

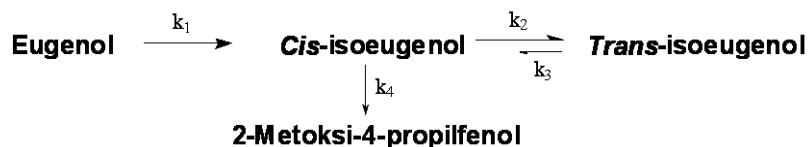
KINETIKA REAKSI ISOMERISASI EUGENOL

Oleh:
Asep Kadarohman^{*)}
M. Muchalal^{**)}

Abstrak

Kinetika reaksi isomerisasi eugenol telah diteliti. Jejak reaksi, harga tetapan laju reaksi, dan energi aktivasi telah ditentukan. Reaksi isomerisasi dilakukan dengan variasi reaktan, suhu, dan waktu. Produk dianalisis dengan GC dan GC-MS.

Ditemukan bahwa jejak reaksi isomerisasi eugenol merupakan gabungan paralel dan konsekutif.



Harga tetapan laju reaksi $k_2 > k_3 > k_1 > k_4$. Ea_1 (eugenol menjadi *cis*-isoegenol) = 38,3689 kkal/mol, Ea_2 (*cis*-menjadi *trans*-isoegenol) = 14,0940 kkal/mol, Ea_3 (*trans*- menjadi *cis*-isoegenol) = 10,9664 kkal/mol, dan Ea_4 (*cis*-isoegenol menjadi 2-metoksi-4-propilfenol) = 38,3132 kkal/mol.

Kata kunci: Kinetika, isomerisasi, eugenol

^{*)} Pendidikan Kimia FPMIPA UPI

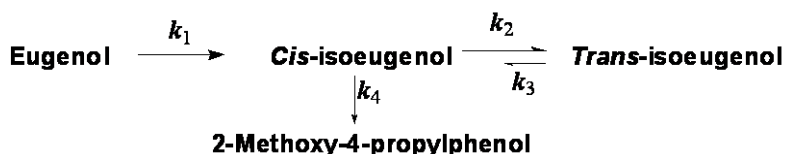
^{**)} Kimia FMIPA UGM Yogyakarta

REACTION KINETICS OF EUGENOL ISOMERIZATION

Abstract

Reaction kinetics of eugenol isomerization has been investigated. The reaction pathway, the rate constant, and activation energy have been determined. Isomerization reactions were carried out by the variation of reactan, temperature, and time. Products were analyzed by GC and GC-MS.

It was found that the reaction pathway of eugenol isomerization was a combination of parallel and consecutive.

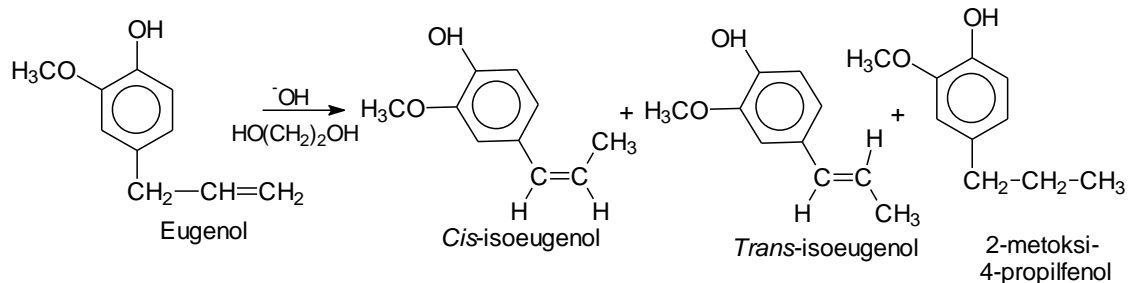


The rate constant of $k_2 > k_3 > k_1 > k_4$. Ea_1 (eugenol to *cis*-iso Eugenol) = 38.3689 kkal/mol, Ea_2 (*cis*-to *trans*-iso Eugenol) = 14.0940 kkal/mol, Ea_3 (*trans*- to *cis*-iso Eugenol) = 10.9664 kkal/mol, dan Ea_4 (*cis*-iso Eugenol to 2-methoxy-4-propylphenol) = 38.3132 kkal/mol.

