. Adapun fragmentasinya dapat dilihat pada Gambar 4.14.



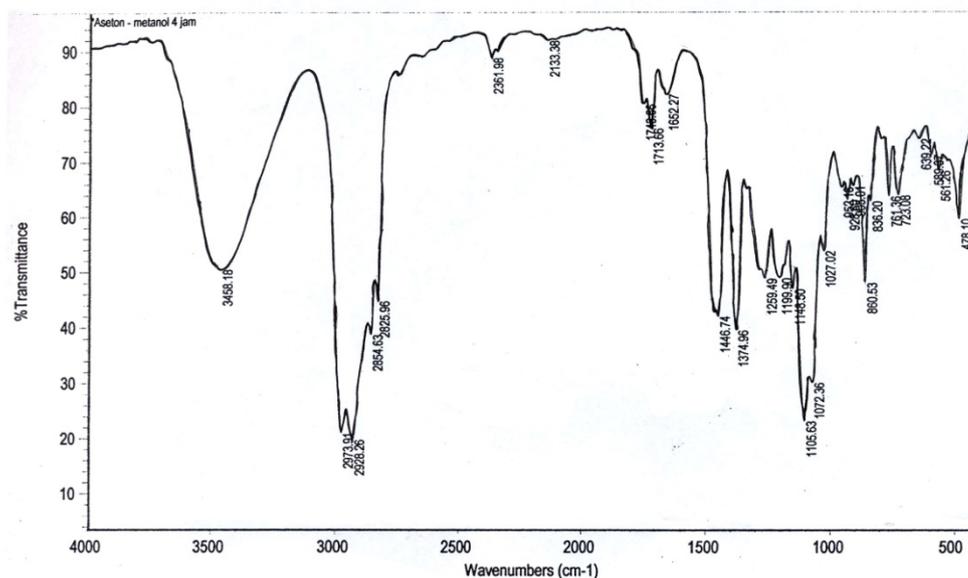
Gambar 4.14. Fragmentasi limonen oksida hasil reaksi α – pinena dengan dimetildioksirana dalam pelarut aseton

4.3.3. Reaksi α – pinena dengan dimetildioksirana dalam pelarut Metanol/aseton

Pada kromatogram GC pada gambar 4.15 ditemukan senyawa limonena dioksida pada peak no.2 dengan waktu retensi 16,767 menit dengan kadar yang cukup kecil yaitu 2,72 %. Sedangkan yang mempunyai kadar terbesar dengan waktu retensi 17,467 menit yang ditunjukkan oleh peak no.4 adalah senyawa oktanal dan dengan kadar urutan kedua adalah peak no.3 yaitu senyawa 2-heptadekanon muncul pada waktu retensi 17,097 menit selanjutnya peak no.9 dengan waktu retensi 22,871 menit adalah senyawa dimetil – N – tetradekilamin. Dengan ditemukannya senyawa limonena dioksida dalam produk reaksi α – pinena dengan dimetildioksirana dalam pelarut metanol/aseton ini dapat diketahui bahwa pada reaksi α – pinena dengan dimetildioksirana dalam pelarut metanol/aseton juga mengalami pembukaan cincin dari α – pinena menjadi isomernya yaitu limonena.

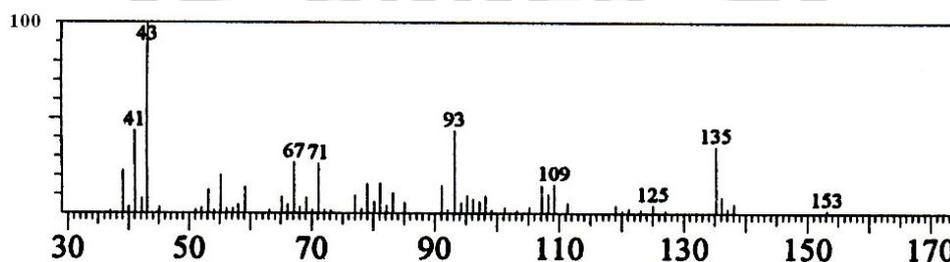


Gambar 4.15. Hasil GC limonena dioksida produk dari reaksi α – pinena dengan dimetildioksirana dalam pelarut Metanol/aseton



