

MEKANISME REAKSI ISOMERISASI EUGENOL

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

Abstrak

Mekanisme isomerisasi eugenol menjadi isoeugenol dalam kondisi basa diusulkan mirip dengan mekanisme reaksi alilbenzena menjadi propenilbenzena. Untuk menguji mekanisme isomerisasi eugenol dilakukan penandaan deuterium, variasi air, pelarut, waktu, dan suhu. Produk dianalisis dengan GC dan GC-MS.

Lima data percobaan menunjukkan mekanisme isomerisasi eugenol berbeda dengan mekanisme isomerisasi alilbenzena. (1) Jejak reaksi isomerisasi eugenol menjadi *cis*- dan *trans*-isoeugenol konsekutif, sedangkan jejak reaksi isomerisasi alilbenzena paralel; (2) pelarut dan suhu reaksi isomerisasi eugenol berbeda dengan isomerisasi alilbenzena; (3) air menghambat pembentukan isoeugenol; (4) dihasilkannya 2-metoksi-4-propilfenol; dan (5) isoeugenol berlabel atom deuterium tidak signifikan.

Kata kunci: Mekanisme, isomerisasi, eugenol

REACTION MECHANISM OF EUGENOL ISOMERIZATION

Abstract

Isomerization mechanism of eugenol to isoeugenol in basic condition was proposed similar to the isomerization mechanism of allylbenzene to propenylbenzene. Deuterium labelling, the variation of water, solvent, time, and temperature have been carried out to examine the isomerization mechanism of eugenol. Products were analyzed by GC and GC-MS.

There were five experimental data that indicated the isomerization mechanism of eugenol that was different from the isomerization mechanism of allylbenzene. (1) The reaction pathway of eugenol isomerization to *cis*- and *trans*-isoeugenol was a consecutive, whereas the reaction pathway of allylbenzene isomerization was a parallel; (2) the solvent and temperature of eugenol isomerization reaction was different from allylbenzene isomerization; (3) water inhibited isoeugenol formation; (4) the resulted of 2-methoxy-4-propylphenol and (5) isoeugenol were labeled by deuterium atom insignificant.

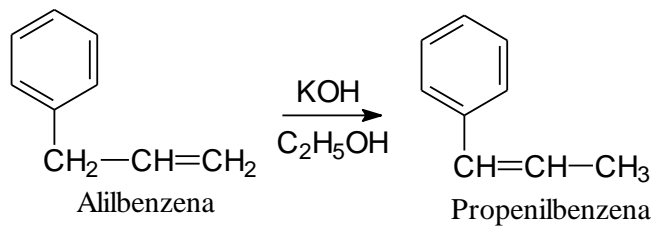
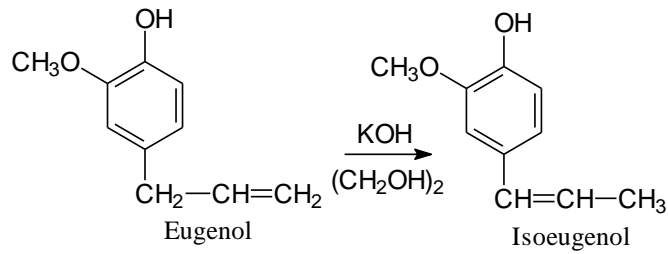
Key words: Mechanism, isomerization, eugenol

^{*)} Pendidikan Kimia FPMIPA UPI

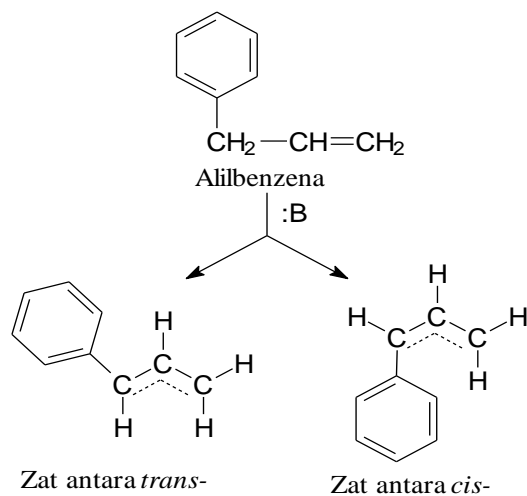
^{**)} Kimia FMIPA UGM Yogyakarta

PENGANTAR

Mekanisme reaksi isomerisasi eugenol menjadi isoeugenol mirip dengan mekanisme reaksi alilbenzena menjadi propenil benzena (Wheland, 1954).

