

EPOKSIDASI DAN PEROKSIDA

Dini Rohmawati

FMIPA Universitas Negeri Yogyakarta

dyra_ey@yahoo.com

ABSTRAK

Reaksi oksidasi ikatan rangkap dua (C=C) menjadi gugus epoksi banyak dimanfaatkan sebagai intermediat dalam sintesis gugus hidroksi. Epoksidasi dapat dilakukan dengan menggunakan beragam oksidator seperti asam perbenzoat, hidrogen peroksida dan ozon. Peroksida termasuk oksidan ideal karena mengandung oksigen efektif yang tinggi, aman dalam penyimpanan dan penggunaan, mudah diperoleh, serta ramah lingkungan di mana air adalah satu-satunya hasil samping dalam oksidasi heterolitik. Peroksida dalam perkembangannya banyak mengalami modifikasi untuk meningkatkan kekuatan mengoksidasinya (aktivasi). Modifikasi tersebut dapat dilakukan secara in situ maupun ex situ. Aktivasi terhadap peroksida dapat melalui pembentukan senyawaan peroksi dan penambahan katalis. Peroksimonokarbonat, peroksimonosulfat, dan peroksikarboksimidat adalah beberapa senyawaan peroksi hasil aktivasi peroksida. Beberapa katalis yang digunakan adalah mangaan (Mn), asam tungstat (H_2WO_4), dan Methyltrioxorhenium ($MeReO_3$ atau MTO). Penelitian yang telah dilakukan menunjukkan bahwa peroksimonokarbonat merupakan oksidator yang cukup reaktif, sementara aktivasi dengan katalis Mn diketahui memberikan hasil lebih baik dari pada logam transisi lain. Penggabungan metode memberikan kelebihan dalam harga, kemudahan dan faktor lingkungan.

Kata Kunci : epoksidasi, oksidator, peroksida, alkena, hidroksi

PENDAHULUAN

Oksidasi suatu gugus fungsi merupakan proses penting dalam sintesis organik, salah satunya adalah pengubahan alkena menjadi epoksi. Seperti halnya reaksi oksidasi lain, pengubahan tersebut melibatkan adanya oksidan dan reduktan. Beragam oksidan dapat dipergunakan untuk memperoleh gugus epoksi, beberapa oksidan yang sering dipergunakan di antaranya asam perbenzoat, perasetat, ozon, perasam, performat, asam Caro (H_2SO_5) dan hidrogen peroksida.

Penggunaan asam-peroksi seperti mCPBA tidak selalu ideal. Gugus yang sensitif asam, termasuk kadangkala epoksida yang diinginkan (terutama ketika tersubstitusi aril) yang tidak tahan dan reagen asam-peroksi mungkin tidak cukup reaktif (terutama untuk alkena kurang electron). Sebagai tambahan mCPBA eksplosif bila dalam bentuk murni. Reagen alternatif seperti oksigen, hidrogen peroksida atau pemutih menarik karena murah dan memberi kenaikan tetap produk, meskipun laju epoksidasi lambat dengan tidak adanya aktivasi. Hal ini dapat diselesaikan dengan menggunakan agen pengoksidasi dan suatu katalis, seperti garam atau kompleks logam, untuk epoksidasi alkena.

Hidrogen peroksida encer banyak dimanfaatkan untuk tujuan pemutihan, namun senyawa ini merupakan oksidan ideal karena selain mengandung oksigen efektif yang tinggi, aman dalam penyimpanan dan penggunaan, mudah diperoleh, juga oksidan ini termasuk ramah lingkungan di mana air adalah satu-satunya hasil samping dalam oksidasi heterolitik. Alasan tersebut mengakibatkan oksidan ini lebih sering dipergunakan, namun senyawa ini termasuk oksidator yang agak lambat tanpa adanya aktivator.

Penggunaan dalam banyak reaksi oksidasi, aktivasi yang dilakukan melalui pembentukan asam peroksikarboksilat merupakan metode yang disukai. Aktivasi seringkali terpenuhi in situ menggunakan turunan asam karboksilat reaktif dengan gugus lepas baik yang mempercepat pengubahan menjadi perasam. Metode lain, perasam dapat diperoleh dari asam induk dengan katalis asam kuat dan H_2O_2 konsentrasi tinggi.

Metode lain dalam aktivasi peroksida adalah pemakaian katalis heterogen karena mudah dalam penanganan dan pemisahan, pemulihan katalis dan sedikitnya limbah. Di antara beragam logam transisi sebagai katalis heterogen dalam epoksidasi, mangan bekerja sebagai yang paling efisien, baik secara ekonomis maupun lingkungan (Lane, et al, 2002). Beragam kompleks maupun garam sederhana dari mangan diketahui efisien dan mampu bekerja sebagai katalis untuk epoksidasi alkena.