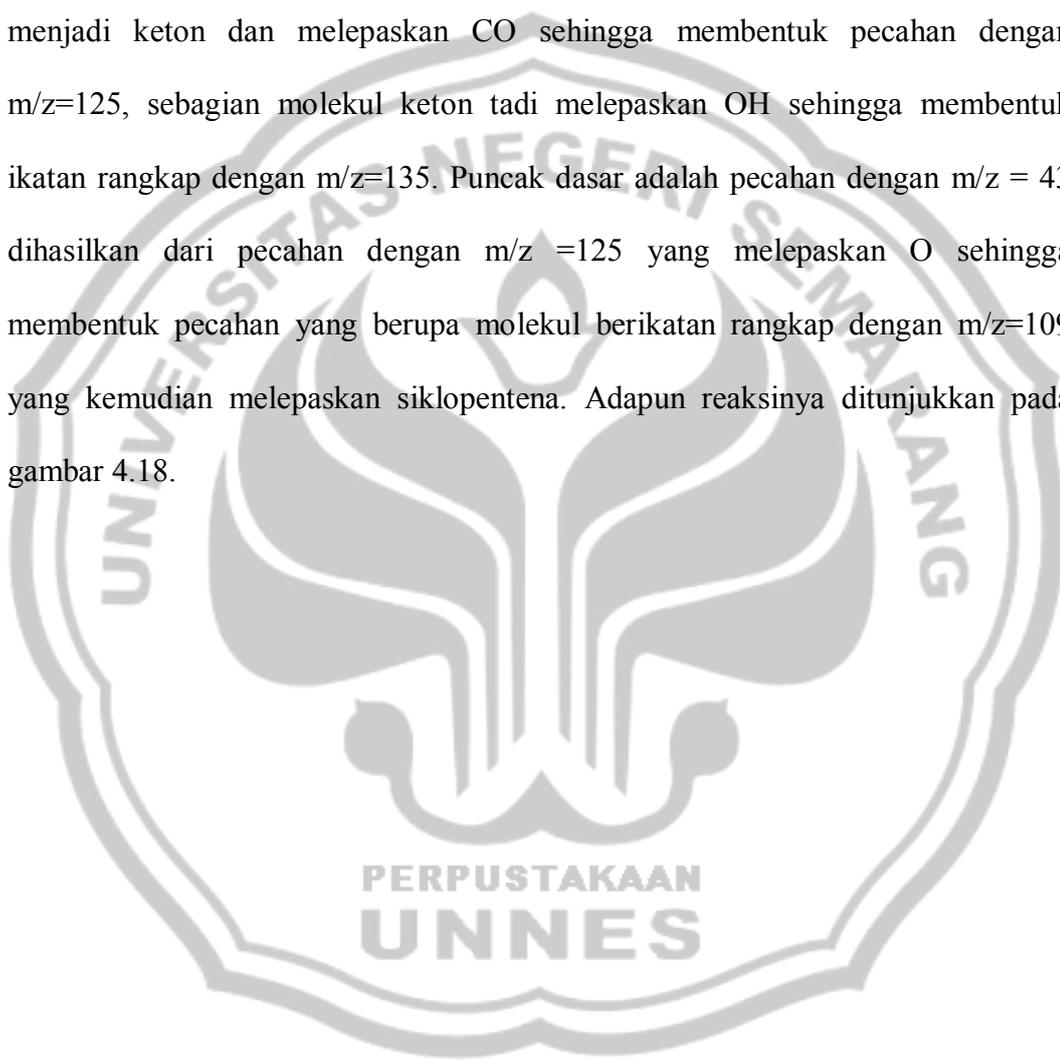
Gambar 4.16. Spektrum IR limonena dioksida hasil reaksi α – pinena dengan dimetildioksirana dalam pelarut Metanol/aseton

Spektrum IR (gambar 4.16) menunjukkan adanya serapan melebar pada bilangan gelombang 3458 cm^{-1} dan serapan C-O yang kuat dan runcing pada bilangan gelombang 1105 cm^{-1} . Pada bilangan gelombang 1652 cm^{-1} terdapat serapan lemah ikatan rangkap dua C=C sedangkan serapan CH terdapat di sebelah kanan 3000 cm^{-1} tepatnya pada serapan 2928 cm^{-1} sehingga serapan tersebut adalah serapan CH alifatik yang diperkuat oleh serapan lain pada 1446 cm^{-1} dan 1374 cm^{-1} yang menunjukkan gugus gem dimetil.