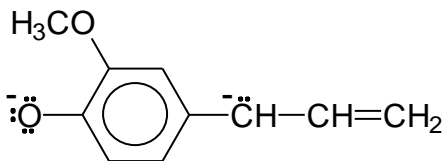


Cram dan Ela (1966) mengemukakan mekanisme reaksi isomerisasi alilbenzena dengan KO-tBu dalam HO-tBu pada suhu 25°C melalui zat antara karbanion. Regangan (tolakan) ruang zat antara karbanion *trans* yang lebih rendah dibandingkan dengan karbanion *cis*, menyebabkan *trans*-propenilbenzena yang dihasilkan lebih banyak daripada *cis*-propenilbenzena.

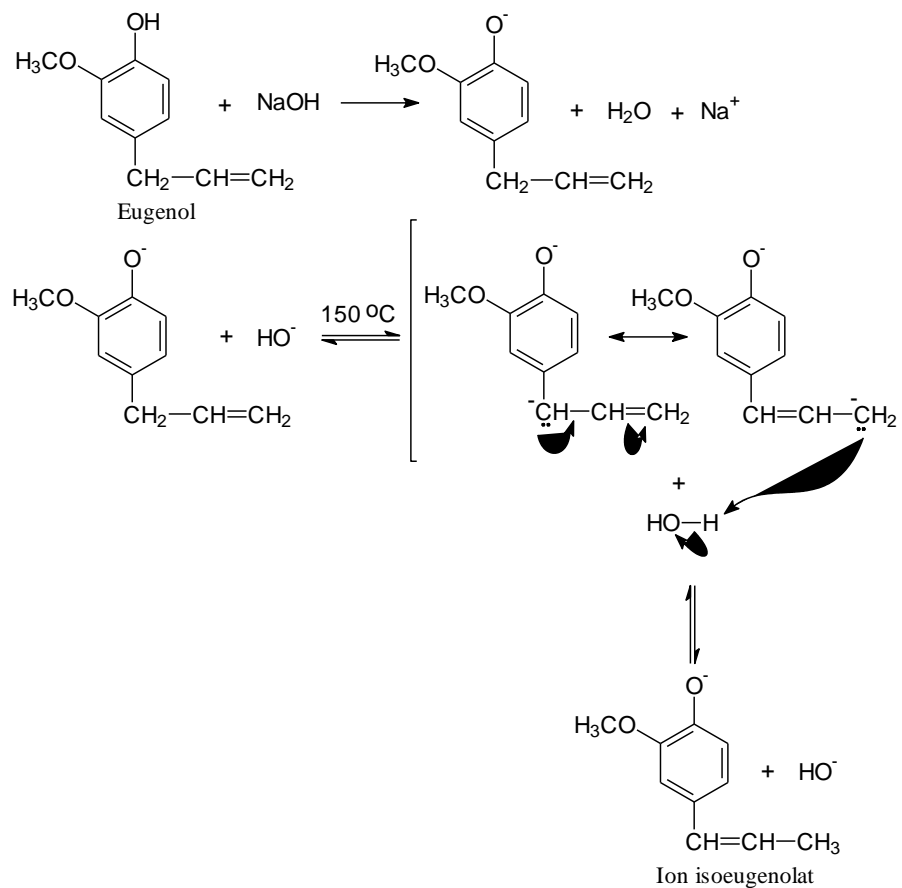


Terbentuknya karbanion sebagai zat antara pada reaksi isomerisasi alilbenzena telah dibuktikan secara eksperimen dengan melalui penandaan deuterium (D) (Isaacs, 1974).

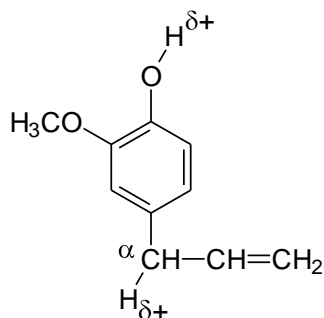
Berdasarkan mekanisme reaksi isomerisasi alilbenzena, Sastrohamidjojo (1981) dan Peterson *et al.* (1993) mengemukakan mekanisme reaksi isomerisasi eugenol menjadi isoeugenol dalam suasana basa yaitu melalui zat antara dianion.



Sastrohamidjojo (1981) lebih lanjut menuliskan mekanisme reaksi isomerisasi eugenol seperti berikut.

