

THE STEREOCHEMISTRY EFFECT OF EUGENOL, *CIS*-ISOEUGENOL AND *TRANS*-ISOEUGENOL ON THEIR CATALYTIC HIDROGENATION

Pengaruh Stereokimia Molekul Eugenol, *cis*-Isoeugenol, dan *trans*-Isoeugenol Pada Reaksi Hidrogenasi Katalitik

M. Muchalal

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

Received 10 June 2004; Accepted 23 June 2004

ABSTRACT

The stereochemistry effect of eugenol, *cis*-isoeugenol and *trans*-isoeugenol on their catalytic hydrogenation by $Ni/\gamma-Al_2O_3$ catalyst was investigated. In this investigation, the catalyst is prepared by impregnation of Nickel into solid of $\gamma-Al_2O_3$ in methanol as a solvent. The calcination process, which is followed by reduction, is performed on Muchalal reactor at 400 °C. After that, the catalytic hydrogenation is carried out under hydrogen gas atmosphere by mixing 10 mL sample and 0.5 g $Ni/\gamma-Al_2O_3$ catalyst at 200 °C for 3 hours. The stereochemistry effect of reactants is evaluated by computer modelling using PM3 semiempirical methods. The mass spectrum of catalytic hydrogenation product from those compounds shows a molecular ion at m/z 164, which proves the existence of 2-methoxy-4-propylphenol. The eugenol gives the highest conversion (99%), followed by *cis*-isoeugenol (81%) and *trans*-isoeugenol (67%). It was found that there is a correlation between the stereochemistry of those compounds and catalytic reactivity.

Keywords: stereochemistry effects, 2-methoxy-4-propylphenol

PENDAHULUAN

Penelitian reaksi isomerisasi gugus alkena pada eugenol telah dilakukan oleh Kadarohman [1] serta oleh Muchalal dan Kadarohman [2] dengan memberikan hasil bahwa eugenol dapat dikonversikan menjadi senyawa turunannya yaitu *cis*-isoeugenol dan *trans*-isoeugenol. Muchalal dan Swasono [3] melanjutkan penelitian tentang reaksi isomerisasi eugenol sebab dari reaksi tersebut ditemukan hasil samping yaitu 2-metoksi-4-propilfenol. Senyawa ini merupakan produk reaksi penambahan 2 atom hidrogen ke eugenol. Eugenol dengan massa molekular 164 menjadi 2-metoksi-4-propilfenol dengan massa molekular 166. Pada reaksi isomerisasi eugenol dalam media basa (KOH - etilen glikol) selain terjadi reaksi isomerisasi eugenol menjadi isoeugenol juga terjadi reaksi hidrogenasi. Muchalal dan Swasono [3] dalam penelitiannya tidak dapat menjelaskan dari mana asal 2 atom H tambahan tersebut

Santoso [4] melaporkan reaksi hidrogenasi terhadap eugenol dengan bantuan katalis Ni. Katalis Ni yang dikembangkan pada γ -alumina disintesis dengan menggunakan reaktor dari gelas tahan panas yang didesain oleh Muchalal. Dari

hasil penelitian tersebut telah dapat dibuktikan bahwa senyawa produk yaitu 2-metoksi-4-propilfenol adalah senyawa hasil reaksi hidrogenasi. Selain itu juga disimpulkan bahwa reaksi hidrogenasi eugenol menjadi 2-metoksi-4-propilfenol adalah reaksi yang paling mudah terjadi.

Dalam penelitian ini akan dilakukan pekerjaan ulang reaksi hidrogenasi katalitik terhadap eugenol, *cis*-iseugenol dan *trans*-isoeugenol dan dari hasil reaksi akan dibahas dan penyebab perbedaan besarnya konversi dari ketiga senyawa tersebut menjadi produk reaksi, 2-metoksi-4-propilfenol yang dilengkapi kajian tentang stereokimia

Penelitian bertema stereokimia saat ini banyak dilakukan oleh kimiawan organik. Pada umumnya, penelitian stereokimia suatu molekul bertujuan untuk mempelajari pengaruh tata ruang molekul (sterik) terhadap reaktivitas senyawanya, hubungan energi molekul dengan struktur geometri, penentuan konformasi dengan energi minimum, penentuan entalpi pembentukan, konformasi substrat, keadaan transisi, mekanisme reaksi dan pengaruh substituen terhadap reaksi. Cara lain yang sering digunakan adalah

merupakan gabungan eksperimen laboratorium dengan perhitungan kimia kuantum secara komputasi.

