

KONVERSI SITRONELAL MENJADI SENYAWA ISOPULEGOL DENGAN KATALIS $ZnBr_2/$ -ZEOLIT

Khoirun Nisyak¹, Elvina Dhiaul Iftitah², Rachmat Triandi Tjahjanto³

¹⁾ STIKES Rumah Sakit Anwar Medika
Jalan By Pass Krian KM. 33 Balongbendo Sidoarjo, Jawa Timur
^{2,3)} Jurusan Kimia, Fakultas MIPA, Universitas Brawijaya
Jalan Veteran, Ketawanggede, Lowokwaru, Malang, Jawa Timur

E-mail: nisachemist@gmail.com

Received: 15 September 2017; revised: 18 September 2017; accepted: 6 Oktober 2017

ABSTRAK

KONVERSI SITRONELAL MENJADI ISOPULEGOL DENGAN KATALIS $ZnBr_2/$ -ZEOLIT. Pada penelitian ini telah dilakukan konversi sitronelal menjadi senyawa isopulegol melalui mekanisme reaksi siklisasi dengan katalis $ZnBr_2/$ -Zeolit. Sitronelal diisolasi dari minyak sereh wangi dengan metode distilasi fraksional. Katalis $ZnBr_2/$ -Zeolit dibuat dengan metode impregnasi pada temperatur 400 °C di bawah aliran gas nitrogen selama 4 jam. Reaksi konversi sitronelal dilakukan dengan metode *one-pot synthesis* dengan aliran gas nitrogen pada temperatur 120 °C. Karakterisasi katalis $ZnBr_2/$ -Zeolit dilakukan dengan analisa *X ray- Diffraction (XRD)* dan *Scanning Electron Microscopy- Energy Dispersive X-ray (SEM-EDX)*. Karakterisasi produk reaksi dilakukan kromatografi gas (GC) dan *Gas Chromatography-Mass Spectroscopy (GC-MS)*. Berdasarkan hasil penelitian, katalis $ZnBr_2/$ -Zeolit memberikan aktivitas lebih baik dibandingkan -Zeolit, dimana nilai konversi sitronelal menjadi isopulegol sebesar 100% dengan selektivitas terhadap senyawa isopulegol sebesar 75,28% pada temperatur 120 °C dan waktu reaksi 60 menit.

Kata kunci : Minyak sereh wangi, Sitronellal, Reaksi siklisasi, Katalis $ZnBr_2/$ -Zeolit, Isopulegol

ABSTRACT

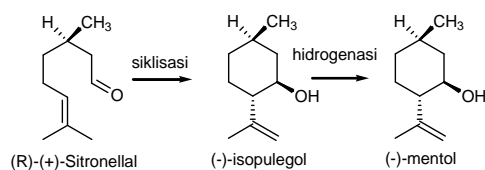
CONVERSION OF CITRONELLAL INTO ISOPULEGOL CATALYZED BY $ZnBr_2/$ -ZEOLITE. Conversion of citronellal into isopulegol by cyclization reaction mechanism using $ZnBr_2/$ -Zeolit catalyst has been done. Citronellal was isolated from citronella oil by fractional distillation method. $ZnBr_2/$ -Zeolit catalyst was prepared by impregnation method under nitrogen gas at 400 °C for 4 hours. The citronellal conversion reaction was performed by *one-pot synthesis* method with nitrogen gas flow at 120 °C. Characterization of $ZnBr_2/$ -Zeolit catalyst was performed using *X-ray Diffraction (XRD)* and *Scanning Electron Microscopy equipped with Energy Dispersive X-ray (SEM-EDX)* analysis. The characterization of the reaction products was carried out using gas chromatography (GC) and *Gas Chromatography-Mass Spectroscopy (GC-MS)*. Based on the results of this research, $ZnBr_2/$ -Zeolit catalyst gave better activity than -Zeolit, where the conversion value of citronellal to isopulegols was 100% with selectivity to isopulegol compounds of 75.28% at 120 °C and reaction time 60 minutes.

Keywords : Citronella oil, Citronellal, Cyclisation reaction, $ZnBr_2/$ -Zeolit catalyst, Isopulegols

PENDAHULUAN

Sitronelal dari tanaman sereh wangi (*Cymbopogon winterianus* Jowitt) merupakan senyawa aldehida monoterpen dengan gugus tidak jenuh (Lenardo *et al.* 2007). Struktur sitronelal memiliki dua gugus aktif yaitu gugus karbonil dan ikatan rangkap $C_6=C_7$, serta satu atom C asimetris (kiral). Keberadaan satu atom karbon kiral menyebabkan sitronelal mempunyai dua buah atom karbon prokiral yang dapat dikonversi menjadi pusat asimetris dalam intermediet isopulegol ($C_{10}H_{18}O$) (Iftitah *et al.* 2010).

Isopulegol merupakan intermediet dalam industri pembuatan mentol ($C_{10}H_{20}O$) yang mempunyai karakter bau dan rasa sejuk. Konversi sitronelal menjadi senyawa isopulegol melalui reaksi siklisasi (Imachi, Owada, dan Onaka 2007). Hidrogenasi isopulegol lebih lanjut menghasilkan mentol yang dapat digunakan dalam berbagai keperluan industri (Gambar 1). Hal tersebut menyebabkan sitronelal memiliki potensi sebagai bahan dasar sintesis senyawa isopulegol dan mentol.