Key words: Kinetics, isomerization, eugenol

PENDAHULUAN

Reaksi isomerisasi eugenol menghasilkan *cis*- dan *trans*-isoeugenol dengan perbandingan *cis/trans* semakin kecil dengan bertambah lamanya waktu reaksi (Sastrohamidjojo, 1981). Kadarohman (2003) menemukan 2-metoksi-4-propilfenol sebagai hasil samping pada reaksi isomerisasi eugenol dalam suasana basa dengan pelarut etilena glikol. Oleh karena itu persamaan reaksi isomerisasi eugenol dapat ditulis



Data kinetika reaksi merupakan data penting yang diperlukan dalam proses industri. Dihasilkannya tiga produk pada reaksi isomerisasi eugenol, menarik untuk diteliti bagaimana kinetika reaksi kompleksnya. Peterson *et al.* (1993) dan Kadarohman (1994) mengemukakan reaksi isomerisasi eugenol termasuk reaksi pseudo tingkat satu.

$$-\frac{d\text{Eugenol}}{dt} = k_2 [\text{Basa}][\text{Eugenol}] = k_1[\text{Eugenol}], \quad k_1 = k_2 [\text{Basa}]$$

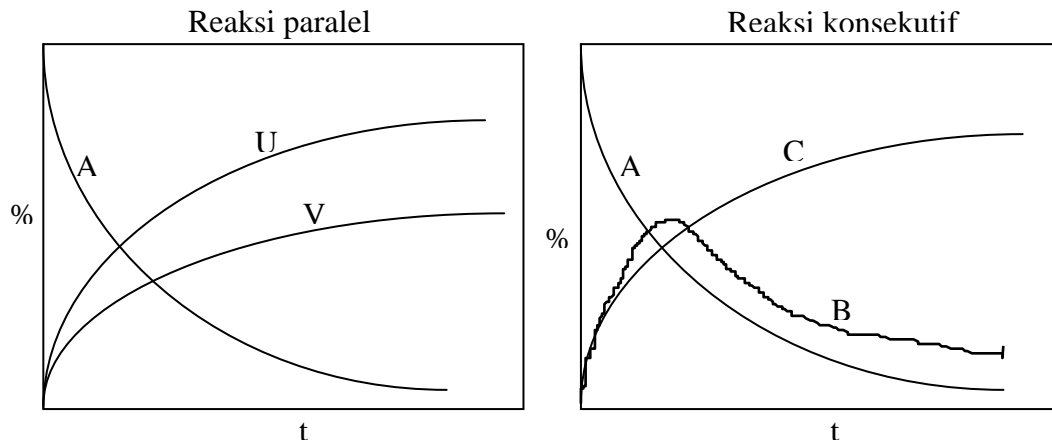
Frost dan Pearson (1961) mengatakan bahwa secara umum ada dua jenis reaksi kompleks untuk reaksi tingkat satu yaitu reaksi paralel dan reaksi konsekutif.



Dihasilkannya tiga jenis produk pada reaksi isomerisasi eugenol, maka ada tiga kemungkinan jejak reaksi kompleks isomerisasi eugenol yaitu (1) reaksi paralel, (2) reaksi konsekutif atau (3) gabungan reaksi paralel dan kosekutif.

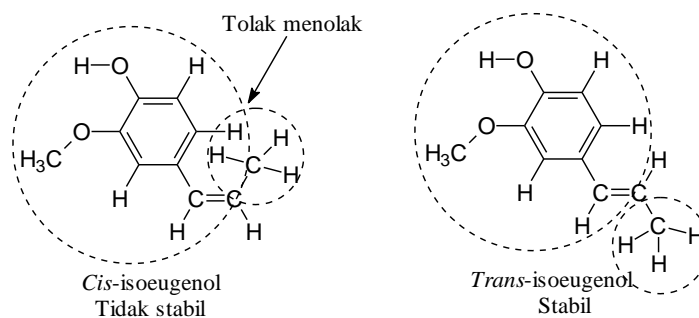
1. Eugenol \longrightarrow *Cis*-isoeugenol
 \longrightarrow *Trans*-isoeugenol
 \longrightarrow 2-Metoksi-4-propilfenol
2. Eugenol \longrightarrow *Cis*-isoeugenol \longrightarrow *Trans*-isoeugenol \longrightarrow 2-Metoksi-4-propilfenol
3. Eugenol \longrightarrow *Cis*-isoeugenol \longrightarrow *Trans*-isoeugenol
 \downarrow
 2-Metoksi-4-propilfenol

Untuk reaksi tingkat satu, grafik hubungan konsentrasi (%) terhadap waktu (t) untuk masing-masing jenis reaksi ditunjukkan pada gambar 1.



