



## Identifikasi Senyawa Minyak Daun Kari (*Murraya koenigii*) dan Kajian Reaksi Oksidasinya dengan $\text{KMnO}_4$

Tri Septiyaningsih <sup>✉</sup>, Edy Cahyono, dan Nanik Wijayati

Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Semarang  
Gedung D6 Kampus Sekaran Gunungpati Telp. (024)8508112 Semarang 50229

### Info Artikel

Diterima Agustus 2019

Disetujui September 2019

Dipublikasikan November 2019

#### Keywords:

*Murraya koenigii* L.  
reaksi oksidasi  
kariofilena

### Abstrak

Penelitian ini bertujuan untuk mengidentifikasi senyawa pada daun kari dan kajian reaksi oksidasi minyak daun kari (*Murraya koenigii* L.) menggunakan oksidator  $\text{KMnO}_4$ . Reaksi oksidasi dilakukan pada temperatur 25, 45 dan 65°C berlangsung selama 30, 60, 90, 120, dan 150 menit. Metode penelitian yang dilakukan dimulai dengan isolasi minyak menggunakan penyulingan destilasi uap dan air kemudian dilakukan identifikasi kandungan menggunakan *gas chromatography-Mass Spectroscopy* (GC-MS) dan *Fourier Transform Infra Red* (FT-IR), selanjutnya dilakukan reaksi oksidasi minyak daun kari dengan  $\text{KMnO}_4$ . Hasil penelitian menunjukkan bahwa minyak daun kari mengandung senyawa golongan terpenoid. Hasil isolasi didapatkan 25 senyawa yang terkandung dalam minyak daun kari. Komponen utamanya yaitu kariofilena (38,92%),  $\alpha$ -pinena (19,10%),  $\beta$ -felandrena (8,91%),  $\alpha$ -humulena (7,13%) dan germakrena (6,51%). Hasil reaksi oksidasi minyak daun kari terdapat 63 senyawa hasil. Senyawa klovena dan  $\alpha$ -terpinena merupakan hasil reaksi yang paling merujuk untuk di analisis lebih lanjut. Klovena diduga berasal dari reaksi oksidasi kariofilena sedangkan  $\alpha$ -terpinena diduga merupakan produk isomerisasi  $\alpha$ -pinena.

### Abstract

The aim of this study was to identify compounds in curry leaves and study the oxidation reaction of curry leaf oil (*Murraya koenigii* L.) using  $\text{KMnO}_4$  oxidizing agents. The oxidation reaction is carried out at temperatures 25, 45 and 65°C for 30, 60, 90, 120, and 150 minutes. The research method was carried out starting with oil isolation using steam and water distillation distillation then identification of the content using *gas chromatography-Mass Spectroscopy* (GC-MS) and *Fourier Transform Infra Red* (FT-IR), then oxidation of curry leaf oil with  $\text{KMnO}_4$ . The results showed that curry leaf oil contained terpenoid compounds. The results of isolation obtained 25 compounds contained in curry leaf oil. The main components are caryophyllene (38.92%),  $\alpha$ -pinene (19.10%),  $\beta$ -phellandrene (8.91%),  $\alpha$ -humulene (7.13%) and germacrene (6.51%). The results of the curry leaf oil oxidation reaction found 63 compounds. clovene and  $\alpha$ -terpinene compounds are the reaction products that most refer to further analysis. clovena is thought to originate from the caryophyllene oxidation reaction whereas  $\alpha$ -terpinene is thought to be an  $\alpha$ -pinene isomerization product.

© 2019 Universitas Negeri Semarang

<sup>✉</sup> Alamat korespondensi:

Gedung D6 Lantai 2 Kampus Sekaran, Gunungpati, Semarang 50229

E-mail: [septiyaningsihtri@gmail.com](mailto:septiyaningsihtri@gmail.com)

p-ISSN 2252-6951

e-ISSN 2502-6844

## Pendahuluan

Minyak atsiri adalah bahan yang mudah menguap, sehingga ia mudah dipisahkan dari bahan-bahan lain yang terdapat dalam tumbuhan. Salah satu cara yang paling populer untuk memisahkan minyak atsiri dari jaringan tumbuhan adalah penyulingan (distilasi) uap. Minyak atsiri bukanlah senyawa murni, melainkan campuran senyawa organik yang seringkali lebih dari 25 senyawa atau komponen berlainan. Penelitian kimia menunjukkan bahwa sebagian besar komponen minyak atsiri adalah hidrokarbon (Ahmad, 1986).

Rempah-rempah Indonesia termasuk penghasil minyak atsiri yang baik. Rempah-rempah yang di hasilkan dari Indonesia banyak yang di ekspor ke luar negeri. Sehingga, menjadikan Indonesia sebagai salah satu negara dengan penghasil rempah-rempah yang kaya di dunia. Pada tahun 2013 Indonesia mengekspor sekitar 21,06% dari total rempah-rempah yang diperlukan dunia. Pada tingkat ASEAN Indonesia menyumbang 31,43% rempah-rempah yang dibutuhkan negara-negara di kawasan ASEAN. Komoditas rempah-rempah Indonesia yang di ekspor ke luar negeri antara lain pala, cabai, capsicum, vanili, kayu manis, cengkeh, lawang, kapulaga, jahe, kunyit, safron, timi, daun salam dan daun kari (Hermawan, 2015).

Daun kari dimanfaatkan secara luas oleh masyarakat sebagai rempah penyedap masakan (Fachraniah *et al.*, 2012) sehingga akan memberikan aroma yang sedap dan rasa yang nikmat pada makanan (Rastina dan Ietje, 2005) selain itu, kandungan senyawa kimia dalam daun kari banyak memiliki manfaat. Penelitian tentang daun kari telah banyak dilakukan. Berdasarkan penelitian-penelitian beberapa tahun terakhir menunjukkan bahwa senyawa yang dihasilkan dari ekstrak daun kari memiliki beberapa kegunaan diantaranya sebagai antioksidan (Das *et al.*, 2011; Safriani *et al.*, 2015; Devatkal *et al.*, 2012), mencegah pertumbuhan kanker (Syam *et al.*, 2011), antidiabetes (Arulselvan *et al.*, 2006), menghambat pertumbuhan mikroba (Shivkanya *et al.*, 2009; Rastina dan Ietje, 2005), dan penolak serangga (Jamil *et al.*, 2016).

