

KAJIAN JEJAK REAKSI ISOMERISASI ESTRAGOL MENJADI CIS-ANETOL DAN TRANS-ANETOL

Asep Kadarohman, Gebi Dwiyantri, Rizki Maryam Astuti.

Program Studi Kimia, FPMIPA, UPI Bandung

ABSTRAK

Reaksi isomerisasi estragol dalam suasana basa menghasilkan *cis*- dan *trans*-anetol. Dengan dihasilkannya dua produk reaksi, maka ada dua kemungkinan jejak reaksi isomerisasi yaitu paralel dan konsekutif. Temuan jejak reaksi ini diharapkan dapat memberikan informasi mengenai mekanisme reaksi yang terjadi. Reaksi isomerisasi estragol dilakukan dengan variasi jenis dan jumlah pelarut, jumlah basa, suhu dan waktu reaksi. Produk hasil reaksi dianalisis dengan GC, GCMS dan IR. Hasil penelitian menunjukkan bahwa jejak reaksi isomerisasi estragol baik dalam pelarut etanol maupun etilen glikol adalah paralel. Mekanisme reaksi isomerisasi estragol kemungkinan terjadi melalui zat antara ion karbanion.

Kata kunci: *estragol, cis-anetol, trans-anetol, jejak reaksi isomerisasi*

ABSTRACT

Estragole isomerization reaction in base condition yields *cis*- and *trans*-anethole. A isomerization reaction with different products can proceed in more than one way. They are parallel and consecutive reaction ways. This reaction way can give information about reaction mechanism. Estragole isomerization reaction is done in the various kinds and amounts of solvent, various of base ratios, and at various times and temperatures. Reaction products are analyzed with Gas Chromatography (GC), Mass Spectroscopy (MS), and IR Spectroscopy. This experiment shows the estragole isomerization reaction way in ethanol and ethylene glycol is parallel. Estragole isomerization mechanism proceed by carbanion intermediate.

Keywords: *estragole, cis-anethole, trans-anethole, isomerization reaction way*

PENDAHULUAN

Ilmu kimia merupakan satu bidang ilmu yang sangat terkait dengan pengelolaan sumber daya alam, sehingga pengembangannya secara tepat dan terarah merupakan salah satu kunci sukses dalam memasuki persaingan global terutama dalam sektor industri.

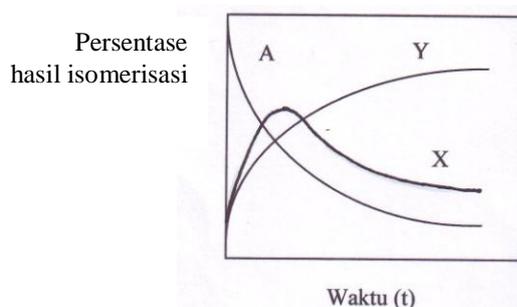
Kimia minyak atsiri yang merupakan salah satu bagian ilmu kimia, perlu dikaji secara intensif. Hal ini disebabkan Indonesia merupakan salah satu Negara penghasil minyak atsiri terbesar di dunia (Agusta, 2000). Selama ini, Indonesia memenuhi 95% kebutuhan minyak atsiri dunia, tetapi dalam bentuk bahan mentah (<http://www.suara merdeka.com/harian /0611/20/eko05.htm>).

Salah satu tumbuhan penghasil minyak atsiri di Indonesia adalah tanaman selasih (*Ocimum basilicum*). Minyak atsiri yang diambil dari daun selasih segar mengandung estragol sebagai komponen utamanya sebanyak 89,50% (Agusta, 2000). Estragol merupakan salah satu senyawa turunan alilfenol yang terbentuk melalui jalur shikimat (fenilpropanoid) (Achmad, 1986), dan dapat diisomerisasi menjadi anetol.

