

OKSIDASI SORBITOL MENGGUNAKAN MOLEKUL OKSIGEN YANG DIAKTIFASI KATALIS Pd/ γ -Al₂O₃ DALAM PELARUT AIR

Andriyani dan Saur Lumban Raja
Departemen Kimia FMIPA USU, Medan

ABSTRACT

The sorbitol has been oxidized by molecular oxygen that activated by Pd/ γ -Al₂O₃ catalyst in water solvent at 70°C. The product was contained 1.3 g (26%) of the glucaric acid. The product was characterized by FT-IR and ¹H-NMR spectrophotometer. The product oxidation was reacted with solution of sodium hydroxide methanol at 70°C during 5 hours produced sodium dicarboxylate in the form yellow gel about 0.3 g (30%). The product was characterized by FT-IR and ¹H-NMR spectrophotometer.

Keywords: sorbitol, oxidation, catalyst, Pd/ γ -Al₂O₃, oxygen molecular

PENDAHULUAN

Indonesia negara yang kaya akan sumber zat pati seperti padi, kentang, ubi, jagung, sagu, kentang dan lain-lain. Pati yang sering disebut sebagai polisakarida dapat dihidrolisa menghasilkan satuan yang lebih kecil berupa monosakarida yaitu glukosa.

Molekul glukosa dapat direduksi menjadi suatu senyawa poliol atau poli alkohol (*polihidric alcohol*) yang disebut sorbitol. Misalnya telah dilakukan reaksi reduksi D-glukosa menggunakan larutan natrium borat menghasilkan D-glukitol (D-sorbitol). Secara alami sorbitol juga dapat diisolasi dari berbagai buah seperti buah ceri, pirem, apel dan pir. Dalam beberapa makanan dapat digunakan sebagai pemanis buatan dan pengganti gula^[1].

Gugus alkohol primer dan alkohol sekunder dapat mengalami reaksi oksidasi dengan reaktifitas yang berbeda. Secara umum alkohol sekunder lebih sukar dioksidasi sebaliknya alkohol primer lebih mudah dioksidasi menjadi aldehida dan selanjutnya menjadi karboksilat^[2]. Sorbitol dapat dioksidasi pada gugus alkohol primer pada atom C1 dan C6 menjadi asam dikarboksilat.

Oksidasi aerobik menggunakan molekul oksigen telah banyak dikembangkan karena

memiliki keuntungan diantaranya memberikan kondisi reaksi yang lunak dan lebih murah dari segi ekonomis. Akan tetapi karena merupakan pengoksidasi lunak, molekul oksigen memerlukan katalis logam dan kompleksnya sebagai pengaktifasi^[3].

Reaksi oksidasi sorbitol telah dilakukan seperti oksidasi sorbitol molekul oksigen menggunakan katalis triple palladium (II)-benzokuinon-heteropolyacid dalam pelarut aseton/air menghasilkan asam glukarat^[4], oksidasi 1,6-diasetilsorbitol dengan molekul oksigen menggunakan katalis triple palladium(II) - benzokuinon - heteropolyacid dalam pelarut aseton menghasilkan α -hidroksi- β -asetoksiopropionat^[5] dan oksidasi sorbitol dengan molekul oksigen dengan molekul oksigen menggunakan katalis PdCl₂/CuCl₂ dalam pelarut aseton/air menghasilkan δ -laktan asam glukarat^[6].

Berdasarkan penelitian-penelitian di atas reaksi oksidasi katalitik yang dilakukan menggunakan sistem katalis homogen dimana reaktan dan katalis berada pada fasa yang sama (terlarut dalam satu fasa). Dalam hal ini kami ingin melakukan oksidasi sorbitol menggunakan molekul oksigen dalam sistem katalis heterogen dimana reaktan dan katalis berada pada fasa yang berbeda (katalis berupa padatan sedangkan reaktan berada pada fasa

cair). Molekul oksigen diaktifasi katalis Pd/ γ -Al₂O₃ dan menggunakan pelarut air sehingga sistem reaksi berada pada sistem katalis heterogen.

Penggunaan katalis Pd/ γ -Al₂O₃ sebagai katalis telah dilakukan untuk reaksi glukosa dalam larutan natrium hidroksida menghasilkan asam glukonat^[7]. Dalam tulisan ini akan dilaporkan reaksi oksidasi sorbitol menggunakan molekul oksigen yang diaktifasi katalis Pd/ γ -Al₂O₃ dalam pelarut air.

