

ISOMERISASI SENYAWA 3-CARENE MENJADI 4-CARENE MENGGUNAKAN KATALIS NaOH-KLOROTOLUENA

Sita Dwi Fatmawati, Tatang Shabur Juliato, Dwiarso Rubiyanto

Program Studi Ilmu Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Universitas Islam Indonesia
sita.fatmawati@yahoo.com

INTISARI

Telah dilakukan isomerisasi 3-carene menjadi 4-carene dengan katalis NaOH-klorotoluena. Katalis NaOH-klorotoluena dibuat dengan cara mereaksikan NaOH dan o-klorotoluena. Hasil isomerisasi menunjukkan bahwa NaOH-klorotoluena tidak dapat menjadi katalis pada isomerisasi 3-carene menjadi 4-carene. Namun, hasil reaksi dari NaOH dan o-klorotoluena diasumsikan membentuk senyawa fenol yang dapat mengkonversi 3-carene menjadi β -pinene. Persentase senyawa β -pinene yang dihasilkan sebesar 0,72%.

Kata kunci: isomerisasi, 3-carene, 4-carene, NaOH-klorotoluena, β -pinene

PENDAHULUAN

Di Indonesia terpenin dihasilkan dari getah pinus jenis pinus *merkusii*. Terpenin dihasilkan sebagai hasil atas proses distilasi dan hasil bawahnya berupa gondorukem. Produk gondorukem dapat diolah lebih lanjut untuk bahan baku industri kosmetik, antiseptik, perekat, cat, dan lain-lain. Sedangkan terpenin dapat digunakan untuk bahan baku industri minyak cat, bahan pelarut, isolasi, farmasi, dan lain-lain.

Sebagian besar hasil dari minyak terpenin di Indonesia terkadang diekspor keluar negeri dan sebagian

kecil dimanfaatkan di dalam negeri. Karena komponen utama dari terpenin adalah α -pinene, sehingga lebih banyak disintesis. Selain α -pinene terdapat juga 3-carene. Salah satu upaya pengembangan 3-carene adalah dengan mengkonversi sebagian dari 3-carene menjadi 4-carene. Senyawa 4-carene berperan dalam jalur sintesis memperoleh mentol dan isolimonen.

Metode konversi 3-carene menjadi 4-carene sendiri telah dikembangkan dari penelitian-penelitian sebelumnya. Penelitian yang telah dikembangkan 3-carene dapat

disintesis menghasilkan 4-carene dengan bantuan katalis basa organik. Penelitian sebelumnya telah dilakukan sintesis 3-carene menjadi 4-carene dengan menggunakan katalis Na-klorotoluena dimana telah diketahui bahwa katalis ini sangat mahal dan sulit didapatkan. Oleh karena itu, peneliti ingin melakukan sintesis 3-carene dengan menggunakan katalis lain yaitu NaOH-klorotoluena. NaOH merupakan senyawa bersifat basa kuat. Dengan demikian diharapkan katalis NaOH-klorotoluena ini merupakan katalis alternatif yang sangat ekonomis dan mudah didapatkan dalam memproduksi isolimonen.

METODE PENELITIAN

Bahan

3-carene Sigma Aldrich, Xylene J.T Baker, o-klorotoluena Schuchardt OHG NaOH

Alat

Satu set alat gelas, seperangkat alat refluks, thermometer, magnetic stirrer, penangas air dan GC-MS Shimadzu 2010 QS

Prosedur Penelitian

Pertama diambil 3-carene 10 mL, xylene 10 mL, o-klorotoluena 0,3 mL dan 0,3 gram NaOH kemudian dicampur di dalam gelas beker. Setelah itu campuran dimasukkan ke dalam labu leher dua dan dimasukkan pemutar magnet kedalam labu. Selanjutnya dinyalakan kondensor. Lalu diatur temperatur pada alat hingga suhu stabil. Setelah suhu stabil alat tidak perlu dimatikan, sampel diambil setelah 12 jam. Analisis larutan hasil dianalisis menggunakan GC-MS.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Bab ini akan menjelaskan proses dan hasil isomerisasi senyawa 3-carene menggunakan katalis organosodium. Tujuan dari isomerisasi senyawa 3-carene adalah untuk menghasilkan senyawa 4-carene yang merupakan bahan baku utama untuk produksi isolimonen pada proses lebih lanjut.

