

STUDY OF EPOXIDE DECYCLISATION OF CARYOPHYLENE OXIDE WITH SYNTHETIC ZEOLITE AS CATALYSTS

Mempelajari Reaksi Pembukaan Cincin Epoksida Senyawa Kariofilena Oksida Dengan Katalis Zeolit Sintetis

Winarto Haryadi, M. Muchalal

Chemistry Department, Faculty of Mathematics and Natural Sciences
Gadjah Mada University, Yogyakarta

Received 21 June 2004; Accepted 30 June 2004

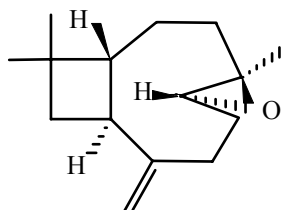
ABSTRACT

The reaction of epoxide ring opening of caryophyllene oxide has been done using zeolite H-Y, H-sodalit, and H-ZSM-5 as catalysts. The reactions were done in two types, there were in dioxane solvent at temperature of 110 °C and without solvent at temperature of 175 °C. The catalyst weight was 10 % from caryophyllene oxide weight, and the time of reaction was four hours. The product of reaction was analyzed using GC, FTIR, and GC-MS. The reactions of caryophyllene oxide in dioxane solvent with the three kinds of zeolites did not give any targeted product. Whereas, the reactions without solvent gave three main products, there was one compound with one group of secondary hidroxy (secondary alcohol), and two compounds of ketone from caryophyllene. The reaction product of caryophyllene oxide obtained without using solvent with the three type of catalysts were then compared. Conversion of three main products produced by H-ZSM-5 catalyst, H-sodalit catalyst and H-Y catalyst were 82.11 %, 54.92 % and 38.53 % respectively. For that reason, the transformation of caryophyllene oxide using H-ZSM-5 catalyst was considered to be the best selective product. The alcohol product was resulted from reaction between caryophyllene oxide and Bronsted acid, and the ketone products was resulted from the reaction with Lewis acid in zeolite.

Keywords: Epoxide ring opening, HY, H-sodalit and HZSM-5.

PENDAHULUAN

Kariofilena oksida ($C_{15}H_{24}O$) (Gambar 1) merupakan salah satu senyawa sesquiterpenoida yang banyak dijumpai dalam berbagai tumbuhan, seperti lada, tumbuhan famili *Pinaceae* (seperti pinus) dan *peppermint* [1]. Treibs [2] telah dapat mengisolasi kariofilena oksida dari fraksi pendidihan tertinggi dari minyak cengkeh. Treibs [2], Ramage [3], Arata [4] dan Kadarohman [5] telah dapat mensintesis kariofilena oksida dari kariofilena.



Gambar 1 Struktur kariofilena oksida

Pembentukan kariofilena oksida dari senyawa kariofilena yang merupakan limbah industri eugenol, diharapkan akan mempermudah memperoleh senyawa turunan kariofilena karena penataulangan kerangka karbon akan dapat dikurangi. Hal ini disebabkan terbentuknya gugus epoksida yang reaktif pada kariofilea oksida. Telah banyak penelitian yang dilakukan untuk melakukan reaksi pembukaan cincin epoksida pada kariofilena oksida [1,4,6]. Akan tetapi belum ditemukan pereaksi yang secara selektif menghasilkan produk-produk yang diinginkan. Hal ini disebabkan penataulangan kerangka kariofilena masih terjadi.

Katalis zeolit asam, diharapkan dapat memecahkan masalah ini. Adanya sifat khas dari zeolit, yaitu kekuatan asam dan ukuran pori-pori yang tertentu diharapkan zeolit dapat mengkatalisis reaksi pembukaan cincin epoksida dan menghasilkan produk yang lebih selektif.

Selain diharapkan memberikan selektivitas yang lebih baik, dengan digunakan zeolit maka

biaya produksi akan lebih rendah mengingat zeolit yang telah digunakan dapat diolah kembali untuk digunakan kembali setelah dilakukan beberapa perlakuan [7].

METODE PENELITIAN

Bahan

Zeolit sintesis H-Y, H-sodalit dan H-ZSM-5, kariofilena oksida, dioksana, amonia dan dietileter.