Gambar 1. Hubungan waktu dengan konsentrasi hasil reaksi

Peterson *et al.* (1993) dan Kadarohman (1994) mengemukakan pembentukan *cis*-isoeugenol dikontrol secara kinetik sedangkan pembentukan *trans*-isoeugenol dikontrol secara termodinamik. Hal ini berarti pada reaksi isomerisasi eugenol, *cis*-isoeugenol lebih cepat terbentuk dari pada *trans*-isoeugenol, tetapi karena strukturnya kurang stabil, *cis*-isoeugenol selanjutnya akan berubah lebih lanjut menjadi *trans*-isoeugenol.



METODA

Bahan. Eugenol, *cis*-isoeugenol kadar tinggi, dan *trans*-isoeugenol berasal dari PT Indesso Aroma. Etilena glikol, KOH, HCl, dietileter, dan vaselin untuk vakum berasal dari Merck.

Alat. Seperangkat alat distilasi sederhana dengan pengurang tekanan, alat refluks, hot plate & magnetic stirrer (Ciramec 2), rotary evaporator (Buchi), alat GC (Hewlett Packard 5890 series II), GC-MS (Shimadzu QP-5000), corong pisah dan peralatan gelas lainnya.

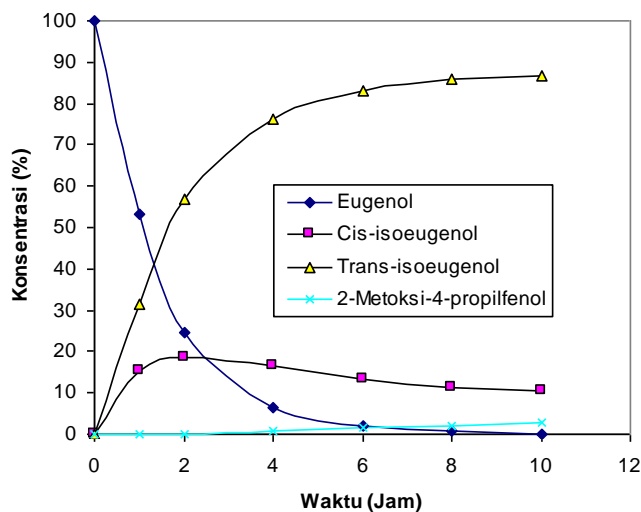
Jalannya percobaan. Sepuluh gram KOH dan 40 mL etilena glikol dimasukkan ke dalam labu leher tiga yang telah dilengkapi termometer dan seperangkat alat distilasi pengurangan tekanan. Campuran diaduk dan dipanaskan sampai semua basa larut. Setelah dingin, 9,4 gram eugenol ditambahkan ke dalam larutan. Campuran diaduk dan dipanaskan dengan menggunakan penangas minyak hingga suhu sistem 125°C. Distilat yang keluar (air) ditampung. Sistem reaksi dilanjutkan dengan direfluks. Campuran dipanaskan dengan menggunakan penangas minyak hingga suhu 150°C selama 6 jam. Campuran didinginkan dan diencerkan dengan 100 mL akuades, kemudian diasamkan hingga pH 2-3 dengan HCl 25%. Campuran diekstrak dengan dietil eter, dinetralkan kemudian dikeringkan dengan MgSO₄ anhidrous. Hasil yang diperoleh disaring dan pelarut diuapkan dengan menggunakan evaporator Buchi. Residu yang diperoleh dianalisis dengan GC dan GC-MS.

Mengulangi percobaan:

- Isomerisasi terhadap *cis*-isoeugenol kadar tinggi
- Isomerisasi terhadap *trans*-isoeugenol kadar tinggi
- Isomerisasi dengan variasi suhu dan waktu

HASIL DAN PEMBAHASAN

Berdasarkan pendapat Frost dan Pearson (1961), sebagai tahap awal dalam menentukan jejak reaksi kompleks, dilakukan reaksi isomerisasi eugenol pada suhu 150° C variasi waktu. Data hasil reaksi isomerisasi eugenol ditunjukkan pada gambar 2.