METODOLOGI

Bahan-bahan yang digunakan: D-sorbitol, Pd/ γ -Al₂O₃, natrium hidroksida, metanol, gas oksigen, silikon grease, indikator universal dan lain-lain. Peralatan yang digunakan labu leher tiga, labu *schlenck*, pompa vacuum, pendingin bola, hot plate stirrer, termometer, alat-alat gelas, kertas saring, balon karet dan lain-lain. Untuk analisa FT-IR dan ¹H-NMR dilakukan di Laboratorium Kimia FMIPA UGM.

Oksidasi Sorbitol Menggunakan Molekul Oksigen dan Katalis Pd/ γ -Al₂O₃

Ke dalam labu *schlenck* dimasukkan 5 g D-sorbitol (27,45 mmol) dilarutkan dengan air (12 mL), diaduk hingga larut sempurna. Ditambahkan 0,027 g katalis Pd/ γ -Al₂O₃ (0,13 mol), diaduk dengan menggunakan pengaduk magnetik. Alat pendingin (*condensor*) dirangkai ke labu *schlenck*. Labu dihubungkan dengan balon yang berisi gas oksigen, campuran reaksi dipanaskan pada suhu 70°C sambil diaduk terus menerus dengan menggunakan pengaduk magnetik. Reaksi dihentikan setelah tidak ada lagi konsumsi oksigen (balon karet tidak mengecil). Hal ini diamati setelah dilakukan penggantian balon karet yang berisi gas oksigen sebanyak 9 kali. Campuran reaksi berwarna putih dan disaring dari katalis menggunakan kertas saring. Filtrat divacum untuk menguapkan pelarut air sampai kering dan terbentuk padatan berwarna putih. Hasil reaksi dianalisa dengan menggunakan spektroskopi FT-IR dan ¹H-NMR.

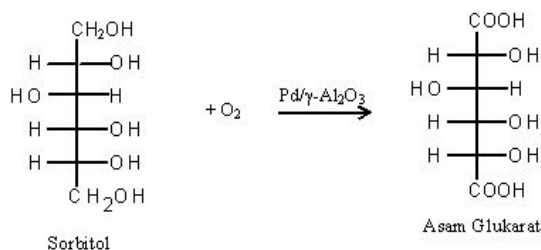
Penggaraman Hasil Oksidasi

Ke dalam labu leher tiga dimasukkan 1 g hasil oksidasi D-sorbitol (56 mmol) dan ditambahkan 4,7 mL NaOH (12 N) yang dilarutkan dalam metanol. Diaduk menggunakan pengaduk magnetik. Alat pendingin dirangkai ke labu leher tiga dan dipanaskan pada suhu 70°C selama 5 jam. Setelah reaksi dihentikan diperoleh campuran reaksi berwarna kuning kecoklatan, pelarut diuapkan menggunakan rotary evaporator hingga kering. Diperoleh hasil berupa gel berwarna kuning dan produk dianalisa menggunakan spektroskopi FT-IR dan ¹H-NMR.

HASIL DAN DISKUSI

Oksidasi Sorbitol

Oksidasi 5 g D-sorbitol (27,45 mmol) menggunakan molekul oksigen dan diaktifasi katalis Pd/ γ -Al₂O₃ dalam pelarut air pada suhu 70°C dihasilkan padatan putih yang higroskopis dengan pH = 3 sebanyak 1,3 g (26%). Reaksi yang diharapkan adalah sebagai berikut:



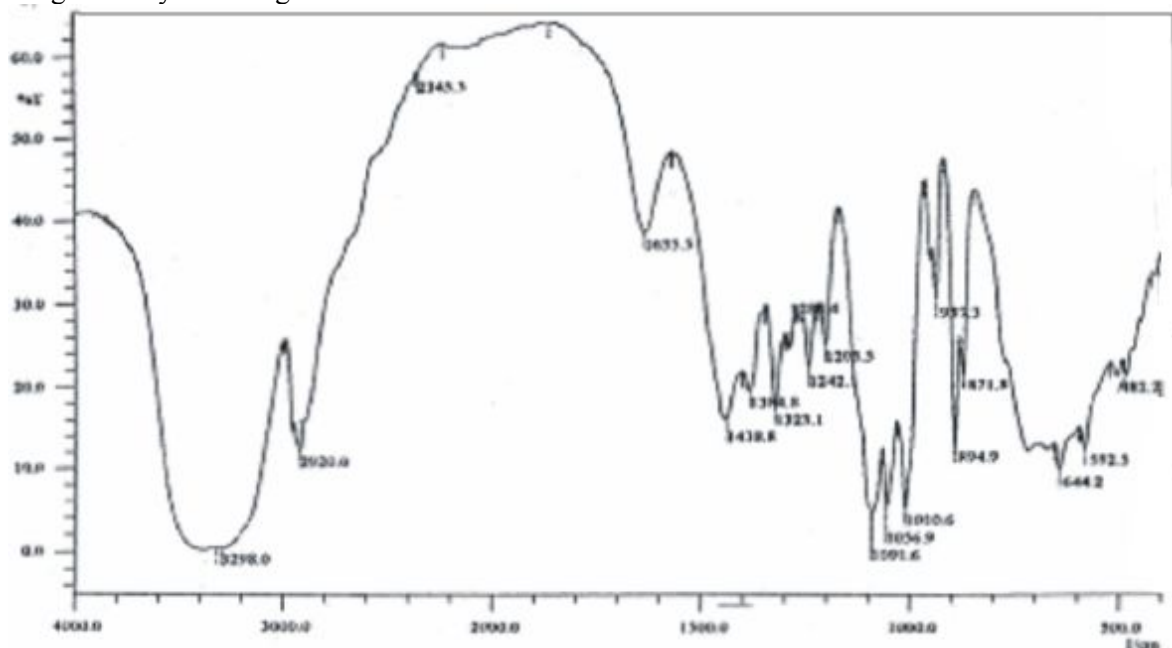
Spektrum FT-IR dari produk oksidasi D-sorbitol (Gambar 1) menunjukkan pita serapan pada daerah 3600-3200 cm⁻¹ yang melebar (*broad*) menunjukkan adanya gugus OH alkohol sekunder dan OH karboksilat yang tumpang tindih dari asam glukarat. Melebarnya puncak serapan disebabkan terjadinya ikatan hidrogen pada regangan OH secara antar molekul. Hal ini disebabkan produk asam glukarat yang dihasilkan berupa larutan pekat berbentuk gel.

Vibrasi regangan C—O alkohol sekunder didukung munculnya pita serapan pada daerah bilangan gelombang 1091 cm⁻¹ dan 1045 cm⁻¹. Serapan pada daerah 2920 cm⁻¹ menunjukkan adanya vibrasi regangan C—H dari gugus CH pada atm C₂, C₃, C₄, dan C₅. Munculnya pita serapan pada bilangan gelombang 1635 cm⁻¹ menunjukkan adanya stretching gugus C = O dari gugus karbonil asam glukarat. Sesuai referensi puncak serapan C=O asam karboksilat dapat terjadi pada bilangan gelombang 1650-1710 cm⁻¹ [8]. Juga didukung dengan adanya regangan C—O dan tekukan C—O—H pada daerah bilangan gelombang 1438,8-1384,8 cm⁻¹ dan 1323,1-1203,5 cm⁻¹. Hal ini sesuai dengan referensi bahwa regangan C—O dan tekukan C—O—H ada pada daerah bilangan gelombang 1440-1395 cm⁻¹ dan 1320-1210 cm⁻¹ [9,10].