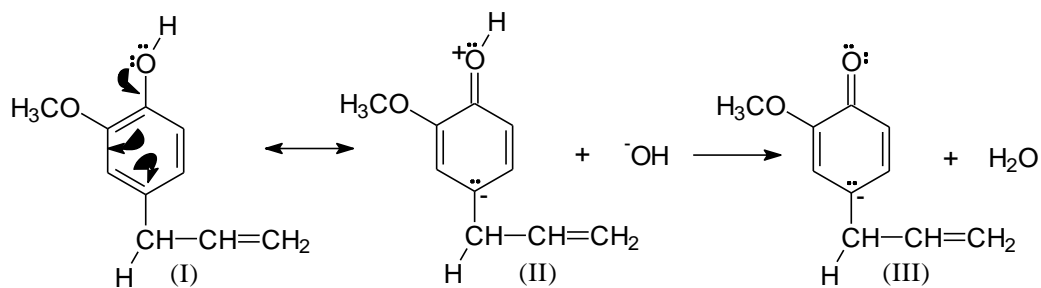


Mekanisme yang diusulkan berdasarkan pemikiran atom H yang terikat pada atom O dan atom C_α terhadap alkena bermuatan relatif positif sehingga mudah diserang oleh ion ^-OH (basa).



Pemikiran atom H yang terikat pada C_α relatif bermuatan positif perlu dikaji lebih lanjut. Muatan relatif positif atom H pada C_α hanya dapat diterima jika ditinjau dari efek induksi, hiperkonjugasi dan kestabilan karbanion. Anwar (1994) mengemukakan proton benilik dalam metil eugenol dan eugenol kurang bersifat asam dibandingkan dengan proton dalam alilbenzena.

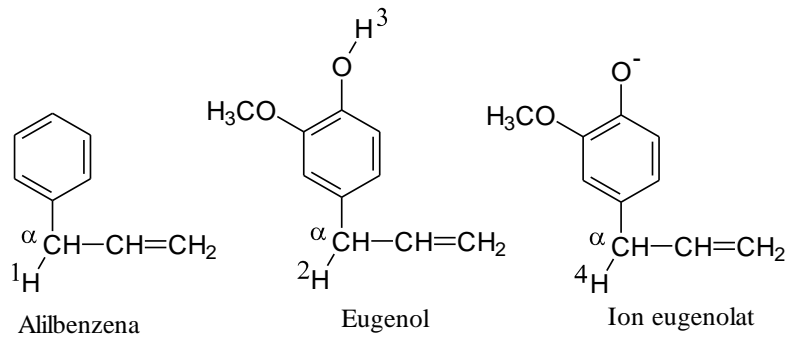
Gugus OH yang terikat pada gugus fenil eugenol mempunyai posisi *para* terhadap gugus alil. Oleh karena itu gugus OH akan lebih mempunyai efek resonansi dibandingkan dengan efek induksi.



Bentuk kanonik II menunjukkan H yang terikat pada atom O relatif bermuatan positif sehingga mudah diserang ion ^-OH . Terjadinya resonansi ini ditandai dengan rendahnya harga pK_a , yaitu 10. Bentuk kanonik III menunjukkan atom C cincin benzena yang mengikat C_α bermuatan negatif. Hal ini berarti akan menurunkan sifat elektronegativitas atom C_α terhadap elektron ikatan C-H, karena ada sumbangan elektron

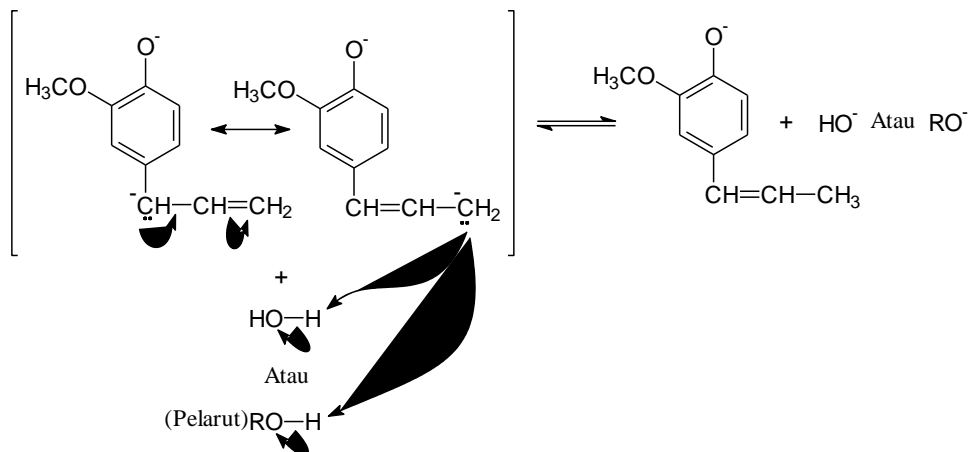
dari atom C bermuatan negatif yang berada pada cincin benzena. Akibatnya H_{α} kurang bersifat elektropositif sehingga akan sukar untuk bereaksi dengan ion OH^{-} .