Penelitian Jamil *et al.* (2016) menunjukkan bahwa kandungan senyawa kimia dalam minyak daun kari terdiri dari beberapa komponen penyusun. Komponen yang memiliki persentase paling besar adalah kariofilena yaitu dengan kadar 37,98%. Menurut literatur isolasi kariofilena dari minyak daun kari belum pernah dilakukan. Namun ada beberapa peneliti yang sudah melakukan isolasi kariofilena dari minyak atsiri yang lain. Hutajulu *et al.* (2007) melakukan isolasi kariofilena dengan mencampurkan satu bagian minyak daun cengkeh dengan 5 bagian larutan NaOH 4% dan dilakukan pengadukan dengan kecepatan 500 rpm pada suhu kamar selama 30 menit. Kadar kariofilena yang didapat sebesar 80-85%. Kariofilena memiliki ikatan alkena dalam rantai strukturnya, sehingga dapat dioksidasi menjadi senyawa turunannya. Azzakiya *et al.* (2015) melakukan penelitian tentang reaksi oksidasi kariofilena dengan oksidator H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dan katalis Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZAA. Reaksi oksidasi akhir dihasilkan senyawa klovena. Sedangkan Hidayat *et al.* (2012) mereaksikan kariofilena dengan oksidator KMnO<sub>4</sub> dan didapatkan hasil akhir berupa kariolanol (7-mentano-siklopentasiloktaena-3,7-diol).

Penelitian ini ditujukan untuk mengetahui kandungan senyawa dalam minyak daun kari yang tumbuh di wilayah jawa tengah dan hasil oksidasinya dengan KMnO<sub>4</sub>. Penelitian ini bersifat studi eksplorasi sehingga penelitian ini diharapkan memberikan informasi dan menjawab tentang kandungan senyawa minyak daun kari.

## Metode

Alat yang digunakan pada penelitian ini adalah alat penyuling minyak distilasi uap dan air, alat refluks, GC Agilent 6820, GC-MS Shimadzu QP-2010s, dan Fourier Transform Infra Red (FT-IR) Shimadzu. Bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah daun kari dari Ngaliyan dan sekitarnya, larutan kalium permanganat 0,5 M, asam sulfat 1 M, natrium sulfat anhidrat, aquadest, asam oksalat, benzena, CTAB (setil trimetil amonium bromida), aseton, dan gas nitrogen.

Prosedur penelitian meliputi 4 tahapan yaitu determinasi tanaman, penyulingan minyak daun kari, identifikasi komponen minyak daun kari, dan reaksi oksidasi minyak daun kari. Determinasi dilakukan dengan mencocokkan bagian-bagian tanaman kari sesuai dengan ciri-ciri morfologinya untuk menetapkan kebenaran yang berkaitan dengan ciri-ciri morfolog tanaman menggunakan buku acuan *Flora of java*. Penyulingan minyak daun kari menggunakan metode distilasi uap dan air selama 8 jam. Hasil minyak dan air dipisah menggunakan corong pisah yang terdapat dalam rangkaian alat distilasi uap dan air. Destilat ditambah natrium sulfat anhidrat agar minyak yang teremulsi terpisah. Kemudian minyak diidentifikasi komponen penyusunnya menggunakan GC-MS (Guenther, 1987).

Penentuan senyawa yang terkandung didalam minyak daun kari adalah dengan menginjeksikan sampel ke dalam GC-MS. Spektrum yang diperoleh memberikan informasi kelimpahan, waktu retensi,

kemudian dibandingkan dengan data *Library Wiley* yang sudah tersedia pada alat (Hartono *et al.*, 2011). Reaksi oksidasi dilakukan untuk mengetahui senyawa apakah yang dihasilkan dari reaksi oksidasi minyak daun kari. Reaksi dilakukan dengan mencampurkan minyak daun kari dengan benzena kemudian diaduk selama 15 menit, setelah itu ditambahkan larutan kalium permanganat, asam sulfat, dan CTAB yang direaksikan selama 30; 60; 90; 120; dan 150 menit pada temperatur 25, 45, dan 65°C. Hasil oksidasi diambil fase organik kemudian diuapkan pelarutnya dengan gas nitrogen. Karakterisasi senyawa hasil oksidasi digunakan GC, GC-MS dan FT-IR (Rifqi *et al.*, 2014)

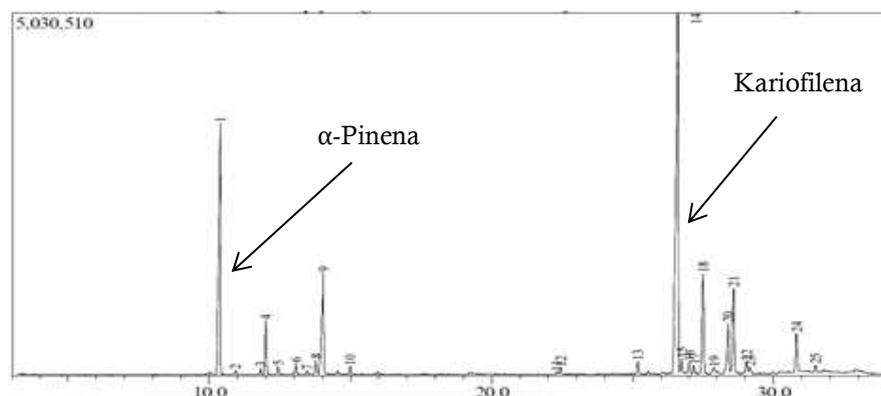
### Hasil dan Pembahasan

Daun kari yang digunakan dalam penelitian ini yaitu daun kari yang berasal dari Ngaliyan dan sekitarnya. Metode distilasi yang digunakan dalam penelitian ini adalah metode distilasi uap dan air. Daun kari yang telah dipisahkan dari rantingnya diletakkan merata diatas saringan berlubang dalam ketel suling. Ketel diisi dengan air sampai permukaan air tidak berada jauh dibawah saringan. Penyulingan dengan cara ini menghasilkan uap dalam keadaan jenuh dan basah, daun kari yang disuling hanya berhubungan dengan uap, tidak dengan air panas secara langsung.