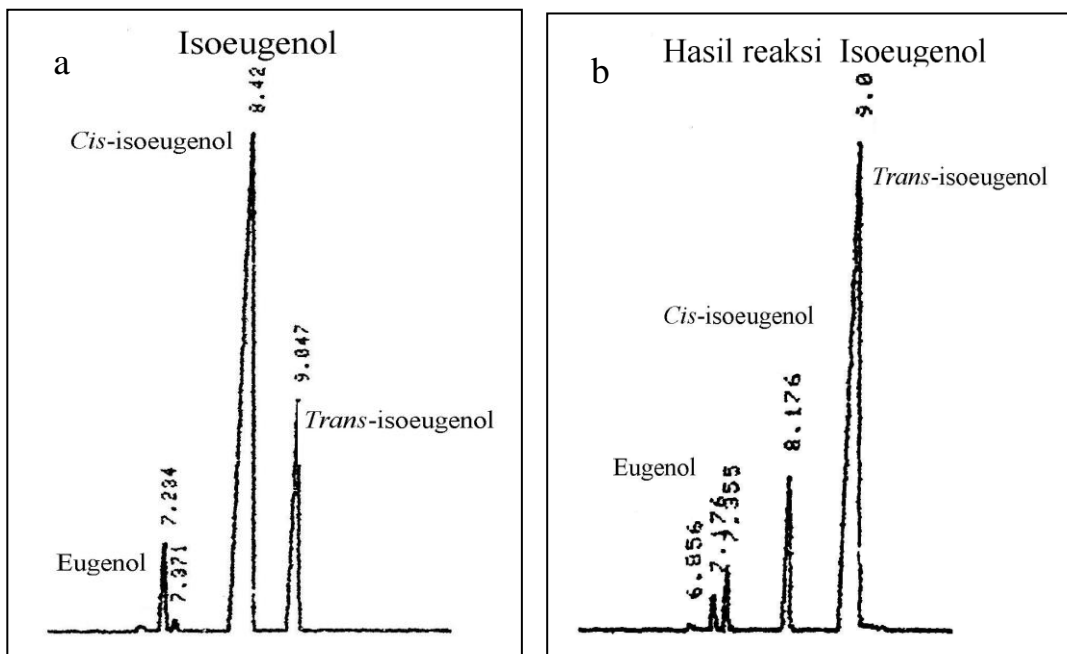


Gambar 2. Hubungan waktu dengan persen komponen utama hasil reaksi isomerisasi eugenol pada suhu 150° C

Gambar 2 menunjukkan pada reaksi isomerisasi eugenol suhu 150° C, kuantitas eugenol berkurang, *cis*-isoeugenol mula-mula naik kemudian berkurang, dan kuantitas *trans*-

isoeugenol serta 2-metoksi-4-propilfenol terus bertambah. Dari data yang diperoleh menunjukkan bahwa ada dua jenis reaksi kompleks yang mungkin terjadi, yaitu (1) reaksi konsekutif yang ditandai oleh kuantitas *cis*-isoeugenol yang dihasilkan mula-mula naik kemudian berkurang dan (2) reaksi paralel yang ditandai oleh adanya dua macam produk (*trans*-isoeugenol dan 2-metoksi-4-propilfenol) yang kuantitasnya terus bertambah.

Berkurangnya kuantitas *cis*-isoeugenol pada waktu reaksi setelah 2 jam, menimbulkan pertanyaan apakah *cis*-isoeugenol berubah menjadi *trans*-isoeugenol atau menjadi 2-metoksi-4-propilfenol, atau secara paralel menjadi *trans*-isoeugenol dan 2-metoksi-4-propilfenol. Untuk menentukan jejak reaksi ini, telah dilakukan reaksi isomerisasi terhadap *cis*-isoeugenol dengan kadar tinggi (74,85%) pada kondisi yang sama dengan reaksi isomerisasi eugenol. Kromatogram isoeugenol dengan kadar *cis*-isoeugenol tinggi sebelum dan sesudah reaksi ditunjukkan pada gambar 3.



Gambar 3. Kromatogram (a) isoeugenol dengan kadar *cis*-isoeugenol tinggi sebelum reaksi (b) hasil reaksi isomerisasi

Gambar 3 menunjukkan perubahan yang paling berarti pada sebelum dan sesudah reaksi yaitu perubahan jumlah *cis*- dan *trans*-isoeugenol (data tabel 1). Jumlah *cis*-isoeugenol berkurang 63,80% sedangkan jumlah *trans*-isoeugenol bertambah 63,64%. Kalau dicermati, bertambahnya *trans*-isoeugenol 63,64% tidak mungkin semuanya berasal dari eugenol yang berkurang hanya 3,12%. Data ini menunjukkan bahwa senyawa asal pembentuk *trans*-isoeugenol adalah *cis*-isoeugenol.