Derajat keasaman hidrogen pada C_{α} alilbenzena, eugenol dan ion eugenolat adalah $H^1 > H^2, H^3 > H^1, H^3 \gg H^2, H^2 \gg H^4$. Dengan demikian urutan keasaman $H^3 > H^1 > H^2 > H^4$.



Kecenderungan atom C cincin benzena memberikan elektron pada atom C_{α} didukung oleh adanya gugus $-O-CH_3$ pada posisi *meta* pada gugus alil, yang akan mempunyai pengaruh resonansi positif setelah atom C cincin benzena bermuatan negatif dibandingkan dengan pengaruh induksi negatif. Dengan demikian ada perubahan pengaruh gugus $-O-CH_3$ dari induksi negatif pada eugenol menjadi resonansi positif pada ion eugenolat.

Berdasarkan pada pereaksi yang digunakan, ada dua sumber yang dapat memberikan atom hidrogen yang relatif bermuatan positif, yaitu H_2O yang terbentuk pada saat reaksi antara eugenol dengan basa dan etilena glikol yang berfungsi sebagai pelarut.



Untuk menguji mekanisme reaksi telah diteliti keterlibatan H₂O, pelarut, kondisi reaksi, penandaan deuterium, dan jejak reaksi.

CARA PENELITIAN

Bahan. Eugenol dan *cis*-isoeugenol kadar tinggi berasal dari PT Indesso Aroma. Etilena glikol, DMSO, D₂O, KOH, HCl, dietileter, indikator universal 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. Produk dianalisis dengan GC dan GC-MS.

Mengerjakan ulang:

- Isomerisasi dengan variasi suhu dan waktu
- Isomerisasi dengan penambahan H₂O
- Isomerisasi tanpa pelarut
- Isomerisasi terhadap *cis*-isoeugenol kadar tinggi

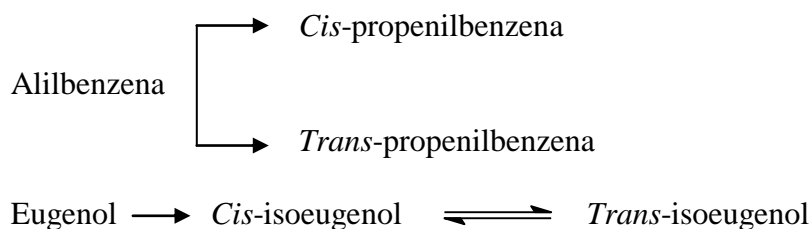
- Isomerisasi eugenol dengan pelarut DMSO
- Isomerisasi eugenol dengan penambahan D₂O

HASIL DAN PEMBAHASAN

Ada lima temuan data eksperimen yang memberatkan terhadap analogi mekanisme reaksi isomerisasi eugenol pada mekanisme reaksi alilbenzena

1. Jejak reaksi isomerisasi eugenol

Jejak reaksi isomerisasi alilbenzena menjadi *cis*- dan *trans*-propenilbenzena paralel, sedangkan jejak reaksi isomerisasi eugenol menjadi *cis*- dan *trans*-isoeugenol merupakan reaksi konsekutif (Kadarohman, 1999).



2. Kondisi reaksi isomerisasi eugenol

Kondisi reaksi isomerisasi eugenol berbeda dengan kondisi reaksi isomerisasi alilbenzena seperti disajikan pada tabel 1.

Tabel 1. Perbedaan kondisi reaksi isomerisasi eugenol dan alilbenzena

Kondisi reaksi isomerisasi	
Alilbenzena	Eugenol
• Suhu reaksi 78° C	• Suhu reaksi 150° C
• Reaksi berlangsung dalam pelarut yang tidak bersifat higroskopis	• Reaksi berlangsung dalam pelarut yang bersifat higroskopis
• -	• Timbul buih

Untuk menguji kemungkinan reaksi isomerisasi eugenol dapat berlangsung pada kondisi yang sama dengan reaksi isomerisasi alilbenzena, dilakukan reaksi isomerisasi eugenol dengan KOH menggunakan pelarut etanol, suhu penangas 158° C dan suhu sistem 83,5° C

(suhu maksimum sistem reaksi) selama 6 jam. Hasil analisis GC menunjukkan reaksi isomerisasi eugenol tidak berlangsung.

3. Air menghambat reaksi isomerisasi eugenol

Apabila mekanisme reaksi dianggap melalui karbanion, maka air akan terlibat dalam sistem reaksi. Data eksperimen yang diperoleh menunjukkan bahwa adanya air dalam sistem reaksi menghambat terjadinya reaksi isomerisasi eugenol (Tabel 2).