Peralatan

Alat refluks, kromatografi gas (GC), kromatografi gas spektrometer massa (GC-MS), spektrofotometer FTIR, alat-alat gelas laboratorium.

Prosedur Kerja

Penelitian dilakukan dengan memilih zeolit metoda pereaksian dan zeolit yang paling selektif untuk reaksi pembukaan cincin epoksida. Pemilihan metoda pereaksian antara lain mereaksikan kariofilena oksida yang dikatalisis oleh zeolit-zeolit H-Y, H-sodalit dan H-ZSM-5 dalam pelarut dioksan (sistem refluks) dan tanpa adanya pelarut (sistem *batch*). Zeolit yang digunakan dikarakterisasi dengan cara: (1). Menghitung kuantitas asam zeolit dengan cara timbang, menggunakan gas NH_3 sebagai absorbat (2). Karakterisasi dengan FTIR untuk menentukan membandingkan rasio Si/Al tiap zeolit secara kualitatif, dan (3). Karakterisasi dengan SEM (*Scanning Electron Microscop*) untuk melihat keseragaman permukaan zeolit.

Zeolit yang paling baik menghasilkan produk utama, diteliti lebih lanjut untuk menentukan kondisi

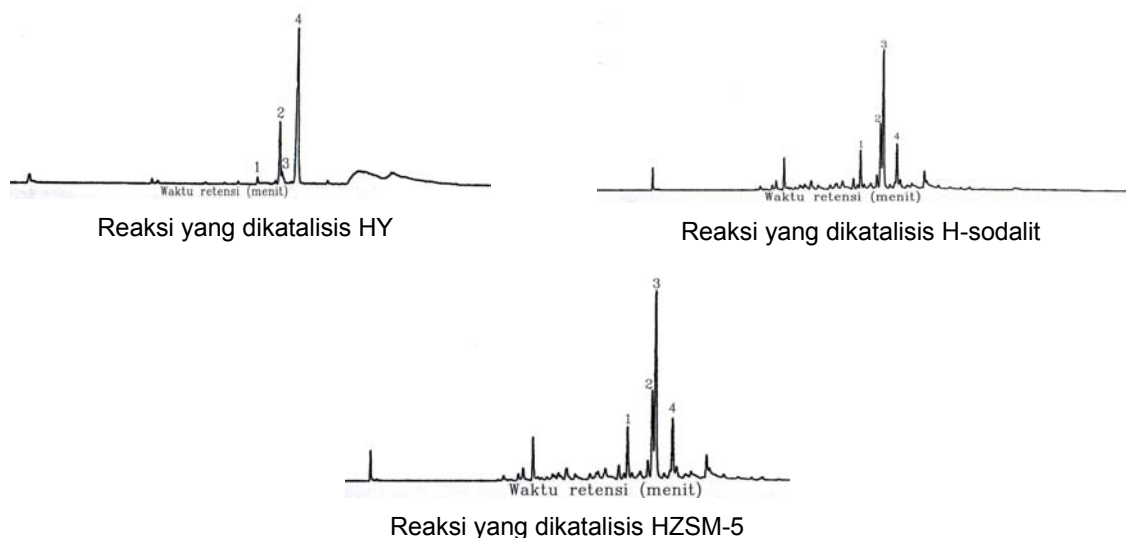
optimum reaksi yang meliputi: (1). Temperatur optimum, (2). Perbandingan kariofilena oksida-katalis, dan (3). Lama reaksi optimum. Produk yang dihasilkan dianalisis dengan menggunakan GC, IR dan GC-MS.