Tabel 1. Perbandingan komponen penyusun isoeugenol sebelum dan sesudah reaksi pada kondisi yang sama dengan reaksi isomerisasi eugenol (suhu 150° C waktu 6 jam)

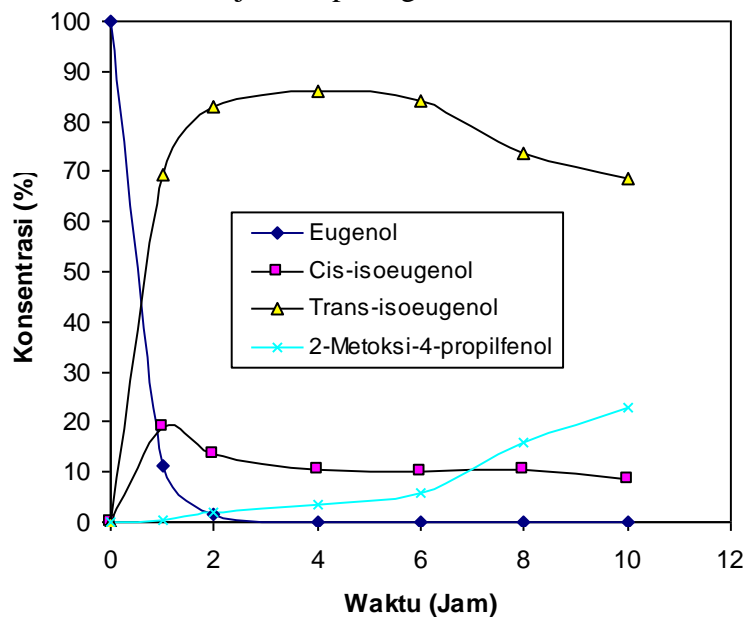
| Komponen | Kadar (%) ^{*)} | | |
|--------------------------|-------------------------|----------------|-----------|
| | Sebelum reaksi | Sesudah reaksi | Perubahan |
| Eugenol | 5,37 | 2,25 | - 3,12 |
| 2-Metoksi-4-propilfenol | 0,60 | 3,77 | + 3,17 |
| <i>Cis</i> -isoeugenol | 74,85 | 11,05 | -63,80 |
| <i>Trans</i> -isoeugenol | 18,73 | 82,37 | +63,64 |

*) % relatif dari luas area

Dengan demikian perubahan eugenol menjadi *cis*- dan *trans*-isoeugenol adalah reaksi konsekutif.



Pembentukan 2-metoksi-4-propilfenol dikontrol secara termodinamik. Untuk menentukan senyawa asal pembentuk 2-metoksi-4-propilfenol dilakukan reaksi isomerisasi eugenol pada suhu yang lebih tinggi (160° C). Data hasil reaksi isomerisasi eugenol pada suhu 160° C ditunjukkan pada gambar 4.

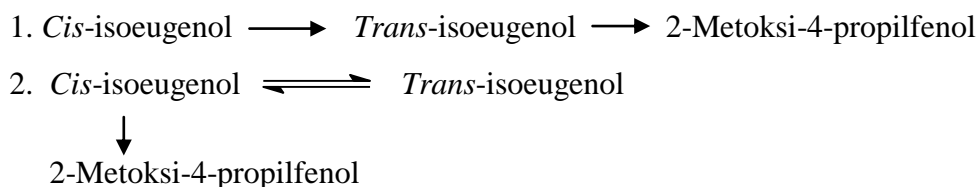


Gambar 4. Hubungan waktu dengan persen komponen utama hasil reaksi isomerisasi eugenol pada suhu 160° C

Berbeda dengan gambar 3, gambar 4 menunjukkan bahwa pada reaksi isomerisasi eugenol suhu 160° C, kuantitas eugenol berkurang, *cis*-isoeugenol mula-mula naik

kemudian berkurang, kuantitas *trans*-isoeugenol mula-mula naik, konstan kemudian berkurang dan kuantitas 2-metoksi-4-propilfenol terus bertambah dengan bertambahnya waktu reaksi. Data yang perlu dicermati pada gambar 3 adalah pada waktu reaksi setelah berlangsung 6 jam, ada penurunan kuantitas *trans*-isoeugenol yang diikuti kenaikan kuantitas 2-metoksi-4-propilfenol. Data ini menimbulkan pertanyaan apakah ada transformasi dari *trans*-isoeugenol menjadi *cis*-isoeugenol, atau menjadi 2-metoksi-4-propilfenol.

