

## STUDY OF CATALYTIC CYCLISATION OF (+)-CITRONELLAL WITH Zn/ $\gamma$ -ALUMINA AS CATALYST

### Mempelajari Reaksi Siklisasi Katalitik (+)-Sitronelal dengan Katalis Zn/ $\gamma$ -alumina

Elvina Dhiaul Iftitah

Chemistry Department, Faculty of Mathematics and Natural Sciences  
Brawijaya University, Malang

Hardjono Sastrohamidjojo and M.Muchalal

Chemistry Department, Faculty of Mathematics and Natural Sciences  
Gadjah Mada University, Yogyakarta

Received 17 September 2004; Accepted 21 October 2004

### ABSTRACT

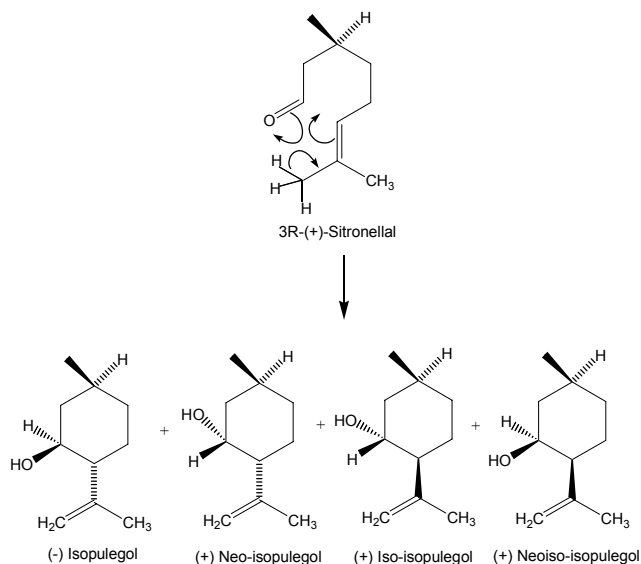
The reaction of catalytic cyclisation of (+)-citronellal has been done using  $\gamma$ -alumina and Zn/ $\gamma$ -alumina as catalysts. Zn/ $\gamma$ -alumina catalyst was prepared by impregnation of ZnBr<sub>2</sub> into solid of  $\gamma$ -alumina in methanol as a solvent. The calcination process is performed on Muchalal reactor at 400 °C. The reactions were carried out under nitrogen gas atmosphere by mixing 5 mL sample and 1.0 g catalyst at 90-95 °C for 3 hours. The product of reaction was analyzed using GC, FT-IR and GC-MS. The reaction of cyclization of (+)-citronellal with  $\gamma$ -alumina catalyst did not give targeted product as well as reaction with Zn/ $\gamma$ -alumina catalyst. Whereas, the reactions with Zn/ $\gamma$ -alumina catalyst gave four compounds of isopulegol stereoisomer. Conversion of (-)-Isopulegol, (+)-Neo-isopulegol, (+)-Isoisopulegol and (+)-Neoisoisopulegol were 64,29%, 18,80%, 9,20% and 3,32% respectively. For that reason, the transformation of (+)-sitronelal using Zn/ $\gamma$ -alumina was considered to be the best catalyst. A reaction mechanism is proposed where the (+)-citronellal molecule binds to a catalyst Lewis acid site via the aldehyde oxygen and the  $\pi$ -electrons of the double bond. Subsequent protonation of the aldehyde via a neighbouring Bronsted acid site initiates the cyclisation to isopulegol.

**Keywords:** catalytic cyclisation, impregnation, (+)-isopulegol.

### PENDAHULUAN

Isopulegol, C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O, merupakan intermediet dalam industri pembuatan mentol (C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O) yang mempunyai karakter bau dan rasa yang sejuk dan segar. Isopulegol dapat dibuat melalui siklisasi (+)-sitronelal yang memiliki dua karbon asimetri sehingga dihasilkan empat buah stereoisomer isopulegol yang berbeda. Di antara keempat senyawa mentol yang optis aktif, hanya senyawa (-)-mentol hasil hidrogenasi (-)-isopulegol saja yang dapat memberikan karakter bau peppermint yang diharapkan [1].