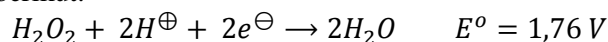
PEMBAHASAN

Epoksida dan Peroksida

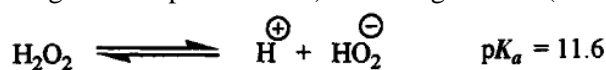
Epoksida merupakan produk reaksi oksidasi suatu alkena dengan oksidan. Produk ini berupa gugus eter siklik yang mudah terdekomposisi menjadi suatu hidroksi asimetris. Oksigen dan klorohidrin adalah dua oksidan yang biasanya dipergunakan untuk menghasilkan senyawa epoksida dalam bidang industri. Pada alkena tersubstitusi, epoksida diperoleh dengan menggunakan oksidan sejumlah perasam seperti asam perasetat dan asam m-kloroperoksibenzoat atau *m-chloroperoxybenzoic acid* (mCPBA). Proses tersebut adalah reaksi adisi elektrofilik dengan adanya gugus pemberi elektron pada ikatan rangkap dan gugus penarik elektron pada perasamnya. Oksidan lain yang dapat dipergunakan adalah hidrogen peroksida.

Hidrogen peroksida merupakan oksidan yang memiliki jumlah oksigen aktif tinggi (47%) dan produk sampingnya berupa H₂O. Oksidan ini dapat mengalami dekomposisi bersamaan dengan reaksi oksidasi (aktivitas katalase) sehingga membutuhkan jumlah H₂O₂ yang berlebih (Browne dkk., 2010).

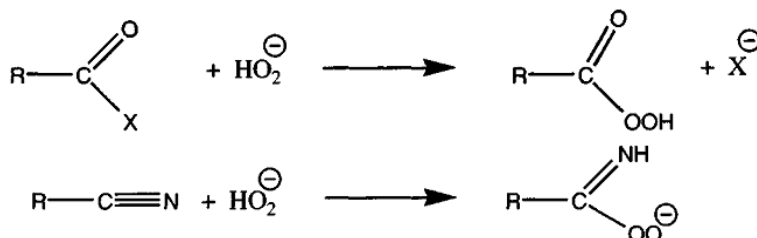
Hidrogen peroksida memiliki harga E° (potensial redoks) sebesar 1,76 V yang terukur pada setengah reaksi berikut.



Besarnya harga potensial redoks yang dimiliki peroksida maka diharapkan senyawa tersebut merupakan oksidan yang sangat kuat, namun pada kenyataannya senyawa ini termasuk oksidator yang cukup lemah. Senyawa ini memiliki sifat nukleofilik dan elektrofilik. Sifat keelektrofilan ini berasal dari ikatan O-O yang mudah terpolarisasi. Sifat hidrogen peroksida yang tidak terpisahkan namun terpolarisasi menjadikannya sebagai nukleofil sekitar 10⁴ lebih kuat daripada air. Dalam larutan basa, hidrogen peroksida terpisah membentuk anion perhidroksil, HO₂[⊖] (Gambar 1.), yang merupakan nukleofil kuat dan dapat digunakan untuk menghasilkan oksidan lain yang lebih kuat dengan mencampurkan senyawa anil yang kekurangan elektron (menghasilkan peroksiasam) atau dengan nitril (Gambar 2.).



Gambar 1. Pembentukan anion perhidroksil



Gambar 2. Reaksi anion perhidroksil dengan senyawa asil dan nitril

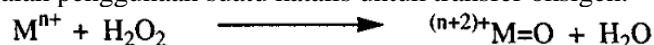
Epoksidasi dengan hidrogen peroksida dapat dilakukan dengan menggunakan sistem katalis berbeda seperti titanium, rhenium, besi, dan organokatalis (Cheng dkk., 2008; Yamazaki, 2010; Stephenson dan Bell, 2006; Zhuang dkk., 2005;). Hidrogen peroksida juga dapat digunakan dengan senyawa ruthenium dan perkembangan terbaru dikombinasikan dengan alumina (Ru/Al₂O₃) (Veerakumar dkk., 2012). Metode lain dengan menggunakan katalis Mn(II) dalam larutan hidrogen peroksida teraktivasi bikarbonat dilaporkan oleh Lane dan Burgess

(2001). Epoksidasi yang dilakukan dengan menggunakan metode tersebut mereaksikan banyak alkena, diantaranya sitronelal, α -pinena, dan linalool.

Lane dkk. (2002) membandingkan berbagai katalis logam transisi diantaranya yaitu Sc(III), V(IV), Cr(III), Mn(II), Mn(III), Fe(III), Co(II), Ni(II), dan Cu(II) untuk memperoleh hasil epoksidasi optimum. Katalis logam transisi yang memberikan hasil epoksidasi terbanyak adalah Mn(II) yang berada dalam bentuk garam $MnSO_4$. Penelitian adanya aditif yang dapat ditambahkan untuk meningkatkan hasil yang diperoleh juga dilakukan. Aditif yang dipergunakan adalah natrium asetat untuk pelarut ters-butil alkohol dan asam salisilat untuk pelarut dimetilformamida. Katalis logam transisi Mn(II), Co(II) dan Ni(II) juga dipergunakan oleh Khan dkk. (2007) untuk mengepoksidasi senyawa dengan oksidan hidrogen peroksida dan natrium bikarbonat. Metode yang dipergunakan oleh Khan dkk. ini dilakukan pada kondisi dua fasa.