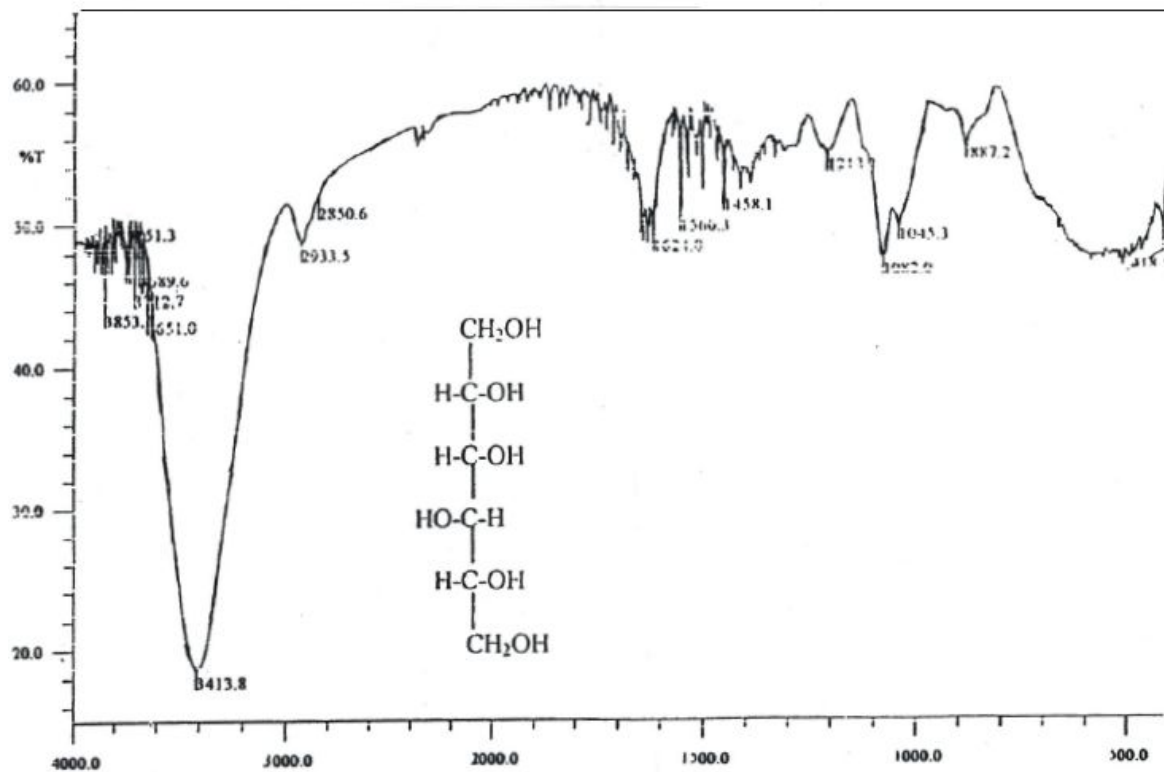
Asam glukarat yang dihasilkan berupa gel (sangat pekat) maka asam glukarat dapat berada pada bentuk dimer hal ini dapat diperlihatkan dari melebarnya serapan pada gugus OH dan memperlemah ikatan C=O sehingga menghasilkan serapan C=O yang lebih rendah dan medium pada bilangan gelombang 1635 cm⁻¹. Hal ini juga didukung dengan adanya bending vibrasi dari ikatan OH

yang keluar bidang pada bilangan gelombang 894,9-871,8 cm⁻¹. Adanya perbedaan spektrum inframerah asam glukarat dapat dibandingkan dengan spektrum D-sorbitol pada Gambar 2.

