TELAAH MEKANISME ISOMERISASI ESTRAGOL - ANETOL DENGAN METODE RESONANSI MAGNET INTI - FRAKSIONASI ISOTOPIK ALAMI SPESIFIK

Oleh : Risnayeti dan Zainal Alim Mas'ud*

ABSTRACT

Analysis of hydrogen isotopic fractionation behavior in conversion of estragole to anethole have been carried out by the combined methode of site-spesific naturale isotopic fractionation and nuclear magnetic resonance (SNIF-NMR). It is shown that this conversion was involve the transposition of allyl group to prophenilic group, and is consitent with the mechanism adopted until now. Further, the methode SNIF-NMR is a powerfull and convenient tool for investigating chemical and biochemical mechanism.

ABSTRAK

Karakter fraksionasi isotopik hidrogen pada kedudukan-kedudukan spesifik molekul dalam konversi estragol ke anetol dipantau dengan menggunakan metode resonansi magnet inti-fraksionasi isotopik alami spesifik (RMI-FIAS) yang selanjutnya digunakan dalam mengkaji mekanisme konversi tersebut. Berdasarkan kondisi percobaan yang dilakukan, dapat ditunjukkan bahwa konversi ini melibatkan transporsisi gugus allil ke turunan propenilat seperti mekanisme yang diadopsi saat ini. Argumen eksperimental langsung ini memberi gambaran keampuhan metode RMI-FIAS dalam mengelusidasi mekanisme reaksi-reaksi kimia dan biokimia.

PENDAHULUAN

Molekul-molekul yang diperkaya dengan isotop-isotop hidrogen biasanya digunakan untuk mengdiagnosis lintas-lintas reaksi kimia dan biokimia (Buncel and Lee, 1976). Dalam hal ini, isotop penanda harus dalam jumlah cukup besar untuk memudahkan pendeteksian dan dalam banyak hal deuterium (spektometri massa) dan tritium (Liquid Scintillation Counting) adalah sangat sensitif, namun sering menunjukkan ketaktentuan terhadap kedudukan yang tepat dari substitusi isotopik (Pascal et al, 1986).

---

*) Staf Pengajar Jurusan Kimia FMIPA - IPB

Sejalan dengan kemajuan di bidang ilmu bahan dan elektronika, radas resonansi magnet inti dengan medan tinggi dapat diciptakan, sehingga kesensitifan dan dispersi geseran kimia yang tinggi dapat dicapai. Dengan demikian, penentuan deuterium pada kedudukan-kedudukan spesifik dalam molekul maupun penggunaan deuterium dengan kelimpahan alami sebagai penanda dapat dilakukan dan dideteksi dengan teknik resonansi magnet inti deuterium. Dengan menggunakan metode ini, Martin et al, (1981) menunjukkan variasi dramatik terhadap distribusi statistik deuterium dalam senyawa-senyawa identik dari sumber-sumber yang berbeda. Variasi ini secara langsung menggambarkan berbagai "histori" kimia dari molekul-molekul seperti yang diilustrasikan terhadap kamfer (Grant et al, 1982) dan timol (Risnayeti, 1986). Lebih lanjut, juga dapat didemonstrasikan kemudahan penggunaan variasi deuteurium ini dalam penentuan origin gugus-gugus alkil dalam reaksi-reaksi organik (Martin et al, 1982).

Dalam tulisan ini, dipaparkan hasil penelitian yang menyangkut telaah mekanisme isomerisasi estragol ke anetol dengan menggunakan informasi yang diperoleh dari fraksionasi isotop hidrogen yang terjadi pada kedudukan-kedudukan spesifik dalam molekul yang diobservasi.

BAHAN DAN METODE

Estragol yang digunakan berasal dari minyak essensial estragon (*Artemisia dracunculus*) dengan tingkat kemurnian - 100%, sedangkan pereaksi-pereaksi lainnya yang digunakan memiliki tingkat kemurnian sesuai dengan standar pereaksi analitik (proanalisis).

Isomerisasi Estragol ke Anetol

Isomerisasi ini dilakukan dalam larutan KOH beralkohol dengan efek kalor, sesuai dengan metode Teisseire (1977). Hasil isomerisasi dipantau dengan teknik kromatografi gas dan dimurnikan dengan cara destilasi vakum.

