

# Eksplorasi Senyawa-senyawa *P*-Mentan-3-OL Melalui Reaksi Katalitik Terhadap Sitronelal Menggunakan Katalis Cu/ZnBr<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dan Gas N<sub>2</sub> dan H<sub>2</sub>

Ajeng Santiara<sup>1)\*</sup>, Cicilia Shinta Putri Cahyani<sup>1)</sup>, Elvina Dhiaul Iftitah<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Brawijaya

Diterima 04 April 2014, direvisi 30 September 2014

## ABSTRAK

Eksplorasi senyawa *p*-mentan-3-ol telah dilakukan menggunakan Cu/ZnBr<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sebagai katalis dalam atmosfer gas N<sub>2</sub> dan H<sub>2</sub>. Penelitian ini dilakukan dalam beberapa tahap, yaitu pembuatan katalis Cu/ZnBr<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, karakterisasi katalis, dan reaksi katalitik terhadap sitronelal. Impregnasi Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O ke dalam ZnBr<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dalam metanol sebagai pelarut dilakukan untuk pembuatan katalis Cu/ZnBr<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Tahap dilanjutkan dengan reaksi katalitik terhadap sitronelal yang dilakukan dalam reaktor gelas modifikasi dengan atmosfer gas H<sub>2</sub> serta N<sub>2</sub> dan H<sub>2</sub> pada variasi temperatur 90 °C dan 120 °C. Karakterisasi katalis dilakukan menggunakan XRD dan SEM-EDX, sehingga dapat diketahui Cu telah terimpregnasi dengan baik pada ZnBr<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Kromatografi Gas (KG) dan Kromatografi Gas-Spektrum Massa (KG-SM) digunakan untuk mengetahui aktivitas katalis melalui analisa produk reaksi katalitik. Isopulegol diperoleh dari produk *p*-mentan-3-ol dengan selektivitas sebesar 37,75% dalam atmosfer gas H<sub>2</sub> pada temperatur 120 °C selama 4 jam, dan selektivitas isopulegol yang diperoleh dalam atmosfer gas N<sub>2</sub>:H<sub>2</sub> = 3:2 pada temperatur 120 °C dengan waktu reaksi selama 4 jam adalah sebesar 25,82%.

**Kata kunci** : isopulegol, katalis Cu/ZnBr<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *p*-mentan-3-ol, reaksi katalitik, sitonelal

## ABSTRACT

Exploration compound *p*-menthan-3-ol has been carried out using Cu/ZnBr<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a catalyst in N<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> atmospheric gases. This research was done in several stages that is Cu/ZnBr<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst preparation, catalyst characterization, and catalytic reactions toward citronellal. Impregnation of Cu (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O in ZnBr<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was performed in methanol as a solvent for Cu/ZnBr<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst preparation. Stage was followed by a catalytic reaction to citronellal that performed in a glass reactor modification with atmospheric gases H<sub>2</sub> ; N<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> at 90 °C temperature variations and 120 °C. Catalyst characterizations was performed using XRD and SEM - EDX, so it could be seen with either Cu was impregnated on ZnBr<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Gas chromatography (GC) and gas chromatography - mass spectrum (GC-MS) was used to determine the activity of the catalyst through a catalytic reaction product analysis. Isopulegol was obtained from the product *p*- menthan-3-ol with a selectivity of 37.75 % in H<sub>2</sub> gas atmosphere at a temperature of 120 °C for 4 hours , and isopulegol selectivity was obtained in atmospheric gases N<sub>2</sub>: H<sub>2</sub> = 3:2 at a temperature of 120 °C with reaction time of 4 hours was equal to 25.82 % .

**Keywords** : catalytic reaction, citronellal, Cu/ZnBr<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, isopulegol *p*-menthane-3-ol.

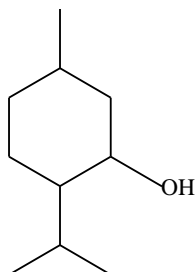
## PENDAHULUAN

Sitronelal merupakan senyawa yang memiliki rumus molekul C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O (3, 7-dimetil-

-----  
\*Corresponding author:  
E-mail: vin\_iftitah@ub.ac.id

6-okten-1-ol). Senyawa ini merupakan metabolit golongan monoterpen dari tanaman *Cymbopogon nardus* dan *Cymbopogon winterianus* Jawitt. Sitronelal memiliki massa relatif 154,25 dapat direduksi menghasilkan sitronelol, dapat menghasilkan isopulegol dalam suasana asam dengan reaksi siklisasi, serta dapat mengalami polimerisasi dalam

suasana basa. Senyawa *p*-mentan-3-ol merupakan monoterpen yang sebagian besar terbentuk dari metabolisme sekunder tanaman. Senyawa *p*-mentan-3-ol bersama dengan sitral, geraniol, linalool, dan sitronelol merupakan salah senyawa terpen yang paling penting. Senyawa *p*-mentan-3-ol berperan terutama dalam proses sintesis beberapa senyawa terpen seperti mentol [1].



Gambar 1. Struktur *p*-Mentan-3-ol

Kaidah dan prinsip “Green Chemistry” dapat dipenuhi dari reaksi katalitik sitronelal menjadi *p*-mentan-3-ol dengan katalis heterogen, yang lebih menguntungkan karena mudah dipisahkan dari campurannya, bersifat multifungsi, efektif, dan enantioselektif [2].