Gambar 4.17. Spektrum massa limonena dioksida hasil reaksi α – pinena dengan dimetildioksirana dalam pelarut Metanol/aseton

Puncak ion molekular pada $m/z = 168$ tidak muncul (gambar 4.17.) dimungkinkan karena senyawa limonena dioksida tidak stabil. Puncak dengan $m/z=153$ diperkirakan berasal dari molekul induk yang melepaskan radikal CH_3 yang kemudian mengalami isomerisasi yaitu salah satu epoksidanya berubah menjadi keton dan melepaskan CO sehingga membentuk pecahan dengan $m/z=125$, sebagian molekul keton tadi melepaskan OH sehingga membentuk ikatan rangkap dengan $m/z=135$. Puncak dasar adalah pecahan dengan $m/z = 43$ dihasilkan dari pecahan dengan $m/z = 125$ yang melepaskan O sehingga membentuk pecahan yang berupa molekul berikatan rangkap dengan $m/z=109$ yang kemudian melepaskan siklopentena. Adapun reaksinya ditunjukkan pada gambar 4.18.



4.4. Pembahasan

Metode dari penelitian ini diambil dari metode Baumstark (2004) yang meneliti tentang epoksidasi dari geraniol dengan dimetildioksirana. Dari penelitian Baumstark diperoleh hasil seperti dalam tabel 1 dan reaksinya dapat ditunjukkan pada gambar 2.14.

Tabel 2. Distribusi produk mono-epoksidasi geraniol dengan dimetildioksirana pada 23°C dalam berbagai pelarut

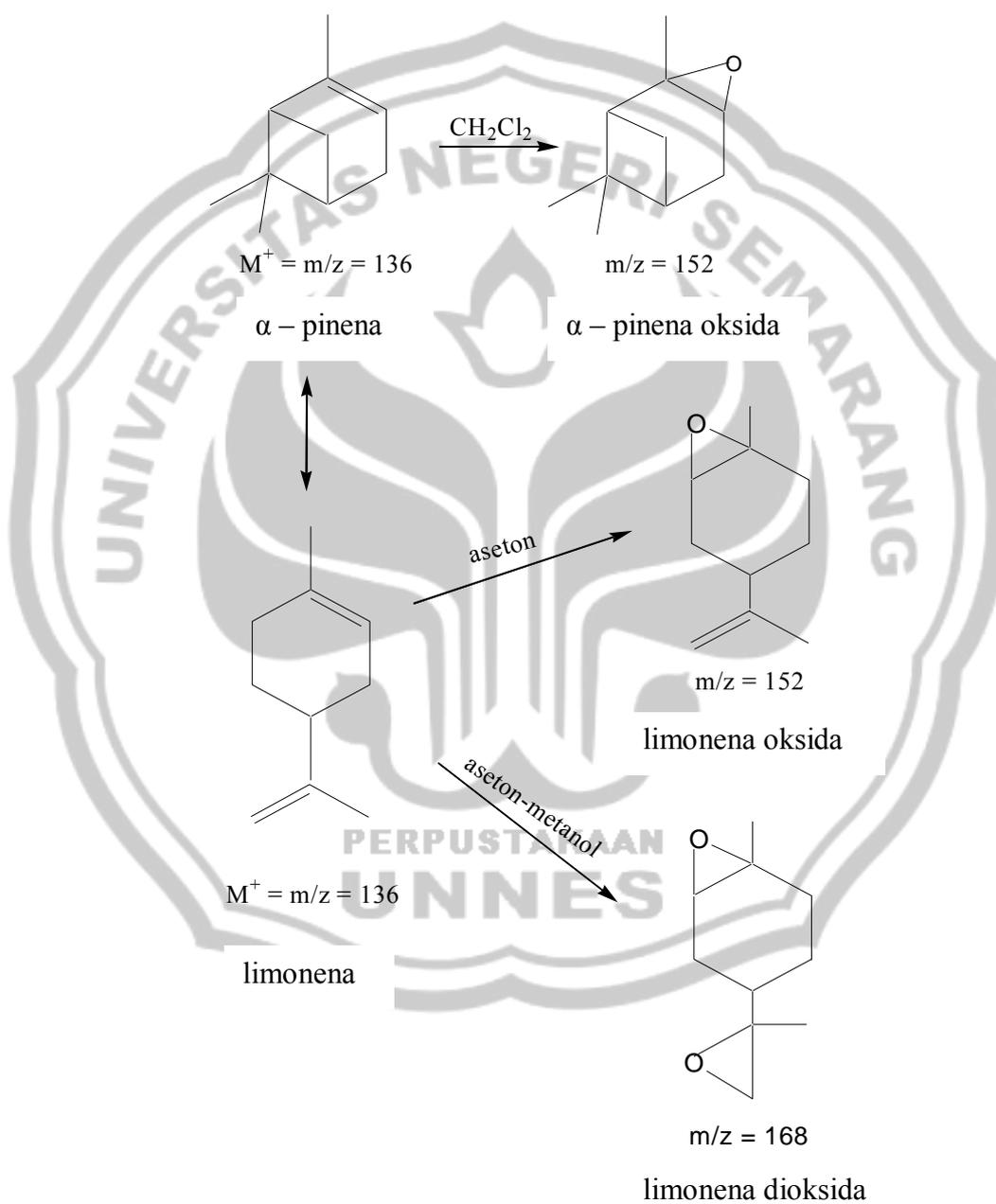
Pelarut	Distribusi produk (%)	
	A	B
Aseton ^a	68	32
CCl ₄ /aseton (9:1) ^a	52	48
Metanol/aseton (9:1) ^a	79	21
Metanol/aseton (9:1) ^a	84	16

