



KOVALEN: Jurnal Riset Kimia

<https://bestjournal.untad.ac.id/index.php/kovalen>



Siklisasi Sitronelal Menggunakan Polimer Penyangga Katalis H₂SO₄ Berbahan Dasar Eugenol

[Citronellal Cyclization Using Polymer Based-Eugenol Supported H₂SO₄ Catalyst]

Moh. Rifki Saputra*, Erwin Abd Rahim, Husain Sosidi, Ni Ketut Sumarni

Program Studi Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Tadulako, Palu

Abstract. Research on citronellal cyclization using a polymer based on eugenol supported H₂SO₄ catalyst has been carried out. The study aim was to determine the ratio of the addition of polymer based-eugenol supported H₂SO₄ catalyst used to produce the highest isopulegol. Citronellal cyclization was carried out using variations of catalyst concentration (1, 2, 3, 4, and 5%) and reaction time (30, 60, and 90 minutes). The results have obtained a yield of 50.67% found in the catalyst concentration of 1% and 90 minutes reflux time. From the results of GC-MS analysis, 29 compounds were read and among them isopulegol which was read at retention time 19.703 at peak 9 and peak area 4.76%. And the isopulegol results obtained are 11.34%.

Keywords: Cyclization reaction, citronellal, eugenol, isopulegol

Abstrak. Telah dilakukan penelitian tentang reaksi siklisasi sitronelal dengan menggunakan polimer berbahan dasar eugenol penyangga katalis. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui rasio polimer berbahan dasar eugenol penyangga katalis H₂SO₄ yang dapat digunakan untuk memperoleh isopulegol dengan rendemen tertinggi. Siklisasi sitronelal dilakukan dengan menggunakan variasi konsentrasi katalis (1, 2, 3, 4, dan 5%) dan waktu reaksi (30, 60 dan 90 menit). Hasil penelitian menunjukkan rendemen sebesar 50,67% pada konsentrasi katalis 1% dan waktu reaksi 90 menit. Berdasarkan analisis GC-MS diperoleh isopulegol pada waktu retensi 19,703 menit yaitu pada puncak 9 dengan luas area 4,79%. Rendemen isopulegol yang diperoleh sebanyak 11,34%.

Kata Kunci: Reaksi siklisasi, sitronelal, sitronelal, eugenol, isopulegol

Diterima: 23 September 2019, Disetujui: 17 April 2021

Sitasi: Saputra, M.R., Rahim, E.R., Sosidi, H., & Sumarni, N.K. (2021). Siklisasi Sitronelal Menggunakan Polimer Penyangga Katalis H₂SO₄ Berbahan Dasar Eugenol. *KOVALEN: Jurnal Riset Kimia*, 7(1): 77-82.

LATAR BELAKANG

Sitronelal adalah senyawa monoterpen aldehida yang mempunyai gugus tidak jenuh yang diperoleh dari tanaman serih wangi (Lenardao *et al.*, 2007). Struktur sitronelal mempunyai dua gugus fungsi yaitu karbonil dan ikatan rangkap, dan atom C kiral. Adanya satu atom karbon kiral sehingga sitronelal dapat

dikonversi menjadi pusat asimetris pada isopulegol (C₁₀H₁₈O) (Iftitah *et al.*, 2010).

Beberapa turunan senyawa sitronelal seperti mentol sintesis, hidroksi sitronelal, ester geraniol dan ester sitronelol banyak dibutuhkan dalam industri formulasi parfum berkualitas tinggi, *flavor* dan obat-obatan (Mustikowati *et al.*, 2014; Sabini, 2006). Tingginya kebutuhan akan turunan sitronelal tersebut dalam bidang industri mendorong para ilmuwan

* Corresponding author

E-mail: mohammadrifkisaputra_s@yahoo.com

<https://doi.org/10.22487/kovalen.2021.v7.i1.13660>



mengembangkan metode sintesis yang bersifat stereoselektif, salah satunya yaitu dengan proses siklisasi sitronelal menjadi isopulegol. Dengan adanya katalis asam reaksi siklisasi dapat berlangsung (Imachi *et al.*, 2007).