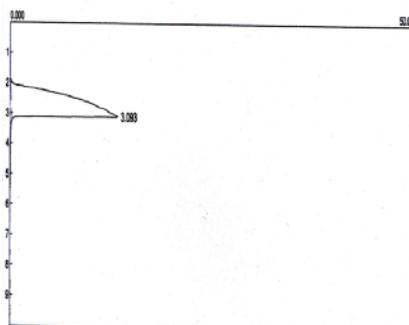
Dalam penelitian ini, katalis organosodium dibuat dengan mereaksikan NaOH dengan o-klorotoluena. Proses isomerisasi mulanya dilakukan dengan mencampurkan 3-carene, xylene, o-

klorotoluena dan NaOH yang akan digunakan. Setelah bahan tercampur kemudian direfluks selama 12 jam (*all night*). Fungsi xylene dalam proses isomerisasi adalah sebagai pelarut non polar yang dapat menghomogenkan sistem, sedangkan larutan o-klorotoluena berfungsi membentuk katalis basa organik. Perlakuan refluks bertujuan untuk menyempurnakan reaksi karena suhu optimal yang diperlukan untuk konversi 3-carene menjadi 4-carene diatas suhu kamar yaitu 170°C –

175°C. Sampel yang diperoleh pada proses isomerisasi dianalisis menggunakan Gas Chromatography Mass Spectrometry (GC-MS) untuk mengetahui senyawa 4-carene yang terbentuk.

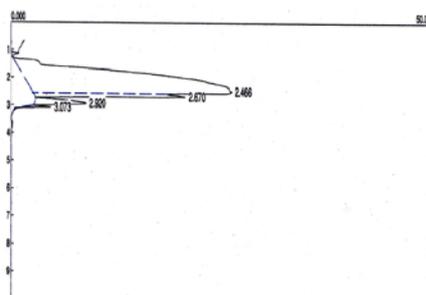
Analisis Reaktan

Sebelum dilakukan isomerisasi maka perlu diketahui konsentrasi reaktan mula-mula dengan cara menganalisis reaktan tersebut. Analisis reaktan dilakukan menggunakan GC-MS menghasilkan data sebagai berikut :



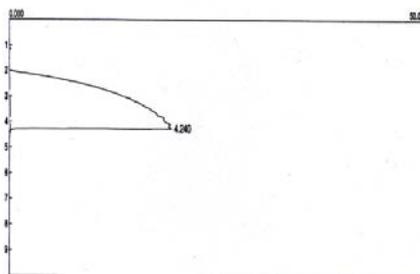
Gambar 1. Kromatogram 3-Carene

Gambar 1 menunjukkan kromatogram reaktan 3-carene. Pada waktu retensi 3,093 terdapat senyawa 3-carene dengan konsentrasi 100%.



Gambar 2. Kromatogram xylene

Gambar 2 menunjukkan kromatogram reaktan xylene. Kromatogram tersebut terdapat 3 puncak, kemudian dari 3 puncak tersebut dipilih puncak dengan konsentrasi tertinggi. Puncak dengan konsentrasi tertinggi pada waktu retensi 2,466 merupakan senyawa xylene dengan konsentrasi 85,6006%.



Gambar 3. Kromatogram o-klorotoluena

Gambar 3 di atas adalah kromatogram reaktan o-klorotoluena. Kromatogram tersebut menunjukkan satu puncak dengan konsentrasi tertinggi yaitu pada waktu retensi 4,240 konsentrasi senyawa o-klorotoluena adalah 100%.

