

## KINETIKA SIKLISASI–ASETILASI (R)-(+)-SITRONELAL DENGAN ANHIDRIDA ASAM ASETAT TERKATALIS $Zn^{2+}$ – ZEOLIT ALAM

Edy Cahyono<sup>1)</sup>, M. Muchalal<sup>2)</sup>, Triyono<sup>2)</sup>, Harno Dwi Pranowo<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Jurusan Kimia, Universitas Negeri Semarang, Semarang, Mahasiswa Program S3 Jurusan Kimia Universitas Gadjah Mada

<sup>2)</sup> Jurusan Kimia, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta  
Email: edkim\_unnes@yahoo.co.id

### ABSTRAK

Kinetika reaksi siklisasi-asetilasi (R)-(+)-sitronelal dengan anhidrida asam asetat terkatalisis  $Zn^{2+}$ -zeolit alam ( $Zn^{2+}$ -Za) dikaji dengan model mekanisme Langmuir-Hinshelwood. (R)-(+)-Sitronelal diisolasi dari minyak sereh dengan distilasi fraksinasi pengurangan tekanan dan dianalisis rasio enantiomernya dengan GC kolom kiral  $\beta$ -DEX 225. Preparasi katalis  $Zn^{2+}$ -Za dilakukan melalui aktivasi asam terhadap zeolit alam Malang 100 mesh menggunakan HF 1% dan HCl 6 M, kemudian direndam dengan  $NH_4Cl$  0,1 M. Kalsinasi dilakukan pada 450°C selama 1 jam dengan aliran gas  $N_2$  hingga diperoleh H-Zeolit alam (H-Za). Pertukaran kation H-Za dengan  $ZnCl_2$  0,1 M dilakukan untuk memperoleh katalis  $Zn^{2+}$ -Zeolit alam ( $Zn^{2+}$ -Za). Reaksi siklisasi-asetilasi (R)-(+)-sitronelal menggunakan katalis  $Zn^{2+}$ -Za dilakukan dengan variasi perbandingan molar (R)-(+)-sitronelal dengan anhidrida asam asetat yaitu 0,25; 0,5; 1,0; 1,25; 1,5. Selama reaksi berlangsung, ke dalam sistem diambil sampel sebanyak masing-masing 1 mL pada durasi reaksi 10; 20; 30; 60; 120; 180 menit. Produk reaksi diekstrak dengan n-heksana. Elusidasi struktur dilakukan dengan GC-MS, spektrofotometer FTIR, dan spektrometer <sup>1</sup>H-NMR. Hasil penelitian menunjukkan semakin besar perbandingan molar (R)-(+)-sitronelal terhadap anhidrida asam asetat kuantitas pulegil asetat total mengalami penurunan. Siklisasi-asetilasi terkatalis  $Zn^{2+}$ -Za pada durasi 30 menit dan 80°C memiliki k sebesar 30,964 – 47,619 mmol (menit.gram katalis)-1 dan KSIT/KAA sebesar 7,09.

**Kata kunci :** Siklisasi-asetilasi (R)-(+)-sitronelal,  $Zn^{2+}$  - zeolit alam, kinetika

### ABSTRACT

**THE KINETIC OF CYCLIZATION-ACETYLATION (R)-(+)-CITRONELLAL WITH ANHYDRIDE ACETIC ACID WHICH CATALYZED OF  $Zn^{2+}$ -NATURAL ZEOLITE.** Reaction kinetic of acetylation-cyclization (R)-(+)-citronellal with acetic acid anhydride which catalyzed  $Zn^{2+}$ -zeolite ( $Zn^{2+}$ -Za) was analyzed by Langmuir-Hinshelwood Models. (R)-(+)-citronellal isolated from lemongrass oil with fractionation distillation reduced pressure and analyzed anantiomer ratio with GC chiral column  $\beta$ - DEX 225. Catalyst preparation of  $Zn^{2+}$ -Za conducted by acid activation on natural zeolite Malang 100 mesh using 1% HF and 6 M HCl, then soaked on 0,1 M  $NH_4Cl$ . Calcination was done at 450°C during 1 hour with  $N_2$  flow to achieved H-natural zeolite (H-Za). Cation exchange H-Za with 0,1 M  $ZnCl_2$  conducted to obtain  $Zn^{2+}$ -natural zeolit ( $Zn^{2+}$ -Za). Reactions of Cyclization-acetylation (R)-(+)- citronellal using a catalyst of  $Zn^{2+}$ -Za was done by varying molar ratio of (R)-(+)- citronellal with acetic acid anhydride, namely 0.25, 0.5, 1.0; 1, 25; 1.5. During the reaction, into system, samples were taken each 1 mL of reaction with duration 10, 20, 30, 60, 120, 180 minutes. Reaction product was extracted with n-hexana. Structure elucidation was done by GC-MS, FTIR spectrophotometer, and <sup>1</sup>H-NMR spectrometer. The result showed a greater molar ratio (R)-(+)-citronellal against quantity of acetic acid anhydride acetic, pulegil total was decline. Acetylation-cyclization catalyzed with  $Zn^{2+}$ -Za on duration of 30 minutes and 80°C has k of 30.964 to 47.619 mmol (minute.gram catalyst)-1 and KSIT/KAA of 7.09.