Dari gambar 4 ada dua kemungkinan arah berlangsungnya reaksi, yaitu



Walaupun gambar 4 belum memberi informasi yang jelas, tetapi ada dugaan bahwa 2-metoksi-4-propilfenol berasal dari isoeugenol. Untuk menentukan senyawa asal pembentuk 2-metoksi-4-propilfenol, telah dilakukan reaksi isomerisasi terhadap eugenol, *cis*-isoeugenol kadar tinggi dan *trans*-isoeugenol pada suhu 150° C. Data percobaan disajikan pada tabel 2.

Tabel 2. Perbandingan jumlah 2-metoksi-4-propilfenol hasil reaksi isomerisasi pada suhu 150°C selama 6 jam

| No. | Pereaksi | 2-Metoksi-4-propilfenol (%) |
|-----|-----------------------------------|-----------------------------|
| 1. | Eugenol (99,89%) | 1,53 |
| 2. | <i>Cis</i> -isoeugenol (74,85%) | 3,74 |
| 3 | <i>Trans</i> -isoeugenol (92,92%) | 3,69 |

Tabel 2 menunjukkan bahwa 2-metoksi-4-propilfenol yang dihasilkan dari *cis*-isoeugenol kuantitasnya relatif lebih besar dibandingkan dengan yang dihasilkan dari *trans*-isoeugenol (kadar 92,92%), walaupun *cis*-isoeugenol yang direaksikan kadarnya lebih rendah (kadar 74,85%). Tetapi karena perbedaannya sangat kecil (0,05%), maka secara pasti belum dapat ditentukan jenis senyawa isoeugenol pembentuk 2-metoksi-4-propilfenol. Untuk menentukan jenis isoeugenol pembentuk 2-metoksi-4-propilfenol, dilakukan (1) peningkatan kadar *cis*-isoeugenol dengan cara distilasi fraksinasi isoeugenol (kadar *cis*-isoeugenol mula-mula 74,85% menjadi 80,28%), (2) reaksi isomerisasi masing-masing terhadap *cis*- dan *trans*-isoeugenol pada suhu yang lebih tinggi (165° C). Data yang diperoleh disajikan pada tabel 3.

Tabel 3. Persentase 2-metoksi-4-propilfenol hasil reaksi isomerisasi pada suhu 165° C selama 6 jam

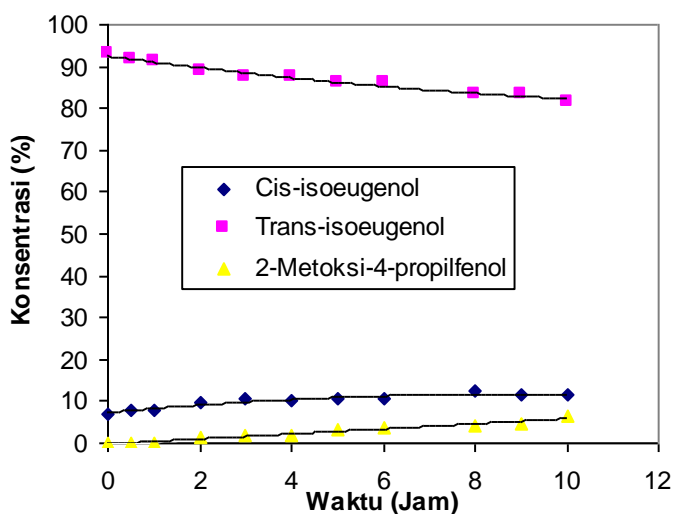
| No. | Senyawa awal | 2-Metoksi-4-propilfenol (%) ^{*)} |
|-----|-----------------------------------|---|
| 1. | <i>Cis</i> -isoeugenol (80,28%) | 13,47 |
| 2. | <i>Trans</i> -isoeugenol (92,92%) | 10,69 |

*) % relatif dari luas area

Tabel 3 menunjukkan bahwa 2-metoksi-4-propilfenol yang dihasilkan dari *cis*-isoeugenol 80,28% sebanyak 13,47%, sedangkan dari *trans*-isoeugenol 92,92% hanya 10,69%. Berdasarkan perbedaan kuantitas 2-metoksi-4-propilfenol yang dihasilkan dari *cis*- dan *trans*-isoeugenol menunjukkan bahwa senyawa asal pembentuk 2-metoksi-4-propilfenol adalah *cis*-isoeugenol. Dengan demikian reaksi pembentukan 2-metoksi-4-propilfenol merupakan reaksi konsekutif dari eugenol dan reaksi paralel dari *cis*-isoeugenol terhadap *trans*-isoeugenol.