HASIL DAN PEMBAHASAN

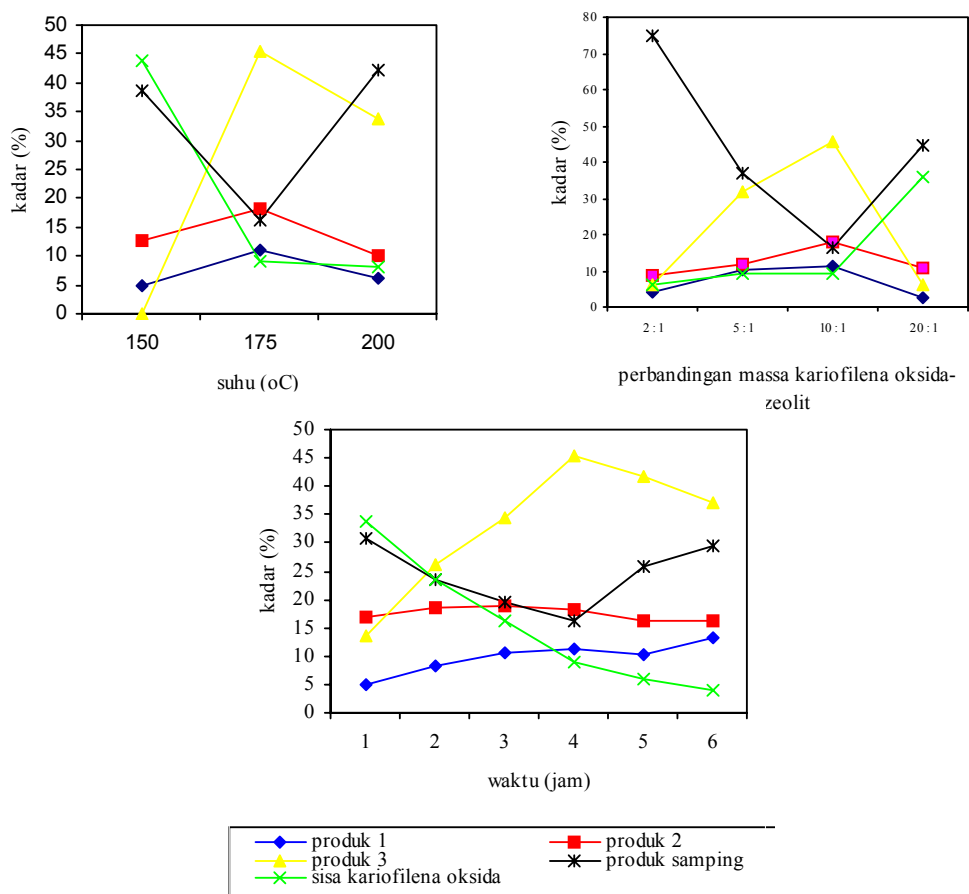
Hasil karakterisasi zeolit menunjukkan kuantitas asam $\text{HY} > \text{H-sodalit} > \text{H-ZSM-5}$, zeolit yang digunakan memiliki situs asam Bronsted dan Lewis, perbandingan Si/Al zeolit $\text{HY} < \text{H-sodalit} < \text{H-ZSM-5}$, sehingga kekuatan asam Bronsted $\text{HY} < \text{H-sodalit} < \text{H-ZSM-5}$. Kenampakan foto SEM memperlihatkan H-ZSM-5 lebih tertutup kenampakannya dibandingkan kedua zeolit lainnya.

Reaksi kariofilena oksida dalam pelarut dioksan pada kondisi reaksi 110°C , 10 % zeolit dan lama reaksi 4 jam yang dikatalisis oleh ketiga zeolit tersebut tidak menghasilkan produk yang berarti. Untuk reaksi kariofilena oksida tanpa pada kondisi reaksi 175°C , 10 % zeolit dan lama reaksi 4 jam yang dikatalisis oleh ketiga zeolit menghasilkan tiga produk utama. Hal ini dapat dilihat dari Gambar 2.

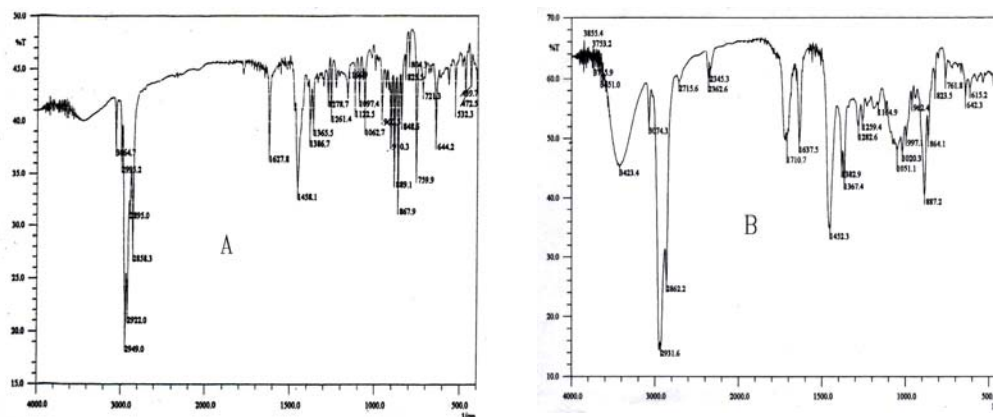
Dari kromatogram terlihat, pada tiap reaksi dihasilkan tiga produk utama yang ditandai dengan nomor 1, 2 dan 3. Konversi produk utama reaksi yang dikatalisis oleh H-ZSM-5 adalah 82,11 %, H-sodalit adalah 54,92 % dan yang dikatalisis H-Y adalah 38,53 %. Dengan demikian reaksi yang dikatalisis oleh H-ZSM-5 dikatak lebih selektif. Selektivitas katalis H-ZSM-5 diduga ditentukan ukuran pori H-ZSM-5 yang berukuran sedang, memiliki kekuatan asam Bronsted yang lebih tinggi serta kenampakan permukaan yang lebih teratur.