**Keywords:** acetylation-cyclization (R)-(+)-citronellal,  $Zn^{2+}$ -natural zeolite, the kinetics

### PENDAHULUAN

Siklisasi sitronelal merupakan proses penting dalam industri untuk memperoleh produk derivat sitronelal yang berguna seperti mentol, isopulegil asetat, hidroksi sitronelal, dan asetal sitronelal. Peranan katalis diperlukan untuk mendapatkan produk dengan aktivitas dan stereoselektifitas tinggi. Asam Lewis  $ZnBr_2$ ,  $AlCl_3$ ,  $BF_3$ , dan  $SbCl_3$

banyak digunakan dalam reaksi siklisasi sitronelal [1]. Katalis tersebut menghasilkan (-)-isopulegol mencapai 92% dan selektivitas terhadap (-)-isopulegol 94%. Penggunaan katalis homogen ini tidak ramah lingkungan, sehingga banyak dikembangkan katalis heterogen yang memiliki lebih banyak kelebihan. Kelebihan itu antara lain kemudahan katalis heterogen untuk dipisahkan dan digunakan kembali, dapat

menurunkan biaya produksi, dan proses penggunaannya yang ramah lingkungan.

Beberapa katalis heterogen telah digunakan untuk meningkatkan stereoselektivitas sintesis isopulegol dari sitronelal [2], melakukan siklisasi sitronelal dengan zirconium hidroksida dan zirconia fosfat. Dalam penelitian lain [3] menyatakan katalis heterogen yang baik untuk siklisasi sitronelal memiliki keasaman Lewis kuat dan keasaman Brönsted lemah. Keasaman Lewis pada katalis heterogen diperoleh dari ion logam, sedangkan keasaman Brönsted diperoleh dari muatan parsial positif pada permukaan gugus OH. Ravasio [4] mengatakan bahwa stereoselektivitas terhadap (-)-isopulegol berhubungan dengan situs asam Lewis.  $Al^{3+}$ - $Al_2O_3$  memiliki situs asam Lewis yang lebih kuat daripada  $Ti^{4+}$ - $SiO_2$ - $TiO_2$  dan  $Zr^{4+}$ - $SiO_2$ - $TiO_2$  menunjukkan stereoselektivitas lebih tinggi. Tetapi dikatakan bahwa katalis yang memiliki situs aktif  $Zn^{2+}$  merupakan katalis yang paling aktif dalam siklisasi (+)-sitronelal. Arvela [5] melakukan siklisasi (+)-sitronelal menjadi (-)-isopulegol menggunakan berbagai katalis berdasarkan parameter konsentrasi situs asam Brönsted dan situs asam Lewis serta porositas dari masing-masing katalis. Setelah dilakukan siklisasi selama 3 jam dihasilkan bahwa konversi (+)-sitronelal mengikuti urutan sebagai berikut: H-Beta-11  $\geq$  H-MCM-41 > H-ZSM-5 >  $SiO_2$ . Tateiwa [6] melakukan reaksi intermolekular ena-karbonil antara  $\alpha$ -metilstirena dengan paraformaldehida untuk menghasilkan homoalilik alkohol dengan menggunakan berbagai katalis asam Lewis teremban pada montmorillonit. Didapatkan bahwa efisiensi Mn+-montmorillonit sebagai katalis ditinjau berdasarkan produk hasil yang terbentuk mengikuti urutan  $Zr^{4+}$ -Mont,  $Fe^{3+}$ -Mont,  $Al^{3+}$ -Mont >  $Ce^{3+}$ -Mont,  $Zn^{2+}$ -Mont >>  $H^+$ -Mont,  $Na^+$ -Mont.