Isopulegol dapat dihasilkan dari sitronelal melalui reaksi katalitik terhadap sitronelal dengan katalis asam seperti ZnBr<sub>2</sub> [3], sedangkan hidrogenasi dapat dilakukan dengan katalis logam seperti Ni [4], Pt [5], dan Pd dan Au [6].

ZnBr<sub>2</sub> sebagai asam Lewis telah dibuktikan keberhasilannya dalam penelitian Iftitah [4] karena ZnBr<sub>2</sub> mampu meningkatkan laju siklisasi dan memberikan selektivitas tinggi terhadap pembentukan (-)-isopulegol. Siklisasi sitronelal dengan katalis heterogen telah banyak dilakukan dengan menggunakan katalis asam padat, seperti katalis oksida logam [7], katalis berbasis pengemban zeolit [8], dan katalis berbasis alumina [9]. Selektivitas yang tinggi serta luas permukaannya yang besar merupakan keunggulan dari γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sebagai katalis langsung maupun sebagai pengemban. Selektivitas sintesis juga dapat ditingkatkan dengan pengemban logam alumina [10]. Reaksi hidrogenasi isopulegol memerlukan suatu katalis yang dapat mempercepat laju reaksi, salah satunya adalah katalis logam transisi. Logam Cu digunakan dalam penelitian ini digunakan karena memiliki stabilitas termal yang baik dan aktivitas katalitik yang tinggi.

Semakin kuat interaksi Cu dengan Zn, semakin baik aktivitas katalis [11].

Penggunaan katalis Cu yang diimbakan ke permukaan katalis ZnBr<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> diharapkan memberikan hasil optimum terhadap reaksi katalitik turunan senyawa sitronelal yang lebih efektif dengan aktivitas katalis yang tinggi.

## METODE PENELITIAN

**Bahan dan Alat.** Bahan dan alat yang digunakan dalam penelitian ini meliputi γ-Alumina (Merck), ZnBr<sub>2</sub> (Merck), Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O (Merck), metanol (Merck), sitronelal (Merck), gas N<sub>2</sub> (PT. Tira Austenite Tbk), dan gas H<sub>2</sub> (PT. Tira Austenite Tbk), satu set reaktor gelas modifikasi [4], tanur modifikasi [4], neraca analitik, pemanas listrik, magnetic stirrer, rotary evaporator vacuum dengan pengurangan tekanan, microtube, pipet mikro, termometer raksa, dan alat-alat gelas.

Instrumen yang digunakan adalah Kromatografi Gas Spektrum Massa, Kromatografi Gas, X-Ray Diffractometer, dan Scanning Electron Microscope–Energy Dispersive X-Ray Spectrometer.

**Preparasi Katalis.** Pembuatan katalis dilakukan dengan melarutkan 1 gram padatan ZnBr<sub>2</sub> dan 9 gram γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dalam metanol hingga volume 100 mL, kemudian diaduk dengan stirrer magnetic selama 24 jam. Pelarut metanol kemudian diuapkan dengan rotary evaporator vacuum pada temperatur 90 °C. Padatan katalis dikeringkan dalam oven selama 1 jam dan dikalsinasi dengan atmosfer gas N<sub>2</sub> pada temperatur 400 °C selama 3 jam dengan reaktor katalis modifikasi Iftitah [4].

Katalis Cu/ZnBr<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10% dibuat dengan impregnasi Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O ke dalam ZnBr<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Sebanyak 3,8 gram Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O dan 9 gram katalis ZnBr<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dilarutkan dalam metanol hingga 100 mL, kemudian diaduk selama 24 jam. Pelarut metanol diuapkan dengan rotary evaporator vacuum pada temperature 90 °C. Padatan katalis dikeringkan dalam oven selama 1 jam, kemudian dikalsinasi dengan atmosfer gas N<sub>2</sub> pada temperatur 300 °C selama 2 jam dan direduksi dengan atmosfer gas H<sub>2</sub> pada temperatur 350 °C selama 3 jam menggunakan reaktor katalis modifikasi Iftitah [4].

**Karakterisasi Katalis.** Karakterisasi katalis dilakukan terhadap Cu/ZnBr<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> meliputi penentuan kristalinitas, dan morfologi katalis. Penentuan kristalinitas katalis dilakukan menggunakan *X-Ray Diffractometer* (XRD). Penentuan morfologi katalis dilakukan menggunakan *Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-Ray Spectrometer* (SEM-EDX).