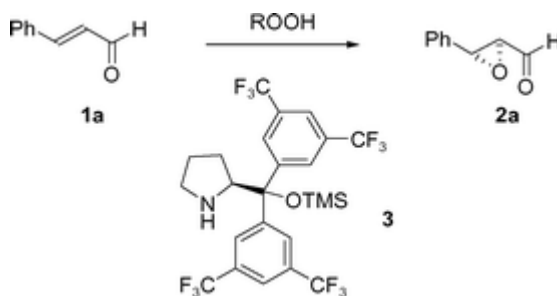
Aktivasi Peroksida dan Epoksidasi

Langkah aktivasi hidrogen peroksida yang sangat dikenal adalah melalui reaksi antara peroksida dengan suatu asam karboksilat membentuk suatu asam peroksikarboksilat. Metode ini Langkah lain adalah penggunaan suatu katalis untuk transfer oksigen.



Gambar 3. Tranfer oksigen antara katalis logam dan peroksida

Katalis yang dipergunakan dalam katalis homogen dan heterogen. Jenis katalis heterogen biasanya merupakan katalis anorganik seperti senyawa logam, garam logam, dan kompleks senyawa logam. Katalis homogen umumnya berupa senyawa organik yang berada dalam satu fasa dengan substrat. Salah satu katalis homogen yang dipergunakan adalah senyawa 2-[bis-(3,5-bis-trifluorometil-fenil)-trimetilsilaniloksi-metil]-pirolidin, **3**, yang bertindak sebagai katalis bersama hidrogen peroksida sebagai oksidan (Gambar 4.). Kedua kombinasi tersebut untuk mengepoksidasi secara diastereo- dan enantiostereomer senyawa aldehida tak jenuh- α,β (Zhuang, dkk., 2005).

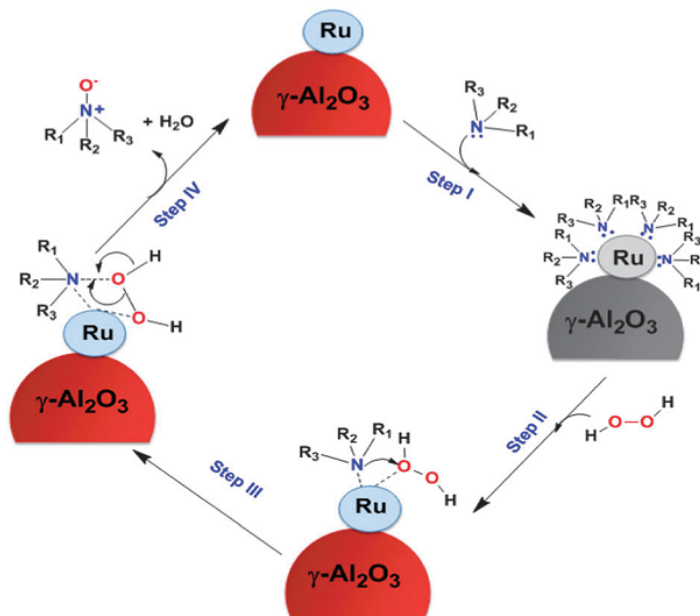


Gambar 4. Epoksidasi dengan katalis 2-[bis-(3,5-bis-trifluorometil-fenil)-trimetilsilaniloksi-metil]-pirolidin, **3** (Zhuang, dkk., 2005)

Metode lain dengan menggunakan karbon dioksida sebagai aktivator sekaligus pelarut. Dalam kondisi tersebut reaksi akan memberikan produk spesies asam peroksikarbonit, yaitu senyawa dimana gugus peroksii dari hidrogen peroksida terikat pada karbon dari karbon dioksida. Transfer oksigen ke olefin kemungkinan terjadi dari spesies asam perkarbonit dan bukan dari hidrogen peroksida (Thiele dkk., 2000). Metode tersebut juga lebih suka menambahkan basa ke campuran reaksi yang nantinya akan membentuk hidrogenkarbonat bersama karbon dioksida yang larut dalam fasa air. Penambahan basa juga meningkatkan laju reaksi dan selektivitas pada epoksida.

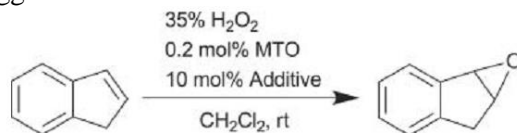
Metode katalis lain dikemukakan oleh Veerakumar dkk. (2012) yang menggunakan katalis Ru/ γ - Al_2O_3 untuk mengkatalisis oksidasi-N pada amina tersier. Pada umumnya amina berinteraksi kuat dengan nanopartikel logam transisi, sehingga diduga bahwa amina terikat cukup baik pada permukaan Ru (Gambar 5.). Mekanisme yang diusulkan oleh Veerakumar dkk. (2012) bahwa pada tahap I, atom nitrogen dari substrat terikat pada permukaan nanopartikel ruthenium. Hal tersebut memperlihatkan bahwa interaksi antara logam dan nitrogen terjadi karena transfer muatan sebagai hasil ikatan nitrogen-logam pada permukaan

partikel (tahap II). Ligan organik menstabilkan nanopartikel logam Au, Pd, dan Rh. Telah dikemukakan bahwa ligan terikat pada permukaan nanopartikel tersebut dalam orientasi tegak lurus melalui pasangan elektron bebas pada atom nitrogen endosiklis. Delokalisasi elektron menempatkan muatan formal negatif pada atom nitrogen endosiklis, yang sangat disukai untuk mengikat nanopartikel logam sementara bersamaan dengan meletakkan muatan formal positif pada atom nitrogen eksosiklis. Dalam mekanisme tahap II mengindikasikan bahwa H_2O_2 yang ditambahkan juga terikat pada permukaan Ru. Pada akhirnya, atom nitrogen amina teroksidasi oleh H_2O_2 dalam proses heterolitik melibatkan serangan nukleofilik atom nitrogen pada oksigen di tahap IV.