Ket: a. Kering, b. Basah

Dari tabel 1 dapat dilihat bahwa secara umum produk A mempunyai kadar lebih tinggi karena posisi pembentukan epoksida terjadi pada ikatan rangkap yang kurang terintangi sterik dan dalam pelarut yang mempunyai ikatan hidrogen posisi 6,7 memiliki reaktifitas yang lebih tinggi dibanding posisi 2,3 karena posisi ini lebih nukleofilik sehingga mendeaktivasi secara induktif posisi 2,3. Namun dalam pelarut yang non-polar yaitu CCl₄ epoksidasi pada posisi 2,3 dapat ditingkatkan karena pada pelarut tidak terdapat ikatan hidrogen yang dapat meningkatkan rintangan sterik dari posisi 2,3.

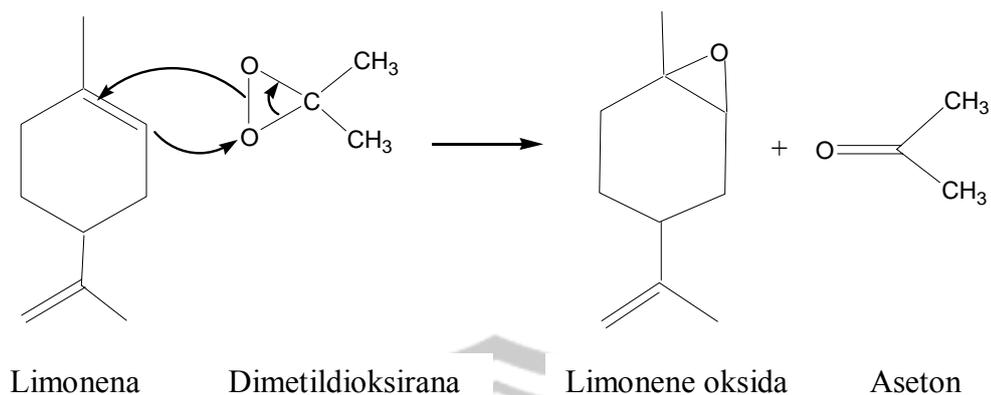
Tabel 3. Produk dari reaksi epoksidasi α – pinena