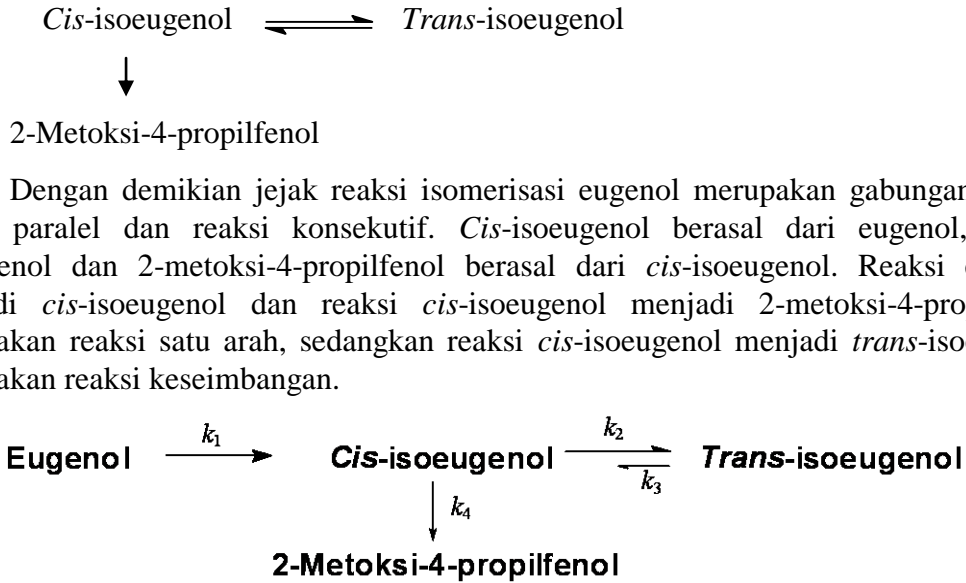
Reaksi isomerisasi eugenol suhu 160° C setelah waktu reaksi 6 jam jumlah *trans*-isoeugenol berkurang (gambar 4), dan dari data percobaan (tabel 3) ditemukan bahwa pembentukan 2-metoksi-4-propilfenol berasal dari *cis*-isoeugenol. Berdasarkan gambar 4 dan tabel 3, diduga *trans*-isoeugenol dapat berubah menjadi *cis*-isoeugenol.

Untuk menguji kebenaran dugaan ini, dilakukan reaksi isomerisasi terhadap *trans*-isoeugenol pada suhu 150° C dengan waktu reaksi yang divariasikan. Data hasil percobaan (gambar 5) menunjukkan bahwa kuantitas *trans*-isoeugenol berkurang, *cis*-isoeugenol bertambah dan kuantitas 2-metoksi-4-propilfenol terus bertambah dengan bertambahnya waktu reaksi. Data ini menunjukkan bahwa *trans*-isoeugenol dapat berubah menjadi *cis*-isoeugenol. Dengan demikian reaksi perubahan *cis*-menjadi *trans*-isoeugenol adalah reaksi keseimbangan.



Gambar 5. Hubungan waktu terhadap persen komponen utama hasil reaksi isomerisasi *trans*-isoeugenol pada suhu 150° C

Berdasarkan tabel 3 dan gambar 5, maka arah berlangsungnya reaksi dari *cis*-isoeugenol menjadi *trans*-isoeugenol dan 2-metoksi-4-propilfenol adalah



Secara matematik, persamaan laju reaksi kompleks isomerisasi dapat dituliskan sbb..

$$\frac{d[\text{Eug}]}{dt} = -k_1[\text{Eug}] \quad (\text{Pers, 1})$$

$$\frac{d[\text{Cis}]}{dt} = k_1[\text{Eug}] + k_3[\text{Trans}] - k_2[\text{Cis}] - k_4[\text{Cis}] \quad (\text{Pers, 2})$$

$$\frac{d[\text{Trans}]}{dt} = k_2[\text{Cis}] - k_3[\text{Trans}] \quad (\text{Pers, 3})$$

$$\frac{d[\text{MPF}]}{dt} = k_4[\text{Cis}] \quad (\text{Pers, 4})$$

Penentuan harga tetapan laju reaksi (*k*) dilakukan secara grafik dan perhitungan pada variasi suhu. Harga tetapan laju reaksi disajikan pada tabel 4.