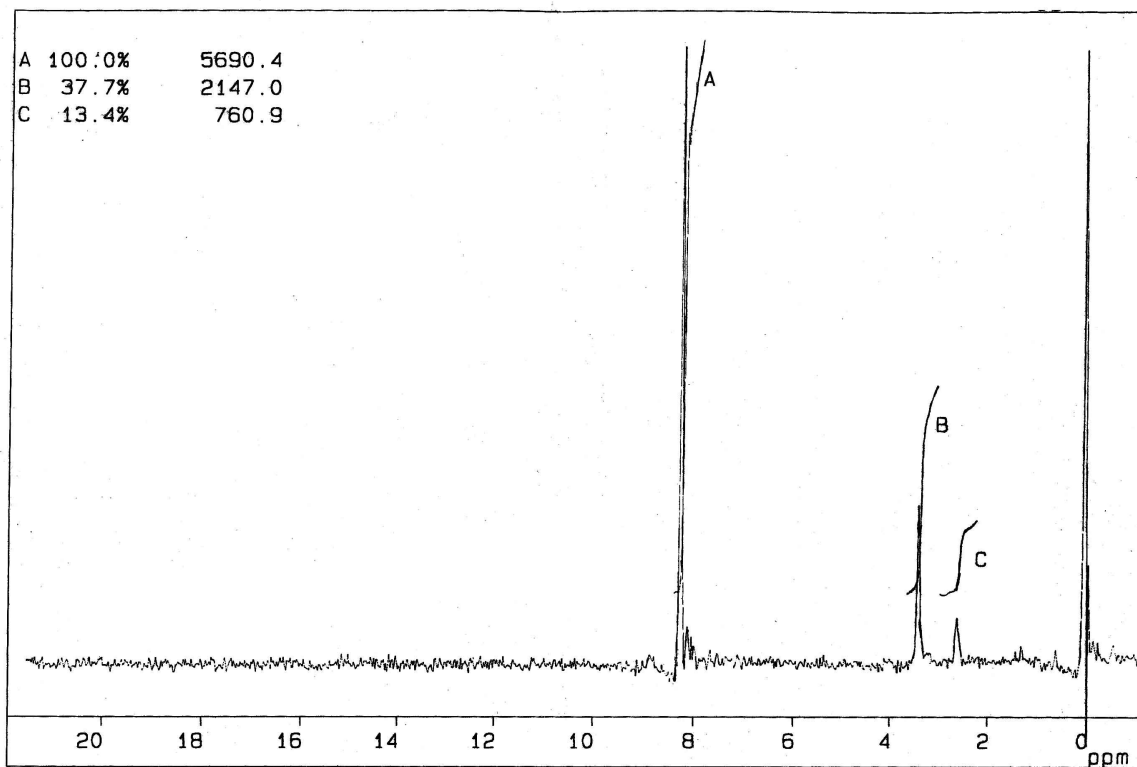
Spektrum ¹H-NMR dari produk oksidasi D-sorbitol dalam pelarut DMSO-d₆ dapat dilihat pada Gambar 3. Pergeseran kimia pada δ 2,5 ppm merupakan proton dari pelarut DMSO-d₆. Sedangkan pergeseran kimia pada δ 3,5 ppm menunjukkan adanya proton C-H dan adanya gugus OH pada atom C₂, C₃, C₄ dan C₅. Pergeseran kimia pada δ 8,1 ppm diduga menunjukkan proton zat yang tidak dikenal dan kemungkinan proton dari karboksilat dari asam glukarat. Karena menurut referensi pergeseran kimia proton karboksilat yang pada umumnya berada pada daerah δ 10-12 ppm dapat berubah dipengaruhi oleh konsentrasi pelarut yang digunakan, konsentrasi dan adanya proton-proton lain yang dapat berubah (seperti alkohol, air dan lain-lain) [8]. Juga dijelaskan ketika dua senyawa yang mengandung gugus OH dicampurkan biasanya hanya akan menunjukkan satu buah puncak pergeseran kimia OH [9]. Spektrum ¹H-NMR dapat dibandingkan dengan spektrum ¹H-NMR D-Sorbitol Gambar 4.



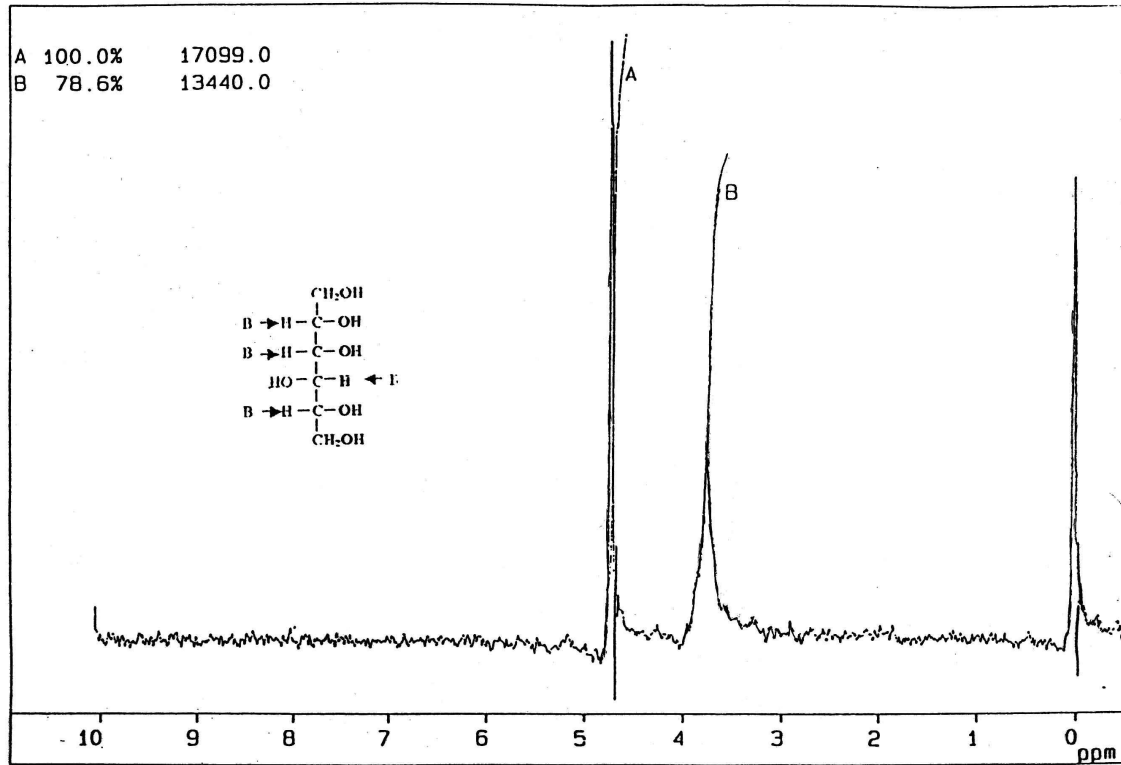
Gambar 1. Spektrum FT-IR Hasil Oksidasi D-Sorbitol (neat)