Pelarut	Nama Produk	Kadar produk %
CH ₂ Cl ₂	α – pinena oksida	88,19
Aseton	limonena oksida	2,72
Metanol/aseton (5:1)	limonena dioksida	6,44

Gambar 4.19. Skema fragmentasi senyawa α – pinena menjadi produk – produknya dalam berbagai pelarut

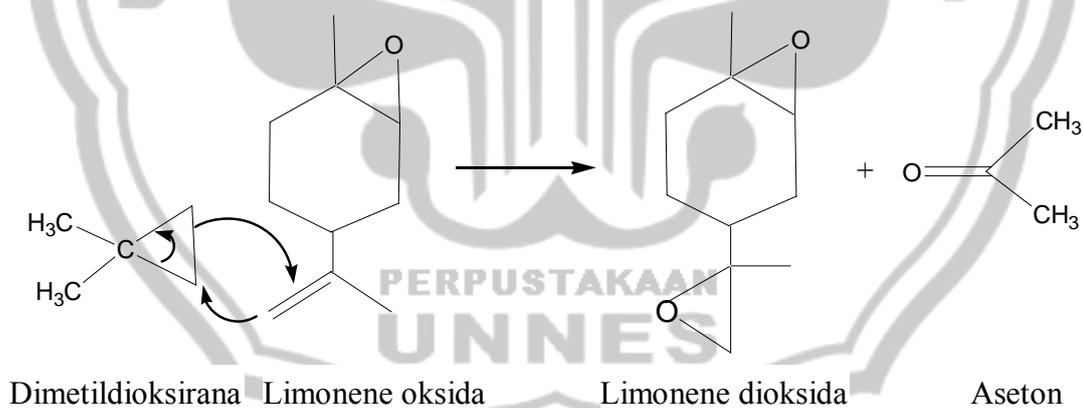
Menurut *Baumstark et al* (2004) ikatan hidrogen dan efek induksi dapat mempengaruhi produk reaksi epoksidasi karena dengan adanya ikatan ini maka senyawa yang akan diepoksidasi memiliki rintangan sterik, namun rintangan sterik dari ikatan hidrogen intramolekuler dapat diturunkan dalam sistem pelarut non polar. Pada penelitian ini CH_2Cl_2 memiliki kadar produk yang paling tinggi. Jika diurutkan dari tingkat kepolaran pelarut maka aseton memiliki kepolaran yang paling tinggi karena momen dipole aseton = 2,76 kemudian disusul oleh metanol = 1,69 (Raj K. Bansal, 1980) sementara diklorometan mempunyai bentuk yang simetris sehingga merupakan non polar. Adapun senyawa α – pinena itu sendiri adalah senyawa non polar maka akan lebih mudah jika reaksi dilakukan dengan pelarut yang non polar juga. Jadi pelarut yang lebih efektif untuk melakukan epoksidasi dari senyawa α – pinena adalah diklorometana (pelarut non polar).

Pada reaksi α – pinena dengan dimetildioksirana baik dalam pelarut aseton maupun metanol/aseton ditemukan bahwa penyerangan okidator kepada limonena terjadi pada ikatan rangkap yang ada pada posisi α terlebih dahulu bukan pada posisi ujung (metil). Hal ini dikarenakan pada posisi α lebih elektronegatif karena mendapatkan efek induksi dari metil cabang, sementara pada posisi ujung (metil) lebih elektropositif, sedangkan reaksi epoksidasi limonene bersifat adisi elektrofilik. Adapun skema reaksi penyerangan dimetil dioksirana terhadap limonene dapat digambarkan pada gambar 4.20.



Gambar 4.20. Skema reaksi pembentukan limonen oksida

Pada reaksi α - pinena dengan dimetildioksirana dalam pelarut metanol/aseton limonen epoksida mendapat serangan ulang oleh dimetildioksirana pada posisi alkena yang masih ada yaitu alkena di posisi ujung sehingga membentuk limonena dioksida. Adapun skema reaksinya ditunjukkan pada gambar 4.21.