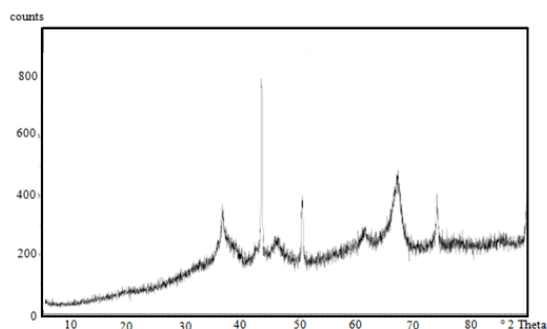
**Reaksi Katalitik Sitronelal.** Reaksi katalitik sitronelal dilakukan dengan proses katalitik pada variasi gas H<sub>2</sub> serta N<sub>2</sub>:H<sub>2</sub> = 3:2 dan 1:4. Proses dimulai dengan proses hidrogenasi katalitik dengan memasukkan sitronelal sebanyak 3 mL ke dalam labu reaktor modifikasi Iftitah [4]. Katalis Cu/ZnBr<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10% sebanyak 0,5 gram dan *magnetic stirrer* ditambahkan ke dalam labu reaktor tersebut. Pada hidrogenasi katalitik, sistem dikondisikan pada atmosfer gas H<sub>2</sub> dengan cara membuat kondisi sistem vakum dan mengalir gas H<sub>2</sub>. Kemudian dilakukan pemanasan pada temperatur 60°C yang disertai dengan pengadukan. Reaksi hidrogenasi dilakukan selama 5 jam, produk hasil reaksi diambil pada menit ke-30. Pengambilan produk dilakukan dengan mencuplik sedikit sampel dalam labu reaktor, kemudian dimasukkan dalam microtube 1,5 mL. Setiap selesai melakukan proses sampling, atmosfer labu harus dikondisikan kembali pada atmosfer sistem gas H<sub>2</sub> seperti pada langkah awal. Pada reaksi katalitik pengondisian sistem dilakukan pada atmosfer gas N<sub>2</sub> dengan cara membuat kondisi sistem vakum dan tambahkan atmosfer gas N<sub>2</sub>. Reaksi katalitik dilakukan selama 3 jam, produk reaksi dicuplik pada menit ke-30, 60, 120, dan 180 kemudian diletakkan pada *microtube* 1,5 mL. Reaksi dilakukan dengan variasi temperatur 90°C dan 120°C. Kemudian proses dilanjutkan dengan mengkondisikan sistem pada tekanan atmosfer gas H<sub>2</sub>. Hal ini dilakukan dengan membuat kondisi sistem vakum dan dialiri gas H<sub>2</sub> selama 2 jam dengan variasi temperatur 90°C dan 120°C, produk reaksi dicuplik pada menit ke-240, dan 300. Prosedur ini diulang untuk variasi gas N<sub>2</sub>:H<sub>2</sub> = 1:4. Proses pemisahan padatan katalis dengan produk reaksi dilakukan dengan cara didiamkan beberapa jam, sehingga terpisah antara produk reaksi katalitik dengan katalis. Produk reaksi dianalisis dengan Kromatografi Gas (KG) dan

Kromatografi Gas-Spektra Massa (KG-MS).

## HASIL DAN PEMBAHASAN

**Karakterisasi Katalis.** Data hasil analisis difraktogram katalis Cu/ZnBr<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Gambar 2) menunjukkan puncak difraksi katalis Cu/ZnBr<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, yaitu 2θ = 36°, 43°, 29°, dan 67° yang memiliki kemiripan profil 2θ dengan puncak difraksi γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, yaitu 2θ = 39°, 45°, dan 66,93°[4]. Kemiripan tersebut mengindikasikan bahwa γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pada katalis produk Cu/ZnBr<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tidak mengalami perubahan morfologi, dan bahwa γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dalam sampel belum rusak.

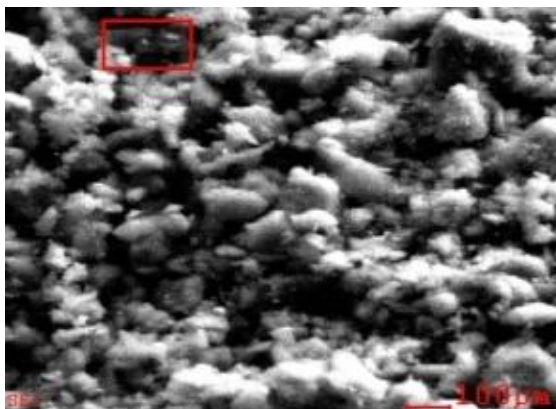
Data hasil analisis difraktogram katalis Cu/ZnBr<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> menunjukkan puncak difraksi yang berbeda dibandingkan katalis ZnBr<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, yaitu 2θ = 37° dan 46° [4]. Puncak difraksi yang baru, muncul pada 2θ = 43°, 50°, dan 74°. Hal ini menunjukkan bahwa kristalinitas ZnBr<sub>2</sub> dalam katalis telah mengalami perubahan. Perubahan pola puncak difraksi tersebut merupakan indikasi bahwa terdapat prekursor aktif lain, yaitu Cu yang telah terembankan pada ZnBr<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Gambar 2.** Difraktogram XRD katalis Cu/ZnBr<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

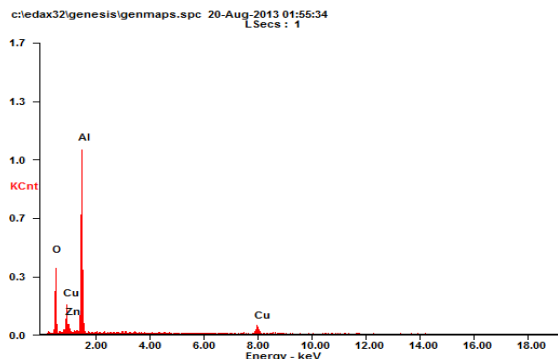
Pada penelitian sebelumnya [12], telah dilakukan uji XRD terhadap katalis nano-komposit Cu yang diembankan dalam atom C (Karbon) yang menghasilkan puncak difraksi Cu yang khas berada pada 2θ = 44°, 50°, dan 74°. Pola difraksi katalis Cu/ZnBr<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> menunjukkan kesamaan pada 2θ = 43°, 50°, dan 74° yang menunjukkan keberadaan atom Cu pada katalis Cu/ZnBr<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. CuO yang terbentuk pada tahap kalsinasi telah terkonversi menjadi spesies logam Cu pada tahap reduksi dan terdispersi dengan baik pada katalis