Gambar 1. Konversi sitronelal menjadi isopulegol dan mentol

Reaksi siklisasi dapat berjalan dengan adanya katalis asam (Imachi, Owada, dan Onaka 2007). Proses siklisasi sitronelal menjadi isopulegol juga dapat terjadi pada saat kromatografi kolom dengan menggunakan silika gel sebagai fasa diam, kolom yang berisi alumina asam, dan menggunakan zeolit, bentonit, serta lempung aktif (Mäki-Arvela *et al.* 2004). Nakatani dan Kawashima (1978) melaporkan bahwa asam Lewis yang berperan sebagai akseptor pasangan elektron, seperti $ZnBr_2$, $ZnCl_2$, dan ZnI_2 dapat berperan sebagai katalis siklisasi sitronelal. Asam Bronsted dapat meningkatkan laju isomerisasi sitronelal tetapi laju pembentukan senyawa (-)-isopulegol sangat rendah. $ZnBr_2$ dalam bentuk larutan dan bentuk padatan anhidrat memberikan hasil hingga 92% dengan selektivitas terhadap isopulegol sebesar 94% (Imachi, Owada, dan Onaka 2007).

Penggunaan padatan $ZnBr_2$ anhidrat yang bersifat higroskopis sebagai katalis asam dalam siklisasi sitronelal terdapat kendala dalam penanganan, penyimpanan, dan penggunaannya yaitu memerlukan tahapan keaja yang panjang, serta tidak dapat diregenerasi. Hal tersebut mendorong pengembangan katalis heterogen yang mudah penanganannya serta memberikan stereoselektivitas yang tinggi pada produk yang diinginkan. Salah satu upaya tersebut adalah pengembangan senyawa $ZnBr_2$ dalam suatu pengemban. Pengembangan katalis berbasis $ZnBr_2$ dalam suatu pengemban telah banyak dilaporkan, antara lain adalah katalis $ZnBr_2/SiO_2$ yang memberikan stereoselektivitas isopulegol 86% (Milone, Perri, dan Pistone 2002), katalis $ZnBr_2/Al_2O_3$ dengan 5% $ZnBr_2$ yang memberikan stereoselektivitas (-)-isopulegol 64,29% (Iftitah, Sastrohamidjojo, dan Muchalal 2004), dan katalis $ZnBr_2/C16-HMS$ yang memberikan stereoselektivitas 87% (Imachi, Owada, dan Onaka 2007).

Pengembangan katalis berbasis $ZnBr_2$ pada pengemban beta zeolit (-zeolit) selama ini belum banyak dilaporkan. -zeolit merupakan katalis asam yang potensial karena memiliki pori-pori yang besar dan kerangka strukturnya berbentuk tiga dimensi, dimana kandungan silikanya tinggi (Lima *et al.* 2011). -zeolit memiliki situs asam Bronsted yang lebih tinggi daripada situs asam Lewis (Mäki-Arvela

et al. 2004). Asam Lewis kuat lebih berperan dalam mekanisme reaksi pembentukan isomer (-)-isopulegol secara stereoselektif (Ravasio *et al.* 2006). Hal tersebut mendorong para peneliti melakukan upaya penggantian situs asam Bronsted dengan situs asam Lewis dengan cara mengembangkan logam aktif. Penelitian sebelumnya mengenai katalis berbasis pengemban -zeolit untuk konversi sitronelal telah banyak dilaporkan, antara lain adalah Ni/Zr-beta (Nie *et al.* 2007), katalis Pt/H-beta yang dapat berperan sebagai katalis dwi fungsi (Mertens *et al.* 2006), katalis Sn/ -zeolit yang memberikan stereoselektivitas 85% (Kang *et al.* 2013), dan katalis Ir/ -zeolit yang memberikan produk mentol yang tinggi (93%) dalam reaksi satu tahap (Dirk dan Jacobs 2009).

Pada penelitian ini dilakukan konversi sitronelal menjadi senyawa isopulegol dengan menggunakan katalis $ZnBr_2/$ -zeolit. Sitronelal dapat diisolasi dari minyak sereh wangi menggunakan metode distilasi fraksional. Pembuatan katalis $ZnBr_2/$ -zeolit dilakukan dengan metode impregnasi dan kalsinasi. Aktivitas katalitik katalis $ZnBr_2/$ -zeolit terhadap sitronelal dilihat dari segi pengaruh variasi waktu reaksi, karakter katalis, temperatur reaksi, dan selektivitas terhadap produk isopulegol.

BAHAN DAN METODE

Bahan

Penelitian ini menggunakan minyak sereh wangi perdagangan yang diperoleh dari daerah Cilacap, -Zeolit (940NHA, Tosoh, $SiO_2/Al_2O_3 = 37$ mol/mol, BET = 580 m²/g, dan jenis kation = NH_4^+), Na_2SO_4 (Merck), $ZnBr_2 \cdot 2H_2O$ (Merck), metanol (Merck), dan gas nitrogen (PT. Tira Austenite Tbk). Instrumen yang digunakan meliputi kromatografi gas (GC-HP5890 series II, kolom DB-1), kromatografi gas-spektrometer Massa (Shimadzu GC-MS-QP2010S, kolom CBP-1), X-Ray Diffractometer (Panalytical X'Pert Pro), dan Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-Ray Spectrometer (SEM-EDX, TM3000, Hitachi High-Tech).