Penelitian yang berhubungan dengan tata ruang molekul di antaranya telah dilakukan oleh McLeod dan Gladden [5] melalui cara komputasi simulasi Monte Carlo untuk menerapkan teori Horiuti-Polanyi pada hidrogenasi hidrokarbon sederhana. Aspek kinetik yang berperan selama hidrogenasi seperti adsorpsi, desorpsi dan energi aktivasi juga dapat dipelajari dari hasil simulasi tersebut. Hjelmencrantz dan Berg [6] melakukan studi komputasi untuk melengkapi eksperimen yang bertujuan meningkatkan stereoselektivitas reaksi transaminasi. Senyawa amida tersebut dan turunannya mempunyai peranan penting dalam stereokimia organik. Korelasi antara perubahan energi bebas Gibbs sikloheksana dengan rasio konformasi aksial-ekuatorial diukur menggunakan metode gabungan antara eksperimen laboratorium dan kimia komputasi.

Alesso [7] meneliti stereokimia cincin 5-anggota yakni 1-etil-2-metil-3-arilindan. Melalui perhitungan komputasi semiempirik AM1, dilakukan analisis konformasi dan studi stereokontrol pada sintesis senyawa tersebut. Pengaruh substituen terhadap reaksi nukleofilik dipelajari dengan jalan memodifikasi substituen tetrahidropiran pada atom C nomor empat. Hasilnya stereoselektivitas tergantung secara signifikan pada posisi substituen dan keadaan elektronik.

Perhitungan mekanika molekul MM3 dilakukan pada berbagai konformasi rotasi dari molekul adamantil. Hasil perhitungan komputasi tersebut mendukung hasil pengukuran menggunakan spektroskopi NMR. Penelitian-penelitian tersebut menunjukkan bahwa komputasi merupakan bagian yang penting dalam studi stereokimia. Keakuratan analisis dengan komputasi sudah cukup baik dengan perbedaan yang tidak begitu jauh terhadap hasil analisis instrumental. Perhitungan kimia kuantum menggunakan metode semiempirik, mekanika molekul, atau simulasi Monte Carlo mampu mendukung hasil eksperimen laboratorium.

Stromberg *et al.* [8] melakukan studi teoritis yang terkait dengan ikatan antara alkena dengan logam transisi. Pengetahuan yang akurat mengenai ikatan antara alkena dan logam merupakan faktor penting untuk memahami mekanisme katalisis logam transisi

Alumina umumnya dibuat dengan cara dehidrasi aluminium hidroksida. Tetapi terkadang hidroksinya berupa gel yang sudah siap diubah menjadi kristalin dengan diperam atau dipanaskan. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ memiliki permukaan asam Bronsted dan

asam Lewis [9] yang dapat berperan sebagai pusat katalitik.

Pada mekanisme reaksi yang menggunakan katalis padatan, terjadi peristiwa adsorpsi molekul-molekul reaktan pada permukaan padatan logam yang memiliki elektron yang tidak berpasangan dalam orbital *d* [10]. Keadaan inilah yang menentukan sifat-sifat nikel, misalnya sifat-sifat magnetik, struktur padatannya dan kemampuan nikel dalam membentuk senyawa kompleks [11]. Untuk itu peran komponen aktif logam nikel pada permukaan katalis adalah untuk mengadsorpsi reaktan yang telah terdifusi pada permukaan katalis, sehingga dapat mempercepat reaksi.

Sebagian alkena mempunyai isomer geometri *cis-trans* yang merupakan tipe dari diastereoisomer. Isomer *cis* bukan bayangan cermin isomer *trans* [8]. Isomer *cis-trans* didefinisikan sebagai pengaturan letak substituen-substituen pada suatu bidang acuan. Apabila gugus-gugus terletak sebidang maka disebut *cis*, sedangkan apabila gugus-gugus terletak berseberangan disebut *trans* [12].