ZnBr<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ditunjukkan dengan tidak adanya puncak khas CuO pada 2θ = 49° dan 69° [13] pada difraktogram katalis Cu/ZnBr<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Gambar 3. Mikrograf SEM katalis

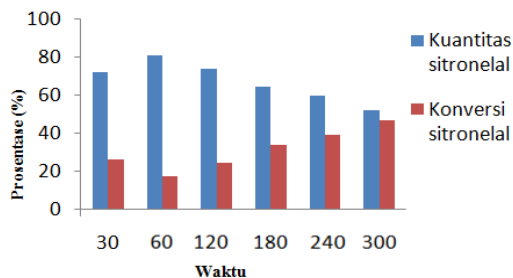
Berdasarkan karakterisasi katalis dengan SEM (Gambar 3), profil image mikrograf Cu dan Zn standar menunjukkan adanya kemiripan struktur, yaitu adanya agregat yang terpisah-pisah antara gelap dan terang yang terletak di permukaan lapisan alumina. Hal ini menunjukkan bahwa Cu dan Zn telah terembankan pada lapisan katalis γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dengan baik. Dari data analisa dengan SEM-EDX dapat diketahui bahwa dalam katalis telah mengandung Cu yang terimpregnasi ke dalam katalis ZnBr<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Dapat dilihat pula prosentase keberadaan dari tiap unsur dalam katalis, yaitu O, Zn, Al, dan Cu (Gambar 4).



Gambar 4. Data hasil SEM-EDX

**Uji Aktivitas Katalis.** Aktivitas katalis dalam reaksi katalitik dapat diketahui melalui nilai konversi sitronelal dan selektivitas produk. Konversi pada penelitian ini adalah prosentase sitronelal yang telah bereaksi terhadap prosentase awal, yang diperoleh dari hasil analisis menggunakan Kromatografi Gas (KG).

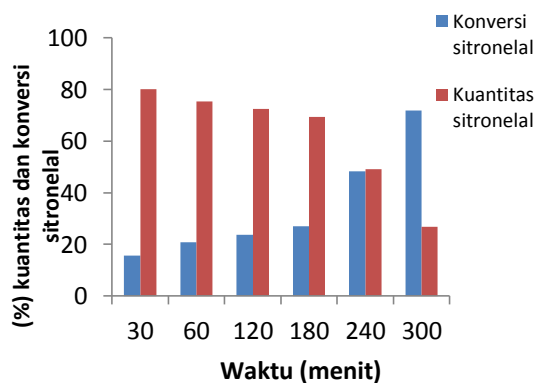
Dari hasil analisis menggunakan kromatografi gas (KG) untuk atmosfer gas H<sub>2</sub> diperoleh nilai kuantitas sitronelal dan dapat dihitung konversi sitronelal sehingga menghasilkan grafik seperti pada Gambar 5.



Gambar 5. Grafik hubungan waktu dengan intensitas dan konversi sitronelal.

Kuantitas (%) sitronelal yang paling signifikan mengalami penurunan disebabkan karena adanya senyawa baru, sehingga konversi sitronelal mengalami peningkatan dari menit ke menit. Pada temperatur 120°C energi minimum reaksi hidrogenasi katalitik telah terpenuhi, sehingga sitronelal dapat terkonversi dengan baik.

Konversi sitronelal yang baik terlihat pada hasil analisis kromatografi gas (KG) pada menit ke 240 dan 300 disajikan pada Gambar 7 dimana sumbu x adalah perbandingan antara massa dan muatan zat (m/z), sedangkan sumbu y adalah intensitas.