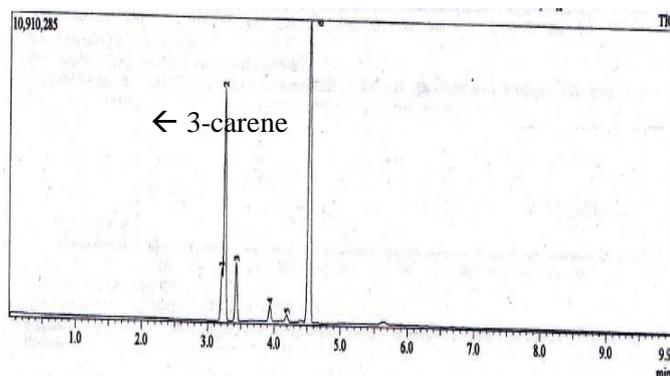
Katalis NaOH-klorotoluena

Isomerisasi 3-carene menjadi 4-carene menggunakan padatan basa NaOH. Untuk menjadi katalis basa organik maka NaOH direaksikan dengan o-klorotoluena. Namun suhu optimal yang dicapai pada reaksi isomerisasi ini 163°C, suhu ini lebih rendah dari suhu optimal refluks

yang diperlukan untuk mengkonversi 3-carene menjadi 4-carene. Larutan yang diperoleh berwarna kuning agak jernih. Pada akhir reaksi endapan katalis NaOH-klorotoluena berwarna putih, endapan tersebut dimungkinkan endapan NaOH.

Hasil Analisis Dengan GC-MS Isomerisasi 3-carene Menggunakan Katalis NaOH-klorotoluena

Larutan hasil reaksi isomerisasi kemudian dianalisis dengan GC-MS dan menghasilkan data analisis sebagai berikut:



Gambar 4. Kromatogram dengan katalis NaOH-klorotoluena

Dari gambar 4 diatas terdapat puncak dengan konsentrasi tertinggi, kemudian diidentifikasi nama senyawa dari komponen-komponen tersebut. Data yang diperoleh dapat ditampilkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Identifikasi senyawa dari komponen-komponen hasil isomerisasi menggunakan katalis NaOH-klorotoluena

No.	Waktu Retensi	Senyawa	%Area
1.	3,253	xylene	29,40
2.	3,936	o-klorotoluena	2,33
3.	4,194	Beta-pinene	0,72
4.	4,530	3-carene	53,53

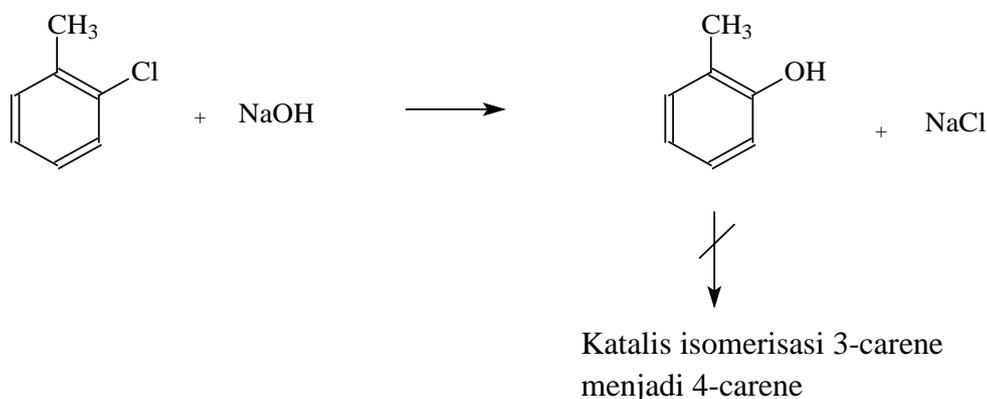
Pada kromatogram penggunaan katalis NaOH-klorotoluena terlihat 6 puncak, kemudian dari ke 6 puncak tersebut terlihat ada dua puncak dengan konsentrasi tertinggi yaitu puncak 2 dan puncak 6. Dari Tabel 4 diketahui bahwa puncak 2 adalah pelarut xylene sedangkan puncak 6 adalah senyawa 3-carene. Dari tabel diatas,

persentase area senyawa 3-carene adalah 53,53%. Hal ini menunjukkan NaOH-klorotoluena tidak dapat digunakan sebagai katalis pada reaksi isomerisasi 3-carene menjadi 4-carene karena senyawa 3-carene tidak terkonversi menjadi 4-carene.