Isomer *cis* memiliki sifat-sifat fisik yang berbeda dengan isomer *trans*. Perbedaan yang paling mudah diukur dan dengan jelas membedakan sifat-sifat keduanya adalah : momen dipol, titik didih, densitas, indeks bias, spektra UV-vis, spektra vibrasi (IR-Raman), spektra NMR dan spektra massa.

Pada reaksi hidrogenasi katalitik diasumsikan molekul alkena teradsorpsi secara horizontal ke bidang reaksi diikuti terbentuknya kompleks π dengan situs aktif, atau putusanya ikatan π diikuti terbentuknya dua ikatan σ dengan situs aktif. Atom-atom hidrogen teradsorpsi kemudian menyerang naik dari permukaan ke sisi teradsorpsi dari ikatan rangkap [13].

Selain mekanisme adisi *syn* seperti tersebut di atas, juga ditemukan bukti adanya mekanisme adisi *trans* (adisi *anti*). Mekanisme adisi ini terjadi pada alkena tetrasubstitusi. Permasalahan dasar pada fenomena adisi *trans* adalah hidrogen dapat mengadisi kedua sisi alkena padahal molekul tersebut teradsorpsi mendarat dan hidrogen hanya mungkin menyerang dari arah permukaan. Seharusnya hidrogen hanya bisa mengadisi sisi molekul yang menghadap permukaan saja. Penjelasan yang paling dapat diterima dari fenomena ini adalah adanya migrasi ikatan rangkap diikuti desorpsi dan readsorpsi.

Fakta lain yang terjadi pada hidrogenasi *cis-trans* alkena adalah terjadinya isomerisasi ikatan rangkap selama reaksi berlangsung. Isomerisasi ikatan rangkap *cis-trans* memiliki keterkaitan

dengan struktur. Isomerisasi terjadi agar didapatkan struktur yang lebih stabil.

Dalam penelitian ini akan dilaporkan beberapa percobaan (1) nikel yang disintesis dengan cara sederhana, dapat digunakan untuk reaksi hidrogenasi ikatan rangkap karbon-karbon pada senyawa alkena (2) Faktor-faktor geometri reaktan turut berperan dalam reaksi hidrogenasi (3) kuat interaksi logam transisi dengan ikatan π karbon-karbon berpengaruh pada adsorpsi reaktan dengan situs aktif dan (4) interaksi reaktan dengan permukaan pada tahap difusi akan menentukan tingkat reaktivitas reaktan tersebut.

METODE PENELITIAN

Alat dan Bahan

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah reaktor kalsinasi dan reduksi dari gelas (desain Muchalal), bunsen gas LPG dan alat gelas laboratorium. Peralatan analisis adalah kromatografi gas, kromatografi gas – spektrometer massa dan alat analisis pengaktifan neutron. Alat pengukur luas permukaan, jejari rerata pori dan volume katalis dengan NOVA Data Analysis Package Ver. 2.00.

Bahan yang digunakan untuk sintesis katalis adalah garam $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, metanol, γ -alumina spesifikasi Merck, gas N_2 dan gas H_2 . Sampel penelitian adalah eugenol (kadar 100%), *cis*-isoeugenol (kadar 60%), dan *trans*-isoeugenol (kadar 96%)

Prosedur Penelitian

Preparasi Katalis

Sejumlah tertentu γ -alumina direndam dalam larutan prekursor $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ dalam metanol, diaduk selama 4 jam dan selanjutnya dibiarkan semalaman. Setelah perendaman, pelarut dipisahkan dari padatan dengan cara disaring dan diuapkan. Padatan kering dimasukkan ke dalam kolom gelas dengan dialiri gas N_2 selama 4 jam dipanaskan hingga temperatur 400 °C dilanjutkan reaksi reduksi oleh aliran gas H_2 selama 2 jam pada temperatur yang sama.

Karakterisasi Katalis

Karakterisasi katalis yang akan dilakukan meliputi penentuan kandungan Nikel, penentuan keasaman katalis, dan penentuan luas permukaan. Analisis kandungan nikel dan penentuan sifat-sifat fisik dari katalis dilakukan di Pusat Penelitian Nuklir, BATAN, Yogyakarta. Keasaman katalis ditentukan dengan metode gravimetri adsorpsi-basa.