Kelenjar yang terpecah dengan uap air menyebabkan minyak lepas terbawa bersama-sama uap air. Uap air yang membawa minyak tersebut kemudian didinginkan dalam kondensor. Hasil pendinginan diperoleh lapisan minyak yang terpisah dari air. Minyak yang masih bercampur dengan sedikit air ditambah dengan *natrium sulfat anhidrat* untuk mengikat sisa-sisa air sehingga diperoleh minyak yang bebas air. Minyak daun kari yang diperoleh dalam penelitian ini berupa cairan berwarna kuning dan berbau khas. Sebanyak 7,5 kg daun kari yang disuling menggunakan destilasi uap air menghasilkan 37,5 mL minyak dengan rendemen sebesar 0,41%. Permata (2015) melakukan destilasi uap air daun kari dan hasilnya didapat rendemen sebesar 0,04%. Rendemen yang dihasilkan pada penelitian ini lebih baik dari penelitian sebelumnya. Perbedaan ini disebabkan oleh keadaan daun saat dilakukan penyulingan. Daun yang digunakan dalam penelitian ini di keringkan terlebih dahulu sebelum disuling. Pengeringan daun dapat mengurangi kandungan air di dalamnya sehingga sel-sel nya mudah ditembus uap dan minyak akan lebih mudah menguap. Dilakukannya pengeringan terlebih dahulu akan memberikan rendemen minyak yang lebih banyak (Suryanto dan Evi, 2017).

GC-MS adalah satu teknik terbaik untuk mengidentifikasi suatu bahan yang bersifat volatil, rantai panjang atau rantai bercabang hidrokarbon, alkohol, asam dan ester. Informasi yang akurat dapat diperoleh dengan kromatografi gas ditambah dengan massa spektroskopi (Deshpande, 2013). Hasil analisis dengan GC-MS diperoleh dua data yaitu kromatogram yang berasal dari hasil analisis kromatogram gas (GC) dan spektra massa dari hasil analisis spektroskopi massa (MS). Minyak yang diperoleh secara penyulingan destilasi uap air, dianalisa dengan GC-MS. Kromatogram GC dari minyak daun kari menunjukkan 25 spektrum dengan waktu retensi (RT) yang berbeda-beda.

Hasil spektrofometer massa akan diperoleh spektra massa dari masing-masing puncak yang terdeteksi pada kromatogram GC. Analisa spektra massa didasarkan pada nilai *Similarity Indeks* (SI), *Base Peak* (puncak dasar), dan pecahan spektra massa yang dibandingkan dengan spektra massa library WILLEY229.LIB, NIST62.LIB dan NIST12.LIB. Kromatogram minyak daun kari dari analisis dengan kromatografi gas menunjukkan 25 puncak senyawa dengan lima puncak utama yang teridentifikasi bila disesuaikan dengan data library WILLEY229.LIB, masuk dalam golongan terpenoid yaitu  $\alpha$ -pinena,  $\beta$ -felandrena, kariofilena,  $\alpha$ -humulena dan germakrena. Kromatogram dan dugaan senyawa minyak daun kari ditunjukkan pada Gambar 1 dan Tabel 1.



Gambar 1. Kromatogram minyak atsiri daun kari

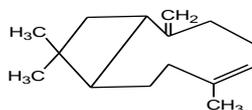
**Tabel 1.** Dugaan senyawa pada kromatogram minyak daun kari berdasarkan WILEY229.LIB

Puncak	Waktu retensi	Area (%)	Pola fragmentasi		Perkiraan senyawa	Rumus molekul
			Sampel	Library		
1	10,382	19,10	136, 121, 105, 93*, 77, 67, 53, 39, 28	136, 121, 105, 93*, 77, 67, 53, 39, 27	$\alpha$ -pinena SI=94	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>
9	14,038	8,91	136, 121, 107, 93*, 77, 65, 51, 39, 28	136, 121, 105, 93*, 77, 65, 51, 39, 37	$\beta$ -felandrena SI=95	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>
14	26,611	38,92	204, 189, 175, 161, 147, 133, 120, 105, 91, 79, 69, 53, 41*, 28	204, 189, 175, 161, 147, 133, 120, 105, 93, 79, 69, 55, 41*, 27	Kariofilena SI=95	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
18	27,496	7,13	204, 189, 161, 147, 136, 121, 107, 93*, 80, 67, 53, 41, 28	204, 161, 147, 136, 121, 107, 93*, 80, 67, 53, 41, 29	$\alpha$ -humulena SI=94	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
21	28,581	6,51	204, 189, 175, 161, 147, 133, 121, 107, 91, 79, 67, 55, 41*, 28	204, 189, 175, 161, 147, 133, 119, 107, 93, 81, 68, 53, 41*, 27	Germakrena SI=89	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>

Berdasarkan data library WILEY229.LIB kariofilena mempunyai rumus molekul C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> dan berat molekul sebesar 204. Oleh karena itu ion molekul (M<sup>+</sup>) senyawa pada puncak 14 adalah m/z 204 dengan puncak dasar pada m/z 41. Berdasarkan berat molekul dan pola fragmentasi dari pendekatan WILEY, maka diduga senyawa puncak 14 identik dengan senyawa kariofilena yang strukturnya terlihat seperti Gambar 3 Pola pemenggalan spektrum massa senyawa puncak 14 seperti terlihat pada Tabel 2.