Metode

Isolasi sitronelal dari minyak sereh wangi

Sebanyak 160 mL minyak sereh wangi perdagangan dikeringkan dengan Na_2SO_4 dimasukkan ke dalam set alat distilasi fraksional yang dilengkapi dengan vakum. Proses distilasi dilakukan pada tekanan 30 mmHg. Setiap fraksi distilat dianalisis kadar sitronelalnya dengan kromatografi gas (GC). Fraksi yang mengandung sitronelal tertinggi digunakan sebagai *starting material* sintesis isopulegol.

Pembuatan dan karakterisasi katalis $ZnBr_2/$ - Zeolit

Mengacu pada penelitian yang dilakukan oleh Yongzhong *et al.* (2005), Milone *et al.* (2000), dan Iftitah *et al.* (2010), padatan -zeolit sebanyak 8,5 g dilarutkan dalam larutan $ZnBr_2$ dengan pelarut metanol (Zn^{2+} 15%). Larutan diaduk selama 24 jam kemudian diuapkan pelarutnya dengan *vacuum rotary evaporator* pada temperatur 60 °C selama 1 jam. Katalis yang didapatkan tersebut dikeringkan pada temperatur 120 °C selama 1 jam dan dikalsinasi pada temperatur 400 °C dibawah aliran gas nitrogen selama 4 jam.

Katalis $ZnBr_2/$ -zeolit dikarakterisasi kristalinitas, morfologi, dan kandungan logamnya. Penentuan kristalinitas katalis dilakukan dengan *X-Ray Diffractometer* (XRD) menggunakan radiasi Cu K dengan $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, dioperasikan pada 40 kV dan 30 mA dan difraktogram diamati pada $2\theta = 10-90^\circ$. Penentuan kandungan logam dan morfologi katalis dilakukan dengan *Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-Ray Spectrometer* (SEM-EDX), yang dioperasikan pada 20 kV dan 30 mA. Hasil yang diperoleh dari SEM-EDX berupa gambar struktur permukaan katalis yang diperoleh dari analisis SEM dan grafik antara nilai energi dengan cacahan yang diperoleh dari analisis EDX. Grafik tersebut menggambarkan unsur-unsur yang terkandung dalam katalis.

Uji kinerja katalis dan karakterisasi produk reaksi

Sitronelal sebanyak 3 mL dimasukkan ke dalam labu reaktor yang telah dilengkapi dengan pengaduk magnet dan katup aliran gas. Katalis -zeolit sebanyak 0,5 g ditambahkan dalam labu reaktor tersebut. Sistem reaktor dikondisikan

pada atmosfer gas N_2 dengan cara memvakumkan sistem kemudian dialiri dengan gas N_2 . Reaksi siklisasi dilakukan pada temperatur 120 °C selama 5 jam. Produk reaksi diambil pada variasi waktu yang berlainan (30 menit, 60 menit, 120 menit, 180 menit, 240 menit, dan 300 menit).

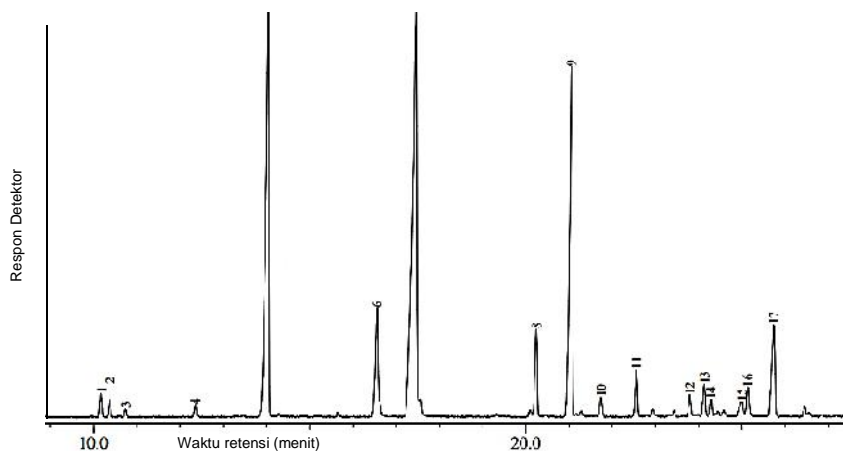
Pengambilan produk dilakukan dengan memipet sedikit sampel dalam labu reaktor, kemudian diletakkan pada microtube 1,5 mL. Proses pemisahan padatan katalis dengan produk reaksi dilakukan dengan cara sentrifuge pada kecepatan 5000 rpm selama 30 menit. Produk reaksi yang sudah terpisah dengan padatan katalis dipisahkan dan dianalisis dengan kromatografi gas.