Tabel 2. Pengaruh air pada hasil reaksi isomerisasi eugenol suhu 150° C selama 6 jam

No	Perlakuan	Suhu (° C)	Eugenol sisa (%)	Hasil reaksi (%) ^{**}			
				Zat X	<i>Cis</i> -isoeugenol	<i>Trans</i> -isoeugenol	Isoeugenol
1	Normal	150	11,28	2,48	15,28	70,96	86,24
2	Kurang H ₂ O 2 ml	150	1,95	3,81	20,34	73,37	93,71
3 ^{*)}	Lebih H ₂ O 2 ml	145	19,48	1,53	19,74	59,04	78,78

*) Suhu refluks maksimum

**) % relatif dari luas area

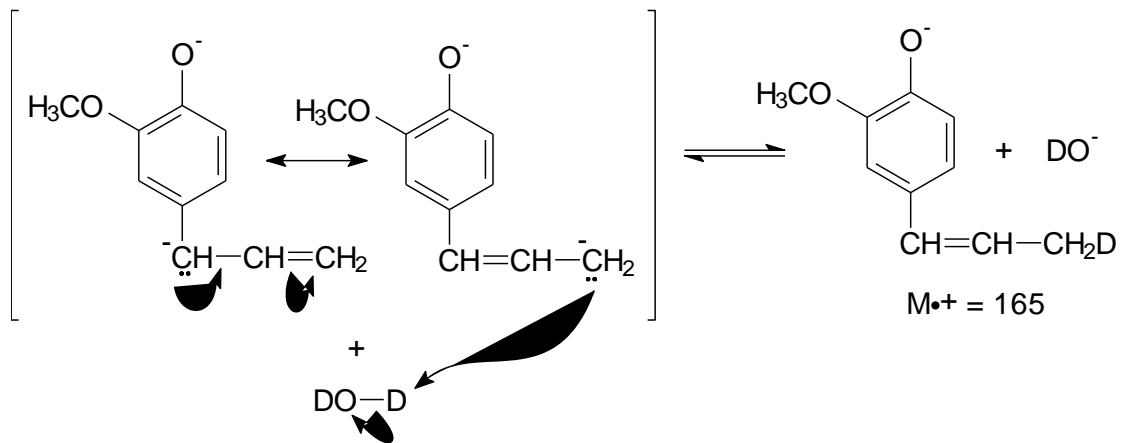
Hasil perhitungan menunjukkan energi aktivasi reaksi isomerisasi eugenol tanpa penambahan/pengurangan H₂O 32,2829 kkal/mol (134,9713 kJ/mol), sedangkan energi aktivasi untuk isomerisasi eugenol dengan pengurangan H₂O 26,0035 kkal/mol (108,6946 kJ/mol). Peterson (1993) mengemukakan energi aktivasi reaksi isomerisasi eugenol adalah 148 kJ/mol (35,3728 kkal/mol). Air dalam sistem reaksi menghambat terjadinya reaksi isomerisasi eugenol juga didukung oleh hasil penelitian Purwono, dkk. (1992), West (1941), dan Thompson & Co. (1939) yang telah berhasil membuat isoeugenol dengan terlebih dahulu mengeluarkan H₂O dari sistem reaksi.

Berdasarkan fakta di atas maka diduga air tidak terlibat dalam mekanisme reaksi isomerisasi eugenol menjadi isoeugenol. Hal ini menguatkan keraguan terhadap terbentuknya karbanion pada C_α ion eugenolat, karena jika seandainya terbentuk

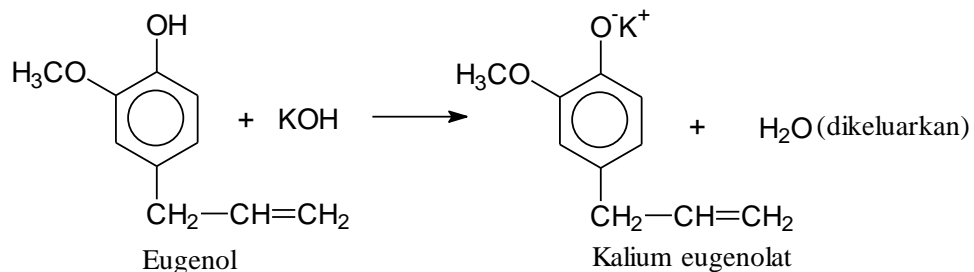
karbanion pada C_{α} maka adanya air dalam sistem reaksi pada jumlah tertentu akan mempermudah terbentuknya ion isoeugenolat.