Persamaan Reaksi NaOH Dengan o-klorotoluena

Untuk menunjukkan bahwa senyawa 4-carene tidak dapat

terbentuk adalah dengan persamaan reaksi dibawah ini :



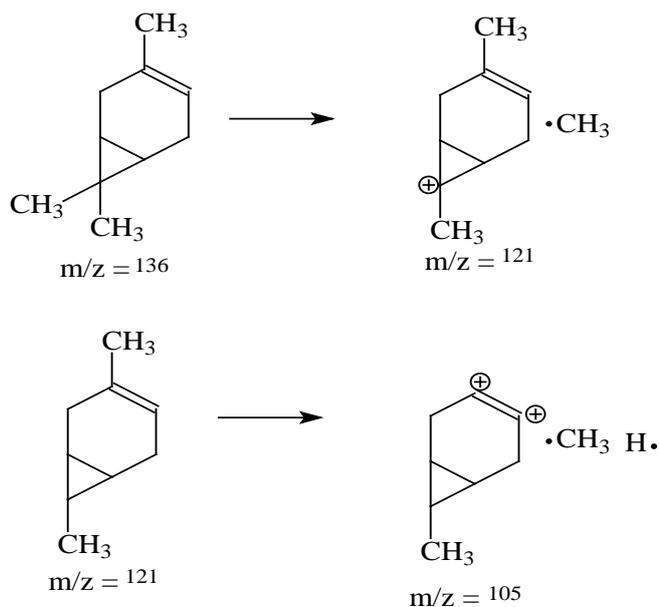
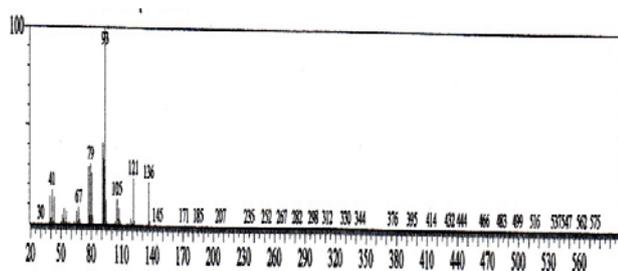
Gambar 5. Persamaan reaksi NaOH dengan o-klorotoluena

Dari persamaan reaksi diatas menunjukkan bahwa atom Cl pada senyawa o-klorotoluena merupakan gugus pergi yang baik (*leaving group*) sehingga akan mengikat ion Na^+ . Sedangkan atom C nomor 2 pada senyawa toluene yang kekurangan elektron, kemudian ion OH^- yang elektronegatif karena kelebihan elektron menjadi pendonor elektron pada atom C tersebut. NaOH dapat bereaksi dengan o-klorotoluena namun tidak bereaksi katalitik karena adanya gugus hidroksi yang terikat pada senyawa toluena. Sehingga katalis NaOH-klorotoluena tidak dapat digunakan sebagai katalis pada reaksi

isomerisasi 3-carene menjadi 4-carene.

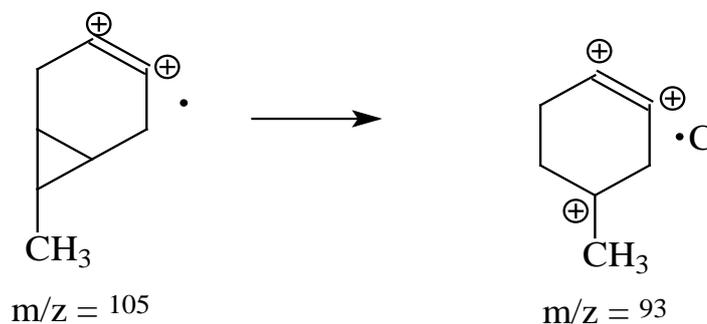
Spektrum Massa Senyawa 3-carene

Untuk memastikan bahwa senyawa tersebut adalah 3-carene maka dapat dilihat pada data spektrometri massa yang tersedia, pada waktu retensi 4,530 diidentifikasi sebagai senyawa 3-carene karena memiliki m/z 136, dimana bobot molekul ini merupakan bobot molekul dari 3-carene. Selain itu hasil fragmentasi spektrometri massa menampilkan spektrum 3-carene sebagai berikut :