Penelitian tentang isomerisasi estragol telah banyak dilakukan, diantaranya adalah penelitian Kishore dan Kannan (2005) yang mengkaji pengaruh katalis *hydrotalcites* (HTs) terhadap isomerisasi estragol dan hasil penelitiannya menunjukkan bahwa katalis yang paling efektif adalah katalis MgAl-4HT, NiAl-4HT, MgNiAl-31 dan MgCoAl-31, penelitian Risnayeti dan Mas'ud (1997) mengkaji tentang mekanisme isomerisasi estragol-anetol dengan metode resonansi magnet inti-fraksinasi isotropik alami spesifik, dan penelitian Sharma, *et al.* (2005) mengkaji pengaruh kompleks logam terhadap reaksi isomerisasi estragol tanpa menggunakan pelarut, dan hasil penelitiannya menunjukkan bahwa kompleks $\text{RuCl}_3(\text{AsPh}_3)_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ merupakan katalis yang paling efektif. Walaupun penelitian tentang isomerisasi estragol bukan hal yang baru, tetapi belum ada penelitian yang mengkaji jejak reaksi isomerisasinya. Oleh karena itu, penelitian tentang kajian jejak reaksi isomerisasi estragol ini dilakukan, karena dengan mengetahui bagaimana jejak reaksinya, kondisi reaksi dapat dikontrol sehingga produk dapat dihasilkan dengan maksimal.

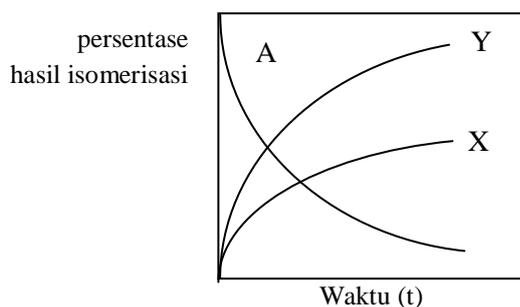
Menurut Bansal (1978), suatu reaksi dapat berlangsung secara konsekutif atau paralel. Begitu pula dengan reaksi isomerisasi estragol. Reaksi isomerisasi dapat berlangsung secara konsekutif atau paralel. Jika reaksi berlangsung secara konsekutif, *cis*-anetol yang dihasilkan dalam isomerisasi akan mengalami reaksi selanjutnya membentuk *trans*-anetol, sehingga dalam reaksi ini hanya diperoleh satu produk akhir yaitu *trans*-anetol. Namun demikian, tidak menutup kemungkinan reaksi isomerisasi estragol dapat berlangsung secara paralel. Pada reaksi paralel, *cis*-anetol dan *trans*-anetol akan berada dalam komposisi yang tetap, sehingga dihasilkan dua produk akhir dengan jalan reaksi yang tidak saling berhubungan. Jejak reaksi estragol ini dapat

ditentukan dari grafik hubungan konsentrasi (%) *cis*- dan *trans*-anetol yang diperoleh terhadap waktu (t). Adapun grafik dari reaksi konsekutif ditunjukkan pada Gambar 1. (Kadarohman, 2003).



A: Estragol, X: *Cis*-anetol, Y: *Trans*-anetol

Gambar 1. Grafik jejak reaksi untuk model reaksi konsekutif
 Pada reaksi paralel, grafik hubungan konsentrasi (%) *cis*- dan *trans*-anetol yang diperoleh terhadap waktu (t) ditunjukkan pada Gambar 2 (Kadarohman, 2003).



A: Estragol, X: *Cis*-anetol, Y: *Trans*-anetol

Gambar 2. Grafik jejak reaksi untuk model reaksi paralel

Kajian jejak reaksi isomerisasi estragol tidak akan terlepas dari mekanisme reaksinya. Mekanisme reaksi isomerisasi estragol dipelajari dengan mengadopsi asumsi-asumsi mekanisme reaksi isomerisasi senyawa-senyawa kelompok alilfenol yang lain. Kajian mekanisme reaksi isomerisasi terhadap beberapa senyawa kelompok alilfenol seperti alilbenzena (oleh Cram dan Ela dalam Kadarohman, 2003), eugenol (Kadarohman, 2003), metileugenol (Handayani, 2000) dan safrol (Sekewael, *et al.*, ___) telah dilakukan. Alilbenzena, metileugenol, dan safrol memiliki prinsip mekanisme reaksi isomerisasi yang sama yaitu melalui karbanion, sedangkan mekanisme reaksi eugenol melalui ion hidrida. Pemahaman tentang mekanisme reaksi ini sangat penting,

karena memungkinkan untuk merekayasa dan menentukan cara memfasilitasi reaksi agar berlangsung cepat, efektif dan efisien.