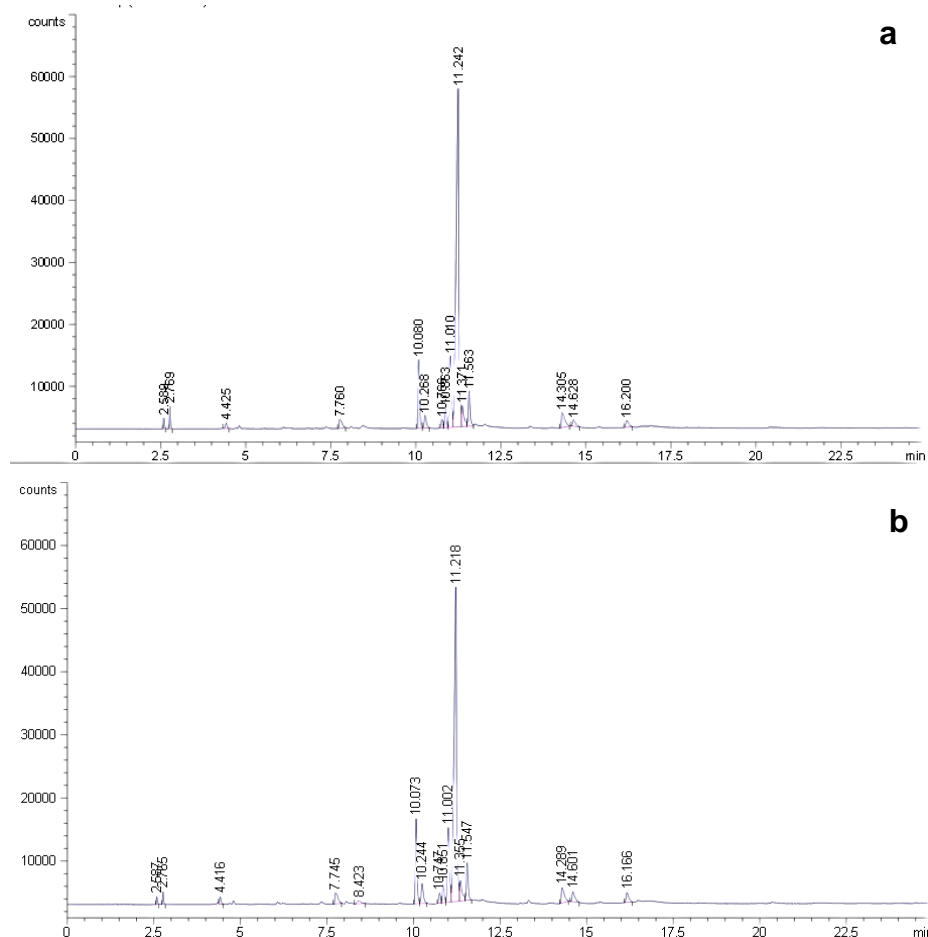


Gambar 6. Grafik hubungan kuantitas dan konversi sitronelal dengan waktu

Dari analisa KG, didapat bahwa kuantitas sitronelal reaksi katalitik mengalami penurunan sedangkan konversi sitronelal mengalami peningkatan yang ditunjukkan pada Gambar 6. Penurunan kuantitas sitronelal yang terus menerus dan secara signifikan pada perbandingan gas N<sub>2</sub>:H<sub>2</sub> = 3:2. Penurunan

kuantitas secara signifikan juga terlihat pada variasi temperatur 120 °C, mengindikasikan bahwa pada temperatur 120 °C, sitronelal telah mengalami konversi terbaik. Hal ini

dikarenakan tingginya temperatur reaksi memberikan peningkatan kapasitas terjadinya tumbukan intra molekul sehingga lebih mudah bereaksi.



Gambar 7. Kromatogram hasil KG pada (a) menit ke 240 dan (b) menit ke 300

Konversi sitronelal dengan perbandingan atmosfer gas N<sub>2</sub>:H<sub>2</sub> = 3:2 pada temperatur reaksi terbaik, 120°C terlihat pada hasil analisis kromatografi gas (KG) pada menit ke 240 dan 300 disajikan pada Gambar 8.

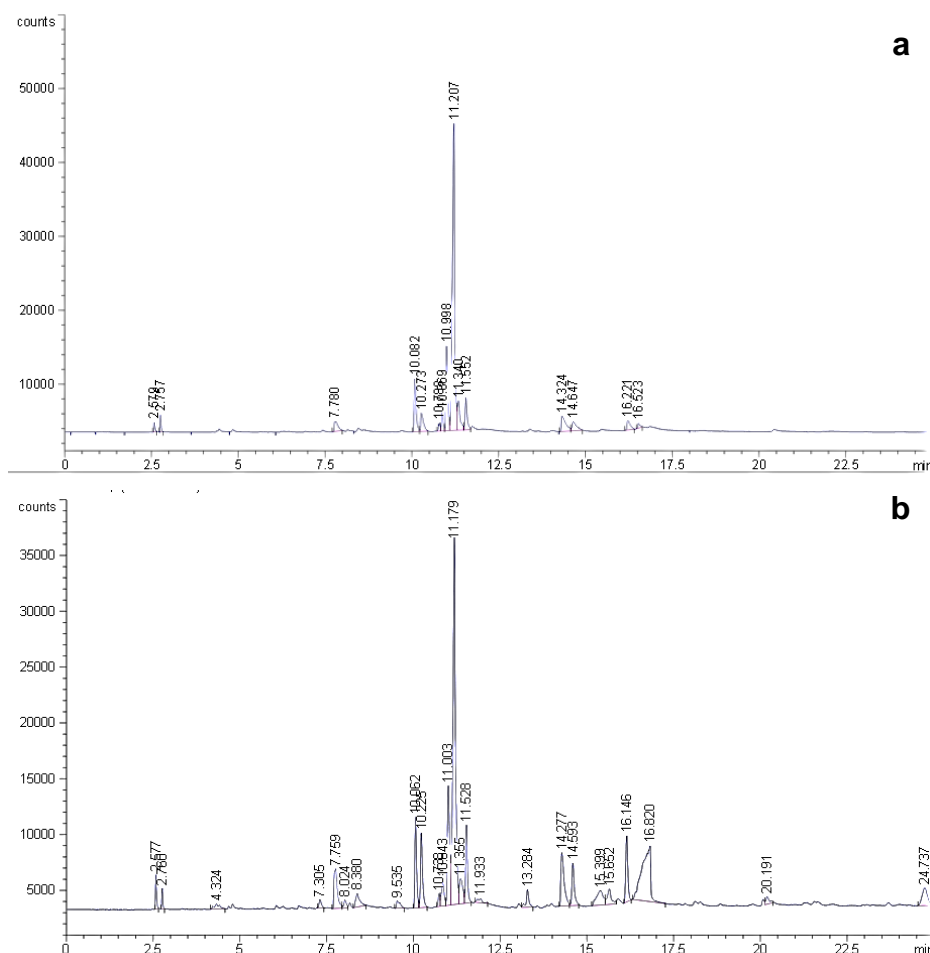
Adanya perbedaan puncak hasil kromatografi gas pada temperatur 120°C pada menit ke 240 dan 300, yaitu penambahan jumlah puncak, disebabkan karena ada terjadi konversi sitronelal menjadi senyawa lain. Hal ini menunjukkan bahwa reaksi berjalan dengan baik pada kondisi waktu terlama, yaitu 300 menit. Senyawa hasil reaksi katalitik dapat dipastikan dengan melakukan analisis menggunakan Kromatografi Gas Spektra Massa (KG-SM).