Gambar 5. Mekanisme epoksidasi amina tersier dengan katalis $Ru/\gamma-Al_2O_3$ (Veerakumar dkk., 2012)

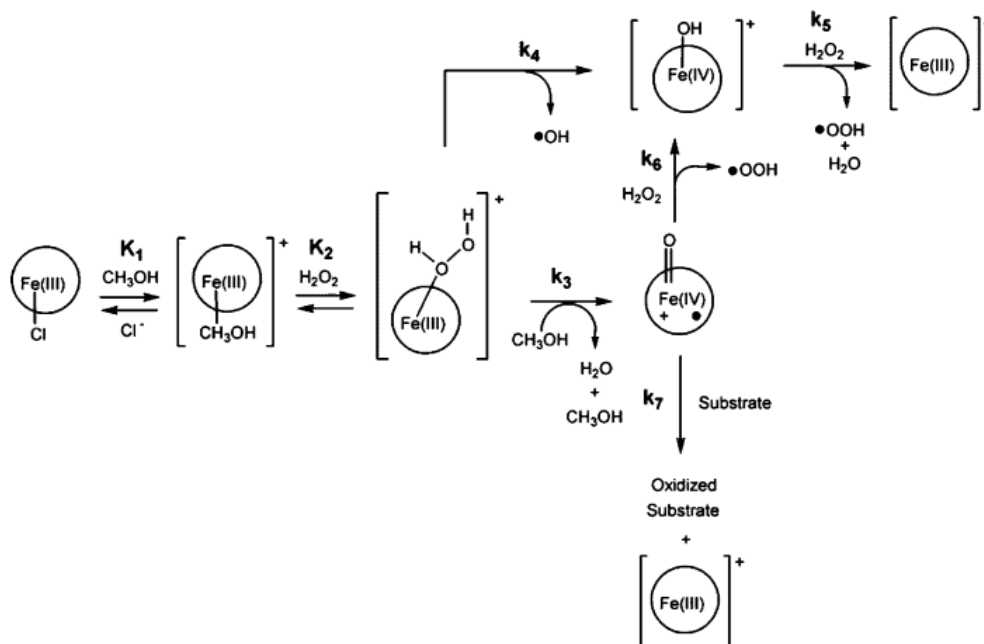
Senyawa 1-metilimidazol ditambahkan oleh Yamazaki (2010) dalam epoksidasi dengan H_2O_2 yang berkatalis metiltriokso-rhenium (MTO) juga bertindak sebagai zat adiktif. Pertimbangan yang diambil senyawa ini menekan reaksi pembukaan cincin dengan melindungi olefin oksida dari reaksi pembukaan cincin berkatalis asam meskipun laju reaksi berjalan lambat. Senyawa heterosiklik memiliki koordinasi kebasaan yang lebih kuat pada logam rhenium dari MTO, sehingga menurunkan keasaman Lewis dari rhenium lebih efektif.



Gambar 6. Epoksidasi dengan katalis MTO (Yamazaki, 2010)

Kompleks besi(III)[tetrakis(pentafluorofenil)] porphirin dipergunakan sebagai katalis oleh Stephenson dan Bell (2006). Kedua peneliti juga mengajukan mekanisme reaksi epoksidasi dengan katalis tersebut (Gambar 7.). Pengikatan substrat (norbornena dan sikloheksana) sebagai ligan aksial, menurut Stephenson dan Bell (2006), memberikan hasil dalam peningkatan kerapatan elektron di pusat besi dan sebagai akibatnya menurunkan dalam aktivitas katalisis dan produk reaksi yang lebih rendah dibandingkan dengan senyawa lain (siklooktana, cis-Stilbena, dan Stirena). Pengaruh ini dimungkinkan karena adanya efek sterik, karena kedua senyawa tersebut merupakan substrat yang paling kurang terhalangi secara sterik dan memiliki struktur terkecil. Siklooktana dengan struktur siklik lebih besar yang mungkin mencegahnya berinteraksi dengan kation besi, sementara gugus fenil dari cis-stilbena dan stirena mungkin mencegah substrat ini dari interaksi yang sama. Sebagai tambahan, kebebasan tegangan sterik

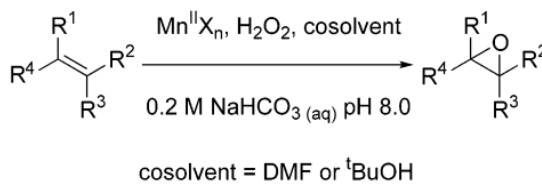
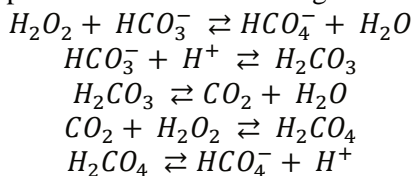
karena rehibridisasi juga dimungkinkan menjadi faktor yang mempengaruhi koordinasi tersebut.