HASIL DAN PEMBAHASAN

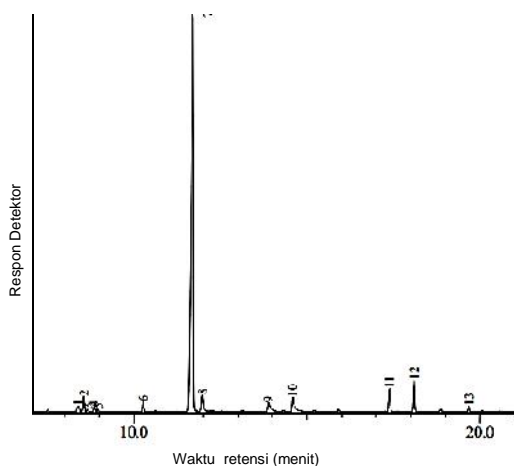
Isolasi sitronelal dari minyak sereh

Sitronelal dalam penelitian ini diisolasi dari minyak sereh wangi perdagangan menggunakan metode distilasi fraksinasi dengan pengurangan tekanan. Minyak sereh wangi yang digunakan merupakan hasil penyulingan daun tanaman sereh wangi (*Cymbopogon winterianus* Jowitt) yang berasal dari daerah Cilacap. Komponen penyusun minyak sereh wangi sebelum distilasi fraksinasi dianalisis dengan GC-MS untuk menentukan komponen penyusun minyak sereh wangi secara kuantitatif.

Total Ionic Chromatogram (TIC) atau kromatogram dari minyak sereh wangi (Gambar 2) menunjukkan adanya 18 puncak komponen, dengan 6 komponen utama. Komposisi 6 komponen utama secara berturut-turut adalah sitronelal (24,73%), sitronelol (5,69%), geraniol (31,56%), sitronelil asetat (3,66%), geraniol asetat (23,52%), dan karyofilen (2,23%).



Gambar 2. Kromatogram minyak sereh wangi



Gambar 3. Kromatogram hasil distilasi

Tabel 1. Data kadar senyawa sitronelal

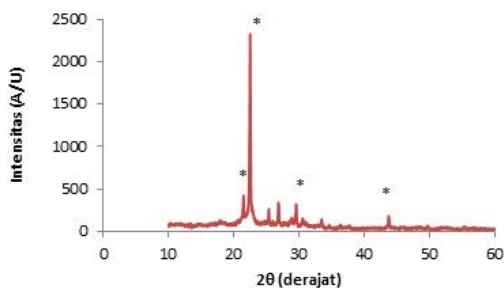
Parameter	Minyak Sereh Perdagangan	Distilat Fraksi II
Warna	Kuning jernih	Bening
Kadar sitronelal	24,73	78,46

Sitronelal diperoleh pada fraksi kedua (pada tekanan 30 mmHg dengan temperatur 110-130 °C). Komposisi sitronelal hasil distilasi fraksinasi dengan vakum sebesar 78,46% (Gambar 3). Tabel 1 menjelaskan mengenai perubahan kadar sitronelal pada minyak sereh wagi perdagangan dengan distilat, terdapat perbedaan kadar sitronelal yang signifikan.

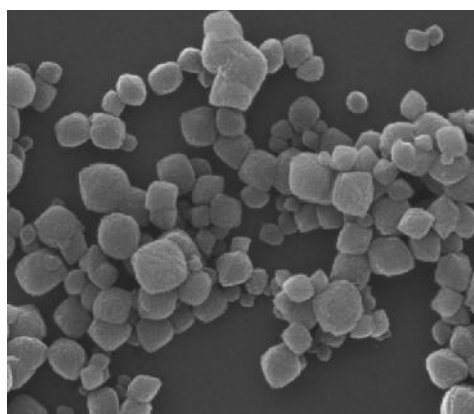
Katalis $ZnBr_2/$ -Zeolit

-Zeolit yang digunakan sebagai material pengemban katalis dalam penelitian ini merupakan zeolit sintesis dengan jenis kation NH_4^+ dan perbandingan SiO_2/Al_2O_3 sebesar 37 mol/mol. Besarnya nilai perbandingan Si/Al pada -Zeolit yang digunakan ini memberikan sifat keasaman Bronsted yang kuat. Difraktogram XRD -Zeolit yang digunakan menunjukkan puncak-puncak yang khas pada $2\theta = 21,5^\circ, 22,5^\circ, 29,5^\circ,$ dan $43,6^\circ$ (Gambar 4). Puncak-puncak khas tersebut memiliki kemiripan dengan hasil analisis XRD -zeolit yang pernah dilakukan (Mertens *et al.* 2006). Mikrograf SEM -Zeolit (Gambar 5) menunjukkan morfologi -Zeolit yang kristalnya berbentuk kotak, dengan ukuran kristal yang seragam (sekitar 2 μm).

Katalis $ZnBr_2/$ -zeolit merupakan hasil impregnasi garam $ZnBr_2 \cdot 2H_2O$ terhadap pengemban -zeolit, yang selanjutnya dilakukan proses kalsinasi pada temperatur 400 °C di bawah aliran gas nitrogen.