Data fragmentasi pada Tabel 1 menunjukkan puncak-puncak yang

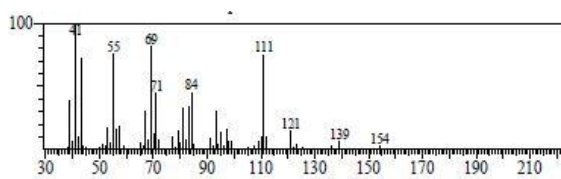
teridentifikasi sebagai sitronelal sisa, produk isomer menton dan isopulegol dan beberapa produk samping.

Tabel 1. Data fragmentasi dari spektra massa produk reaksi hidrogenasi katalitik pada temperatur 120 °C dengan lama reaksi 5 jam.

t <sub>r</sub>	Prosentase (%)	Fragmentasi	Perkiraan senyawa
10,747	1,24	41, 55, 69, 71, 84, 111, 121, 139, dan 154	Isopulegol
10,851	2,23	41, 55, 71, 95, 111, 121, dan 139	Oktenal
11,002	10,47	41, 55, 67, 71, 84, 111, 121, 136, dan 154	Isopulegol
11,218	51,69	41, 55, 69, 70, 95, 111, 121, 139, dan 154	Sitronelal
11,355	3,27	41, 43, 67, 93, 109, 121, dan 136	Isopulegol
11,547	4,36	41, 55, 69, 70, 97, 111, 112, 139, 140, dan 154	Menton
14,289	3,04	41, 59, 71, 97, 111, dan 127	Dimetil dekanol



**Gambar 8.** Kromatogram hasil reaksi katalitik pada perbandingan atmosfer gas  $\text{N}_2:\text{H}_2 = 3:2$ , temperatur  $120^\circ\text{C}$ , (a) pada menit ke 240 dan (b) pada menit ke 300



**Gambar 9.** Fragmentasi pada  $t_R$  11,002

Produk yang diduga adalah senyawa *p*-mentan-3-ol yang dihasilkan berdasarkan analisis MS adalah isopulegol dengan kuantitas produk sebesar 14,5% yang tersebar pada 3 waktu retensi ( $t_R$ ). Fragmentasi  $m/z$  yang dihasilkan, disajikan pada gambar 9.

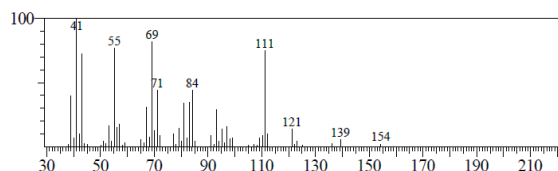
Pada reaksi katalitik dengan atmosfer gas  $\text{N}_2 : \text{H}_2 = 3 : 2$  pada temperatur  $120^\circ\text{C}$  diperoleh data fragmentasi pada Tabel 2. Berdasarkan Tabel 2 terlihat bahwa *p*-mentan-3-ol yang dihasilkan dari reaksi katalitik diduga adalah isopulegol pada  $t_R$  10,738 dan 11,003 dengan prosentase sebesar 8, 96%. Selain produk *p*-mentan-3-ol, terdapat produk lain yang

dihasilkan yaitu oktenal, menton, dan dimetil dekanol dengan kuantitas produk berturut-turut adalah 2,01%, 2,60%, dan 4,25%.

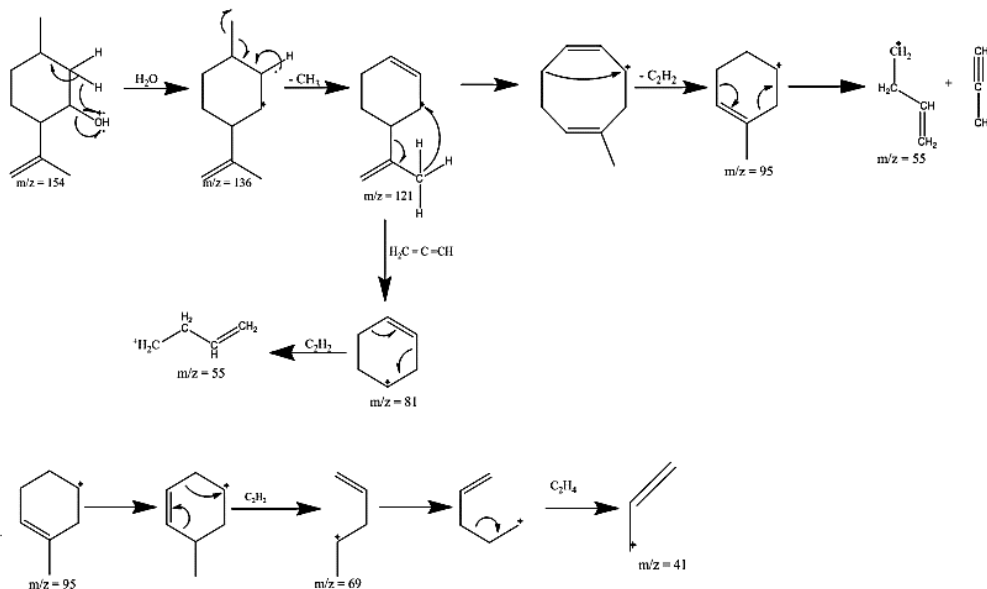
**Tabel 2.** Data fragmentasi dari spektra massa produk reaksi katalitik pada temperatur  $120^\circ\text{C}$  dengan perbandingan atmosfer gas  $\text{N}_2 : \text{H}_2 = 3 : 2$  selama 5 jam