Gambar 2 Kromatogram hasil reaksi kariofilena oksida yang dikatalisis beberapa zeolit pada 175°C , 10 % zeolit selama 4 jam reaksi.



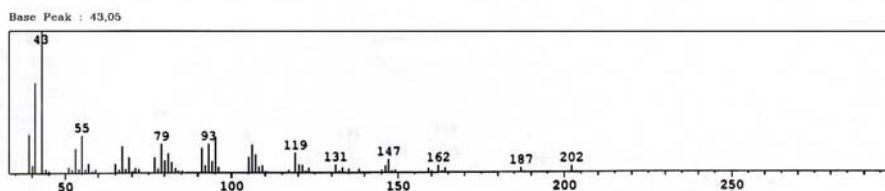
Gambar 3 Hubungan pemilihan kondisi optimum reaksi pembukaan cincin epoksida kariofilena oksida yang dikatalisis H-ZSM-5



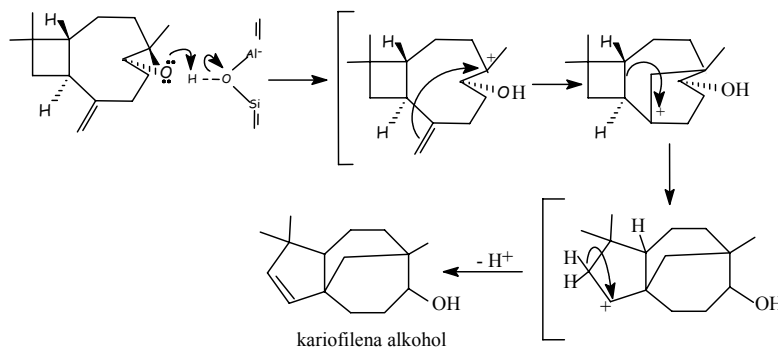
Gambar 4 Spektrum IR kariofilena oksida (A) sebelum reaksi dan (B) Setelah reaksi dengan 10 % H-ZSM-5 pada 175 °C selama 4 jam reaksi.

Kondisi optimum reaksi pembukaan cincin epoksida yang dikatalisis oleh zeolit H-ZSM-5 adalah pada 10 % berat zeolit 175 °C selama 4 jam. Hal ini dapat dilihat dari grafik Gambar 3.

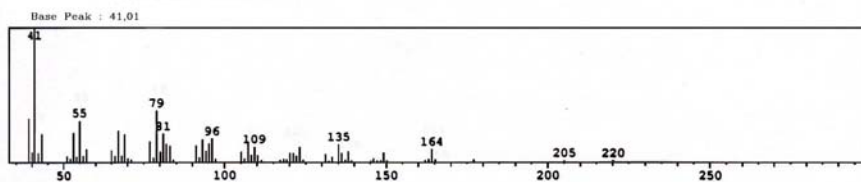
Hasil reaksi pada kondisi optimum dianalisis dengan FTIR (Gambar 4) menunjukkan adanya gugus fungsi baru, yaitu alkohol dan keton.