Isopulegil asetat adalah senyawa fragrans dan perisa yang dapat disintesis melalui satu tahap yaitu siklisasi-asetilasi sitronelal menjadi isopulegil asetat atau dua tahap yang meliputi reaksi siklisasi sitronelal menjadi isopulegol dan asetilasi isopulegol menjadi isopulegil asetat. Katalisis asam dalam esterifikasi asam karboksilat dan asilasi Friedel-Crafts sangat penting untuk sintesis dan preparasi senyawa antara dalam industri fragrans dan farmasi [7]. Asam kuat seperti  $H_2SO_4$ , HF, katalis asam Lewis teremban seperti  $AlCl_3/SiO_2$  dan  $BF_3/SiO_2$  telah biasa digunakan. Tetapi, penggunaan asam yang korosif berhubungan dengan sejumlah

masalah lingkungan [8,9] diantaranya adalah pengolahan limbah berbahaya dan beracun. Cahyono [10-13] telah meneliti penggunaan katalis asam Lewis ( $ZnCl_2$  dan  $FeCl_3$ ) dan zeolit alam termodifikasi (H-Za,  $Zn^{2+}$ -Za, dan  $Fe^{3+}$ -Za) untuk reaksi siklisasi asetilasi (R)-(+)-sitronelal dari minyak sereh. Produk utama reaksi ini adalah campuran isopulegil asetat (IPA) dan neoisopulegil asetat (NIPA). Diketahui  $Zn^{2+}$ -Za memiliki aktifitas dan selektivitas cukup tinggi. Untuk menjelaskan mekanisme katalitik reaksi siklisasi asetilasi sitronelal dengan katalis  $Zn^{2+}$ -Za diperlukan kajian kinetika dengan pereaksi cair pada permukaan katalis padat.

Derouane [14] menyatakan pengaruh konsentrasi pada zeolit telah dipelajari sejak akhir 1970 Rabo dan Poustma, dan sifat zeolit sebagai pelarut padat juga dipelajari lebih mendalam oleh Rabo dan Gadja pada tahun 1980. Menurut Derouane [13] model mekanisme Langmuir-Hinshelwood dapat digunakan untuk mengkuantifikasi kinetika reaksi baik reaktan maupun produk yang bersaing memperebutkan situs aktif pada volume intrakristalin, disarankan pendekatan kinetika menggunakan model ini untuk menggambarkan reaksi organik terkatalisis zeolit pada fasa cair. Laju awal, konstanta laju dan konstanta adsorpsi relatif produk maupun reaktan dibawah keadaan dinamik. Tulisan ini membahas kajian kinetika transformasi satu tahap (R)-(+)-sitronelal dengan anhidrida asam asetat menggunakan katalis  $Zn^{2+}$ -Za.

Analog dengan persamaan laju reaksi yang diusulkan oleh Deraoune [14] maka laju reaksi siklisasi-asetilasi didefinisikan jumlah molar total produk reaksi yang terbentuk permenit dan pergram katalis yang dirumuskan sebagai berikut:

$$R = \frac{kK_{SIT}K_{AA}[SIT][AA]}{(1+K_{SIT}[SIT]+K_{AA}[AA]+K_p[P])^2}$$

[SIT], [AA] dan [P] berturut turut adalah konsentrasi sitronelal, konsentrasi anhidrida asam asetat, dan konsentrasi produk dalam reaksi siklisasi-asetilasi.  $k$  adalah konstanta laju reaksi dan  $K_{SIT}$ ,  $K_{AA}$ , dan  $K_p$  berturut turut merupakan konstanta adsorpsi dari sitronelal, anhidrida asam asetat, dan produk. Dengan persamaan tersebut dicari harga laju reaksi ( $R$ ) tetapan laju ( $k$ ) dan perbandingan tetapan adsorpsi sitronelal dan anhidrida asam asetat ( $K_{SIT}/K_{AA}$ ).

## METODE PENELITIAN

### Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain: minyak sereh, zeolit alam Malang,  $ZnCl_2$  (E-Merck), HF (E-Merck), HCl (E-Merck),  $NH_4Cl$  (E-Merck), anhidrida asam asetat (E-Merck), *n*-heksana (E-Merck), piridin (E-Merck),  $AgNO_3$  (E-Merck), natrium sulfat anhidrat, dan gas  $N_2$ .