Gambar 7. Mekanisme reaksi yang diajukan untuk epoksidasi alkena dengan besi(III)[tetrakis(pentafluorofenil)] porphirin (Stephenson dan Bell, 2006)

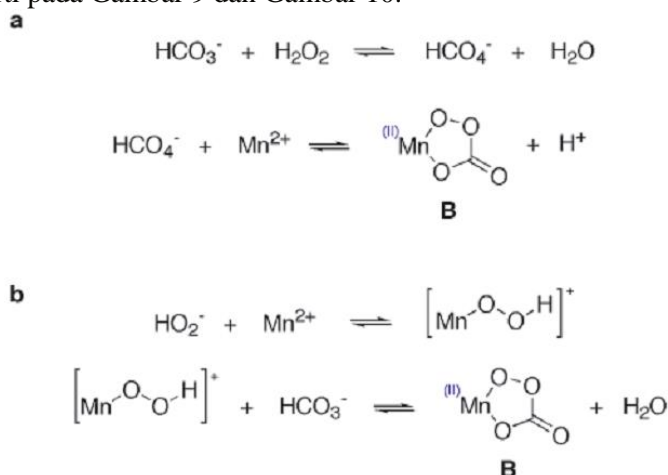
Katalis lain yang digunakan adalah titanium silikalit-1 (TS-1) dalam epoksidasi propilena. Katalis ini digunakan bersama dengan urea dan hidrogen peroksida yang bertindak sebagai oksidan (sistem U+HP). Penelitian oleh Cheng dkk. (2008) ini menunjukkan bahwa urea dimungkinkan berperan sebagai buffer untuk sistem TS-1/(U+HP), yang dapat membebaskan H₂O₂ dalam kondisi terkontrol dan membuat kebanyakan H₂O₂ membentuk spesies Ti yang aktif. Jumlah urea yang tepat dapat menjembatani pembentukan spesies Ti yang aktif, membuat sebagian besar H₂O₂ bereaksi dengan substrat, dan mencegah hidrolisis epoksida lebih lanjut. Namun penambahan urea berlebih akan menyebabkan dekomposisi H₂O₂.

Aktivasi peroksida lain adalah menggunakan bikarbonat seperti dilakukan oleh Richardson dkk. (2000) yang menunjukkan bahwa dalam sistem peroksida teraktivasi bikarbonat (PAB) oksidan aktif ion peroksimonokarbonat, HCO₄⁻, terbentuk dengan t_{1/2} ≈ 5 menit, melalui perhidrasi CO₂. Peroksimonokarbonat merupakan suatu perasam anionik dengan struktur HOOCO₂⁻. Penggunaan natrium bikarbonat adalah untuk mengaktivasi H₂O₂ yang nantinya akan membentuk ion peroksimonokarbonat dengan reaksi sebagai berikut:

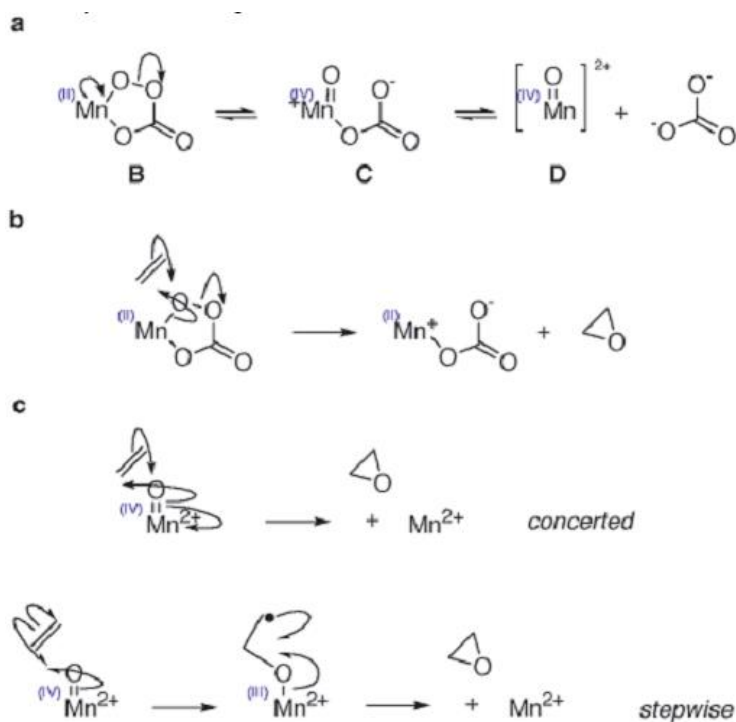


Gambar 8. Epoksidasi alkena dengan peroksida teraktivasi bikarbonat dan katalis Mn (Lane dkk., 2002)

Lane dkk. (2002) mengusulkan mekanisme reaksi epoksidasi yang melibatkan katalis mangan sulfat seperti pada Gambar 9 dan Gambar 10.