Gambar 4.21. Skema reaksi pembentukan limonen dioksida

BAB 5

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1. Kesimpulan

Dari hasil penelitian dan pembahasan yang telah diuraikan dapat disimpulkan bahwa :

1. Pelarut yang cocok untuk reaksi epoksidasi α – pinena adalah diklorometana karena merupakan pelarut non polar dan tidak mengandung ikatan hidrogen.
2. Senyawa produk yang dihasilkan dari reaksi epoksidasi α – pinena dengan dimetildioksirana dalam diklorometana adalah α – pinena oksida, dalam pelarut pelarut aseton adalah limonena oksida sedangkan dalam pelarut campuran aseton dengan metanol adalah limonena dioksida.

5.2. Saran

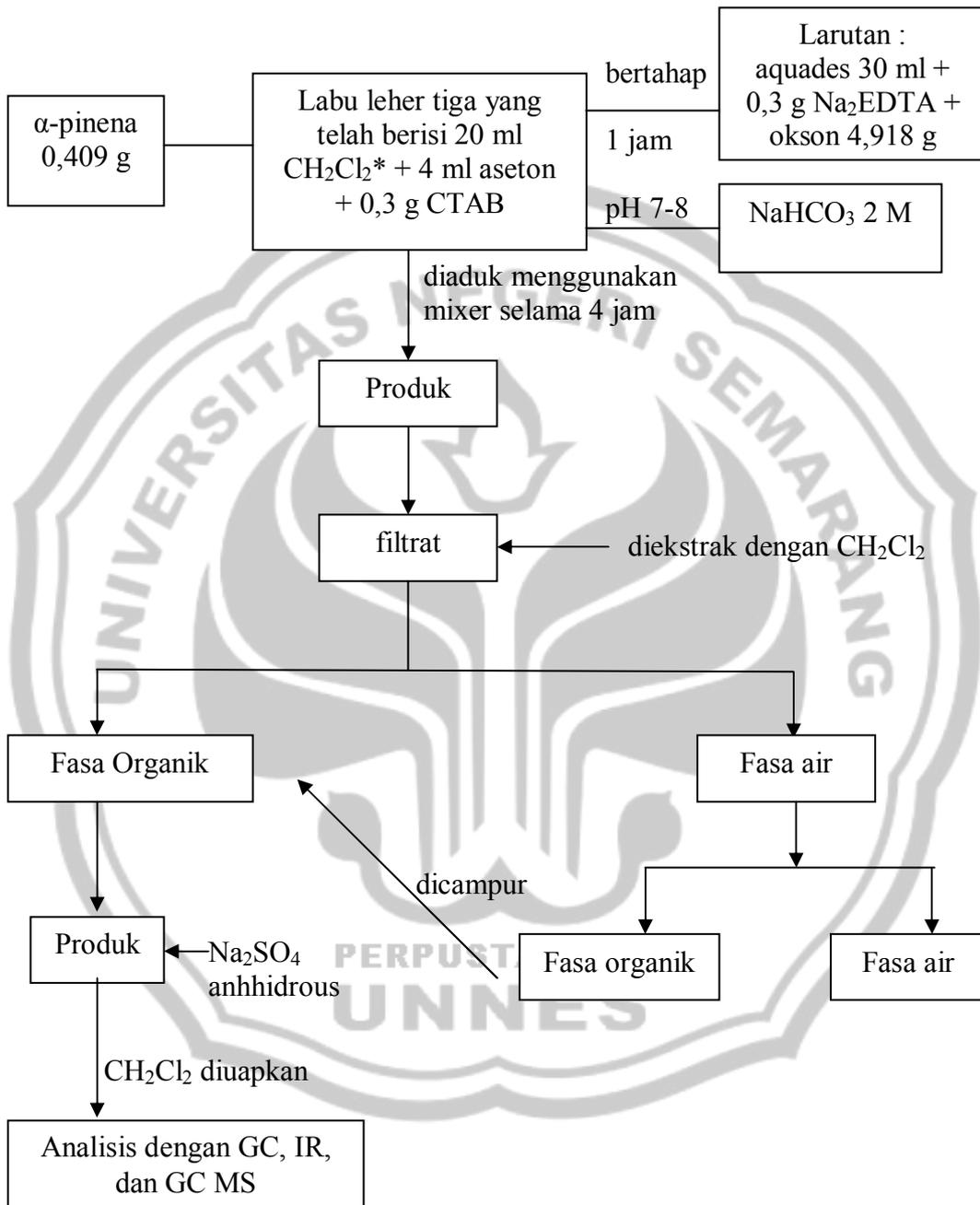
Dalam reaksi epoksidasi α – pinena sebaiknya menggunakan pelarut yang nonpolar dan tidak mengandung ikatan hidrogen agar memperoleh hasil yang optimum.