### Alat Penelitian

Alat yang digunakan dalam penelitian ini antara lain: seperangkat alat distilasi fraksinasi pengurangan tekanan, kolom gelas kalsinasi (desain Muchalal), pompa vakum (desain Muchalal), vacuum rotavapor Buchii, seperangkat alat refluks, kromatografi gas (GC) Hewlett Packard 5890 Series II, kromatografi gas-spektrometer massa (GC-MS) Shimadzu QP 5000, spektrometer IR Shimadzu FTIR 8201 PC, spektrometer 1H NMR JNM PMX 50 NMR, dan alat-alat gelas. Untuk analisis enantiomer citronelal digunakan kolom kiral  $\beta$ -DEX 225 (Supelco).

### Isolasi (R)-(+)-sitronelal

Sitronelal diisolasi dari 250 mL minyak sereh dengan distilasi fraksinasi pengurangan tekanan (5 cmHg). Redistilasi fraksi 2 dilakukan untuk meningkatkan kadar citronelal. Kolom kiral GC  $\beta$ -DEX 225 (Supelco) digunakan untuk menentukan rasio enantiomer citronelal. Identifikasi struktur citronelal dilakukan dengan GC-MS, IR, and 1H NMR.

### Preparasi katalis $Zn^{2+}$ -Za

Katalis  $Zn^{2+}$ -Za dibuat melalui aktivasi asam terhadap zeolit alam Malang dengan HF 1% dan HCl 6M, diikuti pertukaran ion dengan  $NH_4Cl$  3M dan kalsinasi pada 450 °C selama

1 jam dengan aliran gas  $N_2$ . Hasil perlakuan ini disebut H-Za. H-Za dimodifikasi menjadi  $Zn^{2+}$ -Za melalui pertukaran kation dengan  $ZnCl_2$  0,1 M.

### Reaksi Siklisasi-Asetilasi (R)-(+)-Sitronelal dengan Anhidrida Asam Asetat Terkatalis $Zn^{2+}$ -Za

Reaksi siklisasi-asetilasi (R)-(+)-sitronelal dilakukan dengan merefluks 7,1 mL (R)-(+)-sitronelal, 7,0 mL anhidrida asam asetat dan 1 gram katalis dalam labu alas bulat dengan pengadukan pada 80 °C. Selama reaksi berlangsung diambil sampel masing-masing sebanyak 1 mL pada menit ke 30; 60; 120; 180 kemudian ditambahkan 9 mL campuran *n*-heksana-air (1:2) dan dipisahkan dengan *centrifuge*. Fraksi organik diuapkan pelarutnya dan dianalisis dengan GC. Analisis struktur produk reaksi dilakukan dengan GC-MS, FTIR, dan 1H-NMR.

### Analisis Kinetika Reaksi

Untuk memperoleh data kinetika, dilakukan reaksi dengan variasi rasio molar citronelal/anhidrida asam asetat (SIT/AA) dengan rancangan pada Tabel 1.

Laju reaksi (*R*) didefinisikan sebagai jumlah produk (mmol) baik isopulegil asetat (IPA) dan neoisopulegil asetat (NIPA) yang dihasilkan per menit dan per gram katalis. Kemudian dibuat grafik  $\{1/R \times [SIT]/[AA]\}$  vs  $[SIT]/[AA]$  pada waktu reaksi *t* yang sama. Persamaan kuadrat yang dihasilkan dan harus memenuhi persamaan  $2(ac)1/2 / b = 1$ . Dalam penentuan konstanta laju reaksi digunakan persamaan  $k = 2/b$  atau  $k = (ac) - 1/2$ . Sedangkan dalam penentuan nilai perbandingan konstanta adsorpsi kesetimbangan citronelal dengan anhidrida asam asetat digunakan persamaan  $KSIT/KAA = 2a / b$ .