4. Reaksi isomerisasi eugenol dengan penandaan atom D secara signifikan tidak menghasilkan isoeugenol yang berlabel atom D

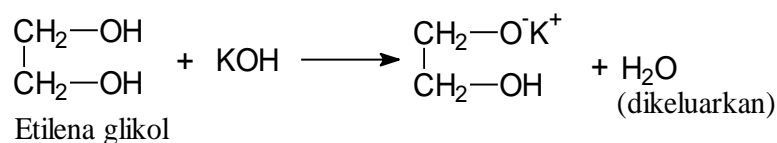
Untuk meyakinkan sejauh mana keterlibatan air dalam reaksi isomerisasi eugenol dilakukan dengan penandaan deuterium. Apabila air terlibat dalam mekanisme pembentukan ion isoeugenolat, maka akan terjadi perubahan limpahan utama yang sekaligus ion induk ($M\cdot+$) isoeugenol dari 164 menjadi 165 (untuk isoeugenol yang terlabel deuterium).



Reaksi dilakukan dengan cara sebagai berikut. Air yang dihasilkan pada reaksi eugenol dengan KOH dikeluarkan pada tekanan 75 mmHg mulai suhu kamar sampai suhu sistem 125°C. Pada kondisi ini air yang terdapat dalam sistem reaksi keluar. Sistem reaksi didinginkan, kemudian ditambah D_2O dengan jumlah yang bervariasi.



Berdasarkan perhitungan apabila 0,06 mol eugenol direaksikan dengan 0,18 mol KOH (perbandingan 1:3) akan dihasilkan air sebanyak 0,06 mol atau 1,03 g, ternyata air yang dihasilkan 2,00 gram. Kelebihan kuantitas air yang dihasilkan dari perhitungan secara teoritis mungkin disebabkan pelarut etilena glikol yang bersifat higroskopis mengandung air atau dari hasil reaksi etilena glikol dengan KOH.



Produk reaksi isomerisasi eugenol yang melibatkan D₂O dalam sistem reaksi diamati spektra massanya. Spektra massa yang diperoleh menunjukkan adanya kenaikan limpahan pada *m/z* 165 pada reaksi isomerisasi eugenol dengan penambahan D₂O, yaitu pada *cis*-isoeugenol 11,84% dan pada *trans*-isoeugenol 10,11%. Kenaikan ini kurang signifikan untuk dijadikan sebagai acuan bahwa reaksi isomerisasi eugenol melalui zat antara karbanion pada C_α. Naiknya limpahan *m/z* 165 dimungkinkan karena penggantian atom H oleh atom D. Carpenter (1984) mengemukakan ikatan C-D lebih kuat daripada ikatan C-H, sehingga selama reaksi ada kemungkinan terjadinya substitusi atom H oleh atom D.

Tidak munculnya puncak *m/z* 165 sebagai puncak dasar menimbulkan pertanyaan, apakah terjadi kompetisi antara ion D⁺ dari D₂O dengan in H⁺ dari etilena glikol (K_a = 10⁻¹⁰) yang berfungsi sebagai pelarut reaksi. Untuk menguji sejauh mana pengaruh ion H⁺ dari pelarut telah dilakukan reaksi isomerisasi eugenol dengan mengganti pelarut etilena glikol (protik) dengan dimetil sulfoksida (DMSO/aprotik) pada kondisi yang sama. Spektra massa *cis*- dan *trans*-isoeugenol hasil reaksi isomerisasi pelarut DMSO dan ditambah D₂O juga tidak menghasilkan *m/z* 165 sebagai limpahan utama. Ada kenaikan limpahan *m/z* 165 pada *cis*-isoeugenol 5,63% dan *trans*-isoeugenol 3,43% (penambahan 1 g D₂O) serta pada *cis*-isoeugenol 19,12% dan *trans*-isoeugenol 11,94% (penambahan 2 g D₂O). Tidak adanya sumber H⁺ pada sistem reaksi (DMSO adalah aprotik) dan ditemukannya *m/z* 165 bukan merupakan limpahan utama, menunjukkan bahwa reaksi

isomerisasi eugenol menjadi isoeugenol tidak melalui zat antara karbanion. Data limpahan m/z spektra massa *cis*- dan *trans*-isoeugenol hasil reaksi isomerisasi eugenol dengan dan tanpa penambahan D_2O variasi jenis pelarut ditunjukkan pada tabel 3.