DAFTAR PUSTAKA

- Agusta, Andria. 2000. *Minyak Atsiri Tumbuhan Tropika Indonesia*. ITB, Bandung.
- Bansal, Raj K. 1980. *Organic Reaction Mechanism*. Tata McGraw-Hill Publishing Company Limited. New Delhi.
- Baumstark, A.L., P.J.Franklin, & P.C. Vasquez, B.S. Crow. 2004. *Kinetics of the Epoxidations of Geraniol and Model Systems by Dimethyldioxirane*. *Molecules*, 9, 117-124.
- Fessenden & Fessenden. 1999. *Kimia Organik*. Jilid 1. Edisi 3. Penerbit Erlangga: Jakarta
- Harborne, J.B. 1996. *Metode Fitokimia: Penuntun Cara Modern Menganalisa Tumbuhan*. Penerbit ITB Bandung.
- Hendayana, Sumar, Ph.D. 1994. *Kimia Analitik Instrumen*. Edisi Satu. IKIP Semarang Press.
- Listyanto, Basirin. 2005. *Pengaruh Konsentrasi Okson dan Waktu Reaksi terhadap Hasil Reaksi Epoksidasi α -Pinena dengan Dimetildioksirana*. Tugas Akhir II. FMIPA UNNES. Semarang.
- Maharani, Kartika. 2005. *Pengaruh Waktu Reaksi terhadap Hasil Reaksi Epoksidasi α -Pinena dengan Sikloheksildioksirana*. Tugas Akhir II. FMIPA UNNES. Semarang.
- Murray, Robert W. Megh singh, Brian L. Williams, & Hazel M. Moncrieff. *Diastereoselectivity in the Epoxidation of Substituted Cyclohexenes by Dimethyldioxirane*. *J. Org. Chem.* 1996, 61, 1830-1841.
- & Ramasubba Jeyaraman. 1992. *Dioxiranes*. 20. *Preparation and Properties of Some New Dioxiranes*. *J. Am. Chem. Soc.* 114, 1346-1351.
- Pranowo, Harno Dwi. 1995. *Epoksidasi Metileugenol dan Metilisogenol dengan Pereaksi Oksigen dan Asam Metakloroperbenzoat*. Tesis. FMIPA UGM. Yogyakarta.
- Poerwowidodo. 1990. *Gatra Tanah dalam Pembangunan Hutan Tanaman di Indonesia*. Rajawali Press. IPB. Bandung.