Gambar 6. Spektrum 3-carene

Dari spektrum diatas diperoleh fragmentasi senyawa 3-carene. Kelimpahan fragmentasi yang paling stabil ditunjukkan pada m/z 93. Uraian fragmentasi senyawa 3-carene adalah sebagai berikut:

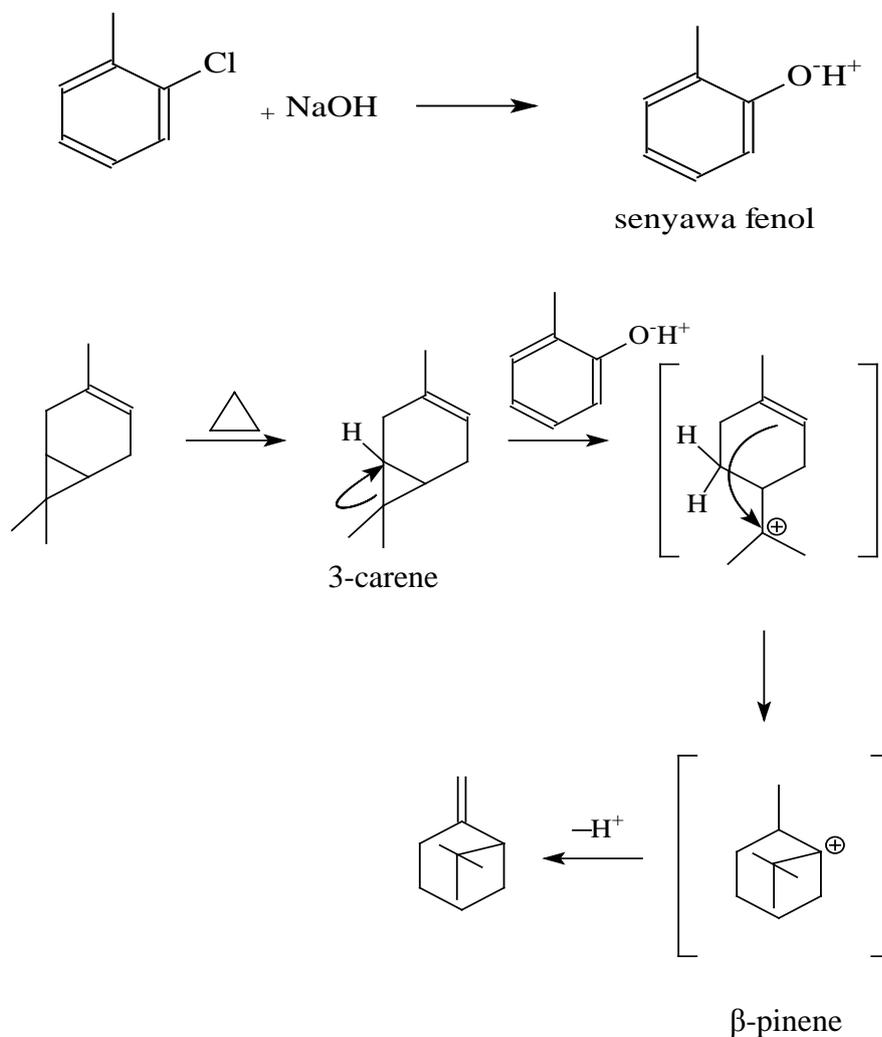


Gambar 7. Fragmentasi 3-carene

**Senyawa Baru Yang Terbentuk
Dari Konversi 3-carene
Menggunakan Katalis NaOH-
klorotoluena**

Hasil analisis GC-MS menunjukkan terdapat senyawa baru yang terbentuk pada reaksi isomerisasi yaitu senyawa β -pinene yang ditunjukkan pada waktu retensi