Reaksi Hidrogenasi Katalitik

Sepuluh mililiter eugenol dan 0,5 g Ni/γ -alumina dimasukkan ke dalam reaktor hidrogenasi yang dilengkapi dengan pendingin air. Campuran dipanaskan pada temperatur 200 °C sambil dialiri gas H_2 . Reaksi hidrogenasi dilakukan selama 3 jam dan untuk durasi reaksi 1 jam diadakan analisis terhadap hasil reaksi dengan kromatografi gas dan kromatografi gas – spektrokopi massa. Pekerjaan yang sama dilakukan terhadap *cis*-isoeugenol dan *trans*-isoeugenol.

Studi Stereokimia Molekul

Perhitungan untuk optimasi geometri molekul, pengukuran polaritas reaktan, dan energi interaksi logam transisi dengan alkena dilakukan dengan metode mekanika molekular MM+ dan semiempirik PM3.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Kandungan Logam Dalam Katalis

Katalis yang telah selesai dipreparasi kemudian ditentukan kandungan logamnya menggunakan instrumen analisis pengaktifan neutron. Prinsip kerjanya adalah mencacah intensitas sinar gamma yang diradiasikan oleh atom tertentu setelah ditumbuk partikel neutron teraktivasi. Intensitas yang terukur kemudian dikonversi menjadi jumlah kandungan suatu unsur tertentu dalam padatan (dalam hal ini nikel). Hasilnya adalah kandungan logam nikel yang menempel di γ - Al_2O_3 adalah 4,30%. Keasaman katalis total diukur berdasar serapan molekul NH_3 dan diperoleh angka 8,31 mmol/g. Luas permukaan katalis yang terukur adalah 108,55 m^2/g , dan 126,92 m^2/g untuk γ - Al_2O_3 . Volume pori katalis diperoleh angka $1,269 \times 10^{-3} \text{ mL/g}$ dan $1,90 \times 10^{-3} \text{ mL/g}$ untuk γ - Al_2O_3 . Rerata jejari katalis adalah 28,85 Å dan 30,05 Å untuk γ - Al_2O_3 .

Berdasarkan data di atas, secara umum luas permukaan spesifik, volume pori total dan rerata jejari pori katalis mengalami penurunan bila dibandingkan dengan padatan pendukung. Penurunan sifat-sifat fisik katalis tersebut kemungkinan disebabkan penutupan pori-pori padatan pendukung oleh logam-logam nikel individual. Penurunan volume pori juga diakibatkan karena terisinya pori-pori padatan pendukung oleh logam.

Reaksi Hidrogenasi Katalitik dan Uji Reaktivitas Eugenol, *Cis*-isoeugenol dan *Trans*-isoeugenol

Hasil reaksi hidrogenasi katalitik terhadap eugenol, *cis*-isoeugenol dan *trans*-isoeugenol disajikan di Tabel 1.

Tabel 1 Konversi reaktan (eugenol, *trans*-isoeugenol, *cis*-isoeugenol) menjadi produk pada reaksi hidrogenasi katalitik. Kondisi reaksi, 10 mL reaktan, 0,5 g katalis Ni/ γ -Al₂O₃, temperatur 200 °C durasi reaksi 3 jam

Nomor Percobaan	Komposisi awal, %			Konversi %
	Eugenol	<i>Trans</i> -isoeugenol	<i>Cis</i> -Isoeugenol	
1	100	0	0	99
2	0	96	1	67
3	0	36	61	91

Keterangan: Persentase dihitung dari persen luas kromatogram masing-masing senyawa