Siklisasi (+)-Sitronelal menjadi isopulegol menggunakan media asam ZnBr<sub>2</sub> diperoleh hasil rasio produk (-)-isopulegol terhadap isomer isopulegol lainnya sebesar 94:6 [2]. Pemanfaatan katalis tris (2,6-diaril fenoksi) aluminium memberikan rasio produk 99,7 : 0,3 [3]. Proses siklisasi (+)-Sitronelal menjadi isopulegol juga dapat terjadi pada saat proses kromatografi kolom dengan menggunakan silikagel sebagai bahan penyerap [4].



**Gambar 1** Reaksi siklisasi sitronelal menjadi isopulegol

Laporan ini memberikan alternatif penggunaan logam-logam berat sebagai katalis dalam reaksi siklisasi katalis asam. Misalnya dengan cara melewatkannya pada kolom yang berisi alumina asam [5], menggunakan zeolit sintetis, bentonit dan lempung aktif [6].

Salah satu terobosan untuk meningkatkan mutu nilai produk minyak atsiri adalah dengan mengembangkan katalis yang bersifat spesifik dan dapat mempercepat proses reaksi konversi komponen minyak atsiri. Sistem katalis yang banyak digunakan adalah katalis asam heterogen yang berfasa padat dan berupa logam atau oksida logam yang didispersikan pada oksida anorganik dengan tujuan menaikkan luas permukaan efektif per gram dari komponen logam, sedangkan reaktannya berada dalam fasa gas atau cair dialirkan melalui katalis tersebut [7].

Beberapa asam Lewis seperti  $ZnCl_2$ ,  $ZnBr_2$  dan  $Zn(NO_3)_2$  yang diadsorpsikan pada silikagel dapat mempengaruhi reaktivitas dan selektivitas katalis silikagel dalam siklisasi (+)-sitronelal menjadi (-)-isopulegol tergantung pada banyaknya jumlah asam, jenis anion dan suhu kalsinasi [8]. Sementara itu pereaksi HCl yang diadsorpsikan dalam alumina basa akan dapat meningkatkan keasaman alumina agar reaktif dan selektif terhadap reaksi siklisasi (+)-sitronelal menjadi (-)-isopulegol [7]. Penelitian tentang penggunaan pereaksi asam lewis yang diadsorpsikan dalam pengemban  $\gamma$ -alumina untuk reaksi siklisasi (+)-sitronelal menjadi (-)-isopulegol belum pernah dilaporkan. Oleh karena itu dalam penelitian ini dilakukan preparasi katalis asam heterogen  $Zn/\gamma$ -alumina menggunakan asam lewis  $ZnBr_2$  yang diadsorpsikan ke dalam  $\gamma$ -alumina dan dipelajari aktivitasnya dalam reaksi siklisasi (+)-sitronelal menjadi (-)-isopulegol.

## METODE PENELITIAN

### Bahan

Bahan yang digunakan untuk sintesis katalis adalah  $\gamma$ -alumina (Merck),  $ZnBr_2$  (Merck), Metanol (Merck), gas  $N_2$  (PT. Aneka Gas Industri). Sampel penelitian adalah (+)-sitronelal (kadar 90,63%).

### Alat

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah reaktor kalsinasi dan reduksi dari gelas (desain Muchalal), set pemanas listrik modifikasi dan termokopel tembaga, pengaduk Mixer (Janke & Kunke Ika WERX), Vacuum Rotavapor Buchii, dan alat-alat gelas laboratorium. Peralatan analisis adalah Spektrometer Infra merah, Kromatografi gas, Kromatografi gas-Spektrometer Massa dan alat Analisis Pengaktifan Neutron, alat pengukur

luas permukaan, jejari rerata pori dan volume katalis dengan NOVA data Analysis Package Ver. 2.00.

## Prosedur Penelitian

### Preparasi Katalis

Sejumlah tertentu  $\gamma$ -alumina direndam dalam larutan  $ZnBr_2$  dalam metanol, diaduk dan dipanaskan  $35^\circ C$  selama 4 jam dan selanjutnya didiamkan semalaman. Setelah perendaman, pelarut dipisahkan dari padatan dengan cara diuapkan dengan rotari evaporator pada  $60^\circ C$ . Padatan katalis kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu  $60^\circ C$  selama 2 jam dan dikalsinasi pada suhu  $400^\circ C$  selama 4 jam di bawah aliran gas nitrogen.

### Karakterisasi Katalis

Karakterisasi katalis meliputi penentuan kandungan Zn menggunakan Spektrometer gamma/Analisis Pengaktifan Neutron (BATAN, Yogyakarta) dan penentuan luas permukaan, volume dan rerata jejari pori katalis menggunakan Surface Analyzer NOVA Ver. 2.00 (BATAN, Yogyakarta).