Gambar 9. Pembentukan kompleks peroksimonokarbonat B (a) dengan reaksi langsung peroksimonokarbonat dan (b) dengan reaksi antara kompleks peroksi-bikarbonat



Gambar 10. (a) postulat tiga spesies molekular untuk transfer oksigen; (b) transfer tanpa redoks pada pusat Mn(4+); dan (c) proses langsung dan bertahap untuk transfer-O dengan kimia redoks di pusat mangan

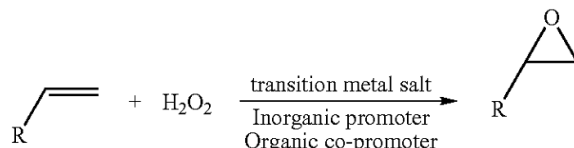
Menurut Lane dkk. (2002) epoksidasi dengan intermediat C ini merupakan perkiraan mekanisme yang diajukan berdasarkan kemiripan siklus katalitik $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{5+}$ pada epoksidasi yang termediasi Mn-porphyrin dan Mn-salen. Tahap pelepasan oksigen melalui intermediat radikal-C sesuai dengan isomerisasi cis-trans seperti yang teramati.

Yao dan Richardson (2000) melaporkan bahwa sistem tersebut dapat diaplikasikan untuk bermacam oksidasi alkena homogen (termasuk epoksidasi alkena terminal, alkena internal, dan alilik alkohol) jika sistem pelarut campuran digunakan.

Pada epoksidasi ini, Lane dan Burgess (2001) menyatakan bahwa optimasi reaksi terjadi dengan penambahan larutan bikarbonat-hidrogen peroksida pada reagen sebesar 1,2 mL setiap jam. Lane dkk. (2002) mengembangkan metode epoksidasi tersebut dengan menggunakan asam

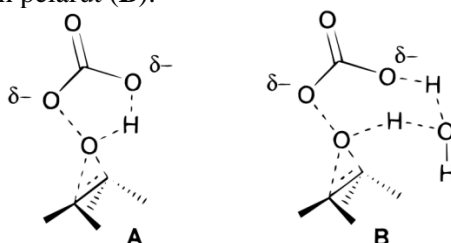
salisilat dan natrium asetat sebagai aditif untuk dua pelarut yang berbeda. Penggunaan aditif ini untuk mengurangi hidrogen peroksida yang diperlukan dan mempercepat reaksi keseluruhan. Kedua aditif ini merupakan senyawa karboksilat yang memungkinkan menjembatani secara dimer atau oligomer spesies yang aktif terkatalisis (Lane dkk., 2002). Penggunaan zat adiktif juga untuk meningkatkan aktivitas terhadap epoksidasi dan, yang terpenting, untuk menekan buangan dekomposisi H_2O_2 . Kondisi optimum untuk epoksidasi dengan hasil yang bagus, pengurangan waktu reaksi dan konsumsi H_2O_2 (2.8-5 ekuiv) adalah natrium asetat (6 mol%) dalam t BuOH atau asam salisilat (4 mol%) dalam DMF.

Epoksidasi dengan menggunakan reaktan peroksimonokarbonat dengan adanya katalis $MnSO_4$ juga dilakukan oleh Khan dkk. (2007) dengan menggunakan turunan amida dan nitril sebagai aditif.



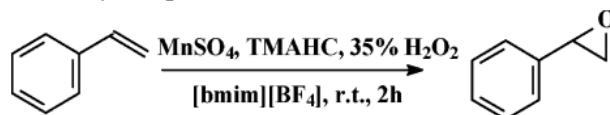
Gambar 11. Reaksi epoksidasi dengan oksidan peroksida dan katalis logam transisi dan promotor (Khan dkk., 2007)

Metode epoksidasi lain yang tidak mempergunakan mangan sulfat adalah metode epoksidasi oleh Yao dan Richardson (2000). Meskipun waktu yang dibutuhkan lebih lama (24 jam), tetapi reaksi ini tidak memerlukan pengadukan. Mekanisme epoksidasi yang diusulkan hampir mirip dengan perasam yang biasanya memiliki keadaan transisi seperti kupu-kupu kecuali bahwa transfer proton ke gugus pergi karbonat bukan karboksilat (**A**). Sistem bikarbonat teraktivasi peroksida ini berada dalam keadaan berair atau larutan berair maka transfer proton intramolekuler yang mengurangi pemisahan muatan dalam keadaan transisi juga dapat terjadi karena pengaruh pelarut (**B**).



Gambar 12. Struktur keadaan transisi dalam mekanisme epoksidasi dengan peroksimonokarbonat (Yao dan Richardson, 2000)

Metode yang hampir sama juga digunakan oleh Tong, dkk (2003), perbedaannya adalah pada jenis pelarut yang digunakan, yaitu pelarut ionik.

