

REAKSI ETERIFIKASI δ -GUAIENE MENGGUNAKAN KATALIS $\text{FeCl}_3/\text{p-TsOH}$

Mohamad Fathoni Aziz, Edi Priyo Utomo*, Warsito.

*Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Brawijaya
Jl. Veteran Malang 65145*

*Alamat korespondensi, Tel : +62-341-575838, Fax : +62-341-575835
Email: edipu2000@yahoo.com

ABSTRAK

δ -guaien merupakan komponen utama kedua dari minyak nilam setelah patchouli alkohol yang dapat diderivatisasi menjadi senyawa eter dengan posisi pada karbon tersier. Senyawa eter pada posisi ini dapat digunakan sebagai zat campuran bahan bakar minyak untuk menaikkan angka oktan. Reaksi eterifikasi dapat dilakukan menggunakan berbagai macam reaksi dengan katalis logam. Penelitian ini fokus pada reaksi katalis logam untuk mensintesis senyawa eter dari δ -guaien sebagai bahan dasar. Reaksi dilakukan menggunakan katalis $\text{FeCl}_3/\text{p-TsOH.H}_2\text{O}$ dan dianalisa menggunakan FTIR dan KG-SM. Hasil dari FTIR menunjukkan adanya puncak baru pada spectra IR pada 1076 cm^{-1} yang menunjukkan adanya ikatan C-O eter. Untuk hasil dengan KG-SM, diperoleh senyawa eter sebesar 1,25% dari kromatogram KG-MS. Persen terbesar dari kromatogram adalah senyawa alkohol sebesar 88,99%. Dari hasil tersebut dapat disimpulkan bahwa logam efektif digunakan sebagai katalis, namun untuk reaksi eterifikasi katalis seharusnya bebas dari kandungan air untuk mencegah terjadinya produk alkohol.

Kata kunci: δ -guaien, eterifikasi, $\text{FeCl}_3/\text{p-TsOH.H}_2\text{O}$, senyawa eter.

ABSTRACT

δ -guaiene is a second main component of patchouli oil after patchouli alcohol which can be derivatized as an ether compound at a tertiary carbon position. Ether compounds at this position can be used as a blended fuel to increase the octane number. This etherification reaction can be performed by catalytical reaction using metal as catalyst. This research is focus on the catalytical metal reaction to synthesis for ether compound from δ -guaiene as starting material. Reaction is carried out using catalysts $\text{FeCl}_3/\text{p-TsOH.H}_2\text{O}$ and analyzed by FTIR and GC-MS. The results of FTIR showed a new peak in the IR spectra at 1076 cm^{-1} which shows the C-O bond ether. The results of GC-MS, obtained ether compounds as much as 1,25% from chromatogram GC-MS. Higher % compound from GC-MS is alcohol compound as much as 88,99%. From these results, can be concluded that the effective metal used as a catalyst, but for the etherification reaction catalyst should be free of water content to prevent alcohol products.

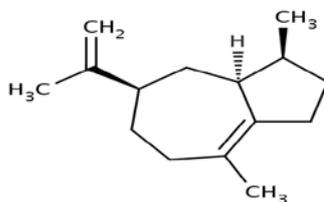
Keywords: δ -guaiene, etherification, $\text{FeCl}_3/\text{p-TsOH.H}_2\text{O}$, ether compound.

PENDAHULUAN

δ -Guaien atau (3S,3aS,5R)-3,8-dimethyl-5-(prop-1-en-2-yl)-1,2,3,3a,4,5,6,7-octahydroazulene ($\text{C}_{15}\text{H}_{24}$) merupakan salah satu komponen utama kedua penyusun minyak nilam dengan presentase sekitar 15,78% [1]. δ -Guaien dapat diderivatisasi menjadi senyawa eter dengan posisi pada karbon tersier. Senyawa eter pada posisi ini dapat digunakan sebagai zat campuran bahan bakar minyak untuk menaikkan angka oktan [2].