**Tabel 1.** Parameter eksperimen reaksi siklisasi-asetilasi citronelal dengan anhidrida asam asetat menggunakan katalis  $Zn^{2+}$ -Za

Parameter eksperimen	A1	A2	A3	A4	A5
[SIT]/[AA]	0,25	0,5	1	1,25	1,5
Sitronelal (mmol)	22,82	28,40	38,40	47,52	57,12
Sitronelal (g)	2,957	5,914	5,814	7,318	8,797
Anhidrida asam asetat (mmol)	76,17	76,17	38,08	38,08	38,08
Anhidrida asam asetat (g)	7,776	7,776	3,888	3,888	3,888
Katalis $Zn^{2+}$ -zeolit (g)	1	1	1	1	1

## HASIL DAN PEMBAHASAN

Distilasi fraksinasi 250 mL minyak sereh diperoleh 18,0 mL fraksi I (80-110 °C) dan 99,5 mL fraksi II (110-120 °C). Redistilasi fraksi II diperoleh 68,0 mL distilat dengan kadar sitronelal 97,30%. Analisis struktur sitronelal dengan spektrofotometer FTIR menunjukkan spektrum dengan  $\nu_{\text{max}}$ : 1724,2 (s, C=O aldehida), 2870,08 dan 2715,77 (w, C-H aldehida), 2924,09 (s, C-H  $sp^3$ ), 1643,35 (w, C=C), 1450,47 (m, -CH<sub>2</sub>-), 1381,03 (m, -CH<sub>3</sub>)  $\text{cm}^{-1}$ . Spektrum <sup>1</sup>H-NMR sitronelal menunjukkan kelompok puncak A ( $\delta$ =9,75 ppm, t, 1H, proton aldehida), puncak B ( $\delta$ =5,08 ppm, t, 1H, proton C=C olefin), puncak C ( $\delta$ =2,36 ppm, t, 1H, H $\alpha$ ), puncak D ( $\delta$ =1,88-2,30 ppm, m, 2H, -CH<sub>2</sub>- terikat pada C=C olefin), puncak E ( $\delta$ =1,68 ppm, s, 6H, proton isopropilidena =C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), puncak F ( $\delta$ =1,32 ppm, m, 1H, proton C kiral), dan puncak G ( $\delta$ =1,06 ppm, d, proton -CH<sub>3</sub>). Hasil analisis GC dengan kolom kiral  $\beta$ -DEX 225 menunjukkan sitronelal hasil isolasi mengandung enantiomer (*R*)-(+)-sitronelal 88,21% ee.

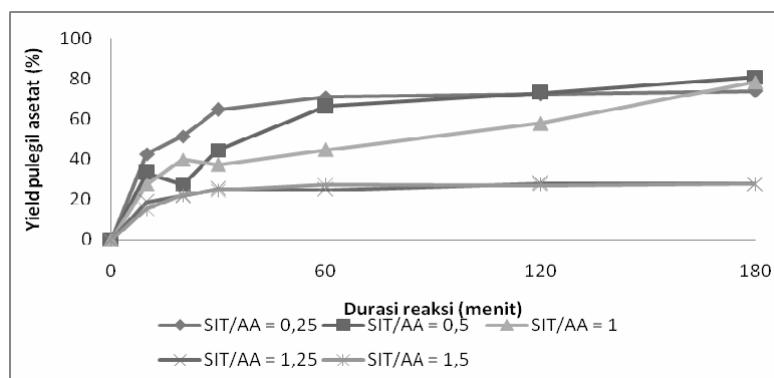
Hasil siklisasi-asetilasi (*R*)-(+)-sitronelal dengan anhidrida asam asetat dikatalisis Zn<sup>2+</sup>-Za disajikan pada Tabel 2.

Peningkatan rasio molar SIT/AA menunjukkan penurunan konversi (*R*)-(+)-sitronelal dan *yield* IPA dan NIPA total (Gambar 1). Stereoselektifitas relatif tetap oleh perubahan rasio molar SIT/AA. Anhidrida asam asetat dengan katalis membentuk ion asetil, berkurangnya anhidrida asam asetat (rasio SIT/AA meningkat) menurunkan konsentrasi ion asetil sehingga laju reaksi berkurang (Gambar 2).

Perhitungan konstanta laju reaksi dan perbandingan konstanta kesetimbangan adsorpsi (*R*)-(+)-sitronelal dengan anhidrida asam asetat pada permukaan katalis Zn<sup>2+</sup>-Za digunakan persamaan mengikuti Langmuir-Hinshelwood. Untuk itu berlaku asumsi: 1) situs aktif pada permukaan katalis seragam dan memiliki tingkat energi yang sama, 2) maksimum hanya satu molekul reaktan yang dapat teradsorpsi pada situs aktif, 3) molekul-molekul reaktan yang teradsorpsi berkompetisi untuk mendapatkan situs aktif, dan 4) reaksi antara (*R*)-(+)-sitronelal dengan anhidrida asam asetat terjadi setelah kedua reaktan tersebut teradsorpsi pada permukaan katalis.