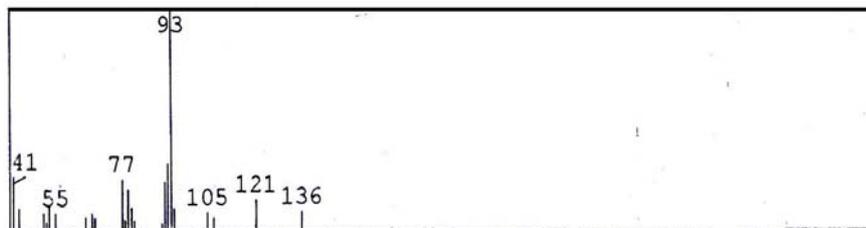
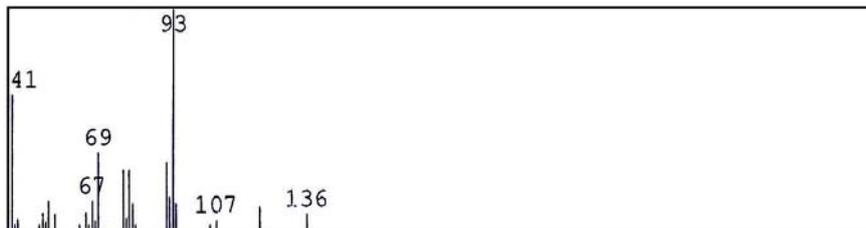
- Ratnasari, Twentin yuni. 2003. *Pengaruh Waktu Pengadukan terhadap Hasil Reaksi Oksidasi α -Pinena dengan Menggunakan asetofenondioksirana (Sistem Kalium Peroksomonosulfat / Okson – asetofenon)*. FMIPA UNNES. Semarang
- Rowlands, Gareth. 2002. (g.rowlands@sussex.ac.uk) Ar402, <http://www.sussex.ac.uk/Users/kafj6>.
- Sastrohamidjojo, Hardjono. 2002. *Kimia Minyak Atsiri*. FMIPA UGM. Yogyakarta.
- & Pranowo, H. D. 2002. *Sintesis Senyawa Organik*. FMIPA UGM. Yogyakarta.
- Wilbraham, Anthony C. dan Michael S. Matta. 1992. *Pengantar Kimia Organik dan Hayati*. Penerbit ITB. Bandung.
- Widiarto, Anggoro. 2000. *Pengaruh Jenis Katalis Asam Lewis pada reaksi Transformasi α -Pinena dari Minyak Terpentin*. FMIPA UNNES. Semarang.
- Wijayati, Nanik. 1997. *Sintesis α -Pinena Oksida dari α -Pinena Hasil Isolasi Minyak Terpentin dengan Dimetildioksirana (Sistem Kalium Peroksomonosulfat/Okson-Aseton)*. Tesis FMIPA UGM. Yogyakarta.

Lampiran 1 Skema prosedur kerja reaksi epoksidasi α -pinena menggunakan dimetildioksirana dengan variasi pelarut

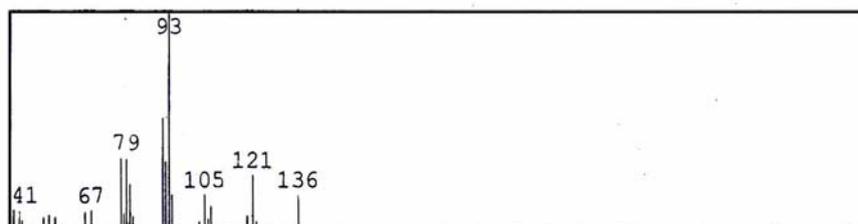


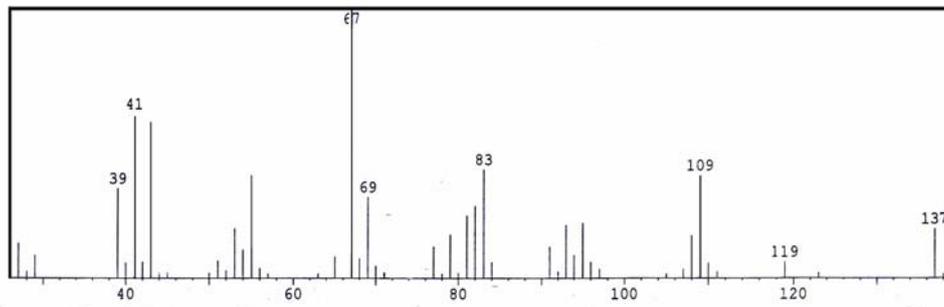
* dilakukan percobaan ulang dengan pelarut yang lain (CH_2Cl_2 diganti dengan, metanol, dan aseton saja).

Lampiran 2 Spektrum massa komponen minyak terpenin

a. α -pinena standarb. β -pinena

c. 3-karena



Lampiran 3 Spektrum massa senyawa α -pinena standar

Lampiran 4 Perhitungan – perhitungan

Perhitungan pembuatan 100 ml larutan NaHCO_3 2 M :

$$\text{MR NaHCO}_3 = 84 \text{ g/mol}$$

$$\text{Mol NaHCO}_3 = \text{konsentrasi} \times \text{volume}$$

$$= 2 \text{ M} \times 0,1 \text{ liter}$$

$$= 0,2 \text{ mol}$$

$$\text{Massa NaHCO}_3 = \text{mol} \times \text{MR}$$

$$= 0,2 \text{ mol} \times 84 \text{ g/mol}$$

$$= 16,8 \text{ g}$$