Tabel 4. Harga tetapan laju reaksi isomerisasi eugenol dengan KOH pelarut etilena glikol pada berbagai suhu

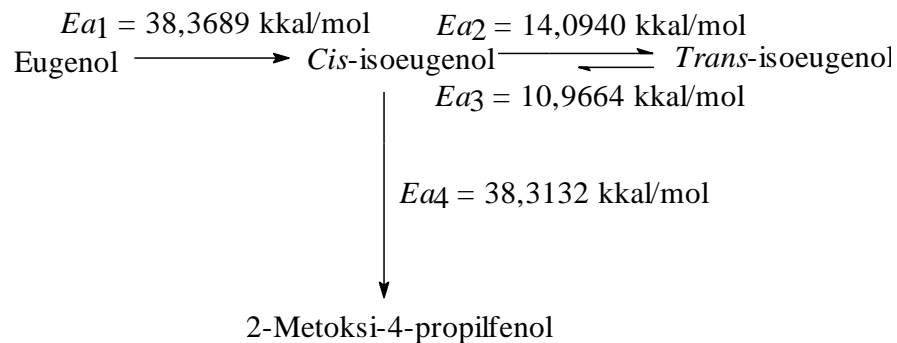
| Tetapan laju | Suhu | | | |
|----------------------------|--------|--------|--------|--------|
| | 145° C | 150° C | 155° C | 160° C |
| k_1 (Jam ⁻¹) | 0,3297 | 0,5230 | 1,0348 | 1,5518 |
| k_2 (Jam ⁻¹) | 3,0733 | 3,6087 | 4,6029 | 5,4433 |
| k_3 (Jam ⁻¹) | 0,8091 | 0,9214 | 1,0880 | 1,2723 |
| k_4 (Jam ⁻¹) | 0,0174 | 0,0302 | 0,0599 | 0,0815 |

Tabel 4 menunjukkan bahwa harga tetapan laju reaksi meningkat sejalan dengan naiknya suhu. Harga tetapan laju reaksi selanjutnya digunakan untuk menentukan harga energi aktivasi (E_a) pada masing-masing tahap reaksi. Penentuan energi aktivasi dilakukan secara grafik.

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

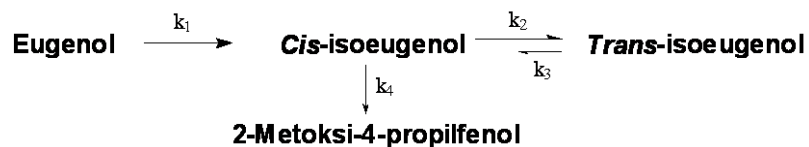
$$\ln k = \ln e^{-\frac{E_a}{RT}} + \ln A$$

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$$



KESIMPULAN

Ditemukan bahwa jejak reaksi isomerisasi eugenol merupakan gabungan paralel dan konsekutif.



Harga tetapan kecepatan $k_2 > k_3 > k_1 > k_4$. E_{a1} (eugenol menjadi *cis*-isoeugenol) = 38,3689 kkal/mol, E_{a2} (*cis*-menjadi *trans*-isoeugenol) = 14,0940 kkal/mol, E_{a3} (*trans*- menjadi *cis*-isoeugenol) = 10,9664 kkal/mol, dan E_{a4} (*cis*-isoeugenol menjadi 2-metoksi-4-propilfenol) = 38,3132 kkal/mol.

UCAPAN TERIMA KASIH

- PT INDESSO AROMA di Purwokerto yang telah memberi eugenol, *cis*- dan *trans*-isoeugenol dengan kadar tinggi sebagai bahan penelitian
- Saudara Idi Wahyudi, S.Si. yang telah membantu pelaksanaan penelitian.

DAFTAR PUSTAKA

- Frost, A.A. and Pearson, R.G., 1961, *Kinetics and Mechanism, A Study of Homogeneous Chemical Reactions*, 2nd Ed., John Wiley, New York
- Kadarohman, A., 1994, *Mempelajari Mekanisme dan Kontrol Reaksi Isomerisasi Eugenol Menjadi Isoeugenol*, Tesis, Program Pascasarjana UGM, Yogyakarta
- _____, 2003, *Isomerisasi, Hidrogenasi Eugenol, dan Sintesis Turunan Kariofilena*, Disertasi, UGM, Yogyakarta
- Peterson, T.H., Bryan, J.H., and Keevil, T.A., 1993, "A Kinetic Study of the Isomerization of Eugenol", *J. Chem. Ed.*, 70, A96-A98.
- Sastrohamidjojo, H., 1981, *A Study of Some Indonesian Essential Oils*, Disertasi, FMIPA UGM, Yogyakarta