RUMUSAN MASALAH

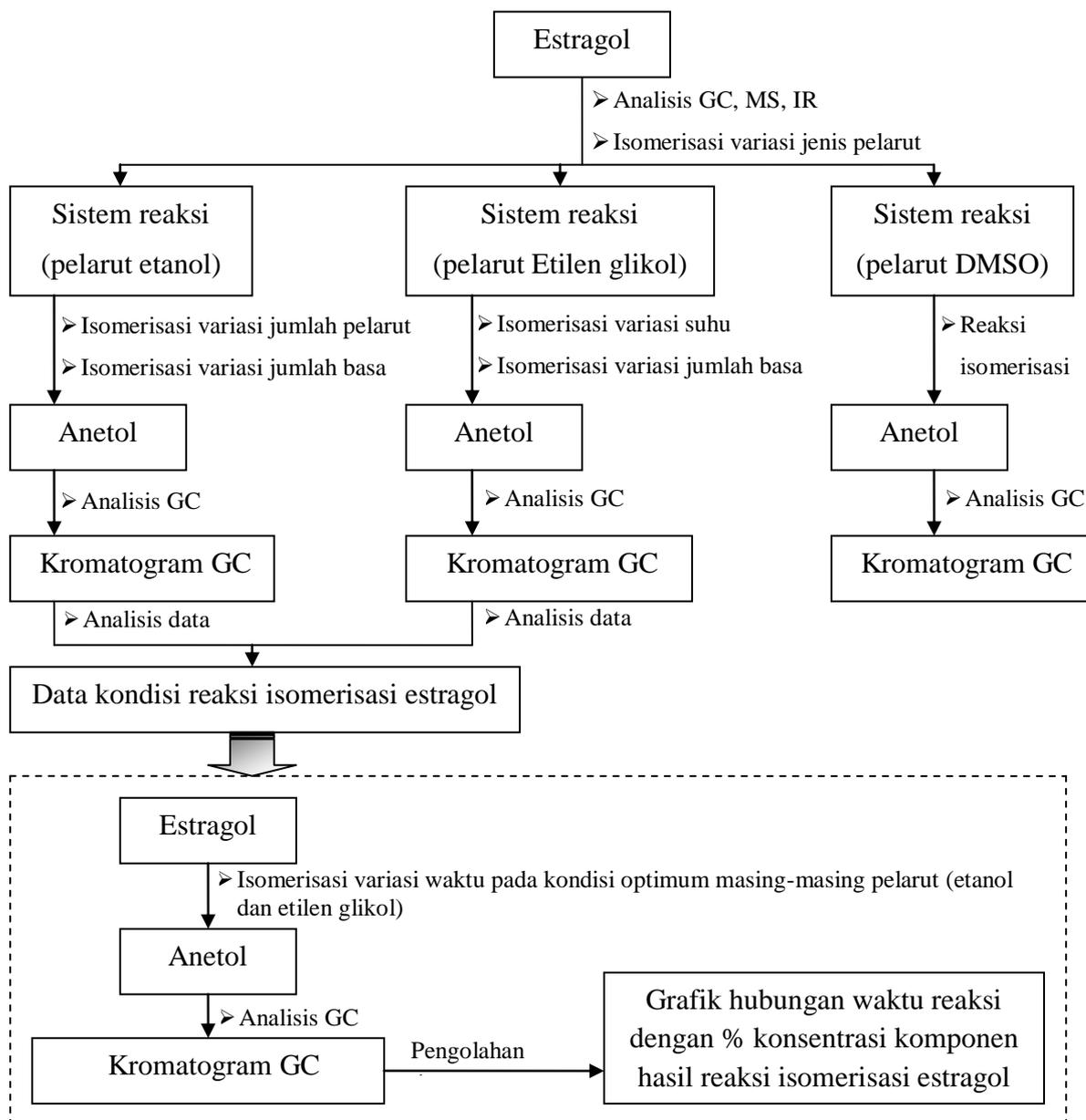
Permasalahan yang akan diangkat dalam penelitian ini adalah meliputi:

1. Jenis pelarut apakah yang baik digunakan untuk isomerisasi estragol?
2. Pada kondisi bagaimana reaksi isomerisasi estragol dapat berlangsung dengan sempurna?
3. Bagaimana pengaruh sifat pelarut terhadap reaksi isomerisasi estragol?
4. Bagaimana jejak reaksi isomerisasi estragol?
5. Bagaimana mekanisme reaksi pembentukan *cis*-anetol dan *trans*-anetol?

TUJUAN DAN MANFAAT PENELITIAN

Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mengetahui bagaimana jejak dan mekanisme reaksi isomerisasi estragol. Dari penelitian ini diharapkan kondisi reaksi dapat dikontrol dan direkayasa sehingga produk yang diinginkan dapat dihasilkan dengan maksimal. Selain itu, juga diharapkan dapat menambah pengetahuan baru dalam ilmu kimia minyak atsiri sehingga akan mendorong pengembangan lebih lanjut tentang pemanfaatan minyak atsiri dalam menunjang kebutuhan hidup manusia.

METODE PENELITIAN



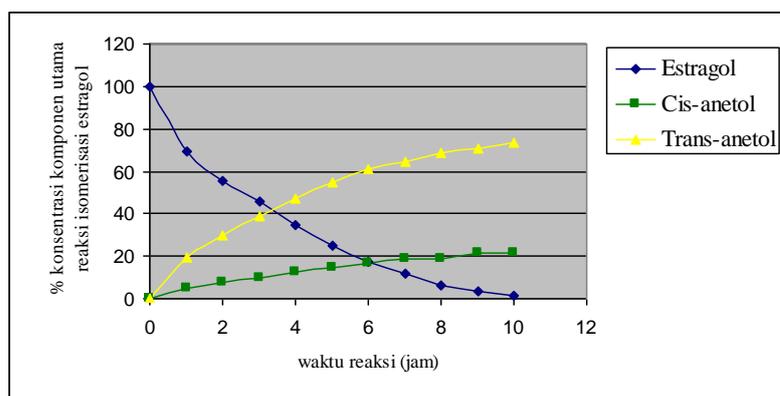
Gambar 3. Bagan alir penelitian penentuan jejak reaksi isomerisasi estragol

HASIL DAN PEMBAHASAN

Dari spektra hasil analisis GC menunjukkan bahwa *raw material* cukup murni, dan berdasarkan analisis MS-nya, senyawa yang dianalisis mempunyai M^+ dengan m/z sebesar 148 yang sekaligus merupakan limpahan ion tertinggi. Nilai m/z ini hampir sama dengan M_r estragol yaitu 148,20 g/mol. Jika senyawa yang dianalisis dibandingkan dengan pustaka MS, senyawa ini mempunyai nilai SI (*Similarity Index*) yang cukup tinggi yaitu sebesar 97%. Data yang diperoleh dari analisis GC dan MS ini didukung dengan analisis IR.

Untuk menentukan jejak reaksi isomerisasi estragol, maka tahap selanjutnya yang dilakukan dalam penelitian ini adalah mencari kondisi optimum reaksi isomerisasi pada pelarut etanol dan etilen glikol. Setelah dilakukan beberapa kali percobaan dengan variasi jumlah pelarut, jumlah basa dan suhu, maka dapat diketahui kondisi optimum reaksi isomerisasi estragol dalam pelarut etanol adalah pada volume etanol 10 mL dan rasio estragol-KOH 1:9 pada suhu maksimum sistem, sedangkan kondisi optimum reaksi isomerisasi dalam pelarut etilen glikol adalah pada sistem dengan volume etilen glikol 30 mL dan rasio estragol-KOH 1:3 pada suhu 150°C.