Dari data dapat diperoleh keterangan bahwa hasil reaksi hidrogenasi eugenol (percobaan 1) menghasilkan produk tunggal 2-metoksi-4-propilfenol dengan konversi 99%. *Trans*-isoeugenol (perc. 2) dari kandungan awal 96% menghasilkan produk dengan konversi 67% atau rendemen hasil sebesar 64%. Pada percobaan 3 kandungan awal *cis*-isoeugenol 61% dan *trans*-isoeugenol 36% menghasilkan konversi 91% atau rendemen 95%. Kalau dianggap konversi *trans*-isoeugenol sama dengan percobaan 2 yaitu 67%, karena tidak ada produk lain, maka pada percobaan 3 konversi *trans*-isoeugenol dihitung dari 36% kandungan awal menghasilkan produk 24% dengan konversi tetap 64%. Dengan demikian konversi *cis*-isoeugenol menjadi 2-metoksi-4-propilfenol adalah 111%. Rendemen lebih dari 100% adalah tidak mungkin. Tetapi dari data yang diperoleh mengindikasikan pada percobaan 3, konversi *trans*-isoeugenol menjadi produk tidak mengikuti percobaan nomor 2. Kemungkinan yang terjadi dalam perjalanan reaksi di percobaan nomor 3 adalah terjadi reaksi paralel *cis*-isoeugenol menjadi produk dan menjadi *trans*-isoeugenol. Keadaan seperti ini telah dilaporkan oleh Muchalal dan Kadarohman [14] pada reaksi isomerisasi *cis*-isoeugenol dalam

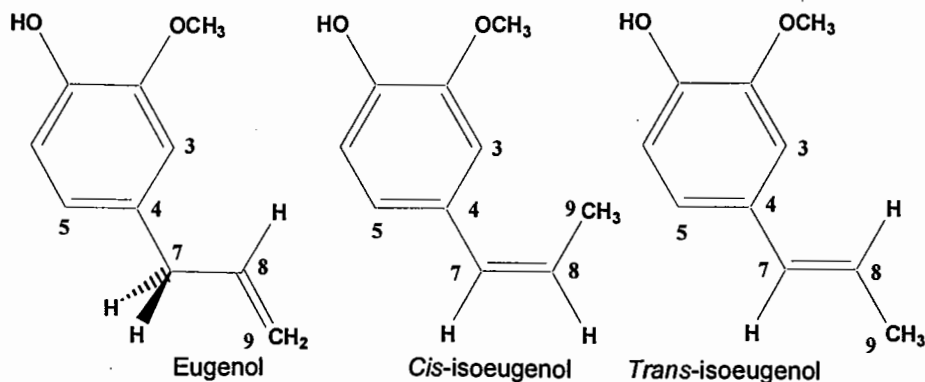
media KOH – etilen glikol. Kadarohman [2] juga melaporkan hasil yang sama.

Tinjauan Tata Ruang Struktur Molekul

Perbedaan reaktivitas ketiga senyawa yaitu eugenol, *cis*-isoeugenol dan *trans*-isoeugenol terhadap reaksi hidrogenasi terhadapnya disebabkan karena tata ruang struktur molekul masing-masing. Tingginya tingkat konversi eugenol menunjukkan bahwa senyawa ini paling mudah dihidrogenasi dengan katalis Ni/ γ -Al₂O₃. Perbedaan tingkat konversi antara dua isomer eugenol yaitu *cis*-isoeugenol dan *trans*-isoeugenol, menunjukkan tata ruang molekular senyawa berpengaruh pada proses hidrogenasi katalitik

Pengaruh Struktur Geometri Senyawa

Untuk mengetahui konformasi reaktan dan produk yang paling stabil dilakukan perhitungan menggunakan metode semiempirik PM3. Diasumsikan selama proses pembentukan produk dalam sebuah reaksi atau dalam keadaan transisi, struktur geometri reaktan akan mengalami rekonstruksi sehingga pada akhirnya struktur geometrinya akan mirip molekul produk.



Gambar 1. Struktur 2D senyawa eugenol, *cis*-isoeugenol dan *trans*-isoeugenol

Tabel 2. Perbandingan beberapa sudut ikatan karbon-karbon yang dihitung dengan metoda semiempirik PM3 dan mekanika molekular MM+

Molekul	Sudut C ₇ -C ₈ -C ₉		Sudut C ₄ -C ₇ -C ₈		Sudut C ₅ -C ₄ -C ₇	
	MM+	PM3	MM+	PM3	MM+	PM3
2-Metoksi-4-propilfenol	111,7°	111,2°	110,9°	115,6°	120,8°	123,3°
Eugenol	123,8°	122,2°	109,6°	116,1°	121,1°	123,1°
<i>Cis</i> -isoeugenol	129,7°	126,5°	132,4°	127,7°	117,8°	122,5°
<i>Trans</i> -isoeugenol	122,2°	122,8°	127,8°	123,4°	118,5°	118,9°