### Reaksi Siklisasi Katalitik (+)-Sitronelal

Lima mL (4,3 g) (+)-Sitronelal dan 1,0 g  $Zn/\gamma$ -alumina dimasukkan dalam labu alas bulat 100 mL yang dihubungkan dengan kondensor, pipet untuk aliran gas  $N_2$  dan termometer. Campuran dipanaskan pada suhu  $90-95^\circ C$  sambil dialiri gas  $N_2$  selama 3 jam. Produk hasil reaksi dianalisis dengan kromatografi gas dan kromatografi gas-spektrometer massa. Pekerjaan yang sama juga dilakukan dengan menggunakan katalis  $\gamma$ -alumina tanpa diadsorpsikan dengan  $ZnBr_2$ .

### Studi Penentuan Jenis Isomer Produk

Penentuan tingkat kestabilan dan urutan keluar keempat jenis isomer pada kromatogram GC dilakukan melalui pendekatan teoritis menggunakan metode semiempirik PM3.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

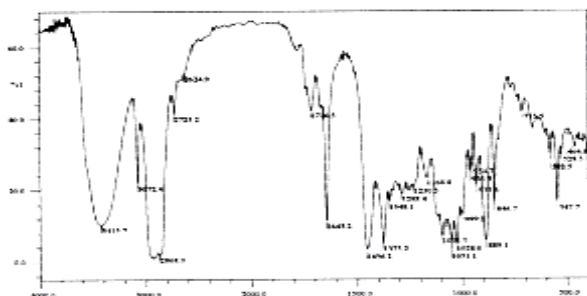
Hasil penentuan kandungan Zn dan karakter fisik katalis disajikan dalam Tabel 1. Luas permukaan spesifik, volume dan rerata jejari pori katalis mengalami penurunan dibandingkan dengan padatan pengemban  $\gamma$ -alumina. Hal ini kemungkinan disebabkan karena tertutupnya sebagian pori-pori kecil pengemban oleh logam Zn yang teradsorpsi pada permukaan mikropori padatan. Penyusutan volume dan rerata jejari pori juga mengindikasikan bahwa selama preparasi katalis yang melibatkan pemansan telah menyebabkan terjadinya pengempalan logam yang menutupi sebagian pori padatan pengemban.

**Tabel 1** Kadar logam Zn terdispersi dan karakteristik tekstur padatan katalis

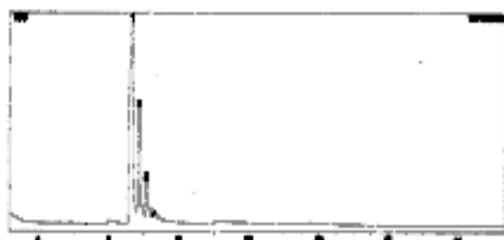
| No | Katalis      | Kadar Zn (%) <sup>(a)</sup> | Karakteristik tekstur padatan katalis <sup>(b)</sup> |                                    |                         |
|----|--------------|-----------------------------|--|------------------------------------|-------------------------|
|    |              |                             | S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )  | Volume pori, (mL.g <sup>-1</sup> ) | Rerata jejari pori, (Å) |
| 1  | γ-alumina    | -                           | 120,50   | 0,17                               | 28,30                   |
| 2  | Zn/γ-alumina | 3,11                        | 101,99   | 0,13                               | 25,84                   |

(a) dianalisis menggunakan Spektrometer γ (Analisis Aktivasi Neutron) di BATAN Yogyakarta

(b) dianalisis menggunakan Surface NOVA Analysis Package Ver. 2.00 di BATAN, Yogyakarta



**Gambar 2** Spektra FT-IR produk reaksi siklisasi sitronelal dengan menggunakan katalis Zn/γ-alumina pada suhu 90-95°C selama 3 jam.