Penentuan jejak reaksi dilakukan pada pelarut etanol maupun etilen glikol. Data yang diperoleh dibuat grafik waktu terhadap persen konsentrasi komponen utama hasil isomerisasi estragol. Jejak reaksi pada pelarut etanol ditunjukkan pada Gambar 4.



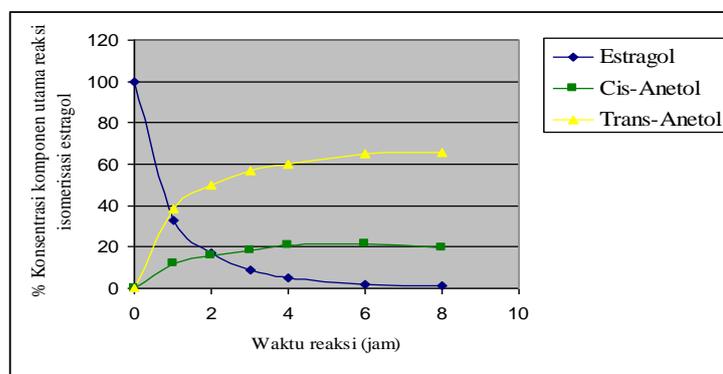
Gambar 4. Grafik waktu terhadap % konsentrasi komponen utama hasil isomerisasi estragol dalam etanol

Gambar 4 menunjukkan bahwa pada reaksi isomerisasi estragol dalam pelarut etanol, jumlah estragol berkurang, sedangkan jumlah *cis*-anetol dan *trans*-anetol terus bertambah. Pada reaksi isomerisasi ini, *cis*-anetol dan *trans*-anetol merupakan produk yang terbentuk dengan jalan reaksi yang berbeda, karena selama reaksi jumlah *cis*-anetol dan *trans*-anetol berada dalam perbandingan komposisi yang relatif tetap. Dengan demikian, reaksi isomerisasi estragol merupakan reaksi paralel.

Untuk menentukan tingkat reaksi, maka dibuat grafik dengan memplotkan $-\ln(C/C_0)$ terhadap waktu untuk reaksi orde kesatu, grafik $1/[C]$ terhadap waktu untuk reaksi orde kedua, dan grafik $[C]$ terhadap waktu untuk reaksi orde ke-nol. Setelah dilakukan perhitungan, ternyata *R squared* untuk reaksi orde kesatu sebesar 0,9769,

untuk reaksi orde kedua sebesar 0,7812, sedangkan untuk reaksi orde ke-nol sebesar 0,9314. Berdasarkan data *R squared* tersebut, grafik yang paling linier adalah grafik reaksi orde kesatu, sehingga reaksi isomerisasi estragol ini merupakan reaksi tingkat satu, dan harga k_{total} untuk jejak reaksi isomerisasi estragol dalam pelarut etanol adalah 0,3200.

Untuk mempelajari pengaruh pelarut terhadap jejak reaksi, maka jejak reaksi isomerisasi estragol juga ditentukan dalam pelarut etilen glikol. Data % konsentrasi komponen utama hasil isomerisasi estragol dalam etilen glikol variasi waktu ditunjukkan pada Gambar 5.



Gambar 5. Grafik waktu terhadap % konsentrasi komponen utama hasil isomerisasi estragol dalam etilen glikol