Resonansi Magnet Inti - Fraksionasi Isotopik Alami Spesifik (RMI-FIAS)

Kandungan isotop hidrogen dinyatakan dalam nisbah deuterium terhadap hidrogen pada kedudukan spesifik i dalam molekul $(D/H)_i$, ditentukan melalui cara standar dalam dengan spektrometer NMR Brucker AM 400 sesuai dengan metode Martin dan Martin (1981).

Kondisi-kondisi umum perolehan spektrum dengan dekopling proton diberikan pada Tabel 1, berikut :

Tabel 1. Kondisi perolehan spektrum resonansi magnet inti

Molekul	Waktu perolehan (detik)	Lebar spektral (Hz)	Sudut impuls 90° (μ detik)	Jumlah akumulasi
Estragol	6,8	2400	25	1000
Anetol	6,8	2400	25	1200

Pengambilan spektrum setiap contoh dilakukan 5 kali dan intensitas "signal" diolah dengan mengunakan prosedur NMR1 (NMRi Inc, Syracus, N.Y).

HASIL DAN PEMBAHASAN

Dibawah pengaruh kalor dalam larutan basa beralkohol (KOH - Etanol), estragol mengalami isomerisasi menjadi anetol. Dalam kondisi percobaan yang dilakukan (suhu 165°C selama 12 jam) diperoleh rendemen konversi 96% yang terdiri dari 9% isomer Cis dan 87% isomer Trans. Selanjutnya distribusi relatif isotop deuterium pada kedudukan-kedudukan spesifik i dalam molekul (D/H)i dianalisis, baik terhadap bahan baku (estragol) maupun hasil konversi (anetol).

Untuk molekul estragol dan anetol terdapat masing-masing 6 kemungkinan isotopomer monodeuterium yang secara sederhana dapat dinyatakan dalam bentuk satu formula yang pada setiap kedudukan dalam molekul diberi nilai numerik sesuai dengan nilai geseran kimianya dalam spektrum reonansi magnet inti ^{2}H (Gambar 1).

Dengan menggunakan metode standar dalam (Martin-Martin, 1982), nilai $(D/H)_i$ dari spesi monodeuterium dihitung berdasarkan ungkapan (I) berikut:

$$(D/H)i = \frac{P_{ref}}{P_I} \times \frac{M_c}{M_{ref}} \times \frac{W_{ref}}{W_c} \times \frac{t_{ref}}{t_c} \times \frac{S_I}{S_{ref}} \times (D/H)_{ref} \qquad \text{.....................} (1)$$

dengan
P_{ref} : populasi total hidrogen dari standar acuan
P_i : populasi hidrogen pada kedudukan I dan molekul contoh
M_c : bobot molekul contoh
M_{ref} : bobot molekul standar acuan
Wref : bobot standar acuan
Wc : bobot contoh
t_{ref} : kemurnian standar acuan
tc : kemurnian contoh

Si : luas signal resonansi pada kedudukan I dalam malekul contoh
Sref : luas signal resonansi standar acuan
(D/H)ref : kandungan deuteurium total dari standar acuan = 135 ppm

Sebagai zat standar dalam adalah N, N, N', N'-tetra metil urea. Selanjutnya distribusi isotop deuterium yang diperoleh pada setiap kedudukan dalam molekul tertera pada Tabel 2.