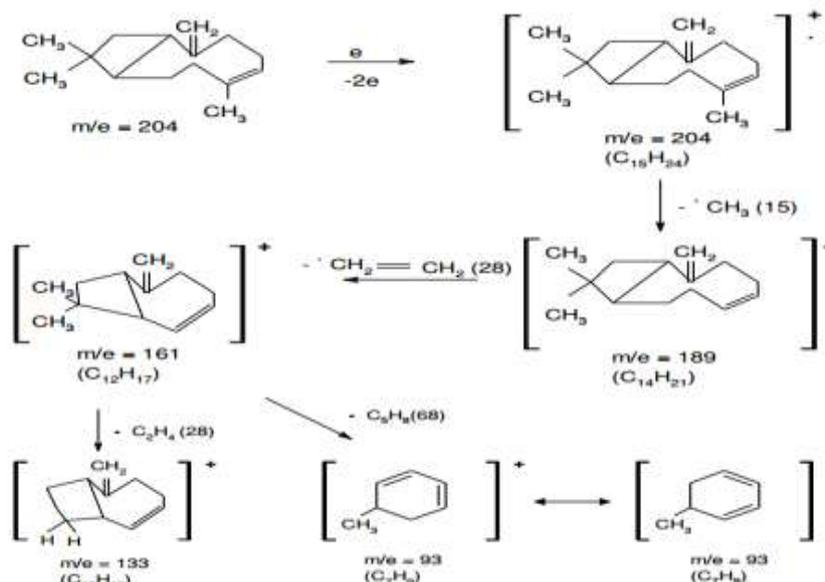
**Tabel 2.** Kemungkinan fragmen yang hilang dari senyawa kariofilena

No	m/z	Kemungkinan fragmen yang hilang	Penggalan
1	204	M <sup>+</sup>	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
2	189	M <sup>+</sup> - 15	-CH <sub>3</sub> C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> <sup>+</sup>
3	161	M <sup>+</sup> - 15 - 28	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> <sup>+</sup>
4	133	M <sup>+</sup> - 15 - 28	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> <sup>+</sup>
5	93	M <sup>+</sup> - 15 - 68	-C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> <sup>+</sup>

**Gambar 2.** Struktur kariofilena

Komposisi senyawa kimia dalam minyak daun kari pada penelitian ini menunjukkan perbedaan dari hasil penelitian yang telah dilakukan sebelumnya oleh Jamil *et al.*, 2016, dimana ada 15 senyawa yang terkandung dalam minyak daun kari. Komponen utamanya yaitu kariofilena,  $\alpha$ -humulena,  $\beta$ -felandrena, asam oleat dan  $\beta$ -piperidinopropiofenona. Komponen utama ini bila dibandingkan dengan hasil analisis komponen senyawa daun kari pada penelitian kali ini tidak jauh berbeda dengan referensi sebelumnya dimana sama-sama mengandung senyawa-senyawa monoterpene hidrokarbon dan monoterpene teroksigenasi seperti  $\alpha$ -pinena,  $\beta$ -felandrena,  $\alpha$ -humulena, kariofilena, dan germakrena (Jamil *et al.*, 2016). Komponen senyawa yang terkandung dalam minyak daun kari menunjukkan golongan monoterpene dan sesquiterpen.

Pola pemenggalan spektrum massa senyawa puncak 14 seperti terlihat dalam Gambar 3.



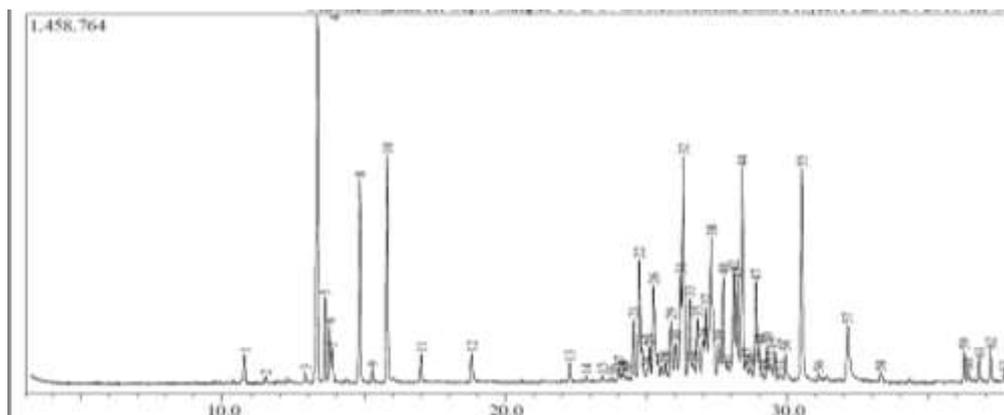
**Gambar 3.** Pola fragmentasi senyawa kariofilena ( $C_{15}H_{24}$ ) (Lubis, 2014)

Hasil minyak daun kari dianalisis menggunakan FT-IR untuk mengetahui spektrum yang terdapat dalam minyak daun kari. Setiap gugus fungsi minyak daun kari teridentifikasi pada masing-masing bilangan gelombang. Adanya serapan pada bilangan gelombang 2926 dan 2864  $cm^{-1}$  menunjukkan adanya gugus C-H alifatik. Terdapat peak pada bilangan gelombang 1638  $cm^{-1}$  diperkirakan berasal dari gugus C=C ikatan rangkap endosiklik. Serapan pada bilangan gelombang 1450  $cm^{-1}$  menunjukkan adanya gugus  $-CH_2$ . Bilangan gelombang 1379  $cm^{-1}$  menunjukkan adanya gugus  $-CH_3$ . Adanya serapan pada panjang gelombang 1180 dan 1018  $cm^{-1}$  menunjukkan adanya gugus C-O dan serapan 885  $cm^{-1}$  menunjukkan adanya gugus C=C atau ikatan rangkap eksosiklik.

Berdasarkan data serapan dari IR senyawa yang terkandung dalam minyak daun kari tidak dapat di definisikan oleh karena itu data spektrum yang di dapat dari analisis menggunakan FT-IR di hubungkan dengan data yang diperoleh dari analisis menggunakan GC-MS. Data dari hasil GC-MS didapatkan bahwa senyawa utama dalam daun kari adalah kariofilena dan  $\alpha$ -pinena.