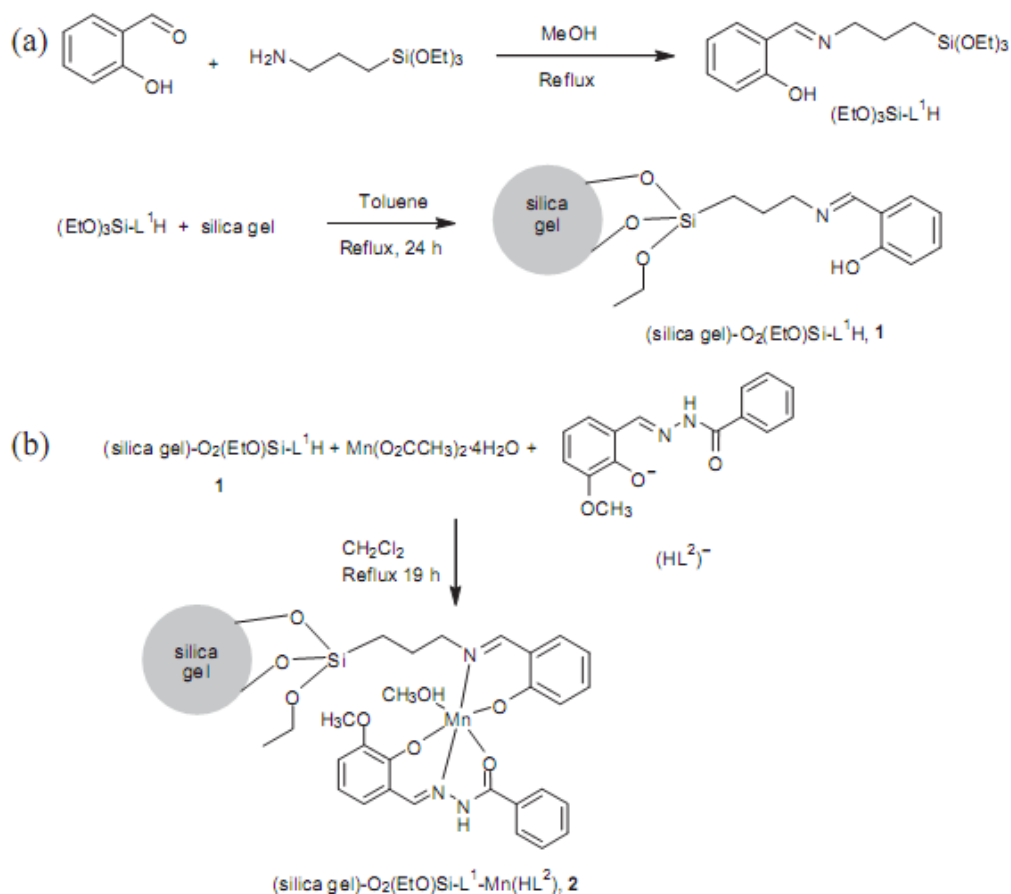


Gambar 13. Reaksi epoksidasi dalam pelarut ionik, [bmim][BF₄] (Tong dkk., 2003)

Kelarutan natrium bikarbonat dalam larutan ionik yang rendah menjadi alasan penggantian senyawa tersebut dengan tetraamonium hidrogen karbonat (TMAHC, 0.15 mol). Sementara zat aditif tambahan seperti asam salisilat tidak meningkatkan laju reaksi, hal ini kebalikan dengan hasil pada reaksi encer (Lane dkk., 2002). Namun hasil yang sama diperoleh untuk alkena asiklik terminal dengan penelitian oleh Lane dan Burgess (2001) dan Lane dkk. (2002), yaitu tidak dapat teroksidasi. Hal ini karena pada umumnya alkena terminal kurang reaktif terhadap elektrofil dibanding dengan alkena internal disebabkan efek donasi-elektron oleh substituen alkil.

Dalam reaksi berair, spesies yang aktif mengoksidasi diduga adalah peroksimonokarbonat. Penggunaan ^{13}C NMR menunjukkan bahwa ketika TMAHC dilarutkan dalam $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$, anion bikarbonat HCO_3^- dapat segera teramati pada 160.9 ppm. Ketika hidrogen peroksida ditambahkan ke dalam larutan, peroksimonokarbonat HCO_4^- , pada 157.9 ppm terbentuk sebagai spesies utama. Dalam kondisi reaksi yang sama, dengan tidak adanya katalis MnSO_4 , spesies peroksimonokarbonat bertahan tak berubah sepanjang malam dengan adanya stirena berdasarkan ^{13}C NMR. Namun, ketika sejumlah kecil MnSO_4 ditambahkan dalam campuran, spesies peroksimonokarbonat cepat berkurang intensitasnya bersamaan dengan pembentukan stirena epoksi. Hal ini diperkirakan bahwa mekanisme yang sama juga mungkin berlangsung baik dalam kedua media larutan baik berair maupun ionik.

Modifikasi dari katalis Mn adalah dengan silika gel tak gerak, kompleks Mn(II)-hidrasida dilumpuhkan-silika gel (silica gel-immobilized Mn(II)-hydrazide complex) dengan adanya perkarbonat (Gambar). Ghorbanloo dkk. (2011) juga menambahkan bahwa ketika reaksi dilakukan dalam media H_2O_2 sedikit asam tanpa adanya NaHCO_3 , tidak terbentuk epoksida. Peranan NaHCO_3 dalam reaksi ini adalah untuk mengaktifkan hidrogen peroksida dengan mengatur pH ke dalam daerah basa atau dengan pembentukan peroksimonokarbonat. Pelarut juga memiliki peranan penting dalam reaksi tersebut. Asetonitril merupakan pelarut yang memberikan hasil konversi tertinggi, hal ini dimungkinkan karena memiliki konstanta dielektrik ($\epsilon/\epsilon_0 = 37,5$) dan momen dipol ($\mu = 3,90$ D). Polaritas optimum asetonitril membantu melarutkan baik alkena dan peroksida yang pada akhirnya memfasilitasi reaksi epoksidasi dalam pelarut ini.