δ -guaien berupa cairan berwarna kuning keemasan yang tidak larut dalam air (non polar) dan memiliki titik didih $\pm 282^\circ\text{C}$. δ -guaien merupakan salah satu senyawa alkena yang

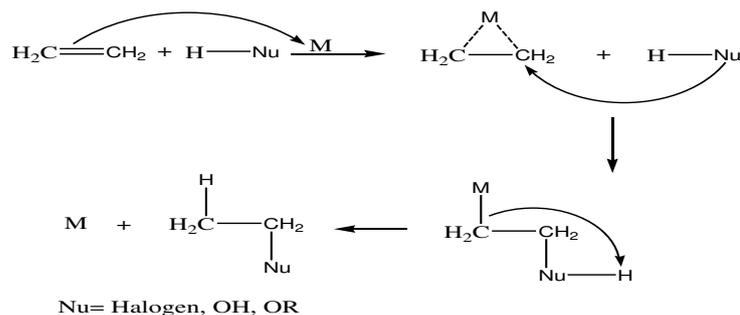
memiliki dua ikatan rangkap, sehingga dapat dilakukan reaksi adisi untuk memutus salah satu ikatan rangkapnya [3].



Gambar 1. δ -guaiene

Pada umumnya senyawa eter disintesis dari alkohol, baik alkohol primer, sekunder dan tersier dengan reaksi substitusi. Namun dalam pembentukan senyawa eter dengan posisi atom C tersier, alkohol dengan posisi atom tersier akan mengalami reaksi dehidrasi terlebih dahulu membentuk senyawa alkena, dan kemudian mengalami reaksi adisi membentuk senyawa eter. Hal ini menunjukkan bahwa senyawa eter dapat disintesis dari senyawa alkena melalui reaksi adisi [4].

Reaksi adisi dapat dilakukan dengan katalis logam, seperti platina, emas, timah, palladium, iridium, selenium dan besi. Logam tersebut bersifat elektropositif sehingga akan memutuskan ikatan rangkap pada alkena seperti terjadinya protonasi dan akan membentuk ikatan antara logam dan karbon membentuk jembatan yang akan berikatan dengan nukleofil. Salah satu logam yang memiliki kadar toksisitas yang rendah serta murah adalah logam besi. Selain itu logam besi juga memiliki selektivitas yang baik [5].



Gambar 2. Mekanisme adisi pada alkena dengan katalis logam

Penelitian ini dilakukan untuk memperoleh senyawa eter dari δ -guaiene. Pada penelitian sebelumnya katalis logam yang dikembangkan adalah katalis FeCl₃ yang diikuti p-TsOH yang menghasilkan senyawa eter sebesar 86% [5].

METODA PENELITIAN

Bahan dan Alat

Bahan dasar yang digunakan dalam penelitian ini adalah δ -guaien 76% yang diperoleh dari hasil penelitian pemisahan komponen minyak nilam. Reagen yang digunakan dalam penelitian ini adalah bahan kimia pro analisis (p.a) yaitu metanol (*J.T Baker*), etanol (*Merck*), FeCl_3 (*Smart Lab Indonesia*), $\text{p-TsOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (*Sigma-Aldrich*), klorobenzena (*Merck*), H_2SO_4 98% (*Merck*), MgSO_4 (*Merck*), kecuali NaHCO_3 (natrium bikarbonat), gas Nitrogen, diklorometana (DCM) dan akuades.

Alat yang digunakan dalam penelitian ini meliputi seperangkat alat gelas (refluks dan distilasi fraksinasi), vial, neraca digital Sartorius, Spektrofotometer Infra Merah 8400S Shimadzu, Kromatografi Gas Spektrometri Massa (KG-SM) dan pH universal.

Prosedur

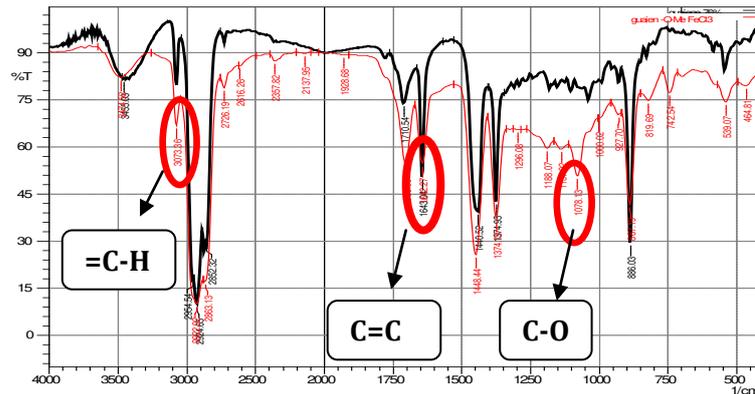
Ditimbang δ -guaien 100% sebanyak 10,77 gram pada labu alas bulat 100 mL dan ditambahkan 6,48 mL metanol, 0,35 gram FeCl_3 , 0,31 gram $\text{p-TsOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ dan ditambahkan pelarut klorobenzena. Campuran dilakukan refluks selama 24 jam dengan *water bath* pada suhu 80°C . Hasil refluks ditampung pada corong pisah dan dibilas dengan air. Fasa air diukur pH nya dan dinetralkan dengan NaHCO_3 hingga pH 7. Lapisan organik dipisahkan dari lapisan air kemudian diberikan MgSO_4 hingga kandungan air tidak ada. Produk disaring kemudian filtrat dipekatkan dengan menggunakan gas nitrogen.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakterisasi Produk Eter