Gambar 2. Spektrum FT-IR D-Sorbitol (neat)



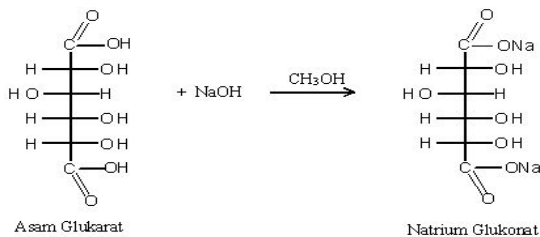
Gambar 3. Spektrum 1H-NMR Hasil Oksidasi D-Sorbitol (DMSO)



Gambar 4. Spektrum ¹H-NMR D-Sorbitol (D₂O)

Penggaraman Hasil Oksidasi

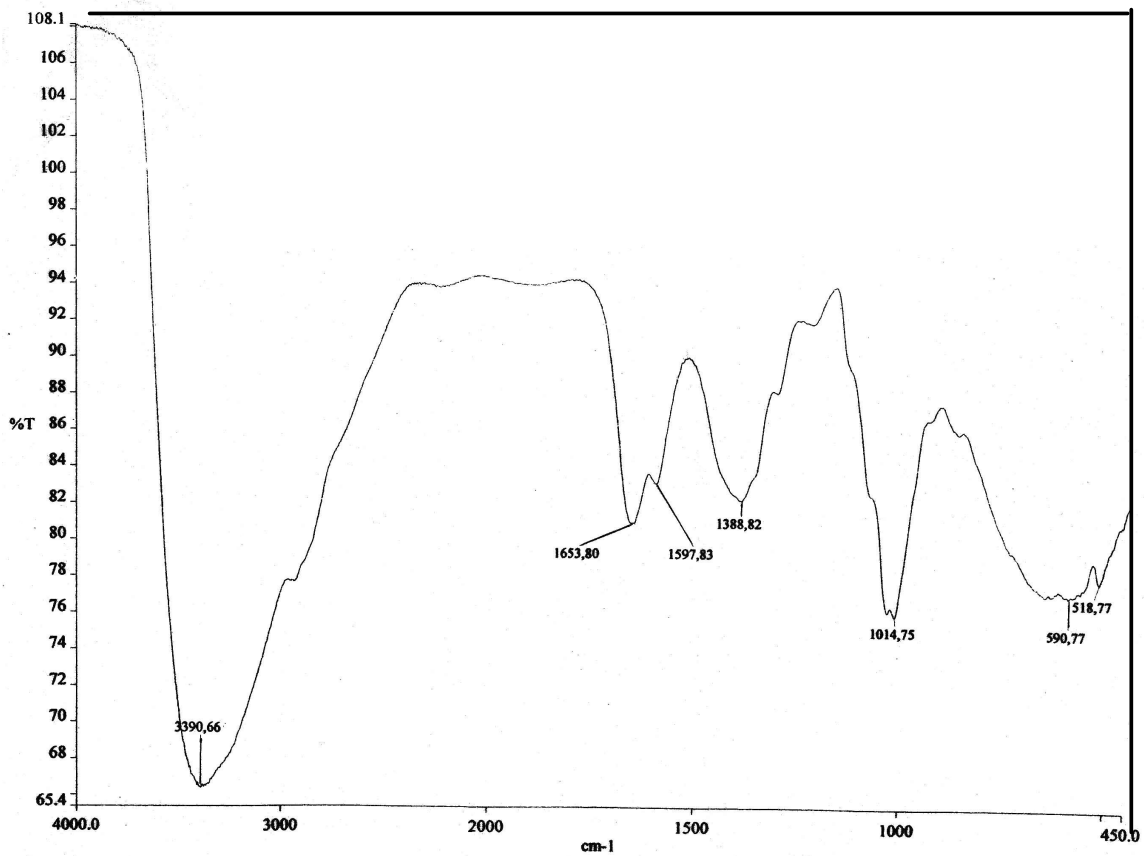
Hasil oksidasi D-sorbitol sebanyak 1 g (5,6 mmol) direaksikan dengan natrium hidroksida yang dilarutkan dalam metanol menghasilkan padatan berupa gel berwarna kuning sebanyak 0,3 g (30%). Reaksi yang terjadi seperti berikut:



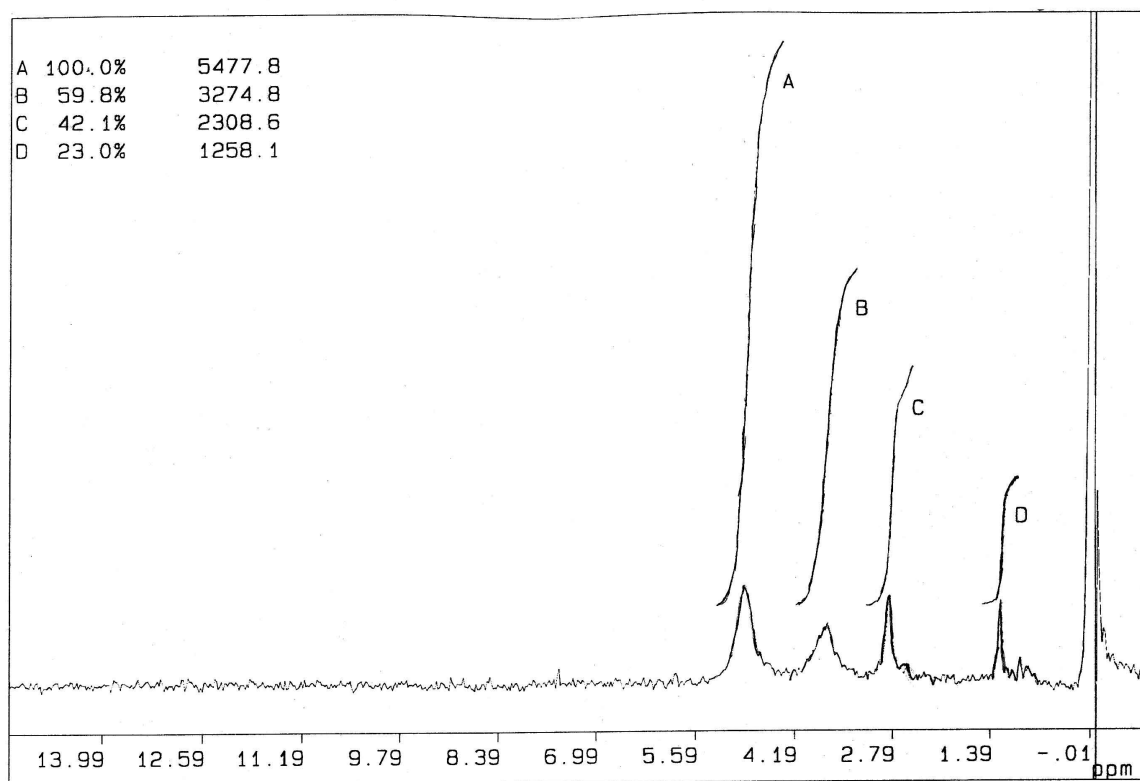
Spektrum inframerah dari natrium glukarat (Gambar 5) menunjukkan adanya pita serapan pada daerah bilangan gelombang 3390,66 cm⁻¹ menunjukkan adanya gugus OH alkohol. Vibrasi regangan C—O alkohol sekunder didukung munculnya pita serapan pada daerah bilangan gelombang 1014,8 cm⁻¹. Sedangkan pita serapan untuk gugus CH atom C₂, C₃, C₄, dan C₅ yang biasanya muncul pada daerah

2900 cm⁻¹ terlihat tumpang tindih dengan pita serapan gugus OH di daerah 3600-3000 cm⁻¹. Serapan pada 1653,80 cm⁻¹ dan 1597,8 cm⁻¹ menunjukkan adanya dua gugus C=O dari garam natrium glukarat pada atom C₁ dan C₆ yang didukung pita serapan regangan C—O dan tekukan C—O—H pada bilangan gelombang 1388,8 cm⁻¹ yang melebar. Hal ini sesuai referensi bahwa regangan C—O dan tekukan C—O—H ada pada daerah bilangan gelombang 1440-1395 cm⁻¹ dan 1320-1210 cm⁻¹ [9,10].