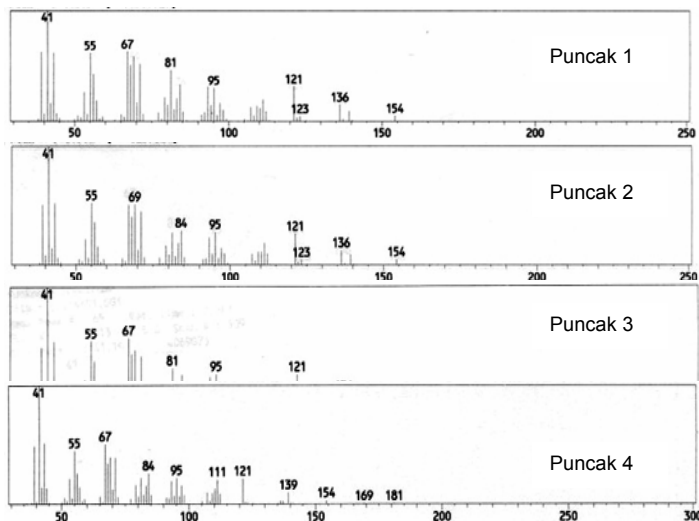


**Gambar 3** Kromatogram GC produk reaksi siklisasi sitronelal dengan menggunakan katalis Zn/γ-alumina pada suhu 90-95°C selama 3 jam

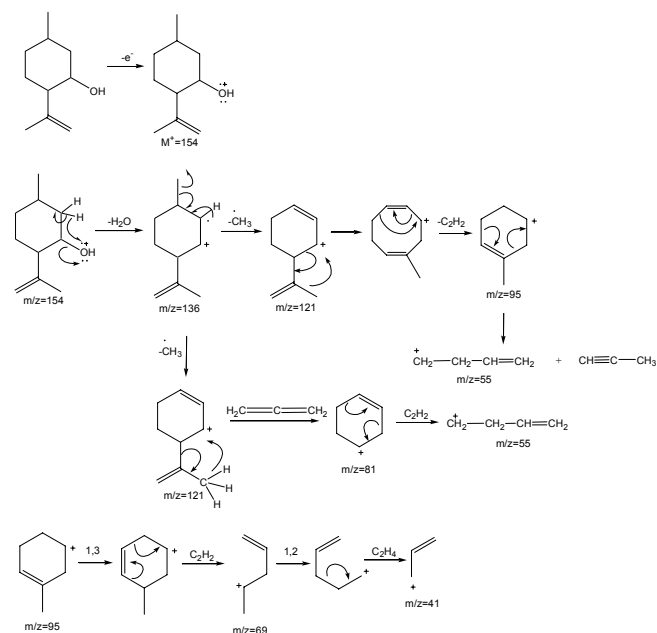
**Reaksi Siklisasi Katalitik (+)-Sitronelal**

Hasil analisis Infra merah senyawa produk disajikan dalam Gambar 2. Serapan yang melebar dan kuat pada daerah 3415,7 cm<sup>-1</sup> menunjukkan adanya gugus OH dari alkohol. Serapan muncul pada daerah 1375,2 cm<sup>-1</sup> menunjukkan adanya gugus metil, dan gugus serapan 1456,2 cm<sup>-1</sup> untuk CH<sub>2</sub>. Sedangkan serapan kecil dan tajam pada 1645,2 cm<sup>-1</sup> menunjukkan adanya ikatan rangkap C=C. Sementara itu serapan pada 1716,5 cm<sup>-1</sup> muncul sangat lemah yang menunjukkan keberadaan gugus C=O tidak lagi dominan.

Kromatogram GC dan spektra massa senyawa produk disajikan dalam Gambar 3 dan 4. Hasil analisis dengan GC menunjukkan 4 buah puncak yang masing-masing diduga sebagai isomer-isomer produk siklisasi. Hal ini didukung



**Gambar 4** Spektra MS produk reaksi siklisasi sitronelal dengan menggunakan katalis Zn/γ-alumina pada suhu 90 –95 °C selama 3 jam



**Gambar 5** Mekanisme fragmentasi produk siklisasi

oleh hasil spektra massa dari masing-masing puncak kromatogram yang menunjukkan pola fragmentasi yang sama.