Spektrofotometri Infra Merah

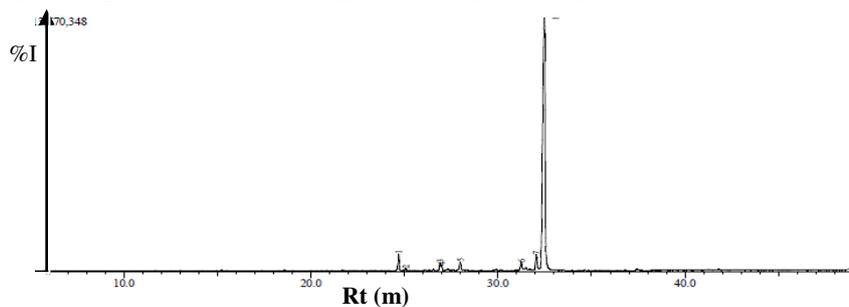
Pada Gambar 3 merupakan hasil *overlay* dari δ -guaien dengan metil δ -guaienil eter. Pada gambar tersebut menunjukkan perubahan spektra IR dari δ -guaien 76% dan hasil eterifikasi. Terdapat puncak yang muncul pada panjang gelombang 1078 cm^{-1} yang menunjukkan adanya ikatan C-O eter. Namun puncak yang muncul masih tergolong lemah. Hal ini menunjukkan bahwa senyawa eter yang terbentuk sangat sedikit. Selain itu, puncak pada panjang gelombang 3073 cm^{-1} masih muncul, hal ini menunjukkan bahwa produk reaksi masih memiliki ikatan rangkap.



Gambar 3. Spektra infra merah δ -guaien dan metil δ -guaienil eter

Kromatografi Gas Spektrometri Massa

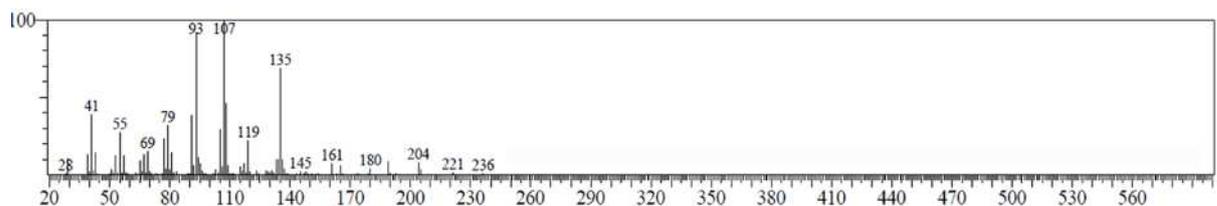
Hasil dari analisis menggunakan KG-SM diperoleh kromatogram yang menunjukkan terdapat 8 senyawa (puncak). Kromatogram ditunjukkan pada Gambar 4.



Gambar 4. Kromatogram Produk Hasil Eterifikasi dengan Katalis $\text{FeCl}_3/\text{p-TsOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$

Dari 8 puncak yang diperoleh, puncak ke-8 merupakan puncak yang paling tinggi presentasinya. Puncak ini menunjukkan massa molekul sebesar 222 g/mol. Dari spektra massa menunjukkan bahwa produk ini adalah alkohol

Sedangkan untuk produk eterifikasi diharapkan memiliki massa molekul sebesar 236 g/mol. Dari analisis secara KG-SM, diperoleh kromatogram yang sesuai yaitu pada puncak 3 yang memiliki puncak pada $m/z = 236$.