Spektrum ¹H-NMR dari penggaraman produk oksidasi (Gambar 6) adanya pergeseran kimia pada δ 1,39 ppm menunjukkan proton CH₃ dari metanol yang masih tersisa pada penguapan pelarut. Pergeseran kimia pada δ 2,87 ppm menunjukkan adanya proton C—H pada atom C₂ dan C₅. Sedangkan pergeseran kimia pada δ 3,84 ppm menunjukkan adanya proton C—H pada atom C₃ dan C₄. Pergeseran kimia pada δ 4,89 ppm menunjukkan adanya proton OH alkohol sekunder dari atom C₂, C₃, C₄ dan C₅. Dimana menurut referensi pergeseran kimia proton OH alkohol berada sekitar δ 4,6 ppm [8].



Gambar 5. Spektrum FT-IR Penggaraman Hasil Oksidasi D-(neat)



Gambar 6. Spektrum ¹H-NMR Penggaraman Hasil Oksidasi D-Sorbitol (DMSO-d6)

KESIMPULAN

Dari hasil penelitian ini dapat disimpulkan bahwa oksidasi D-sorbitol menggunakan molekul oksigen yang diaktifasi katalis Pd/ γ -Al₂O₃ dalam pelarut air dapat menghasilkan asam glukarat sebanyak 1,3 g (26%). Hasil oksidasi D-sorbitol direaksikan dengan natrium hidroksida dalam metanol dapat menghasilkan garam natrium glukarat sebanyak 0,3 g (30%).

DAFTAR PUSTAKA

1. Mc Murry, J., 1992, Organic Chemistry, Third Edition, Brooks/Cole Publishing Company, California, 934-940.
2. Fessenden, R.J., dan Fessenden, J.S., 1992, Kimia Organik, Edisi ke 3 Jilid II, Penerbit Erlangga, Jakarta.
3. Neuman, R., 1989, Aromatization of Hydrocarbons by Oxidative Dehydrogenation Catalyzed by the Mixed Addenda Heteropolyacid H₅PMo₁₀V₂O₄₀, *J. Org. Chem.*, 54(19): 4607-4610.
4. Sanjesti, 2001, Oksidasi Sorbitol Dengan Molekul Oksigen Menggunakan Sistem Katalis Triple Palladium (II)-Benzokuinon-Heteropolyacid Dalam Pelarut Aseton/Air, FMIPA USU, Medan.
5. Sagala, D., 2002, Oksidasi 1,6 Diasetil Sorbitol Menggunakan Molekul Oksigen Dengan Sistem Katalis Triple Palladium (II)-Benzokuinon-Heteropolyacid Dalam Pelarut Aseton, FMIPA USU, Medan.
6. Sony, 2005, Oksidasi Sorbitol Menggunakan Molekul Oksigen Dengan Sistem Katalis Palladium(II)klorida-kokatalis Tembaga(II)klorida dalam Pelarut Aseton/Air, FMIPA USU.
7. Nikov, I., Paev, K., 1995, Palladium On Alumina Catalyst For Glucose Oxydation, Reaction Kinetics and Catalyst Deactivation, *Catalyst Today.*, 24: 41-47.
8. Biemann, K., 1983, Tabel of Spectral Data for Structure determination of Organic Compounds, Second edition, Spriger-Verlag Berlin Heidelberg H135.
9. Pavia, D. L., Lampman, G.M. dan Kriz, G.S., 1979, Introduction To Spectroscopy: Guide for Student of Organic Chemistry, Sounders Golden Sunburst Series, 54-45.
10. Silverstein, R.M., Balsser, G.C., dan Masrill, T.C., 1991, Spectrometric Identification of Organic Coumpounds, Ed. 5, John Wiley Sons, Inc., New York, 120-124.