$t_r$	Percentase (%)	Fragmentasi	Perkiraan senyawa
10,738	0,66	41, 55, 69, 81, 84, 111, 121, dan 136	Isopulegol
10,843	2,01	41, 55, 69, 71, 95, 111, 121, 136, dan 154	Oktenal
11,003	8,30	41, 55, 69, 84, 95, 111, 121, 136, dan 154	Isopulegol
11,179	26,75	41, 55, 69, 70, 95, 111, 121, 139, dan 154	Sitronelal
11,355	2,60	41, 55, 69, 70, 97, 111, 112, 139, 140, dan 154	Menton
11,528	4,25	41, 59, 71, 97, 111, dan 127	Dimetil dekanol

Produk yang diduga adalah senyawa *p*-mentan-3-ol yang dihasilkan berdasarkan analisis MS adalah isopulegol dengan kuantitas produk sebesar 25,82% yang tersebar pada 3 waktu retensi (t<sub>R</sub>). Fragmentasi yang dihasilkan, disajikan pada t<sub>R</sub> 11,179 (Gambar 10).

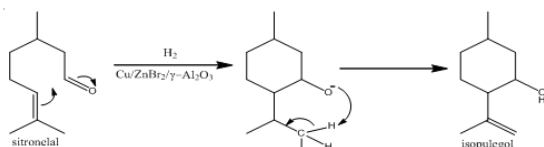


Gambar 10. Fragmentasi isopulegol hasil reaksi katalitik sitronelal



Gambar 11. Pola Fragmentasi *p*-Mentan-3-ol

Produk *p*-mentan-3-ol yang diduga sebagai isopulegol menunjukkan pola fragmentasi (Gambar 11). Sedangkan, reaksi katalitik yang terjadi pada sitronelal hingga terbentuk isopulegol (Gambar 12)



Gambar 12. Mekanisme reaksi sitronelal menjadi isopulegol

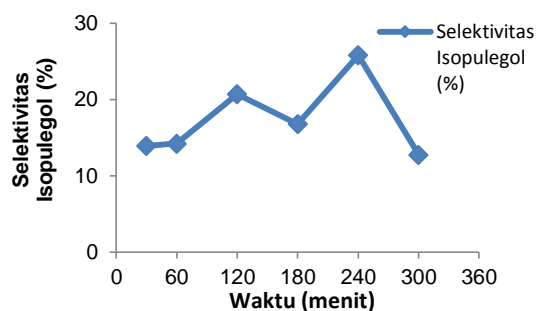
Dari pola fragmentasi *p*-mentan-3-ol (Gambar 10) dapat diperoleh selektivitas isopulegol dari perhitungan:

$$\frac{\% \text{ isopulegol}}{\% \text{ sitronelal sintesis} - \% \text{ sitronelal ter baca KG}} \times 100\%$$

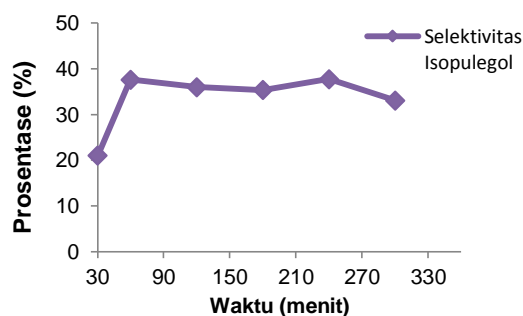
Data hasil perhitungan diperoleh selektivitas isopulegol pada kondisi optimal atmosfer gas H<sub>2</sub> pada temperatur 120 °C dari waktu ke waktu disajikan pada Gambar 13.

Data hasil perhitungan diperoleh selektivitas isopulegol pada kondisi optimal perbandingan atmosfer gas N<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>=3:2 pada temperatur 120 °C

dari waktu ke waktu (gambar 14).



Gambar 13. Grafik hubungan waktu dengan selektivitas isopulegol



Gambar 14. Grafik selektivitas isopulegol terhadap waktu pada kondisi perbandingan atmosfer gas N<sub>2</sub>:H<sub>2</sub> = 3:2 pada temperatur 120 °C dari menit ke 30 hingga 300

Gambar 13 dan 14 menunjukkan selektivitas isopulegol yang mengalami peningkatan maupun penurunan. Selektivitas isopulegol tertinggi tercapai saat menit ke 240, namun konversi sitronelal tertinggi tercapai pada menit ke 300 dengan kondisi atmosfer gas dan temperatur yang sama, yaitu pada atmosfer gas H<sub>2</sub> serta N<sub>2</sub>:H<sub>2</sub> = 3:2 pada temperatur 120 °C. Hal ini menunjukkan lamanya waktu reaksi memberikan senyawa lain terbentuk.