Hasil analisis struktur kariofilena Hidayat *et al.* (2012) menunjukkan adanya spektra CH alkana pada panjang gelombang 2926  $cm^{-1}$ . Adanya serapan sekitar 1630  $cm^{-1}$  diperkirakan berasal dari gugus C=C yang terletak pada C4 atau ikatan rangkap endosiklik. Terdapat pula spektra di sekitar 1449 dan 1382-1366  $cm^{-1}$  yang diperkirakan merupakan serapan spektra dari  $-CH$  dan gem dimetil. Serapan penting lainnya adalah serapan  $=CH_2$  atau ikatan rangkap eksosiklik pada 885  $cm^{-1}$ . Hasil analisis struktur  $\alpha$ -pinena menggunakan IR Wijayati *et al.*, (2011) menunjukkan bahwa adanya puncak sedang pada 3026  $cm^{-1}$  disebabkan vibrasi rentangan C-H olefin, sedangkan puncak kuat pada 2950-2850  $cm^{-1}$  disebabkan oleh vibrasi rentangan C-H alkan. Diperkuat oleh puncak pada 1469  $cm^{-1}$  yang disebabkan oleh vibrasi tekukan gugus metilena ( $-CH_2-$ ) dan puncak pada 1446  $cm^{-1}$  disebabkan oleh vibrasi tekukan gugus metil ( $-CH_3$ ). Puncak duplet pada 1365  $cm^{-1}$  adalah hasil vibrasi rentangan C-CH<sub>3</sub> asimetrik puncak ini diindikasikan bahwa  $\alpha$ -pinena mengandung gugus gem-dimetil (C-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). Puncak kecil pada 1660  $cm^{-1}$  disebabkan vibrasi metangan olefin trisubstitusi. Puncak tajam pada 768  $cm^{-1}$  disebabkan vibrasi keluar bidang gugus olefin. Data serapan IR kariofilena dan  $\alpha$ -pinena dari peneliti terdahulu jika dibandingkan dengan data spektrum IR minyak daun kari memiliki hasil yang hampir sama, hal ini menunjukkan bahwa komponen utama minyak daun kari adalah kariofilena dan  $\alpha$ -pinena.

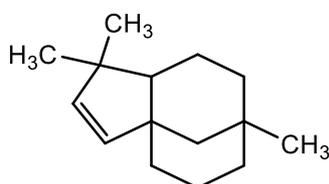
Pada penelitian ini dilakukan reaksi oksidasi minyak daun kari dengan KMnO<sub>4</sub>. Hasil oksidasi minyak daun kari ini dapat berupa senyawa aldehyd, keton, alkohol, epoksi maupun senyawa lain bergantung dengan senyawa dari minyak daun kari sebelum direaksikan, untuk memastikan senyawa yang dihasilkan maka di lakukan analisis menggunakan GC-MS dan FT-IR.



**Gambar 4.** Kromatogram hasil oksidasi minyak daun kari

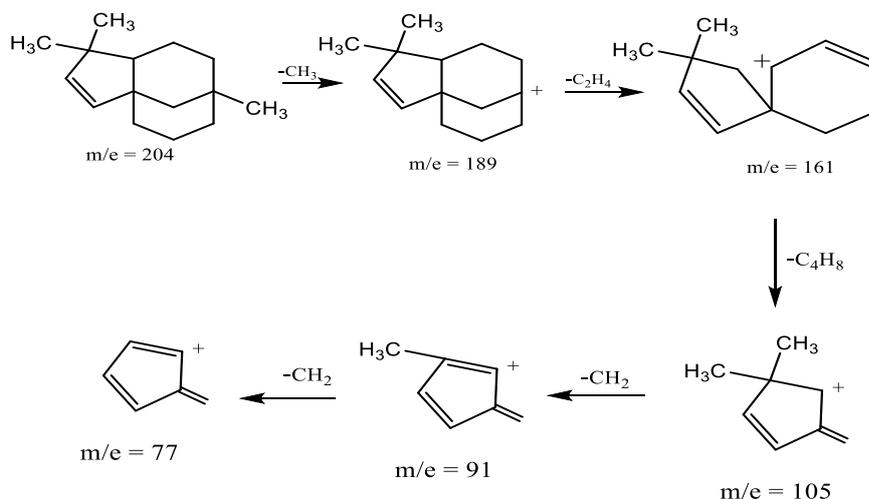
Komponen-komponen kimia penyusun hasil oksidasi minyak daun kari berdasarkan hasil analisis didapatkan 11 senyawa yang memiliki persentase paling besar yaitu  $\alpha$ -terpinena (8,20%),  $\gamma$ -terpinena (4,23%), terpinolena (5,01%), siklopentasilokotena (3,20%),  $\alpha$ -gurjuna (3,65%), patchulana (5,57%), kariofilena (6,73%), clovena (3,03%), alloaromadendrana (5,61%), kalarena (2,73%) dan palustrol (5,96%). Komponen tersebut kemudian di analisis kemungkinan reaksinya dari senyawa dalam minyak daun kari.

Salah satu hasil yang memungkinkan merupakan hasil reaksi oksidasi adalah klovena. Azzakiya *et al* (2015) melakukan reaksi oksidasi kariofilena yang hasilnya merupakan senyawa klovena. Klovena merupakan senyawa puncak 40 dengan waktu retensi 27,725 menit. Data spektrum senyawa puncak 40 dibandingkan dengan data *library* maka senyawa yang mendekati adalah klovena dengan luas area 3,03 %.



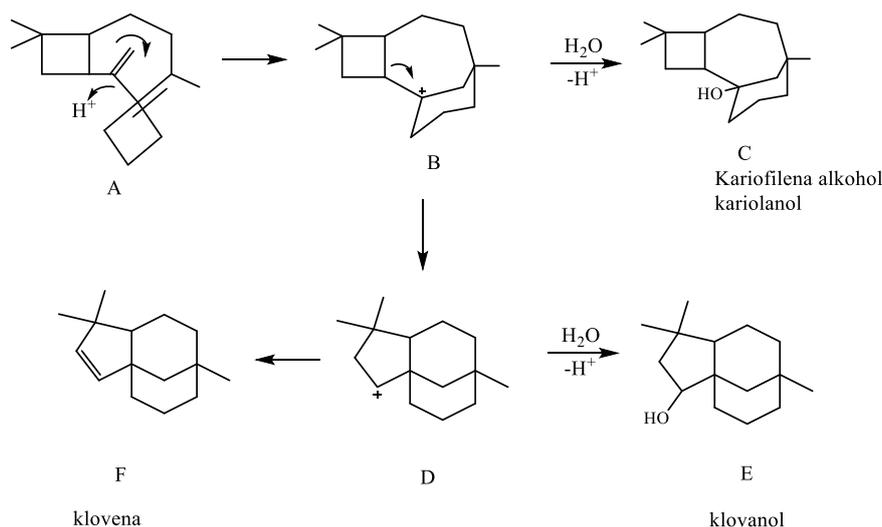
**Gambar 5.** Struktur klovena

Pola pemenggalan spektrum massa senyawa puncak 40 seperti terlihat dalam Gambar 6.