Tabel 3 Sifat eugenol, *cis*-isoeugenol dan *trans*-isoeugenol

Senyawa, (Mr 164)	Titik didih, °C	Massa jenis g/mL	Jari-jari molekular, nm	Volume molekular, mL	Momen dipol, D
Eugenol,	255	1,066	0,3935	2,555 x 10 ²²	1,129
<i>Trans</i> - Isoeugenol,	140 /12 mmHg	1,087	0,3910	2,506 x 10 ²²	1,278
<i>Cis</i> - Isoeugenol,	112 /11 mmHg	1,088	0,3909	2,503 x 10 ²²	1,367

Besarnya energi rekonstruksi berkorelasi langsung dengan tingkat kemiripan geometri reaktan dengan produk. Untuk merekonstruksi struktur menjadi 2-metoksi-4-propilfenol, eugenol hanya memerlukan sedikit energi karena tidak memerlukan pergeseran sudut-sudut yang besar. *Trans*-isoeugenol memiliki tingkat kemiripan yang lebih besar dibanding *cis*-isoeugenol sehingga diasumsikan akan lebih mudah mengalami konversi.

Pengaruh Struktur Terhadap Proses Adsorpsi Reaktan ke Permukaan

Kemampuan ikatan rangkap untuk mendarat di atas permukaan katalitik tanpa ada halangan sterik akibat kepadatan substituen di sekitar ikatan rangkap merupakan salah satu hal yang menentukan keberhasilan reaksi hidrogenasi [13]. Suatu alkena harus teradsorpsi secara horizontal untuk memungkinkan terjadinya adisi hidrogen dari permukaan.

Gambar 1 menunjukkan tata ruang molekul masing-masing. Struktur eugenol lebih ramping dibanding tata ruang *cis*-isoeugenol ataupun *trans*-isoeugenol. Tata ruang molekul masing-masing didukung oleh sifat senyawanya (Tabel 3)

Momen dipol eugenol, *cis*-isoeugenol dan *trans*-isoeugenol berdasarkan perhitungan semi empirik PM3 yang dilengkapi sifat masing-masing senyawa. Eugenol merupakan senyawa yang kepadatan substituen di sekitar ikatan rangkapnya paling rendah dibanding dua reaktan lainnya. Gugus-gugus penghalang terletak jauh dari ikatan rangkap. *Trans*-isoeugenol memiliki kerapatan substituen di sekitar ikatan rangkap yang tinggi pada posisi mendatarnya, sedangkan kepadatan substituen di sekitar ikatan rangkap pada *cis*-

isoeugenol lebih rendah dibanding *trans*-isoeugenol.

Pengaruh Kuat Interaksi Nikel dengan Ikatan π Alkena

Satu hal yang penting pada reaksi katalisis adalah interaksi antara logam transisi dengan molekul reaktan. Pada reaksi hidrogenasi katalitik diasumsikan molekul alkena teradsorpsi secara horizontal ke bidang reaksi karena terbentuknya kompleks π dengan logam transisi di permukaan. Kuat ikatan kompleks yang terbentuk akan turut berperan dalam menentukan reaktivitas dari alkena tersebut.

Mengacu pada cara yang dilakukan Stromberg, Svenson, dan Zetterberg [8] dalam menentukan kuat ikatan kompleks antara etilen dengan Pd, Pt dan Ni, dibuat model senyawa alkena—NiX₂ untuk mengetahui pengaruh perbedaan struktur terhadap kuat ikatan antara Ni dengan karbon-karbon pembentuk ikatan rangkap sebagai representasi interaksi antara Ni dengan ikatan π eugenol, *cis*-isoeugenol, dan *trans*-isoeugenol pada saat adsorpsi dengan situs aktif.

Berdasarkan data dalam Tabel 4 dapat dibandingkan besar energi ikat antara Ni dengan eugenol, *cis*-isoeugenol, dan *trans*-isoeugenol yang dimodelkan secara komputasi. Besarnya energi menunjukkan tingkat kestabilan interaksi antara logam nikel pada situs aktif katalis dengan reaktan. Kestabilan interaksi tersebut berperan dalam mendukung proses adisi hidrogen.