Gambar 5. Spetrometri Massa metil δ -guaienil eter

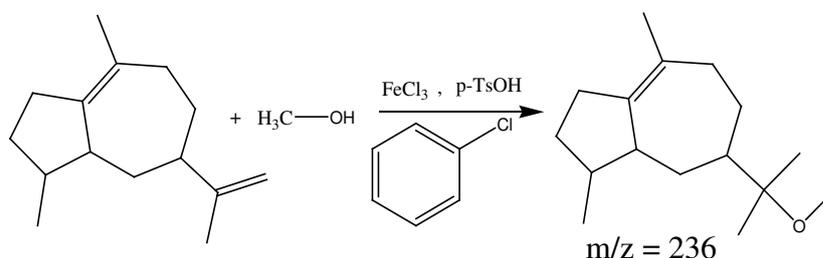
Dari pola fragmentasi pada Gambar 5, senyawa ini akan terfragmentasi dan membentuk δ -guaien kembali dengan $m/z = 204$ setelah kehilangan CH_3 ($m/z = 15$) dan OH ($m/z = 17$). Sehingga muncul puncak pada $m/z = 221$ dan $m/z = 204$. Kemudian akan memiliki m/z sebesar 135 setelah semua cabang pada cincin terfragmentasi. Pada $m/z = 135$ menunjukkan intensitas yang tinggi karena diperoleh molekul senyawa yang stabil.

Reaksi Eterifikasi

Hasil eterifikasi menggunakan katalis $\text{FeCl}_3/\text{p-TsOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, karakterisasi menggunakan spektrofotometer IR diperoleh pula serapan baru yang menunjukkan adanya ikatan C-O dan terdapat ikatan rangkap. Sedangkan dari hasil KG-SM, diperoleh produk dengan massa molekul yang sesuai dengan produk guaien metil eter dengan $m/z = 236$ dan berbeda dengan massa molekul reagen awal δ -guaien. Hal ini menunjukkan bahwa terjadi reaksi eterifikasi terhadap δ -guaien membentuk senyawa eter meski memiliki konversi produk yang rendah.

Dari hasil produk eter yang diperoleh, dapat ditentukan reaksi yang terjadi. Berikut merupakan reaksi dan mekanisme yang terjadi dalam reaksi eterifikasi yang ditunjukkan pada Gambar 6.

Berikut adalah prediksi reaksi yang terjadi dalam reaksi eterifikasi :



Gambar 6. Reaksi eterifikasi dengan katalis $\text{FeCl}_3/\text{p-TsOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$

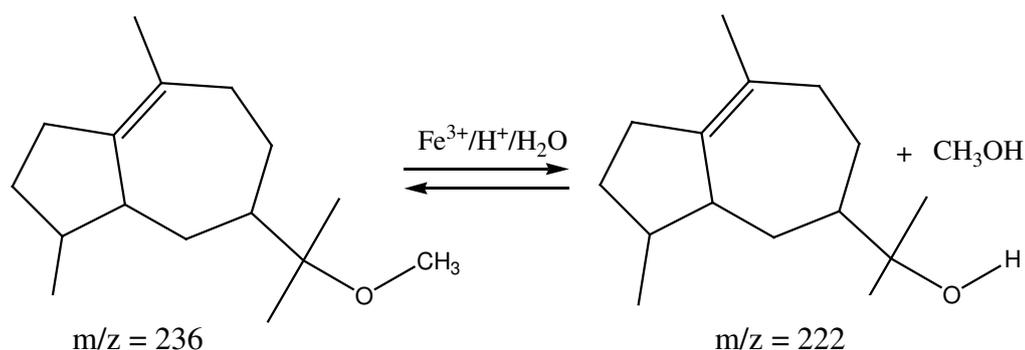
Dengan katalis FeCl_3 , reaksi eterifikasi akan terjadi pada ikatan rangkap dari δ -guaien yang terluar yakni pada cabang dari cincin. Hal ini dikarenakan bentuk FeCl_3 yang besar sehingga akan sulit untuk bereaksi dengan ikatan rangkap dalam cincin akibat efek sterik dari atom H.