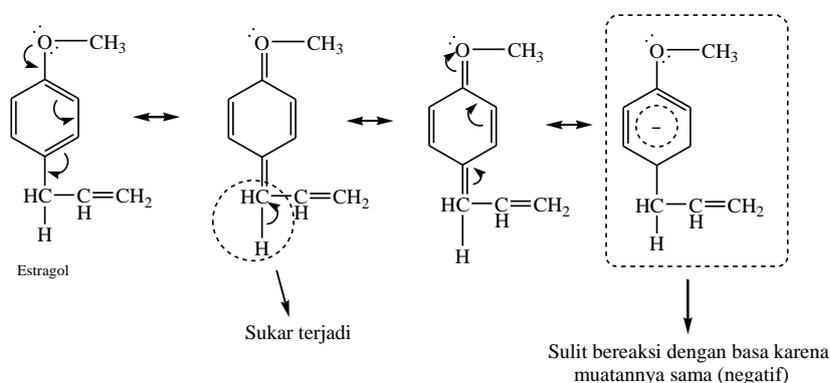
Seperti pada grafik jejak reaksi isomerisasi dalam pelarut etanol (Gambar 4), pada grafik Gambar 5 pun terlihat jumlah *cis*-anetol dan *trans*-anetol terus meningkat dengan perbandingan komposisi yang relatif tetap. Hal ini menunjukkan bahwa penggunaan pelarut yang berbeda tidak mengubah jejak reaksi isomerisasi estragol. Pengaruh waktu terhadap produk hasil reaksi isomerisasi estragol adalah reaksi paralel, baik pada pelarut etanol maupun pada pelarut etilen glikol.

Sama halnya dalam pelarut etanol, tingkat reaksi isomerisasi estragol pada pelarut etilen glikol juga ditentukan dengan metode yang sama. Setelah dilakukan perhitungan, dan berdasarkan data *R squared*, grafik yang paling linier adalah grafik reaksi orde kesatu, sehingga reaksi isomerisasi estragol ini merupakan reaksi tingkat satu, dan harga k_{total} untuk jejak reaksi isomerisasi estragol dalam pelarut etilen glikol adalah 0,6628.

Kajian jejak reaksi isomerisasi estragol tidak akan terlepas dari mekanisme reaksinya. Mekanisme reaksi isomerisasi estragol sangat dipengaruhi oleh tingkat

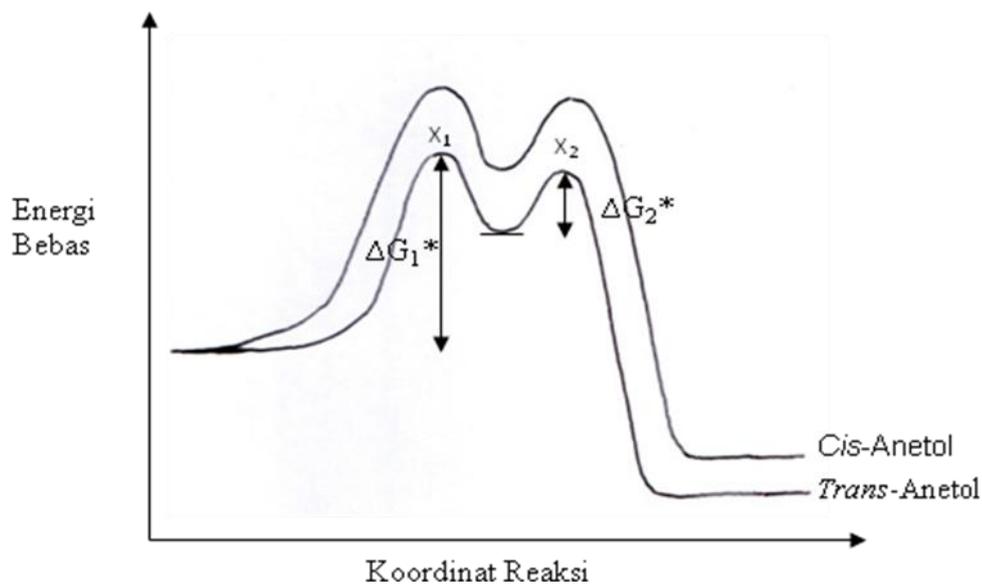
keasaman H yang terikat pada C α gugus alilik. Rendahnya keasaman H α ini terlihat dari besarnya jumlah basa yang diperlukan dalam reaksi isomerisasi. Selain dipengaruhi oleh keasaman H α , jalannya reaksi isomerisasi estragol juga dipengaruhi oleh keasaman pelarut yang digunakan. Untuk menguji pengaruh keasaman pelarut terhadap reaksi isomerisasi estragol, maka reaksi juga dilakukan pada pelarut DMSO (dimetil sulfoksida) karena DMSO merupakan pelarut aprotik, sehingga dalam sistem reaksi tidak akan ada kontribusi H⁺ dari pelarut. Pada pelarut DMSO, reaksi isomerisasi berlangsung sempurna. Hal ini membuktikan bahwa keasaman pelarut dapat menghambat reaksi isomerisasi estragol. Selain memberikan informasi tentang bagaimana keasaman H α , penggunaan pelarut-pelarut ini juga dapat dijadikan petunjuk dalam meramalkan mekanisme reaksi isomerisasi estragol.