**Tabel 2.** Konversi, *yield* IPA dan NIPA total, dan stereoselektivitas reaksi siklisasi-asetilasi (*R*)-(+)-sitronelal dengan anhidrida asam asetat pada berbagai perbandingan molar SIT/AA dikatalisis Zn<sup>2+</sup>-Za

Perbandingan molar SIT/AA	Konversi 3 jam (%)	Yield IPA dan NIPA total (%)	Stereoselektivitas terhadap IPA (%)
0,25	99,2	66,4	72,0
0,50	99,2	72,4	72,5
1,00	98,9	70,4	72,5
1,25	85,3	25,2	71,5
1,50	82,6	25,0	72,1



**Gambar 1.** Hubungan *Yield* IPA-NIPA total (%) terhadap durasi reaksi sebagai fungsi dari perbandingan molar SIT/AA pada reaksi siklisasi-asetilasi (*R*)-(+)-sitronelal menggunakan katalis Zn<sup>2+</sup>-Za

Berdasar data laju reaksi yang diperoleh didapatkan persamaan kuadrat dengan membuat grafik  $(1/R) ([SIT]/[AA])$  vs  $[SIT]/[AA]$ . Persamaan kuadrat yang diperoleh disajikan pada Tabel 3.

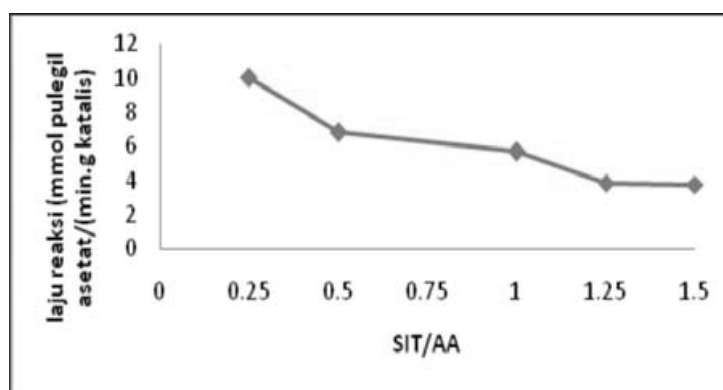
Persamaan kuadrat pada Tabel 3 dapat dipergunakan dalam penentuan konstanta laju reaksi ( $k_{SIT/AA}$ ) dan perbandingan konstanta kesetimbangan adsorpsi ( $K_{SIT/KAA}$ , jika memenuhi persyaratan  $2(a.c)1/2/b$  sama atau mendekati 1. Berdasar syarat tersebut, dipilih data laju dengan persamaan kuadrat pada durasi reaksi 30 menit (nilai  $2(a.c)1/2/b = 1,54$ ). Konstanta laju ditentukan menggunakan rumus  $k_{SIT/AA} = (2/b)$  atau  $k_{SIT/AA} = (a.c)-1/2$ . Nilai  $k_{SIT/AA} = (2/b)$  adalah  $47,619 \text{ mmol (menit. gram katalis)}^{-1}$ , sedangkan nilai  $k_{SIT/AA} = (a.c)-1/2$  adalah  $30,964 \text{ mmol (menit. gram katalis)}^{-1}$ . Nilai perbandingan konstanta kesetimbangan adsorpsi  $K_{SIT/KAA} = (2a/b)$  adalah 7,09.

Berdasarkan perhitungan diketahui bahwa konstanta laju reaksi siklisasi-asetilasi (R)-(+)-sitronelal dengan anhidrida asam asetat menggunakan katalis  $Zn^{2+}$ -Za pada waktu reaksi 30 menit dan temperatur reaksi 80 oC adalah  $30,964 - 47,619 \text{ mmol (menit. gram}$

katalis)-1. Nilai  $K_{SIT/KAA}$  adalah 7,09 menunjukkan bahwa adsorpsi (R)-(+)-sitronelal pada katalis  $Zn^{2+}$ -Za lebih kuat daripada adsorpsi anhidrida asam asetat. Adanya gugus karbonil dan ikatan rangkap C=C pada molekul citronelal diduga menjadi salah satu faktor kuatnya adsorpsi substrat pada permukaan katalis.