Gambar 4. Difraktogram XRD -Zeolit

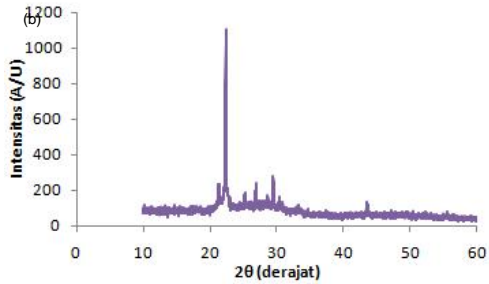
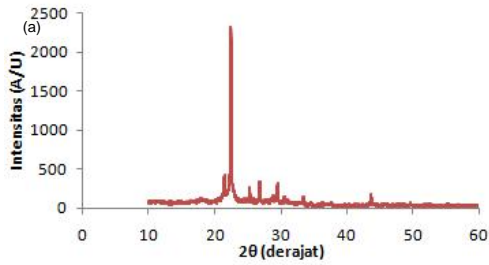


Gambar 5. Mikrograf SEM -Zeolit (40.000x)

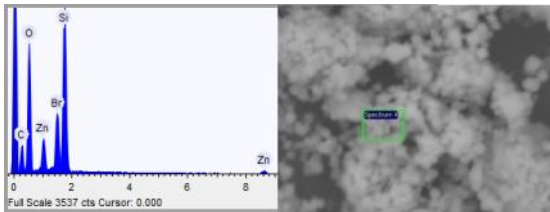
Difraktogram katalis $ZnBr_2/$ -zeolit menunjukkan tidak adanya perubahan secara signifikan dengan puncak-puncak difraktogram -zeolit (terdapat difraksi puncak-puncak yang khas untuk -Zeolit ($2\theta = 21,5^\circ, 22,5^\circ, 29,5^\circ,$ dan $43,6^\circ$).

Gambar 6 menunjukkan persamaan difraktogram katalis $ZnBr_2/$ -zeolit dengan difraktogram -zeolit, hal tersebut menunjukkan bahwa pengembanan $ZnBr_2$ pada -zeolit tidak mengubah kristalinitas katalis. Ion Zn^{2+} diduga telah berinteraksi dengan kerangka struktur -zeolit atau sebagian besar di dalam kerangka struktur -Zeolit yang berbentuk tiga dimensi.

Analisis $SEM-EDX$ terhadap katalis $ZnBr_2/$ -zeolit menunjukkan bahwa $ZnBr_2$ telah terembankan pada -zeolit dengan baik (Gambar 7). Berdasarkan grafik EDX , diketahui masih ada unsur Br pada katalis, hal tersebut menunjukkan proses kalsinasi pada temperatur 400 °C selama 4 jam di bawah aliran gas nitrogen belum mampu melepaskan gas Br_2 dari garam $ZnBr_2 \cdot 2H_2O$ secara keseluruhan. Mikrograf SEM katalis $ZnBr_2/$ -zeolit (Gambar 8) menunjukkan tidak adanya perubahan bentuk kristal dan keseragaman ukuran kristalnya, sama dengan mikrograf SEM -zeolit yang belum diimpregnasi dengan $ZnBr_2$.



Gambar 6. Difraktogram (a) -Zeolit dan (b) katalis ZnBr₂/ -Zeolit



Gambar 7. Grafik EDX katalis ZnBr₂/ -Zeolit

Aktivitas katalitik katalis

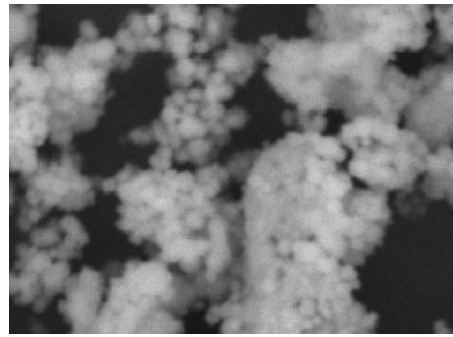
Penentuan senyawa produk reaksi dilakukan dengan membandingkan profil kromatogram GC dibandingkan dengan kromatogram GC-MS. Jenis produk reaksi disesuaikan dengan *library* Willey 229 dan fragmentasi spektrum massa. Selektivitas produk reaksi dan konversi sitronelal dihitung dengan menggunakan persamaan berikut ini (Iftitah *et al.* 2010):

$$\text{Konversi sitronelal} = \frac{A-B}{A} \times 100\% \quad (1)$$

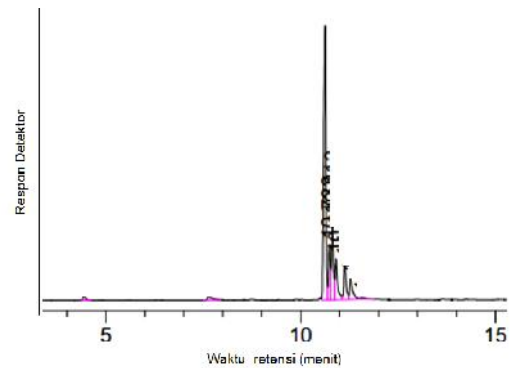
$$\text{Selektivitas isopulegol} = \frac{\sum I_i}{A-B} \times 100\% \quad (2)$$

dimana A adalah sitronelal mula-mula dan B sitronelal sisa.