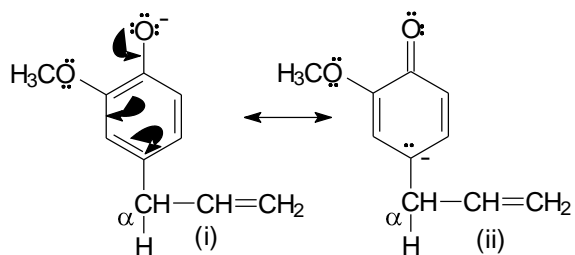
Tabel 3. Limpahan m/z spektra massa *cis*- dan *trans*-isoeugenol hasil reaksi isomerisasi eugenol dengan dan tanpa penambahan D_2O variasi jenis pelarut

m/z	Limpahan									
	Etilena Glikol - H_2O			Etilena Glikol - H_2O+1gD_2O		DMSO - H_2O+1gD_2O			DMSO - H_2O+2gD_2O	
	<i>Cis</i> -	<i>Trans</i> -		<i>Cis</i> -	<i>Trans</i> -	<i>Cis</i> -	<i>Trans</i> -		<i>Cis</i> -	<i>Trans</i> -
165	13,16	12,11	25,00	22,22	18,79	15,54	32,28	24,05		
164	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00		
150	4,21	3,95	17,04	7,41	6,04	4,73	16,46	12,66		
149	34,21	42,11	33,33	37,04	36,64	40,54	43,04	44,56		
147	5,92	4,21	5,56	6,48	3,36	4,05	10,13	12,66		
137	7,89	5,92	5,56	6,48	6,04	5,41	13,29	11,39		
133	17,11	15,13	14,81	17,59	17,85	18,24	24,05	23,42		
132	6,58	6,58	10,19	10,19	8,72	8,78	17,72	15,19		
131	23,68	23,68	24,07	24,07	25,50	28,38	32,91	32,28		
121	19,74	17,11	15,74	17,59	21,48	22,70	27,22	27,85		
105	10,53	8,55	11,11	10,19	10,34	9,46	18,99	17,09		
104	17,76	15,79	20,37	19,44	19,46	20,00	29,11	27,85		
103	35,53	31,58	27,78	31,48	33,42	33,11	43,04	42,41		
91	38,16	34,21	31,48	30,56	31,81	31,76	43,67	43,04		
77	53,95	43,42	51,85	44,44	53,69	50,68	64,56	60,76		
65	19,08	18,42	18,52	16,67	17,45	16,89	26,58	24,05		
55	46,05	46,05	68,52	60,19	53,69	51,35	72,78	63,29		
51	31,58	25,00	25,93	23,15	22,82	20,27	34,18	30,38		

Data yang diperoleh didukung oleh temuan bahwa reaksi isomerisasi eugenol juga dapat berlangsung tanpa media reaksi.

5. Terbentuknya 2-metoksi-4-propilfenol sebagai hasil samping isomerisasi eugenol

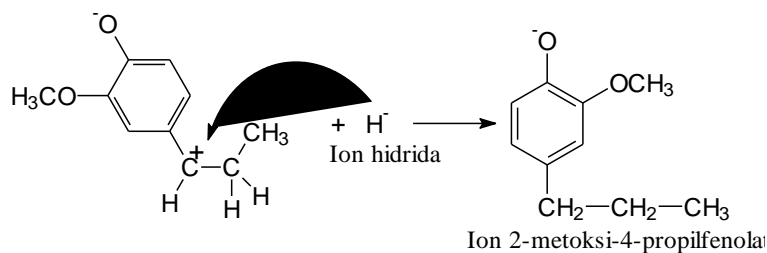
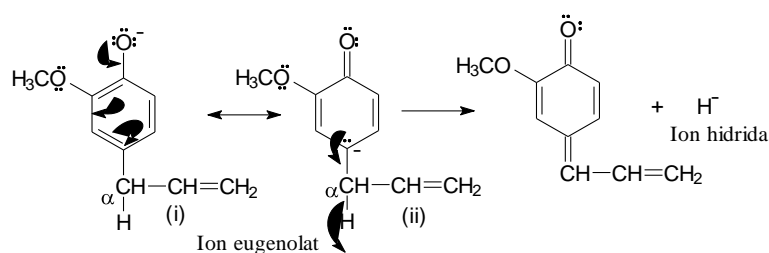
Dihasilkannya 2-metoksi-4-propilfenol pada reaksi isomerisasi eugenol menunjukkan ada ion hidrida yang terlibat pada proses reaksi isomerisasi eugenol, akibat terjadinya resonansi pada ion eugenolat.