Kuat energi ikat berkorelasi dengan naiknya kepolaran pada situs aktif seperti yang ditunjukkan dari permodelan senyawa alkena—NiX₂. X₂ merupakan komponen yang difungsikan sebagai representasi permukaan padatan. Semakin terpusat muatan positif pada nikel, maka interaksinya dengan

ikatan π reaktan menjadi stabil, sehingga akan mendukung adisi hidrogen dari permukaan.

Pengaruh Polaritas Reaktan

Pada padatan pendukung berpori, molekul-molekul reaktan harus melewati mesopori untuk mencapai situs-situs aktif katalis. Interaksi molekul-molekul reaktan dengan permukaan atau dinding mesopori turut menentukan laju difusi. Menurut Corma [15] pada saat molekul reaktan terdifusi ke dalam pori padatan akan terjadi berbagai interaksi yang dipengaruhi energi polarisasi, energi medan dipol, energi dipol-dipol.

Gamma-Al₂O₃ merupakan padatan yang bersifat asam karena memiliki situs-situs asam Bronsted dan asam Lewis di permukaannya. Gugus hidroksil yang terdapat dalam γ -Al₂O₃ menyebabkan permukaannya memiliki karakteristik polar sehingga akan berinteraksi dengan senyawa polar. Menurut London, interaksi antara dipol adsorbat dengan dipol permukaan adalah salah satu penyebab fisisorpsi.

Naiknya massa jenis akan diikuti turunnya jejari melekular dan naiknya momen dipolnya. Besaran momen dipol dapat menjelaskan jarak antar pusat muatan negatif dan pusat muatan positif di molekul eugenol < trans-iseoeugenol < cis-iseoeugenol. Mengingat jejari melekular eugenol lebih kecil dari senyawa turunannya dan didukung oleh tata ruang molekulnya reaksi hidrogenasi katalitik terhadapnya lebih mudah terjadi.

Berdasarkan data perhitungan semiempirik PM3 (Tabel 4), eugenol memiliki momen dipol paling rendah dibanding dua reaktan lainnya.

Polaritas yang rendah akan meminimalkan interaksi dengan dinding pori padatan γ -alumina yang bersifat polar sehingga diasumsikan laju difusi menuju situs-situs aktif akan lebih cepat. Laju difusi molekul-molekul reaktan yang lebih cepat melewati pori-pori padatan akan lebih cepat mencapai situs aktif katalitik. Hal ini memungkinkan terjadinya reaksi hidrogenasi lebih cepat.

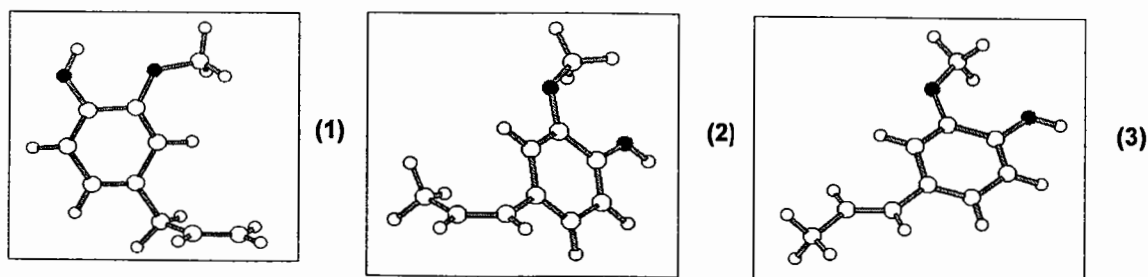
Gambar 2 menunjukkan tata ruang masing-masing molekul. Struktur eugenol lebih ramping dibanding tata ruang cis-iseoeugenol ataupun trans-iseoeugenol. Tata ruang molekul eugenol, cis-iseoeugenol dan trans-iseoeugenol didukung oleh sifat senyawanya (Tabel 2 dan Tabel 3). Tata ruang eugenol, cis-iseoeugenol dan trans-iseoeugenol dapat dilihat pada Gambar 2