Kromatogram produk reaksi siklisasi sitronelal dengan ZnBr₂/ -Zeolit ditunjukkan pada Gambar 9, dengan kuantitas produk reaksi pada Tabel 2. Katalis ZnBr₂/ -Zeolit memberikan aktivitas katalitik terhadap sitronelal dengan baik. Konversi sitronelal menjadi produk utama dan produk samping menggunakan katalis



Gambar 8. Morfologi katalis ZnBr₂/ -Zeolit (10000x)

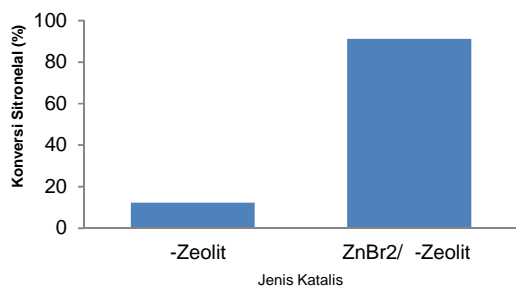


Gambar 9. Kromatogram produk reaksi konversi sitronelal dengan katalis ZnBr₂/ -Zeolit

Tabel 2. Kuantitas produk reaksi konversi sitronelal dengan katalis ZnBr₂/ -Zeolit pada 120 °C dengan waktu reaksi 30 menit

Waktu Retensi (menit)	Luas Area (%)	Perkiraan Senyawa (%)
10,62	51,26	(-)-isopulegol
10,733	8,59	(+)-sitronelal
10,813	13,58	Menton
10,904	8,83	(+)-neoisopulegol
11,124	7,21	Isomenton
11,274	5,72	(+)-isopulegol

ZnBr₂/ -Zeolit lebih tinggi dibandingkan menggunakan -Zeolit, sekitar 91,05% pada menit ke 30 (Gambar 10). Penggunaan material zeolit yang digunakan sebagai pengemban logam aktif dalam katalis heterogen mampu meningkatkan konversi sitronelal (Adilina, Pertiwi, dan Sulaswatty 2015). Adilina *et al.* (2015) menunjukkan bahwa katalis Ni/ZMS5 memberikan nilai konversi 65% dengan selektivitas terhadap produk isopulegol sebesar 22%.

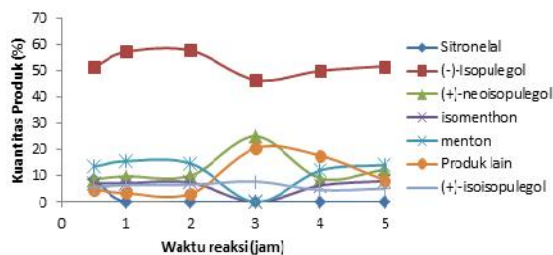


Gambar 10. Konversi sitronelal pada temperatur 120 °C dengan waktu reaksi 30 menit

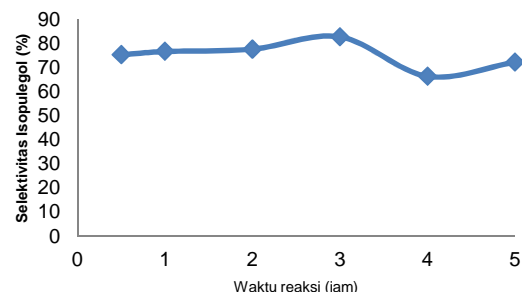
Reaksi siklisasi sitronelal menggunakan katalis ZnBr₂/-Zeolit pada temperatur 120 °C dengan waktu reaksi 30 menit menghasilkan 3 produk isomer isopulegol, yaitu (-)-isopulegol, (+)-neoisopulegol, dan (+)-isopulegol. Hasil penelitian yang telah dilakukan peneliti sebelumnya (Nie *et al.* 2007; Mäki-Arvela *et al.* 2004; Iftitah *et al.* 2010) menyebutkan bahwa reaksi siklisasi sitronelal dengan berbagai katalis padat dan asam Lewis menghasilkan produk stereoselektif terutama (-)-isopulegol dan (+)-neoisopulegol.

Distribusi produk reaksi siklisasi sitronelal menggunakan katalis ZnBr₂/-Zeolit pada temperatur reaksi 120 °C disajikan dalam Gambar 11. Kuantitas sitronelal pada menit ke 30 tersisa 8,4%, (konversi 91,05%) yang selanjutnya pada jam ke-1 sitronelal telah mengalami konversi secara keseluruhan. Produk utama berupa isomer (-)-isopulegol meningkat dari hingga akhir reaksi mencapai kuantitas 51,66%. Kuantitas tertinggi produk isomer (-)-isopulegol tercapai pada jam ke-2, sebesar 57,64%.

Tingginya kuantitas produk isomer (-)-isopulegol disebabkan energi pembentukan (-)-isopulegol yang lebih rendah dibandingkan dengan energi pembentukan kedua isomer lainnya (Iftitah, Sastrohamidjojo, dan Muchalal 2004). Selektivitas pembentukan isopulegol hasil reaksi siklisasi sitronelal menggunakan katalis ZnBr₂/-Zeolit (Gambar 12) menunjukkan bahwa pada jam ke-3 diperoleh selektivitas isopulegol tertinggi sebesar 82,73%. Pada jam selanjutnya, terjadi penurunan selektivitas isopulegol secara signifikan. Apabila dibandingkan dengan data kuantitas produk hasil reaksi pada Gambar 11, pada jam ke-3 produk isomer (+)-neoisopulegol kuantitas meningkat secara signifikan dari jam sebelumnya (25,11%). Hal ini menunjukkan bahwa waktu optimum reaksi siklisasi sitronelal menggunakan katalis ZnBr₂/-Zeolit pada temperatur reaksi 120 °C adalah 120 menit (2 jam), dimana diperoleh kuantitas produk isomer (-)-isopulegol yang diharapkan tinggi (57,64%).