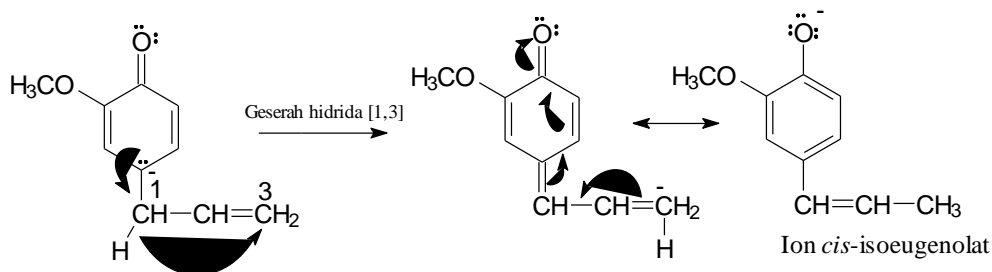
Terbentuknya struktur resonansi (ii) mengakibatkan atom H yang terikat pada atom C_α akan lebih bermuatan negatif, sehingga atom H_α tidak mungkin lepas sebagai ion H^+ , tetapi akan lebih mudah terlepas sebagai ion hidrida.

Ada dua kemungkinan yang terjadi pada atom H yang terikat pada atom C_α pada saat pemanasan dan pengadukan yaitu (1) lepas membentuk ion hidrida yang selanjutnya akan bereaksi membentuk 2-metoksi-4-propilfenol atau (2) terjadi pergeseran hidrida [1,3] membentuk ion isoeugenolat

1. Pembentukan ion hidrida dan 2-metoksi-4-propilfenol



2. Pergeseran hidrida [1,3] membentuk ion isoeugenolat



Keterlibatan ion hidrida dalam pembentukan senyawa 2-metoksi-4-propilfenol dimungkinkan karena sistem reaksi berlangsung dalam suasana basa kuat dan suhu tinggi. Reaksi Cannizzaro yang berlangsung dalam suasana basa kuat merupakan salah satu contoh reaksi yang melibatkan ion hidrida (March, 1992).

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian dan pembahasan, ditemukan ada lima data percobaan yang menunjukkan mekanisme reaksi isomerisasi eugenol berbeda dengan mekanisme reaksi isomerisasi alilbenzena. (1) Jejak reaksi isomerisasi eugenol menjadi *cis*- dan *trans*-isoeugenol konsekutif, sedangkan jejak reaksi isomerisasi alilbenzena paralel; (2) pelarut dan suhu reaksi isomerisasi eugenol berbeda dengan isomerisasi alilbenzena; (3) air menghambat pembentukan isoeugenol; (4) isoeugenol berlabel atom deuterium tidak signifikan; dan (5) dihasilkannya 2-metoksi-4-propilfenol.

UCAPAN TERIMA KASIH

PT INDESSO AROMA di Purwokerto yang telah memberi eugenol, *cis*- dan *trans*-isoeugenol dengan kadar tinggi sebagai bahan penelitian

DAFTAR PUSTAKA

- Anwar, C., 1994, *The Conversion Of Eugenol Into More Valuable Substances*, Dissertation, Gadjah Mada University, Yogyakarta.
- Carpenter, B.K., 1984, *Determination of Organic Reaction Mechanisms*, John Wiley & Sons, New York.
- Cram, D.J. and Ela, S.W., 1966, "Electrophilic Substitution at Saturated Carbon. XXX. Behavior of Phenylallylic anions and Theirs Conyugate Acids", *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 5791-5802.
- Issacs, N.S., 1974, *Reactive Intermediates in Organic Chemistry*, John Willey & Sons, London.
- Kadarohman, A., 1999, *Telaah Jejak Reaksi Kompleks Isomerisasi Eugenol*, Prosiding Seminar Nasional Kimia VI, FMIPA UGM.

- March, J., 1992, *Advanced Organic Chemistry, Reaction, Mechanism and Structure*, Fourth ed., Wiley-Interscience Publication, New York.
- 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.
- Purwono, B., Anwar, C., Respati, dan Matsjeh, S., 1992, *Mempelajari Faktor-Faktor yang Mempengaruhi Isomerisasi Eugenol menjadi Isoeugenol*, Laporan Penelitian, FMIPA UGM, Yogyakarta.
- Sastrohamidjojo, H., 1981, *A Study of Some Indonesian Essential Oils*, Disertasi, FMIPA UGM, Yogyakarta.
- Thompson, W.P. & Co., 1939, "Improvement in the Manufacture of Propenyl Benzene Derivatives", *Pat. Spec.*, 525,765.
- West, T.F., 1941, "Conversion of Eugenol and Its Ethers into the Corresponding Propenyl Compounds", *J. Chem. Soc.*, 59, 275-276, Lihat *Chem. Abstr.*, 35, 2485-2486.
- Wheland, G.W., 1954, *Advanced Organic Chemistry*, Second ed., John Wiley & Sons Ins., New York.