## KESIMPULAN

Aktivitas yang baik dari katalis Cu/ZnBr<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ditunjukkan dengan terbentuknya isopulegol dan senyawa lain. Aktivitas terbaik katalis Cu/ZnBr<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> adalah pada kondisi atmosfer gas H<sub>2</sub> dan N<sub>2</sub>:H<sub>2</sub> = 3:2 pada temperatur 120 °C selama 5 jam (300 menit). Produk *p*-mentan-ol yang dihasilkan merupakan isopulegol dengan selektivitas 37,75% yang diperoleh dari reaksi hidrogenasi katalitik menggunakan atmosfer gas H<sub>2</sub> pada temperatur 120 °C selama 4 jam, serta diperoleh selektivitas isopulegol sebesar 25, 82% pada kondisi atmosfer gas N<sub>2</sub>:H<sub>2</sub> = 3:2 pada temperatur 120 °C dengan waktu reaksi selama 4 jam.

## UCAPAN TERIMAKASIH

Terima kasih kami sampaikan kepada Drs. Suratmo, M.Sc. selaku kepala Laboratorium Kimia Organik, Universitas Brawijaya. Staff Laboratorium Kimia Organik Universitas Brawijaya, Malang. Staff Laboratorium Material dan Metarologi dan Laboratorium Energi Institut Sepuluh November, Surabaya.

## DAFTAR PUSTAKA

- [1] Pybus, D., Sell, C., Eds, (1999), *The Chemistry of Fragrance*, Di Dalam Lenardão, E.J., dkk, 2007, Citronellal as Key Compound in Organic Synthesis. *Tetrahedron*, **63**, 2007, 6671-6712.
- [2] Sastrohamidjojo, H., (1981), Study of Some Indonesian Essential Oil, *Disertasi*, FMIPA, Universitas Gajah Mada, Yogyakarta.
- [3] Balu, A. M., Juan, M. C., Rafael, L., Antonio, A. R., (2010), One-Step Microwave-Assisted Asymmetric Cyclisation / Hydrogenation of Citronellal to Menthols Using Supported Nanoparticles on Mesoporous Materials, *Journal of Organic Biomol Chemistry*, **8**, 2845–2849.
- [4] Iftitah, E. D., (2011), Kajian Reaksi Siklisasi dan Hidrogenasi (*R*)-(+)-Sitronelal Menggunakan Katalis Berbasis ZnBr<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dan Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Disertasi*, Program Studi S3, Universitas Gajah Mada, Yogyakarta.
- [5] Malathi, R., dan Viswanath, R. P., (2000), Citral Hydrogenation on Supported Platinum Catalysts, *Applied Catalysis*, **208**, 2001, 323–327.
- [6] Liu, R., dkk, (2010), Physically and Chemically Mixed TiO<sub>2</sub>-Supported Pd and Au Catalysts: Unexpected Synergistic Effects on Selective Hydrogenation of Citral In Supercritical CO<sub>2</sub>, *Journal of Catalysis*, **269**, 2010, 191–200.
- [7] Ravasio, N., Antenori, M., Babudri, F., dan Gargano, M., (1997), Intramolecular Ene Reactions Promoted by Mixed Cogels, *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemical*, **108**, 1997, 625-632.
- [8] Arvela, P. M., dkk, (2004), Cyclization of Citronellal Over Zeolites and Mesoporous Materials For Production Of Isopulegol, *Journal of Catalysis*, **225**, 155-169.
- [9] Zacheria, F., Ravasio, N., Psaro, R., Fusi, A., (2004), Anaerobic Oxidation of Non-Activated Secondary Alcohols Over Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Chemical Communications*, **2**, 2005, 253-255.
- [10] Ozawa, M., Kimura, M., (1990), Effect of Cerium Addition on The Thermal Stability of Gamma Alumina Support, *Journal of Material Sciences Letter*, **9**, 1990, 291-293.
- [11] Yaqing, C., Xiaonian, L., Huazhang, L., (2006), Preparation of Copper-Based Catalysts for Methanol Synthesis by Acid-Alkali-Based Alternate Precipitation Method, *Chinese Journal of Catalysis*, **27**, 3, 210-216.
- [12] Athanassiou, E. K., Grass, R. N., dan Stark, W. J., (2006), Large-Scale Production of Carbon-Coated Copper



374 Ajeng Santiara, dkk: Eksplorasi Senyawa-senyawa *P*-Mentan-3-OL Melalui Reaksi Katalitik Terhadap Sitronelal Menggunakan Katalis Cu/ZnBr<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dan Gas N<sub>2</sub> dan H<sub>2</sub>

Nanoparticles For Sensor Applications,  
*Nanotechnology*, **17**, 2006, 1668-1673.

[13] Omar, H., Elkader, A., dan Deraz, N. M.,  
(2013), Synthesis and Characterization of

New Copper Based Nanocomposite,  
*International Journal of Electrochemical  
Science*, **8**, 2013, 8614-8622.