**Gambar 6.** Pola fragmentasi senyawa klovena

Perkiraan terbentuknya klovena dari kariofilena di tunjukkan oleh Gambar 7.

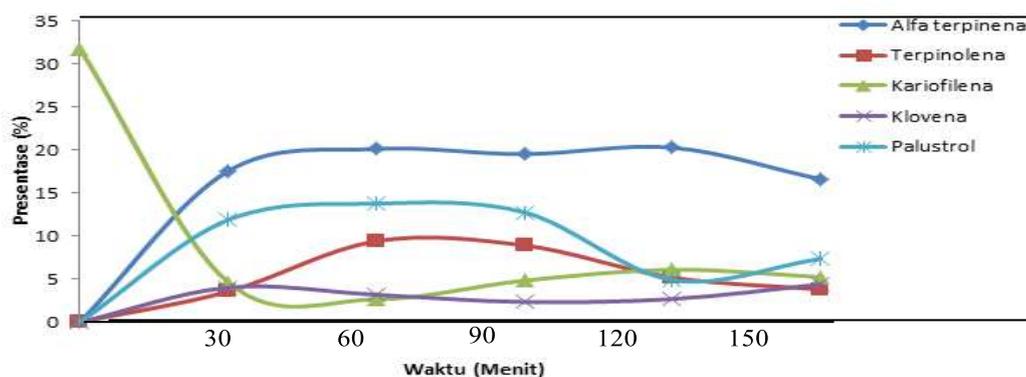


**Gambar 7.** Pembentukan klovena (Sell, 2003)

Saat kariofilena direaksikan dengan asam dan menghasilkan senyawa yang kompleks. Komposisi senyawa hasil yang tepat dipengaruhi oleh sifat asam yang digunakan, jika dalam reaksi terdapat air maka karbokation dapat mengalami solvolisis sehingga menghasilkan alkohol dan apabila dalam reaksi tidak adanya nukleofil hasil reaksinya adalah olefin atau yang dikenal secara umum sebagai klovena. Dua ikatan rangkap pada kariofilena terletak sangat dekat satu sama lain, oleh karena itu banyak reaksi melibatkan keduanya dan karbokation yang terbentuk akan cepat bereaksi dengan elektron lain (A). Ikatan rangkap endosiklik kariofilena sangat tegang sehingga dilindungi terlebih dahulu. Protonasi dari endosiklik ganda ikatan cepat diikuti oleh penambahan elektron eksosiklik ikatan untuk memberikan karboksi trisiklik (B). Kemudian elektrofil ditambahkan ke ujung yang kurang tersubstitusi olefin, karbokation dapat bereaksi dengan air yang menghasilkan alkohol dan kariolanol (C). Pergeseran 1,2-karbon dapat terjadi untuk mengurangi ketegangan dengan membuka cincin beranggota empat untuk memberikan trisiklik baru karbokation (D) karbokation ini jika bereaksi dengan air akan menjadi klovanol (E) atau dapat menghilangkan proton yang menjadi klovena (F) (Sell, 2003).

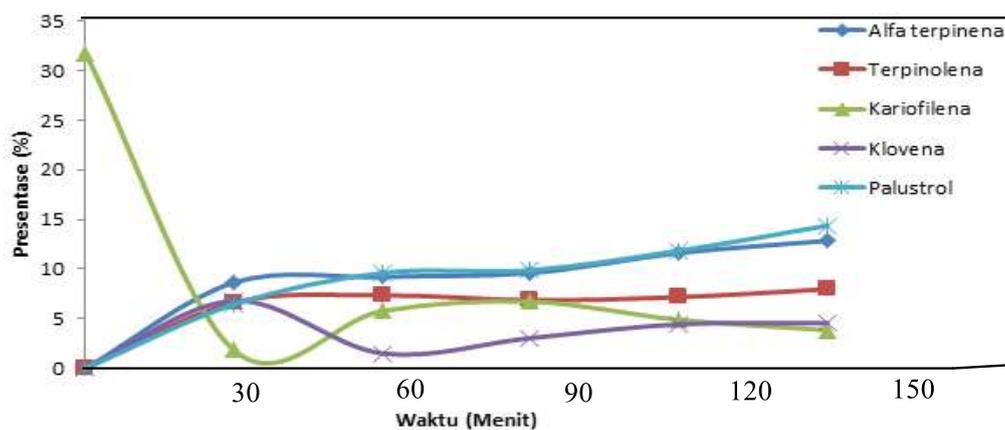
Analisis spektrum IR dari hasil reaksi oksidasi minyak daun kari dengan  $KMnO_4$  menunjukkan perubahan yang tidak terlalu signifikan. Struktur senyawa hasil dari oksidasi minyak daun kari menunjukkan masih adanya gugus fungsi  $C=C$  endosiklik dan  $C=C$  eksosiklik yaitu pada panjang gelombang  $1643$  dan  $886\text{ cm}^{-1}$ , muncul serapan  $OH$  pada daerah  $3431\text{ cm}^{-1}$ ,  $C=O$  (karbonil) yang muncul pada daerah  $1718\text{ cm}^{-1}$ . Serapan  $1211$  dan  $1057\text{ cm}^{-1}$  yang muncul pada spektrum yang merupakan gugus  $C-O$ . Pada bilangan gelombang  $2927$  dan  $2867\text{ cm}^{-1}$  juga muncul serapan yang merupakan  $CH$  alifatik. Hasil reaksi menunjukkan klovena adalah karena berkurangnya intensitas gugus fungsi  $C=C$  endosiklik dan  $C=C$  eksosiklik pada bilangan gelombang  $1638$  dan  $885\text{ cm}^{-1}$ .