Jika dilihat dari struktur resonansi estragol yang terbentuk, mekanisme reaksi melalui pergeseran sigmatropik [1,3] lebih mungkin terjadi karena resonansi pada estragol menyebabkan cincin benzena bermuatan negatif sehingga akan sulit untuk bereaksi dengan basa. Adapun struktur resonansi ditunjukkan pada Gambar 6.



Gambar 6. Struktur resonansi estragol

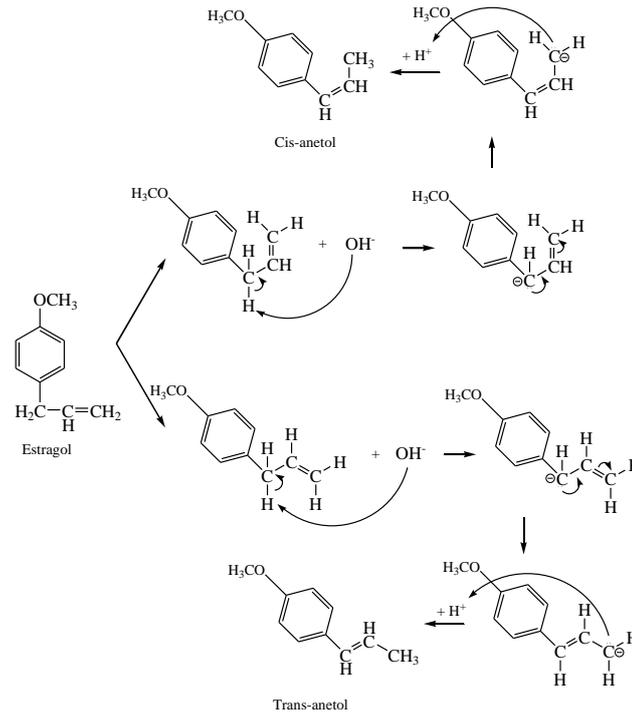
Berdasarkan struktur resonansi pada Gambar 6, walaupun keasaman H α pada gugus alilik estragol sangat kecil, tetapi tingkat keasaman atom H ini adalah yang paling tinggi, sehingga kemungkinan besar basa akan langsung menyerang H α pada gugus alilik estragol. Asumsi ini sesuai dengan penelitian Risnayeti dan Mas'ud (1997) yang menyebutkan bahwa tidak ada kontribusi H dari gugus metoksi dan aromatik pada proses isomerisasi estragol. Dengan demikian reaksi isomerisasi estragol ini kemungkinan tidak terjadi melalui pergeseran sigmatropik [1,3] ion hidrida, tetapi berlangsung melalui zat antara karbanion. Adapun profil energi reaksi isomerisasi estragol ditunjukkan pada Gambar 7.



Gambar 7. Profil energi isomerisasi estragol

Dengan melakukan percobaan reaksi isomerisasi pada berbagai suhu dan variasi waktu, maka dapat dihitung energi aktivasi total dari reaksi isomerisasi estragol, yaitu sebesar 178,6238 J/mol.

Berdasarkan profil energi pada Gambar 7, terlihat bahwa reaksi isomerisasi terjadi melalui zat antara yang berbeda, sehingga mekanisme reaksi isomerisasi estragol secara lengkap dapat digambarkan sebagai berikut:



Gambar 8. Mekanisme reaksi isomerisasi estragol yang berlangsung secara paralel

Kemampuan ikatan C-C pada gugus alilik estragol untuk berotasi menyebabkan estragol dapat berada dalam bentuk *cis* dan *trans*, sehingga zat antara dan produk reaksi yang dihasilkan pun akan berbeda.