Penggunaan katalis logam akan berperan sebagai katalis elektrofilik yang akan bersifat elektropositif. Katalis logam akan memutus ikatan rangkap dan akan membentuk intermediet berupa jembatan. Kemudian nukleofil berupa metanol akan berikatan dengan atom C yang berada pada posisi yang stabil yaitu posisi tersier. Metanol yang telah berikatan akan melepas

atom H dan atom H tersebut akan mensubstitusi katalis FeCl_3 untuk merendahkan energi. Selain itu, energi yang rendah juga diakibatkan efek hiperkonjugasi dari ikatan antara atom C dan logam Fe yang memiliki orbital d yang kosong. Hal ini juga digunakan untuk meregenerasi katalis logam FeCl_3 [6]. Dalam reaksi, katalis ini bereaksi dengan ikatan rangkap terluar karena ukuran yang besar sehingga tidak mampu untuk bereaksi pada ikatan rangkap yang berada dalam cincin.

Pada katalis FeCl_3 , yang berperan pada proses eterifikasi adalah ion Fe^{3+} yang memiliki orbital d yang kosong. Orbital kosong tersebut akan membentuk ikatan koordinasi pada atom C yang memiliki ikatan rangkap. Ikatan tersebut memiliki energi yang tinggi sehingga pada akhir reaksi logam akan disubstitusi oleh proton yang dilepas dari atom O. Ikatan antara atom C dan H akan memiliki energi yang rendah sehingga memiliki ikatan yang lebih kuat dan stabil [7].

Dari hasil KG-SM, diperoleh produk terbesar adalah senyawa alkohol dari δ -guaienil dengan $m/z = 222$. Hal ini menunjukkan terjadinya reaksi kesetimbangan yang diakibatkan dengan adanya kandungan air dari katalis $p\text{-TsOH}$ sehingga terbentuk suatu reaksi kesetimbangan.



Gambar 7. Reaksi Kesetimbangan metil δ -guaienil eter dan δ -guaienil alkohol

Adanya kandungan air dan katalis logam yang bereaksi, mengakibatkan terjadinya reaksi lanjut dari senyawa eter yang membentuk senyawa alkohol. Air dapat menyumbangkan proton untuk mensubstitusi metil sehingga terbentuk δ -guaienil alkohol dan methanol. Senyawa eter yang bereaksi dengan proton akan membentuk senyawa alkohol [8]. Hal ini yang mengakibatkan rendahnya produk eter yang terbentuk.

KESIMPULAN

Eterifikasi menggunakan katalis logam FeCl_3 membentuk senyawa metil δ -guaienil eter dengan rendemen sebesar 1,25% dari KG-SM. Hal ini menunjukkan rendemen yang rendah akibat adanya kandungan hidrat pada katalis p-TsOH. Adanya hidrat mengakibatkan reaksi lanjutan senyawa eter yang terjadi membentuk senyawa alkohol dari δ -guaien dengan persen area 88,99%. Katalis FeCl_3 bereaksi secara spesifik pada ikatan rangkap terluar dari δ -guaien membentuk senyawa eter dan alkohol.

DAFTAR PUSTAKA

1. Aisyah, S. dan Masril C., 2010, *Pemisahan Senyawa Patchouli Alcohol dari Minyak Nilam dengan Cara Distilasi Fraksinasi*, Politeknik Mandiri Bina Prestasi, Jurusan Teknik Mesin, Politeknik Negeri Pontianak, *J. Tek. Ind. Pert. Vol. 21 (2): 89-93*
2. Liu, Jing et al., 2000. *Etherification of dimethylbutenes in excess methanol*. *Fuel Processing Technology* 69 (2001), pp 205-219
3. Chang, R., 2005. *Kimia Dasar Konsep-konsep Inti Edisi Ketiga Jilid 1*, Erlangga, Jakarta
4. Chang, R., 2005. *Kimia Dasar Konsep-konsep Inti Edisi Ketiga Jilid 2*, Erlangga, Jakarta
5. Ke, Fang et al., 2010. *Catalytic hydroalkoxylation of alkenes by iron(III) catalyst*. *Tetrahedron Letter* 52 (2011), pp 318-320
6. Fleming, Ian., 2009, *Molekular Orbital and Organic Chemical Reaction*, John Wiley and Sons Ltd. England
7. Miessler, Gary L., Donald A. Tarr. 2003. *Inorganic Chemistry*. Third edition. Person Prentice Hall, Minnesota.
8. Pudjaatmaka, A.H., 2003, *Kimia Organik Edisi Ketiga Jilid 1*, Erlangga, Jakarta