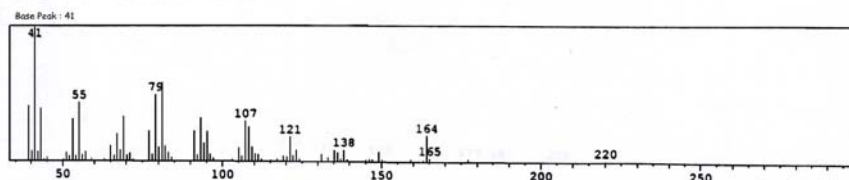
Gambar 5 Spektra massa puncak nomor 1 (produk 1)



Gambar 6 Mekanisme pembentukan kariofilena alkohol dengan katalis zeolit



Gambar 7 Spektra massa puncak nomor 2 (produk 2)



Gambar 8 Spektra massa puncak nomor 3 (produk 3)

Data fragmentasi GCMS (Gambar 5) menunjukkan bahwa produk 1 diduga berupa alkohol sekunder yang pembentukannya melibatkan reaksi kariofilena oksida (Gambar 6) dengan situs asam Bronsted pada zeolit.

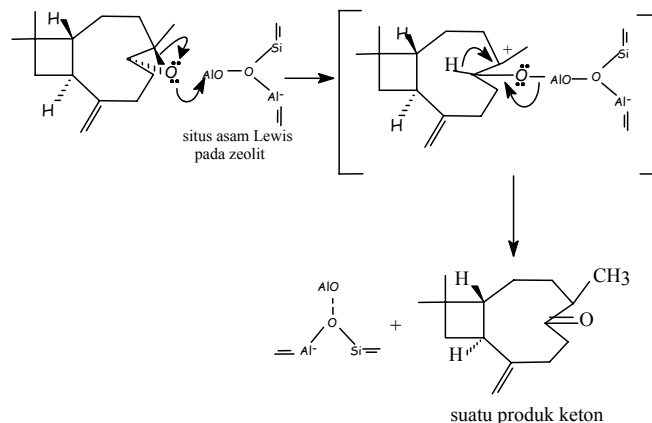
Produk 2 dan 3 memiliki sifat yang hampir sama, karena puncak kromatogram yang tidak terpisah satu sama lain serta fragmentasi massanya memiliki kemiripan (Gambar 7 dan Gambar 8).

Mengingat adanya kemiripan data fragmentasi, produk 2 dan 3 diduga merupakan pasangan stereoisomer, dengan mekanisme pembentukan (Gambar 9) diperkirakan melibatkan

reaksi kariofilena oksida dengan situs asam Lewis pada zeolit.

KESIMPULAN

1. Zeolit asam dapat digunakan untuk membuka cincin epoksida pada kariofilena oksida. Selektivitas reaksinya dipengaruhi oleh kekuatan asam, ukuran pori dan keseragaman kenampakan permukaan zeolit. Zeolit H-ZSM-5 yang memiliki kekuatan asam Bronsted lebih tinggi dari zeolit HY dan H-sodalit, berukuran pori sedang dan kenampakan permukaan lebih teratur sehingga lebih selektif menghasilkan tiga produk utama.



Gambar 9 Perkiraan mekanisme pembentukan senyawa kariofilen-5-on dengan katalis zeolit

2. Produk utama yang terbentuk diduga berupa produk alkohol sekunder dan dua produk keton siklik yang memiliki kemiripan data fragmentasi GC-MS.

UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terima kasih kami sampaikan kepada Saudara Erwan Widyanto, S.Si dan Dr. Asep Kadarohman atas bantuannya dalam penelitian dan penulisan ini.

DAFTAR PUSTAKA

1. Yang, X and Deinzer, M, 1994, *J. Nat. Prod.*, 57, 4, 514-517

2. Treibs, W., 1947, *Chem. Abst.*, 33, 7282-7283.
3. Remage, G.R and Dawson, T.L, 1954, *J. Chem. Soc.* 3382-3386
4. Arata, K., Hayano, K., and Shirahama, H, 1993, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 66, 218-223.
5. Collado, I.G., Hanson, J.R., Hitchcock, P.B, and Sanchez, A.J.M, 1997, *J. Org. Chem.*, 62, 1965 – 1969.
6. Kadarohman, A., 1994 *Mempelajari Mekanisme dan Kontrol Reaksi Isomerisasi Eugenol Menjadi Isoeugenol*, Tesis Program Pascasarjana UGM, Jogjakarta
7. Fasi, A., Palinko, I., and Kiricsi, I, 1999, *J. Catal.*, 188, 385 – 392