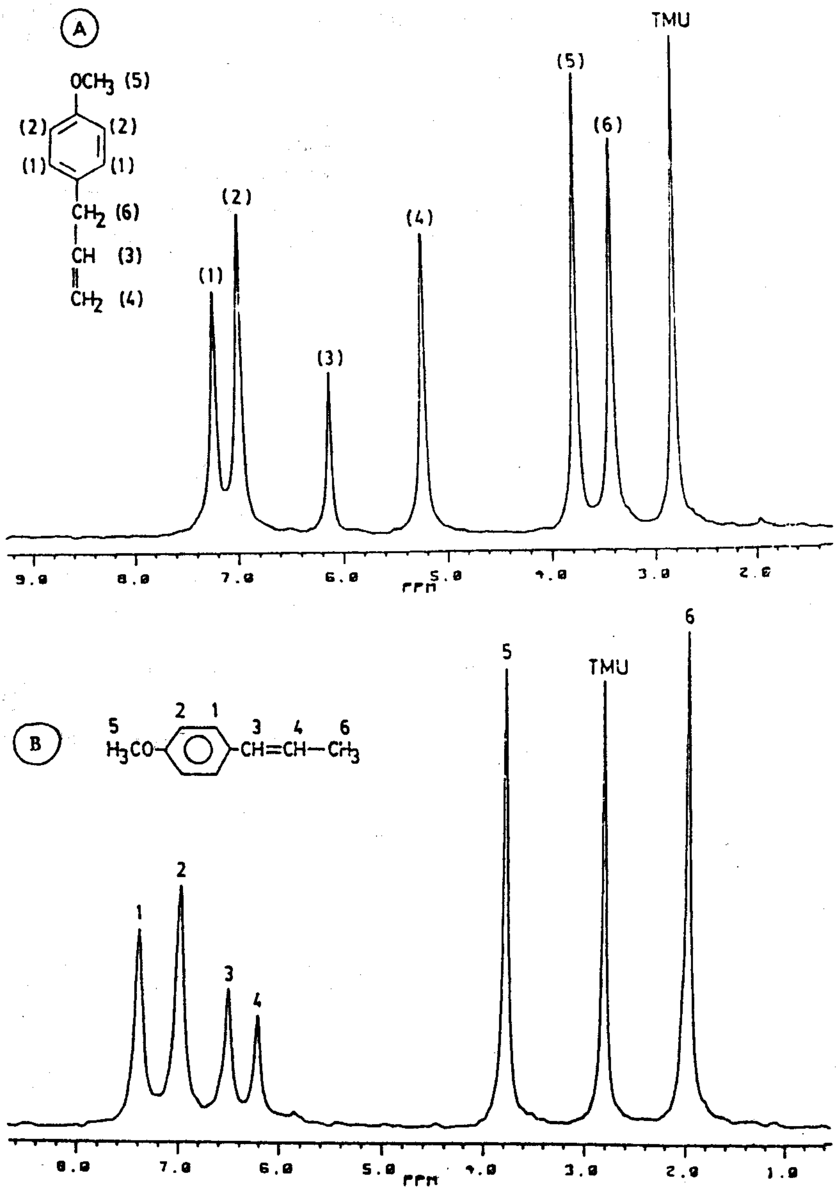
Tabel 2. Kandungan deuterium pada berbagai kedudukan spesifik i dalam molekul, (D/H)i estragol dan anetol.

i	(D/H)	
	Estragol	Anetol
1	140	137
2	178	186
3	135	187
4	148	137
5	126	127
6	182	149

Dari Tabel 2 ini nampak bahwa repartisi deuterium pada kedudukan metoksi (i = 5) dan aromatik (i = 1 dan i = 2) relatif identik antara produk isomerisasi (anetol) dan bahan baku (estragol). Sebaliknya, suatu pengkayaan (52 ppm) teramati pada kedudukan i = 3 pada anetol yang dikompensasi dengan berkurangnya kandungan relatif deuterium pada posisi i = 6 sebesar 32 ppm. Selanjutnya jika estragol (I) dikonversi menjadi anetol (II) dengan rendemen ρ, maka nisbah kandungan relatif deuterium pada anetol yang diperoleh mengikuti ungkapan (2) yang berasal dari persamaan-persamaan kinetika klasik (Melander and Saunders, 1980) yang diterapkan pada evolusi parameter-parameter isotopik spesifik.

$$\alpha_{II} = (D/H)_{II} / (D/H)_{II} = 1 - (1 - \rho)^{1/\beta}/\rho \qquad \text{............ (2)}$$