Gambar 11. Kuantitas produk reaksi konversi sitronelal dengan katalis ZnBr₂/-Zeolit pada 120 °C

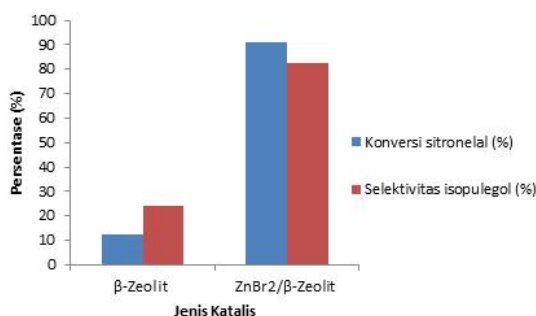


Gambar 12. Selektivitas produk isopulegol hasil reaksi konversi sitronelal menggunakan katalis ZnBr₂/-Zeolit pada 120 °C

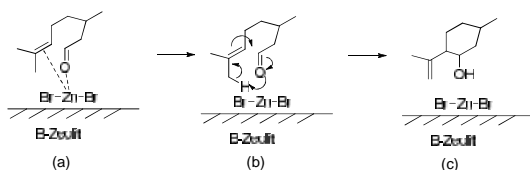
Perbandingan selektivitas katalis ZnBr₂/-Zeolit terhadap produk isopulegol lebih baik dibandingkan dengan -Zeolit (Gambar 13).

Berdasarkan hasil analisis difraktogram XRD dan mikrograf SEM-EDX, garam ZnBr₂·2H₂O dapat terimpregnasi dengan baik pada material -Zeolit, tidak adanya perubahan kristalinitas pada permukaan katalis. Mikrograf SEM dari -Zeolit dan katalis ZnBr₂/-Zeolit dari segi bentuk kristal tidak berubah. Hal tersebut mempengaruhi selektivitas katalis ZnBr₂/-Zeolit terhadap kuantitas produk isopulegol hasil reaksi siklisasi sitronelal. Berdasarkan analisis EDX, masih ada unsur Br pada katalis ZnBr₂/-Zeolit, hal ini menunjukkan bahwa posisi unsur Zn dalam katalis adalah Zn²⁺. Dugaan tersebut diperkuat dengan hasil penelitian Milone, Perri, & Pistone (2002), dimana katalis berbasis ZnBr₂ selalu dalam bentuk Zn²⁺ karena sulit mengalami dekomposisi menjadi Zn(0), selain itu ZnBr₂ pada pengembalian katalis dapat meningkatkan laju pembentukan produk isopulegol dibandingkan dengan katalis berbasis ZnBr₂ yang telah dihilangkan unsur Br secara keseluruhan.

Adanya Zn²⁺ pada material katalis ini berperan sebagai asam Lewis (akseptor pasangan elektron), dimana Zn²⁺ memiliki konfigurasi elektron [Ar] 3d¹⁰ 4s⁰ yang mudah melepaskan elektron pada kulit terluarnya dan memiliki kemiripan sifat dengan Mg²⁺ (golongan IIA), yang dapat menangkap pasangan elektron.



Gambar 13. Perbandingan aktivitas katalitik β -Zeolit dengan katalis ZnBr₂/ β -Zeolit terhadap konversi sitronelal



Gambar 14. Perkiraan mekanisme reaksi siklisasi sitronelal menggunakan katalis ZnBr₂/ β -Zeolit

Mekanisme reaksi siklisasi sitronelal membentuk produk (-)-isopulegol diperkirakan seperti pada Gambar 13. Elektron bebas yang terdapat pada gugus karbonil ($\text{C}=\text{O}$) dan elektron pada gugus vinil ($\text{C}=\text{C}$) berkoordinasi dengan atom Zn. Peran Zn^{2+} sebagai akseptor elektron menyediakan orbital kosong yang dapat ditempati oleh elektron. Keadaan ini menginisiasi terjadinya siklisasi sitronelal yang berlangsung secara serentak tanpa melalui mekanisme pembentukan intermediet karbokation.

Gambar 14 menjelaskan mengenai perkiraan mekanisme reaksi siklisasi sitronelal menggunakan katalis ZnBr₂/ β -Zeolit. Situs aktif asam Lewis dari ZnBr₂ dalam katalis berperan menginisiasi terjadinya reaksi siklisasi intramolekuler (a), kemudian terjadinya reaksi siklisasi pembentukan isopulegol (b), dan produk isopulegol terdesorpsi dari permukaan katalis (c). Situs aktif asam Lewis berperan dalam meningkatkan kepolaran gugus karbonil sitronelal sehingga elektron dari ikatan rangkap $\text{C}_6=\text{C}_7$ menyerang C_1 karbonil yang kerapatan elektronnya lebih rendah, diikuti pelepasan atom H pada C_8 hingga terbentuk alkohol siklik jenuh, isopulegol.