4,194 dengan persentase area 0,72%. Hal ini dimungkinkan senyawa NaOH yang bereaksi dengan o-klorotoluena dapat mengkonversi senyawa 3-carene menjadi β -pinene karena membentuk gugus fenol pada Gambar 10. Mekanisme reaksi pembentukan senyawa β -pinene dari 3-carene dengan senyawa fenol adalah sebagai berikut :



Gambar 8. Mekanisme reaksi 3-carene menjadi β -pinene

Mekanisme reaksi pada gambar diatas menjelaskan bahwa pemanasan dapat memutuskan ikatan pada atom C nomor satu sehingga sepasang elektron berpindah ke atom C nomor 1. Sepasang elektron yang berpindah tersebut menyebabkan atom C 1 negatif (karbanion), karbanion tersebut mengikat H⁺ pada senyawa fenol dimana diketahui bahwa senyawa fenol bersifat asam. Ikatan rangkap pada C 3 memberikan sepasang elektron pada atom karbon cabang yang kekurangan elektron sehingga senyawa tersebut stabil menjadi β -pinene.

Kesimpulan

DAFTAR PUSTAKA

- Albert B, Booth, Jekyii Island, Ga., assignor to Hercules Incorporated, Wilmington, Del., a corporation of Delaware., 1968, *Isomerization of 3-Carene to 4-carene and Further Conversion of 4-carene*, (Cl.260-675.5).
- Anikeev. V. I , Yermakova. A, 2009, *Thermal transformations of monoterpene compounds in supercritical lower alcohols*, Boreskov Institute of Catalysis SB RAS.
- Atkins, Peter W., Julio de Paula, 2006, *Physical Chemistry 4th Edition*, Wiley-VCH, Weinheim
- Chafidz, A, 2011, *Pengaruh Jumlah Mol Natrium Hidroksida Terhadap Kadar Isoeugenol pada Isomerisasi Eugenol Menggunakan Pelarut Etilen Glikol*, Universitas Brawijaya
- Pavia, Donald L., Gary M. Lampman, 2006. *Introduction to Organic Laboratory Techniques (4th Ed.)*. Thomson Brooks/Cole.
- Sastrohamidjojo, H., 2004, *Kimia Minyak Atsiri*, Liberty, Yogyakarta.
- Sastrohamidjojo, H., 2007, *Kromatografi*, Gadjah Mada University Press, Yogyakarta.

Dari hasil penelitian isomerisasi 3-carene menjadi 4-carene dengan katalis yang berbeda dapat disimpulkan bahwa :

1. NaOH-klorotoluena tidak efektif untuk katalis pada reaksi isomerisasi 3-carene menjadi 4-carene.
2. Senyawa fenol yang dihasilkan dari reaksi NaOH dengan o-klorotoluena diasumsikan dapat mengkonversi senyawa 3-carene menjadi β -pinene. Senyawa β -pinene yang terbentuk sebanyak 0,72%.

- SIDS, 2001, *2-chlorotoluene*, SIDS International Assessment Report, Orlando
- Sjamsul, A., 1986, *Kimia Organik Bahan Alam*, Departemen Pendidikan dan Kebudayaan, Jakarta.
- Stolle, A., 2008, *Study On The Pyrolysis Behavior Of Some Monoterpenes And Monoterpenoids- A Mechanistic And Kinetic Overview*, Friedrich-Schiller University Jena, Jena
- Stolle, A., Ondruschka, 2009, *Thermal Rearrangements of Monoterpenes and Monoterpenoids*, Friedrich-Schiller University Jena, Jena
- [Upm-Kymmene Corporation](#), 2012, *Process And Apparatus For Producing Hydrocarbons By Hydrogenating A Terpene Feed*, Paten No EP 2454343 A2
- Wibowo W., P.S Wahyudi, 2002, *Aplikasi Reaksi Katalisis Heterogen untuk Pembuatan Vanili Sintetik (3-hidroksi-2-metoksibenzaldehida) dari Eugenol (4-allil-2-metoksifenol) Minyak Cengkeh*, Universitas Indonesia, Depok