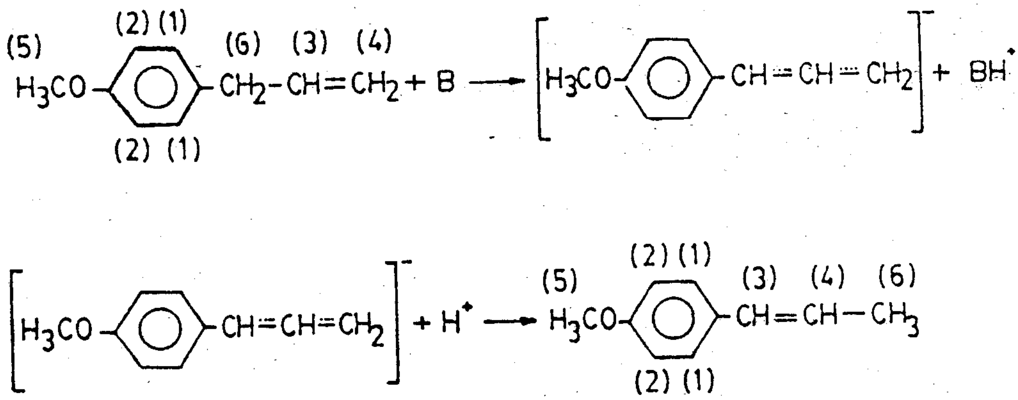
β adalah efek isotop kinetik (k_H/K_D) dan α adalah faktor fraksionasi dari I ke II.



Gambar 1. Spektrum resonansi magnet inti deuterium dari estragol (A) dan anetol hasil isomerisasi estragol (B).

Hasil percobaan relatif terhadap gugus-gugus metoksi dan aromatik menunjukkan α praktis sama dengan satu (tidak terjadi fraksionasi). Sebaliknya fraksionisasi relatif besar (α = 0.96) nampak terjadi pada transformasi gugus allil dari estragol ke gugus propenilat dari anetol dengan rendemen konversi 87%.

Argumen eksperimental ini menunjukkan bahwa tidak terdapat kontribusi hidrogen dari gugus metoksi dan aromatik pada isomerisasi ini dan dalam prototropi basa fragment allil, transport proton dari kedudukan 3 ke 6 lebih cepat dibanding deuteron. Hal ini sesuai dengan karakter isotop deuterium relatif terhadap hidrogen dan mendukung konsep mekanisme yang diajukan oleh Shatenshtein (1962) seperti yang diberikan pada Gambar 2 berikut,



Gambar 2. Transposisi gugus allil dari estragol ke turunan propenilat (anetol)

KESIMPULAN

Berdasarkan fluktuasi distribusi relatif deuterium dalam proses isomerisasi estragol ke anetol yang dipadu dengan konsep fraksionasi yang diturunkan dari persamaan-persamaan kinetika klasik. dapat ditunjukkan mekanisme transposisi gugus allil (estragol) ke gugus propenilat (anetol) sesuai dengan yang diajukan oleh Shatenshtein dan diadopsi hingga kini. Disamping itu dengan teknik ini, lokasi substitusi isotop dapat ditetapkan secara tepat tanpa memerlukan teknik pengkayaan isotop.

PUSTAKA

Buncel, E., and C.C. Lee, Eds, (1976), Isotopes in Hydrogen Transfer, Elsevier, New York.

Grant, D.M., J. Curtis, W.R. Croasmun, D.K. Dalling, F.W. Wehrli, and S. Wehrli, 1982, J. Am. Soc., 104, 4492.

Martin, G.J., and M.L. Martin, 1981, Tetrahedron Lett., 22, 3525

Martin, G.J., M.L. Martin, F. Mabon, and M.J. Michon, 1982, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 616.

Melander, L., and W.H. Saunders Jr., 1980, Reaction Rates of Isopic Molecules, Jhon Wiley, New York.

Pascal, R.A., M.W. Baum, C.K. Wagner, L.R. Rodgers, and D.S. Huang, 1986, J. Am. Chem Soc., 108, 6477

Risnayetti, 1996, Bulletin Kimia FMIPA-IPB, No. 11, 35.

Shatenshtein, (1962), Isotopic exchange and the Replacement of Hhydrogen in Organic Compounds, Consultants Bureau, New York.

Teisseire, P., (1997), Actualite Chimique, October, 7