Reaksi oksidasi minyak daun kari dalam penelitian ini dilakukan pada temperatur  $25$ ,  $45$ , dan  $65^\circ C$  selama  $30$ ;  $60$ ;  $90$ ;  $120$ ; dan  $150$  menit. Terjadinya proses oksidasi ditandai dengan terbentuknya  $MnO_2$  berupa endapan coklat kehitaman. Analisis terbentuknya senyawa hasil oksidasi minyak daun kari dilihat dari analisis menggunakan GC. Analisis yang digunakan adalah dengan membandingkan kromatogram GC awal minyak daun kari dengan kromatogram hasil oksidasinya.



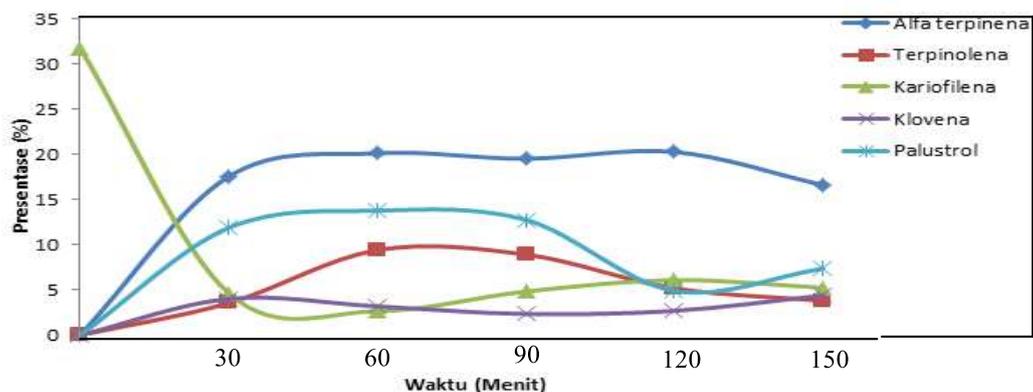
**Gambar 8.** Hasil oksidasi minyak daun kari (T=25°C).

Berdasarkan Gambar 8 dapat dilihat bahwa reaksi oksidasi minyak daun kari pada temperatur 25°C sudah menunjukkan adanya hasil. Hasil reaksi oksidasi yang paling tinggi dominan adalah  $\alpha$ -terpinena sedangkan untuk hasil lain persentasenya masih rendah, hal ini dikarenakan reaktan belum bereaksi semua membentuk produk. Temperatur yang rendah ini menyebabkan reaktan belum bereaksi semua sedangkan untuk waktu reaksi yang semakin lama dapat menghasilkan produk yang baru. Salah satu produk yang dihasilkan dari reaksi oksidasi ini adalah klovena. Klovena didapatkan dari reaksi oksidasi kariofilena. Pada temperatur reaksi 25°C ini klovena terbentuk pada waktu reaksi 120 dan 150 menit dengan persentase yang masih kecil jika dibandingkan dengan hasil oksidasi yang lain. Hasil reaksi pada temperatur ini juga masih menghasilkan kariofilena yang semakin lama waktu reaksi persentasenya berkurang. Hasil lain yang memungkinkan adalah  $\alpha$ -terpinena dan terpinolena yang dihasilkan dari reaksi isomerisasi  $\alpha$ -pinena. Senyawa  $\alpha$ -pinena yang terdapat dalam minyak daun kari sebagian besar mengalami reaksi isomerisasi. Pada temperatur kamar ini  $\alpha$ -pinena sudah bereaksi semua karena pada hasil oksidasi sudah tidak terdapat  $\alpha$ -pinena.



**Gambar 9.** Hasil oksidasi minyak daun kari (T=45°C).

Reaksi pada temperatur 45°C menghasilkan beberapa produk yang persentasenya meningkat dan ada pula yang mengalami penurunan. Produk yang mengalami peningkatan persentase dikarenakan reaktan yang bereaksi lebih banyak di bandingkan pada temperatur 25°C sedangkan produk yang mengalami penurunan konsentrasi dimungkinkan produk yang terbentuk di awal mengalami reaksi yang berkelanjutan. Klovena yang di dapat pada reaksi temperatur 45°C ini persentasenya lebih banyak dibandingkan dengan reaksi pada temperatur 25°C, tetapi pengaruh waktu reaksi untuk pembentukan klovena mengalami penurunan dan kenaikan. Persentase klovena paling tinggi di dapat pada waktu reaksi 30 menit kemudian produk mengalami penurunan pada waktu reaksi 60 menit dan selanjutnya meningkat sampai waktu reaksi 150 menit. Pada temperatur reaksi ini juga masih didapatkan hasil kariofilena yang menandakan reaktan masih belum bereaksi semua menjadi produk. Sedangkan untuk hasil  $\alpha$ -terpinena dan terpinolena mengalami penurunan persentasenya hal ini diakibatkan kemungkinan  $\alpha$ -pinena mengalami isomerisasi menjadi senyawa selain  $\alpha$ -terpinena dan terpinolena.



**Gambar 10.** Hasil oksidasi minyak daun kari T=65°C).

Senyawa klovena yang merupakan salah satu hasil oksidasi minyak daun kari pada temperatur 65°C persentasenya lebih rendah dibandingkan dengan waktu reaksi pada temperatur 45°C. Hasil reaksi pada temperatur ini masih terdapat kariofilena sebagai reaktan yang belum bereaksi semua. Sedangkan hasil reaksi lain yang berupa  $\alpha$ -terpinena dan terpinolena mengalami kenaikan presentase jika dibandingkan dengan dua variasi temperatur yang lain.

Azzakiya *et al.* (2015) melakukan reaksi oksidasi kariofilena dengan oksidator  $H_2O_2$  serta menggunakan katalis  $Fe_2O_3/ZAA$  pada temperatur 70°C dan waktu reaksi 4 jam. Hasil oksidasi penelitian tersebut adalah senyawa klovena dengan persentase maksimal 46,04 %. Persentase klovena maksimal yang didapat dalam penelitian ini adalah 6,80 % lebih sedikit dibandingkan dengan hasil penelitian sebelumnya. Perbedaan ini terjadi karena reaktan yang digunakan dalam penelitian ini bukanlah kariofilena murni sehingga konsentrasinya masih rendah, selain itu temperatur dan waktu reaksi yang lebih singkat kemungkinan juga berpengaruh terhadap hasil reaksi.