Gambar 14. (a) modifikasi permukaan silika gel dengan organo-silan ke (silika gel)-O₂(EtO)Si-L¹H (1); (b) penghentian Mn(II) pada permukaan silika gel yang difungsikan untuk memberi senyawa 2. (Ghorbanloo dkk., 2011)

KESIMPULAN

Hydrogen peroksida merupakan salah satu oksidan dalam reaksi epoksidasi. Berdasarkan harga potensial redoksnya oksidan ini termasuk kuat, namun dalam aplikasinya memerlukan aktivasi terlebih dahulu. Aktivator yang sering dipergunakan adalah katalis baik garam logam maupun kompleks logam, selain bikarbonat dan karbon dioksida. Beberapa logam yang bertindak sebagai katalis adalah titanium, rhenium, ruthenium, mangan, dan besi. Pelarut ionik, [bmim][BF₄], juga dipergunakan, sedangkan basa yang sering dipergunakan adalah natrium bikarbonat yang bertindak sebagai aktivator peroksida membentuk anion peroksimonokarbonat.

DAFTAR PUSTAKA

- Bennet, D.A., Yao, H., dan Richardson, D.E. (2001). Mechanism of Sulfide Oxidations by Peroxymonocarbonate. *Inorg. Chem.* 40. 2996-3001.
- Browne, J., de Boer, J.W., Pijper, D., Brinksma, J., Hage, R., dan Feringa, B.L. (2010). *Modern Oxidation Methods*, Second Edition, Edited by Bäckvall, J.. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA. Weinheim.
- Cheng, W., Wang, X., Li, G., Guo, X., dan Zhang, S. (2008). Highly Efficient Epoxidation of Propylene Oxide over TS-1 using Urea+Hydrogen Peroxide as Oxidizing Agent. *J. Catal.* 255. 343-346.
- Ghorbanloo, M., Monfared, H.H., dan Janiak, C. (2011). The Catalytic Function of a Silica Gel-Immobilized Mn(II)-Hydrazide Complex for Alkene Epoxidation with H₂ O₂. *J. Mol. Catal. A-Chem.* 345. 12-20.
- Khan, N.H., Abdi, S.H.R., Kureshy, R.I., Singh, S., Ahmad, I., Jasra, R.V., dan Ghosh, P.K. (2007). US Patent no. 7235676 B2. U.S. Patent Documents.
- Lane, B.S, dan Burgess, K. (2001). A Cheap, Catalytic, Scalable, and Environmentally Benign Method for Alkene Epoxidations. *J. Am. Chem. Soc.* 123. 2933-2934.
- Lane, B.S., Vogt, M., DeRose, V.J., dan Burgess, K. (2002). Manganese-Catalyzed Epoxidations of Alkenes in Bicarbonate Solutions. *J. Am. Chem. Soc.* 124. 11946-11954.
- Richardson, D.E., Yao, H., Frank, K.M., dan Bennet, D.A., (2000), Equilibria, Kinetics, and Mechanism in the Bicarbonate Activation of Hydrogen Peroxide: Oxidation of Sulfides by Peroxymonocarbonate, *J. Am. Chem. Soc.* 122. 1729-1739.
- Stephenson, N.A. dan Bell, A.T. (2006). The Influence of Substrat Composition on Kinetic of Olefin Epoxidation by Hydrogen Peroxide Catalyzed by Iron(III) [tetrakis(pentafluorofenil) Porphirin]. *J. Mol. Catal. A-Chem.* 258. 231-235.
- Thiele, G., Nolan, S.A., Brown, J.S., Lu, J., Eason, B.C., Eckert, C.A., dan Liotta, C.L. (2000). US Patent No. 6,100,412. U.S. Patent Documents.
- Tong, K., Wong, K., dan Chan, T. H. (2003). Manganese/Bicarbonate-Catalyzed Epoxidation of Lipophilic Alkenes with Hydrogen Peroxide in Ionic Liquids. *Org. Lett.* 5(19). 3423-3425.
- Veerakumar, P., Balakumar, S., Velayudham, M., Lu, K., dan Rajagopal, S. (2012). Ru/Al₂O₃ Catalyzed N-Oxidation of Tertiary Amines by Using H₂O₂. *Catal. Sci. Technol.* 2. 1140-1145.

- Yamazaki, S. (2010). An Effective Procedure for the Synthesis of Acid-Sensitive Epoxides: Use of 1-Methylimidazole as the Additive on Methyltrioxorhenium-Catalyzed Epoxidation of Alkenes with Hydrogen Peroxide. *Org. Biomol. Chem.* 8. 2377-2385.
- Yao, H. dan Richardson, D.E. (2000). Epoxidation of Alkenes with Bicarbonate-Activated Hydrogen Peroxide. *J. Am. Chem. Soc.* 122. 3220-3221.
- Yao, H. dan Richardson, D.E. (2003). Bicarbonate Surfoxidants Micellar Oxidations of Aryl Sulfides with Bicarbonate-Activated Hydrogen Peroxide. *J. Am. Chem. Soc.* 125. 6211-6221.
- Zhuang, W., Marigo, M., dan Jørgensen, K.A. (2005). Organocatalytic Asymmetric Epoxidation Reactions in Water-Alcohol Solutions. *Org. Biomol. Chem.* 3(21). 3883-3885.