Perbedaan kuat adsorpsi tidak hanya ditentukan oleh polaritas pereaksi, tetapi juga ukuran pori dan polaritas katalis. Peningkatan fraksi citronelal pada permukaan katalis menghalangi adsorpsi anhidrida asam asetat, pada jumlah yang berlebihan bahkan dapat menutup pori.

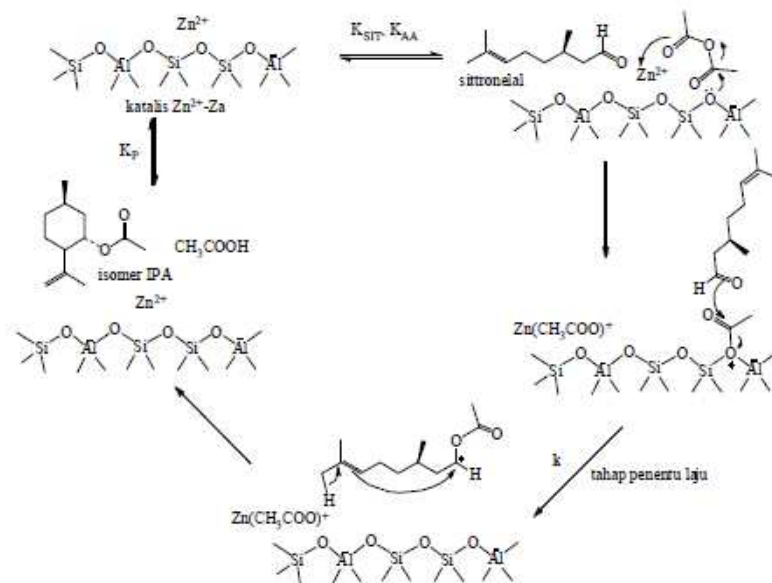
Analog dengan mekanisme yang diusulkan oleh Deraoune pada reaksi astilasi anisol<sup>[14]</sup>, tahap penentu laju adalah pembentukan kompleks asetil-sitronelal. Menurut Freese dan Smith<sup>[15,16]</sup> kation asil dihasilkan dari pereaksi pengasilasi dengan zeolit diusulkan menjadi spesies kritis yang bereaksi dengan substrat teradsorp, sehingga reaksi substrat dengan kompleks asil-zeolit menjadi tahap penentu laju. Hasil eksperimen menunjukkan bahwa semakin besar jumlah ion asetil yang bereaksi dengan (R)-(+)-sitronelal (SIT/AA



**Gambar 2.** Laju reaksi (mmol IPA dan NIPA Total (min. g katalis)-1) Vs Perbandingan molar (R)-(+)-sitronelal dengan anhidrida asam asetat menggunakan katalis  $Zn^{2+}$ -Za

**Tabel 3.** Hasil analisis  $(1/R) ([SIT]/[AA])$  vs  $[SIT]/[AA]$  tiap durasi waktu reaksi siklisasi-asetilasi (R)-(+)-sitronelal dengan anhidrida asam asetat menggunakan katalis  $Zn^{2+}$ -Za

No.	Durasi reaksi (menit)	Persamaan kuadrat	$2(a.c)1/2/b$
1	10	$y = 0,126x^2 - 0,065x + 0,025$	-1,73
2	20	$y = 0,124x^2 - 0,001x + 0,024$	-109,11
3	30	$y = 0,149x^2 + 0,042x + 0,007$	1,54
4	60	$y = 0,292x^2 + 0,074x - 0,002$	-
5	120	$y = 0,943x^2 - 0,520x + 0,168$	-1,53
6	180	$y = 1,637x^2 - 1,200x + 0,351$	-1,26



**Gambar 3.** Usulan mekanisme siklisasi-asetilasi (*R*)-(+)-sitronelal dengan anhidrida asam asetat terkatalis  $Zn^{2+}$ -Za

makin kecil), maka produk reaksi meningkat. Reaksi terkatalis zeolit pada fasa cair tidak hanya tergantung pada rasio reaktan, tetapi juga ukuran pori dan polaritas zeolit. Karena katalis yang digunakan sama, maka usulan mekanisme siklisasi-asetilasi (*R*)-(+)-sitronelal dengan anhidrida asam asetat terkatalisis  $Zn^{2+}$ -Za disajikan pada Gambar 3.