### Simpulan

Kandungan utama minyak atsiri daun kari (*Murraya koenigii*) termasuk dalam golongan monoterpen dan seskuiterpen yaitu kariofilena 38,92%,  $\alpha$ -pinena 19,10 %,  $\beta$ -felandrena 8,91 %,  $\alpha$ -humulena 7,13 %, dan germakrena 6,51%. Hasil oksidasi minyak daun kari salah satunya menghasilkan senyawa klovena yang diduga dihasilkan dari oksidasi kariofilena dan senyawa  $\alpha$ -terpinena yang dihasilkan oleh isomerisasi  $\alpha$ -pinena.

### Daftar Pustaka

- Achmad, S.A. (1986). *Kimia Organik Bahan Alam*. Jakarta, Penerbit Karunika Universitas Terbuka
- Arulselvan, P., G.P. Senthilkumar., K.D. Sathish., And S. Subramanian. 2009. Antidiabetic Effect of *Murraya Koenigii* Leaves on Streptozotocin Induced Diabetic Rats. *Pharmazie*, 61(10): 874-877
- Azzakiya, N.F., Sudarmin, dan N. Widiarti. 2015. Oksidasi Kariofilena dengan  $H_2O_2$  menjadi Turunannya dan Uji Aktivitasnya terhadap *Staphylococcus aureus*. *Indonesian Journal of Chemical Science*, 4(3): 196-201
- Das, A.K., V. Rajkumar., dan D.K. Dwiedi. 2011. Antioxidant Effect of Curry Leaf (*Murraya koenigii*) Powder on Quality of Ground and Cooked Goat Meat. *International Food Research Journal*, 18: 563-569
- Devatkal, S.K., R.T. Pramond., M. Manjunatha., and K.A. Rahul. 2012. Comparative Antioxidant Effect of Aquaous Extracts of Curry Leaves, Fenugreek Leaves, and Butylated Hidroxytouene in Raw Chicken Patties. *Journal Food Sciences Technology*, 49(6): 781-785
- Fachraniah., K. Eka., dan T.N. Dwi. 2012. Ekstraksi Antioksidan dari Daun Kari. *Jurnal Reaksi (Journal of Science Ang Technology)*, 10(21): 35-44
- Guenther, E. 1987. *Minyak Atsiri Jilid IV A*. Jakarta: Universitas Indonesia Press
- Hermawan, I. 2015. Daya Saing Rempah Indonesia di Pasar ASEAN Periode Pra dan Pasca Krisis Ekonomi Global. *Buletin Ilmiah Litbang Perdagangan*, 9(2): 153-178

- Hidayat, U., Sudarmin, dan K. Siadi. 2012. Uji Aktivitas Senyawa Hasil Oksidasi Kariofilena dengan  $\text{KMnO}_4$  terhadap *Candida albicans*. *Skripsi*. Semarang: FMIPA Universitas Negeri Semarang
- Hutajulu, T.F., H. Kurnia., dan S. Dadang. 2007. Isolasi Eugenol dan  $\beta$ -Kariofilena dari Minyak Daun Cengkeh (*Syzygium aromaticum* L.). *Journal of Agro-Based Industry*, 24(2): 32-39
- Jamil, R., N.N. Nor., R. Hafizah., R. Isha and A. Nur. 2016. Extraction of Essential Oil from *Murraya koenigii* Leaves : Potential Study for Aplication as Natural Based Insect Repellent. *ARPJ Journal of Engineering And Applied Sciences*, 11(4): 2248-2252
- Lubis, N. 2014. Analisis Senyawa Kimia Minyak Daun Kari (*Murraya koenigii* L.) dengan GC-MS dan Uji Aktivitas Antibakteri. *Tesis*. Medan: FMIPA Universitas Sumatera Utara
- Permata, I. 2015. Isolasi, Karakterisasi, dan Uji Aktifitas Antibakteri Minyak Atsiri dari Daun Temurui (*Murraya koenigii* L. Spreng). *Tesis*. Padang: FMIPA Universitas Andalas
- Rastina, M.S., dan W. Ietje. 2005. Aktivitas Akntibakteri Ekstrak Etanol Daun Kari (*Murraya koenigii*) Terhadap *Staphylococcus aureus*, *Eschericia coli*, dan *Pseudomonas sp.* *Jurnal Kedokteran Hewan*, 9(2): 185-188
- Rifqi, A., K. Siadi., dan Sudarmin. 2014. Isolasi Sitronelal dari Minyak Sereh dan Oksidasinya dengan  $\text{KMnO}_4$  Dalam Suasana Basa. *Indonesian Journal of Chemical Science*, 3(3): 198-202
- Safriani, N., A. Normalina., and M.E. Novia. 2015. Potency of Curry (*Murraya koenigii*) and Salam (*Eugenia polyantha*) Leaves as Natural Antioxidant Sources. *Pakistan Journal Of Nutrition*, 14(3): 131-135
- Sell, C. S.(2003). *A Fragrant Introduction to Terpenoid Chemistry*. Chambridge : The Royal Society of Chemistry.
- Shivkanya, J., S. Pahwa., S. Kumari., and N. Fuloria. 2009. Pharmacognostical Studies and Antibacterial Activity of the Leaves of *Murraya koenigii*. *Pharmacognistal Journal*, 1(3): 15
- Suryanto, R.S., dan S.B. Evi. 2017. Pengaruh Pola Pengeringan terhadap Rendemen dan Kualitas Minyak Atsiri Daun Pucuk Merah (*Syzygium oleana*). *Jurnal Online Mahasiswa Fakultas Pertanian Riau*, 4(1): 1-8
- Syam, S., B.A. Abdul., A.M.M. Sukari., A. Syam., S. Ibrahim., and W.S. Tang. 2011. The Growth Suppressing Effects of Girinimbine on Hepg<sub>2</sub> Involve Induction of Apoptosis and Cell Cycle Airst. *Molecules*, 16(8): 7155-7170
- Wijayati, N., D.P. Harno., Jumina, and Triyono. 2011. Synthesis of Terpeneol from  $\alpha$ -Pinene Catalyzed by TCA/Y-zeolite. *Indonesian Journal Chemistry*, 11(3): 234-237