KESIMPULAN

Berdasarkan percobaan yang telah dilakukan, maka dapat disimpulkan bahwa:

1. Pelarut etanol dan etilen glikol merupakan pelarut yang sama baik untuk digunakan dalam reaksi isomerisasi estragol.
2. Pada pelarut etanol, reaksi isomerisasi dapat berlangsung sempurna dalam 10 mL etanol dengan rasio estragol-KOH 1:9 pada suhu maksimum sistem (99,5°C), sedangkan pada pelarut etilen glikol, reaksi isomerisasi dapat berlangsung sempurna dalam 30 mL etilen glikol dengan rasio estragol-KOH 1:3 suhu 150°C.
3. Jika ditinjau dari sifat pelarut, pelarut yang bersifat asam dapat menghambat jalannya reaksi isomerisasi estragol.
4. Reaksi isomerisasi estragol adalah reaksi paralel, baik dalam pelarut etanol maupun etilen glikol.
5. Mekanisme reaksi isomerisasi estragol ini kemungkinan berlangsung melalui zat antara karbanion.

DAFTAR PUSTAKA

- Achmad, S. A. (1986). *Buku Materi Pokok Kimia Organik Bahan Alam*. Jakarta: Universitas Terbuka.
- Agusta, A. (2000). *Minyak Atsiri Tumbuhan Tropika Indonesia*. Bandung: ITB.
- Bansal, R. K. (1978). *Organic Reaction Mechanisms*. New Delhi: Tata McGraw-Hill Publishing Company Limited.
- Handayani, D. (2000). *Pengaruh Gugus Metoksi Pada Oksidasi Metilisoegenol Dan Anetol Dengan Oksidator $K_2Cr_2O_7$ Dan $KMnO_4$* . Skripsi SI pada FMIPA UGM Yogyakarta: Tidak diterbitkan.
- Kadarohman, A. (2003). *Isomerisasi, Hidrogenasi Eugenol, Dan Sintesis Turunan Kariofilena*. Disertasi Doktor pada FMIPA UGM Yogyakarta: Tidak diterbitkan.
- Kishore, D dan Kannan, S. (2005). "Catalytic Isomerization of Estragole to Anethole Over Hydrotalcites and HT-Like Compounds". [Online]. Tersedia: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TGM-4H8FR3M-2&_user=0&_coverDate=02%2F2006&_rdoc=1&_fmt=&_orig=search&_sort=d&view=c&_acct=C000050221&_version=1&_urlVersion=0&_userid=10&md5=6fbf515462b5709f355f781b99df25b5. (19 Februari 2007).
- Risnayeti dan Mas'ud, Z.A. (1997). "Telaah Mekanisme Isomerisasi estragol-Anetol Dengan Metode Resonansi Magnet Inti-Fraksionasi Isotropik Alami Spesifik", dalam *Buletin Kimia*. Bogor: Jurusan Kimia FMIPA IPB.
- Sekewael, S.J., Telussa, I. dan Sohilait, H.J. (). *A Kinetic Study Of The Isomerization Of Safrol*. Bahan publikasi pada Jurusan Kimia FPMIPA Universitas Pattimura: Tidak diterbitkan.
- Sharma, S. K. et al. (2005). Solvent-Free Isomerization of Methyl Chavicol to Trans-Anrthole using Transition Metal Complexes as Catalysts. [Online]. Tersedia: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6W7K-4F923PY-&_user=10&_coverDate=03%2F01%2F2005&rdoc=1&fmt=&orig=search&sort=d&view=c&acct=C000050221&_version=1&_urlVersion=0&_userid=10&md5=1ba59a1c50cc6db790d59ab89a227e7c. (19 Februari 2007).
- _____, (2006). *Investor AS Diajak Olah Minyak Atsiri, Kebutuhan 95 Persen Dipasok*[Online]. Tersedia: <http://www.suaramerdeka.com/harian/0611/20/eko05.htm>[26Maret 2007].