KESIMPULAN

Katalis ZnBr₂/ β -Zeolit memiliki aktivitas yang lebih baik dibandingkan β -Zeolit untuk reaksi siklisasi sitronelal. Pada jam ke-2 katalis ZnBr₂/ β -Zeolit mampu menghasilkan produk

isomer (-)-isopulegol 57,64%, sedangkan β -Zeolit hanya menghasilkan produk isomer (-)-isopulegol sebesar 2,82%.

DAFTAR PUSTAKA

- Adilina, I.B., R. Pertiwi, dan A. Sulaswaty. 2015. "Conversion of (±)-Citronellal and Its Derivatives To (-)-Menthol Using Bifunctional." *Biopropal Industri* 6 (1): 1–6.
- Dirk, G.P., dan P. Jacobs. 2009. "Heterogeneous Catalytic Transformation of Citronellal to Menthol in a Single Step on Ir-Beta Zeolite Catalysts," 1292–1300. doi:10.1007/s11244-009-9270-9.
- Iftitah, E.D., M. Muchalal, W. Trisunaryanti, dan R. Armunanto. 2010. "Cyclization and Hydrogenation of (+)-Citronellal to Menthols over ZnBr₂ and Ni Catalysts Supported on γ -Al₂O₃." *Indo. J. Chem* 10 (2): 208–13.
- Iftitah, E.D., H. Sastrohamidjojo, dan M. Muchalal. 2004. "Study of Catalytic Cyclisation of (+)-Citronellal with Zn/Alumina as Catalyst" 4 (3): 192–96.
- Imachi, S., K. Owada, dan M. Onaka. 2007. "Intramolecular Carbonyl-Ene Reaction of Citronellal to Isopulegol over ZnBr₂-Loading Mesoporous Silica Catalysts." *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 272 (1–2): 174–81. doi:10.1016/j.molcata.2007.03.032.
- Kang, Z., X. Zhang, H. Liu, J. Qiu, dan K. Lun. 2013. "A Rapid Synthesis Route for Sn-Beta Zeolites by Steam-Assisted Conversion and Their Catalytic Performance in Baeyer – Villiger Oxidation." *Chemical Engineering Journal*. Elsevier B.V. doi:10.1016/j.cej.2012.12.019.
- Lenardo, E.J., G.V. Botteselle, F. de Azambuja, G. Perin, dan R.G. Jacob. 2007. "Citronellal as Key Compound in Organic Synthesis." *Tetrahedron* 63 (29): 6671–6712. doi:10.1016/j.tet.2007.03.159.
- Lima, P.M., T. Garetto, C.L. Cavalcante, dan D. Cardoso. 2011. "Isomerization of N-Hexane on Pt-Ni Catalysts Supported on Nanocrystalline H-BEA Zeolite." *Catalysis Today* 172 (1): 195–202. doi:10.1016/j.cattod.2011.02.031.
- Mäki-Arvela, P., N. Kumar, V. Nieminen, R. Sjöholm, T. Salmi, dan D.Y. Murzin. 2004. "Cyclization of Citronellal over Zeolites and Mesoporous Materials for Production of Isopulegol." *Journal of Catalysis* 225 (1): 155–69. doi:10.1016/j.jcat.2004.03.043.
- Mertens, P., F. Verpoort, A.N. Parvulescu, dan D. De Vos. 2006. "Pt / H-Beta Zeolites as Productive Bifunctional Catalysts for the One-Step Citronellal-to-Menthol Conversion" 243: 7–13. doi:10.1016/j.jcat.2006.06.017.

- Milone, C., C. Gangemi, G. Neri, A. Pistone, dan S. Galvagno. 2000. "Selective One Step Synthesis of (-) Menthol from (+) Citronellal on Ru Supported on Modified SiO₂" 199: 239–44.
- Milone, C., A. Perri, dan A. Pistone. 2002. "Isomerisation of (+) Citronellal over Zn (II) Supported Catalysts." *Applied Catalysis A: General* 233 (February): 151–57. doi:10.1016/S0926-860X(02)00136-9.
- Nie, Y., W. Niah, S. Jaenicke, dan G.K. Chuah. 2007. "A Tandem Cyclization and Hydrogenation of (±) -Citronellal to Menthol over Bifunctional Ni / Zr-Beta and Mixed Zr-Beta and Ni / MCM-41" 248: 1–10. doi:10.1016/j.jcat.2007.02.018.
- Ravasio, N., F. Zaccheria, A. Fusi, dan R. Psaro. 2006. "One Pot Selective Hydrogenation and Dynamic Kinetic Resolution over Cu/Al₂O₃: A Way to (-)-Menthol Starting from Low Value Mint Oils." *Applied Catalysis A: General* 315: 114–19. doi:10.1016/j.apcata.2006.09.010.
- Yongzhong, Z., N. Yuntong, S. Jaenicke, dan G.K. Chuah. 2005. "Cyclisation of Citronellal over Zirconium Zeolite Beta - A Highly Diastereoselective Catalyst to (±)-Isopulegol." *Journal of Catalysis* 229 (2): 404–13. doi:10.1016/j.jcat.2004.11.015.