Puncak ion molekuler  $M^+ = 154$  muncul dan terlihat sangat kecil menunjukkan sifatnya yang kurang stabil atau mudah mengalami fragmentasi menjadi puncak ion-ion dengan  $m/z$  yang lebih rendah. Puncak dasar muncul pada  $m/z = 41$  dan puncak-puncak lain muncul pada  $m/z = 136, 121, 95, 81, 69$  dan  $55$ . Puncak dasar  $m/z = 41$  terbentuk melalui penataulangan Mc. Lafferty. Puncak dengan  $m/z = 136$  terbentuk dari puncak  $m/z = 154$  dengan melepaskan  $H_2O$  ( $m/z = 154-18$ ). Puncak fragmentasi dengan  $m/z = 121$  terbentuk dengan cara melepaskan gugus metil ( $m/z = 136-15$ ) kemudian diikuti dengan lepasnya gugus  $C_2H_2$  membentuk puncak dengan  $m/z = 95$ . Puncak fragmentasi dengan  $m/z = 55$  terbentuk dengan cara melepaskan gugus  $C_3H_4$  ( $m/z = 95-40$ ). Puncak fragmentasi  $m/z = 81$  terbentuk dengan cara melepaskan gugus  $C_3H_4$  dari puncak fragmen dengan  $m/z = 121$  ( $m/z = 121-40$ ), sedangkan puncak fragmen  $89$  terbentuk dari puncak fragmen  $95$  dengan cara pergeseran 1,3 kemudian diikuti dengan lepasnya gugus  $C_2H_2$  ( $m/z = 95-26$ ) dan akhirnya terbentuk puncak dasar  $m/z = 41$  dengan cara melepaskan gugus  $C_2H_4$  dari fragmen  $m/z = 69$  melalui pergeseran 1,2.

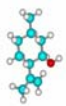
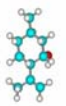
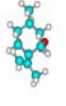
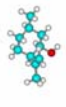
Berdasarkan hasil analisis spektrum infra merah, kromatogram GC dan spektra massa dapat disimpulkan bahwa senyawa hasil reaksi siklisasi (+)-sitronelal adalah isopulegol.

Reaksi siklisasi katalitik diperkirakan berlangsung melalui 5 tahapan sebagai berikut: Tahap 1: Molekul reaktan citronelal melakukan migrasi melewati bidang antar muka cair-padat sebelum dapat bertemu dengan situs aktif untuk dapat teradsorpsi dan teraktifkan. Tahap 2 : Molekul reaktan citronelal terlebih dahulu mengalami peregangan molekul pada permukaan adsorben katalis sampai terjadi disosiasi ikatan. Pada tahap ini terjadi fraksi penutupan permukaan katalis karena teradsorbsinya molekul reaktan. Semakin kuat adsorpsi, semakin banyak molekul reaktan yang teradsorpsi atau semakin besar fraksi penutupan katalis, akan menurunkan aktivitas katalis karena molekul reaktan menjadi semakin stabil dan sulit bereaksi. Oleh karena itu tahap ini sangat dipengaruhi oleh panas adsorpsi. Tahap 3 : Elektron menyendiri pada atom O dan elektron  $\pi$  pada gugus alkena terikat pada sisi asam Lewis dari katalis. Dalam hal ini situs aktif asam Lewis katalis berperan sebagai elektrofil yang mengadisi ikatan rangkap karbonil dan ikatan rangkap karbon pada gugus alkena. Dilanjutkan kemudian dengan

protonasi melalui sisi asam Bronsted terhadap atom O dan menginisiasi reaksi siklisasi membentuk produk isopulegol. Tahap 4 : Molekul produk isopulegol kembali bermigrasi melewati bidang antar muka cair-padat meninggalkan permukaan katalis. Tahap 5 : Transfer produk isopulegol ke dalam fase cair, dan katalis teregenerasi kembali tanpa mengalami perubahan.

Hasil perhitungan dengan metode semiempirik PM3 terhadap masing-masing isomer isopulegol disajikan dalam Tabel 2. Besarnya total energi optimum dan panas pembentukan diasumsikan berkorelasi langsung dengan tingkat kestabilan masing-masing isomer. Isomer (-)-isopulegol dengan energi yang lebih kecil dianggap sebagai senyawa isomer yang paling stabil dengan kelimpahan yang lebih besar. Dengan demikian urutan kestabilan isomer produk adalah (-)-isopulegol; (+)-neoisopulegol; (+)-isopulegol dan (+)-neoisopulegol. Urutan tersebut juga bersesuaian dengan urutan keluarnya puncak masing-masing isomer produk dalam kromatogram GC berdasarkan polaritas dan harga momen dipol.