KESIMPULAN

1. Katalis Ni/ γ -Al₂O₃ yang dipreparasi melalui impregnasi menggunakan pelarut methanol mempunyai aktivitas yang tinggi untuk mereduksi ikatan rangkap karbon-karbon pada eugenol, trans-iseoeugenol, dan cis-iseoeugenol.
2. Tingkat reaktivitas eugenol pada reaksi hidrogenasi menggunakan katalis Ni/ γ -Al₂O₃ paling tinggi karena faktor-faktor stereokimia yang meliputi struktur geometri, kepadatan substituen, pengaruh tingkat polaritas dan kuat interaksi nikel dengan ikatan π lebih mendukung. Perbandingan konversi terhadap produk dihasilkan adalah 100 : 18 : 66

Tabel 4 Energi ikat eugenol, cis-iseoeugenol dan trans-iseoeugenol dengan Ni dan NiX₂ (kkal/mol) pada senyawa model alkena-NiX₂ yang dioptimasi dengan metode semiempirik PM3 dan mekanika molekuler MM+

Senyawa	X = NH ₃		X = OH		X = Cl	
	MM+	PM3	MM+	PM3	MM+	PM3
Eugenol	170,38	112,03	180,30	117,5	178,70	135,18
Trans-iseoeugenol	169,94	89,14	180,11	101,06	178,12	126,63
Cis-iseoeugenol	166,25	84,89	176,37	93,72	174,62	119,71



Gambar 2 Struktur perspektif eugenol (1), Cis-iseoeugenol (2) dan trans-iseoeugenol (3)

UCAPAN TERIMA KASIH

Diucapkan banyak terima kasih kepada anggota tim penelitian sintesis katalis dan penggunaannya dalam reaksi hidrogenasi senyawa alkena minyak atsiri : Adi Heri Santoso S.Si., Kurniawan Tri Wibowo S.Si., Adhy Pramono S.Si. Sa'dullah S.Si., dan Elvina Dhiatul Iftitah, S.Si, M.Si

DAFTAR PUSTAKA

1. Kadarohman, A., 1994 *Mempelajari Mekanisme dan Kontrol Reaksi Isomerisasi Eugenol Menjadi Isoeugenol*, Tesis Program Pascasarjana UGM, Jogjakarta.
2. Kadarohman, A., 2003 *Mempelajari Mekanisme dan Kontrol Reaksi Isomerisasi Eugenol Menjadi Isoeugenol*, Disertasi, Program Pascasarjana UGM, Jogjakarta.
3. Muchalal, M. dan Swasono, R.T., 1999 Berkala Ilmia MIPA 1, IX, 48 – 56
4. Santoso, A.H., 2004, *Preparasi dan Karakterisasi Katalis Ni/ γ -Al₂O₃ untuk Hidrogenasi Trans-Isoeugenol*, Skripsi FMIPA – UGM, Jogjakarta
5. McLeod, A.S., and Gladden, L.F., 1997, *Catal.Let.*, 43, 189-194
6. Hjelmencrantz, A., and Berg, U., 2002, *J.Org.Chem.*, 67, 3585-3594
7. Alesso, R., 2003, Synthesis of 1-Ethyl-2-methyl-3-arylindanes. Stereochemistry of Five-Membered Ring Formation, *Arkivoc*
8. Stromberg, J. , Swensson, A., and Zetterberg P., 1997, *Organometallics*, 16, 3165-3168
9. Gates, B.C., Katzer, J.R., Schuit, G.C.A., 1979, *Chemistry of Catalytic Processes*, First edition, Mc Graw-Hill Book Company, New York
10. Campbell, I. M., 1988, *Catalyses of Surfaces*, Chapman and Hall, London
11. Panchenkov, G. M. and Lebedev, V.P., 1976, *Chemical Kinetics and Catalysis*, Edisi pertama, MIR Publisher, Moscow
12. Buxton, S.R., and Roberts, S.M., 1996, *Guide to Stereochemistry*, Adison Wesley Longman Ltd., New York
13. Smith, G. W. and Northeisz, F., 1999, *Heterogeneous Catalysis in Organic Chemistry*, Academic Press, San Diego
14. Muchalal, M. dan Kadarohman, A. 1998, *Penelitian Pendahuluan Reaksi Isomerisasi Eugenol Menjadi Isoeugenol*, Penelitian, FMIPA UGM, Jogjakarta
15. Corma, A., 1995, *Chem. Rev.*, 95, 570 – 579