## KESIMPULAN

Kesimpulan yang diperoleh dari hasil penelitian ini adalah:

1. Produk utama siklisasi-asetilasi satu tahap (*R*)-(+)-sitronelal dengan anhidrida asam asetat dikatalis  $Zn^{2+}$ -Za adalah IPA dan NIPA.
2. Analisis kinetika siklisasi-asetilasi (*R*)-(+)-sitronelal dengan anhidrida asam asetat dikatalis  $Zn^{2+}$ -Za dengan model mekanisme Langmuir-Hinshelwood diperoleh nilai konstanta laju  $k = 47,619$  mmol (menit. gram katalis)<sup>-1</sup>, nilai  $k_{SIT}/AA = 30,964$  mmol (menit. gram katalis)<sup>-1</sup>, dan nilai perbandingan konstanta kesetimbangan adsorpsi  $K_{SIT}/K_{AA} = 7,09$ .
3. Kuat adsorpsi sitronelal lebih kuat dari anhidrida asam asetat pada permukaan katalis, jumlah berlebihan sitronelal akan menghambat laju siklisasi-asetilasi sitronelal.

## UCAPAN TERIMAKASIH

Ucapan terimakasih disampaikan kepada LPPM UGM atas pendanaan Hibah untuk Mahasiswa Program Doktor tahun 2009, dan Ass. Prof. Chuah Gaik Khuan atas kesempatan untuk menggunakan GC kolom kiral di Catalysis Laboratory NUS-Singapura, dan Sagita Fapril Widiarto atas kerjasamanya dalam eksperimen di Laboratorium Kimia Organik UGM.

## DAFTAR PUSTAKA

1. Andrade, C. K. Z., Vercillo, O. E., Rodrigues, O. E., and Silveira, D. P., 2004, J.Braz. Chem. Soc., 15, 6: 813-817
2. Chuah, G.K., Liu, S.H., Jaenicke, S, and Harrison, L.J., 2001, J. Catal., 200, 352-359.
3. Chuah, G., K., Nie, Y., and Jaenicke, S., 2006, Chem. Commun., 790-792
4. Ravasio, N., Antenori, M., Babudri, F., Gargano, M., 1997, Stud. Surf. Sci. Catal. 108, 625
5. Arvela, M, Narendra, K., Ville, N., Rainer, S., Tapio, S, Yu, MD, 2004, J. Catal. 225: 155-169.

6. Tateiwa, J., Kimura, A., Takasuka, M., and Uemura, A., 1997, *J.Chem. Soc., Perkin Trans.1*, 2169-2174
7. Alvaro, M., Corma, A, Das, D., Fornés, F., and García, H., 2005, *J. Catal* 231: 48–55.
8. R.A. Sheldon, 1997, *Chem. Ind.*,12.
9. R.A. Sheldon, H. Van Bekkum, 2000. *Fine Chemicals through Heterogeneous Catalysis*, Wiley–VCH, Weinheim.
10. Cahyono, Edy, 2004. *Mekanisme Reaksi Siklisasi Aromatisasi Sitronelal dari Minyak Sereh dengan Katalis Asam Lewis dalam Anhidrida Asetat*, Laporan Penelitian Dasar. Dikti. LEMLIT–UNNES Semarang.
11. Cahyono, Edy, Muchalal; Triyono; Pranowo, Harno Dwi, 2009, *Analysis of the Enantiomers Ratio of Citronellal Using Enantioselective Gas Chromatography*, *Proceedings of International Conferences on Chemical Sciences 2009 (ICCS'09)*, Chemistry Department-Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.
12. Cahyono, Edy; Muchalal; Triyono; Pranowo, Harno Dwi, 2009, *Cyclisation-acetylation of R(+)-Citronellal by Modified Natural Zeolite Catalysts*, *Proceeding of International Seminar ICORAFSS II*, UTM, Johor Bahru.
13. Cahyono, Edy; Kadarwati, Sri, 2007. *The Selectivity of Lewis Acid in the Cyclisation-Acetylation of Citronellal*, *Proceedings of International Conferences on Chemical Sciences 2007 (ICCS'07)*, Chemistry Department-Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.
14. Derouane, E. G., Crehan, G., Dillon, C. J., Bethell, H., He, H., and Derouane-And Hamid, S. B., 2000, *Zeolite Catalyst as Solid Solvent in Fine Chemical Synthesis*, *Journal of Catalyst.*, 410
15. Freese, U., Heinrich F., , dan Roessner, F., 1999, *Catal Today* 49, 237.
16. Smith, K., Zenhua, Z., dan Hodgson, P.K.G., 1998, *J. Mol. Cat. A* 134, 121.