**Tabel 2** Data hitung energi total, panas pembentukan dan momen dipol masing-masing isomer isopulegol

| Senyawa  | Energi total (kcal/mol) | Panas pembentukan (kcal/mol) | Momen dipol (kcal/mol) |
|--|-------------------------|------------------------------|------------------------|
| <br>(-)-Isopulegol    | -40520,66               | -64,52                       | 1,384                  |
| <br>(+)-Neoisopulegol | -40520,05               | -63,91                       | 1,589                  |
| <br>(+)-Isopulegol    | -40519,65               | -63,51                       | 1,382                  |
| <br>(+)-Neoisopulegol | -40518,83               | -62,69                       | 1,372                  |

**Tabel 3** Konversi reaktan (+)-sitronelal menjadi produk isopulegol pada reaksi katalitik siklisasi. Kondisi reaksi, 5 mL reaktan, 1 g katalis, temperatur 90-95 °C durasi reaksi 3 jam

| Katalis               | (% ) Konversi* |            |               |               |                  |
|-----------------------|----------------|------------|---------------|---------------|------------------|
|                       | Sitronelal     | Isopulegol | Neoisopulegol | Isoisopulegol | Neoisoisopulegol |
| $\gamma$ -alumina     | 58,80          | 7,57       | -             | -             | -                |
| Zn/ $\gamma$ -alumina | -              | 64,29      | 18,80         | 9,20          | 3,32             |

\*) dianalisis dengan menggunakan GC

Hasil analisis dengan GC terhadap reaksi siklisasi katalitik (+)-sitronelal disajikan dalam Tabel 3. Katalis  $\gamma$ -alumina memberikan aktivitas rendah dalam reaksi konversi sitronelal menjadi isopulegol. Tanpa adanya logam Zn terdispersi dalam pori katalis, laju reaksi pembentukan produk sangat rendah. Jumlah molekul-molekul reaktan yang teradsorpsi atau teraktifkan sangat sedikit karena situs aktif dalam pori katalis tidak cukup mampu untuk menarik atau mentransfer molekul-molekul reaktan pada permukaan katalis.

#### KESIMPULAN

1. Aktivitas  $\gamma$ -alumina sebagai katalis asam dapat ditingkatkan dengan mengadsorpsi asam Lewis  $ZnBr_2$  melalui metode impregnasi dengan perendaman dan pengadukan menghasilkan katalis asam heterogen Zn/ $\gamma$ -alumina.
2. Katalis asam heterogen Zn/ $\gamma$ -alumina bersifat aktif dan selektif terhadap reaksi siklisasi (+)-sitronelal menjadi (-)-isopulegol melalui keberadaan situs asam Lewis dan asam Bronsted.

#### UCAPAN TERIMA KASIH

Peneliti mengucapkan terimakasih kepada Direktur Jenderal Pendidikan Tinggi, Departemen Pendidikan Nasional Republik Indonesia yang telah berkenan memberikan beasiswa BPPS, Direktur Program Pasca Sarjana, Dekan Fakultas MIPA, Ketua Pengelola Program Pasca Sarjana Program Studi Kimia Jurusan Ilmu-Ilmu Matematika dan

Pengetahuan Alam Universitas Gadjah Mada yang telah memberikan kepercayaan dan kesempatan kepada penulis untuk menggunakan fasilitas penelitian, Bapak Iqmal Tahir, M.Si yang telah banyak memberi masukan serta semua staf peneliti yang terkait dalam penelitian ini.

#### DAFTAR PUSTAKA

1. Chuah, G. K., Liu, S. H., Jaenicke, S., and Harrison L. J., 2001, , *J. Catal.*, 200, 352-359.
2. Nakatani and Kawashima, 1978, Synthesis of Isopulegol, JPA, No. JP-A-53-116348
3. Yoji, H., Takeshi, I. and Yoshiki, O., 2002, Process for Producing Isopulegol, EPA, No. EP 1 225 163 A2
4. Kropp, P. J., Breton, G. W., Craig, S. L., Crawford, S. D., Durland, W.F., Jones, J. E. and Raleigh, J. S., 1995, *J. Org. Chem.*, 60, 4146-4152.
5. Sastrohamidjojo, H., 1981, *A Study Some Indonesian Essential Oils*, Disertasi, FMIPA, UGM, Yogyakarta.
6. Priatmoko, 1990, *Sintesis Mentol dari Sitronelal Hasil Isolasi Minyak Sereh*, Tesis S-2, Pascasarjana, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta
7. Johnson, B. F. G., 1980, *Transition Metal Clusters*, Edisi pertama, John Wiley & Sons, Ltd, New York
8. Milone, C., Gangemi, C., Neri, G., Pistone, A., and Galvagno, S., 2000, *App. Catal., A : General*, 199, 239-244.