Telah banyak dilakukan penelitian untuk mendapatkan senyawa isopulegol dengan katalis asam. Penggunaan $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ pada aktivitas dan selektivitas terhadap isopulegol yang dihitung berdasarkan pada perubahan komposisi hasil reaksi yang ditentukan menggunakan GC-MS menghasilkan sebesar 87,80% (Fatimah *et al.*, 2008).

Siklisasi-asetilasi sitronelal menggunakan katalis FeCl_3 serta ZnCl_2 menghasilkan 60% campuran isopulegol asetat, neoisopulegol asetat dan dengan menggunakan katalis ZnCl_2 juga menghasilkan 63% campuran isopulegol asetat, neoisopulegol asetat (Anshori *et al.*, 2008).

Nisyak *et al.* (2017) telah melakukan konversi sitronelal menjadi isopulegol dengan menggunakan katalis ZnBr_2 menghasilkan senyawa isopulegol sebesar 75,28%, namun ZnBr_2 bersifat higroskopis dan tidak ramah lingkungan. Hal tersebut mendorong pengembangan katalis heterogen yang ramah lingkungan serta memberikan stereoselektivitas tinggi pada produk yang diinginkan. Sehingga diperlukan satu upaya yaitu dengan menggunakan katalis asam padat. Katalis asam padat telah berkembang di lingkungan para peneliti sintesis dalam reaksi homogen dan heterogen. Salah satu katalis asam padat yaitu polimer berbasis dasar eugenol yang dapat diaplikasikan sebagai polimer penyangga katalis. Eugenol adalah senyawa yang diperoleh dari bahan alam dengan harga murah yang mengandung gugus fungsi fenolikhidrosil dan allil. Kelebihan

lainnya dari katalis asam padat ini yaitu ramah terhadap lingkungan dan mudah dilarutkan dalam pelarut organik pada umumnya (Rahim, 2016). Perlu dilakukan penelitian untuk memperoleh isopulegol dengan menggunakan katalis asam padat.

METODE PENELITIAN

Bahan dan Peralatan

Bahan yang digunakan pada penelitian ini yaitu sitronelal, eugenol, asam sulfat p.a, asam asetat glasial, methanol, *n*-heksan, aquades dan tisu.

Alat yang digunakan pada penelitian ini yaitu termometer, *hot plate*, labu alas bulat, magnetik stirrer, alat refluks, dan GC-MS (*GC17A MSQP 5000 Shimadzu*).

Prosedur Penelitian

Pembuatan katalis asam padat

Eugenol sebanyak 10 gram dimasukkan ke dalam gelas kimia 250 ml dan ditambahkan 2,5 ml larutan $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-CH}_3\text{COOH}$ (perbandingan 4:1 (b/v)) sambil diaduk. Katalis ditambahkan sedikit demi sedikit. Polimer terbentuk ditandai dengan munculnya asap putih pekat dan polimer mengental di dinding gelas kimia. Polimerisasi dihentikan dengan menambahkan 4 tetes metanol pada campuran sehingga polimer mengental dan mengeras (Rahim *et al.*, 2019).

Siklisasi sitronelal dengan menggunakan katalis asam padat (polimer berbasis dasar eugenol penyangga katalis H_2SO_4)

Sitronelal sebanyak 10gr dimasukkan ke dalam labu reaktor yang telah dilengkapi dengan pengaduk magnet, lalu tambahkan katalis asam padat variasi 1%, 2%, 3%, 4%, 5% dengan pengadukan pada suhu 80°C. Produk reaksi diambil pada variasi waktu yang berlainan (30 menit, 60 menit, 90 menit).

Pengambilan produk dilakukan memipet sedikit sampel dalam labu reactor, kemudian diletakkan pada microtube 1,5 mL. Proses pemisahan katalis dengan produk reaksi dilakukan dengan cara melarutkan hasil reaksi menggunakan heksan dan dicuci dengan air lalu dicuci kembali lagi dengan metanol. Produk reaksi yang diperoleh dianalisis dengan menggunakan GC-MS (Iftitah *et al.*, 2010; Imachi *et al.*, 2007).

HASIL DAN PEMBAHASAN

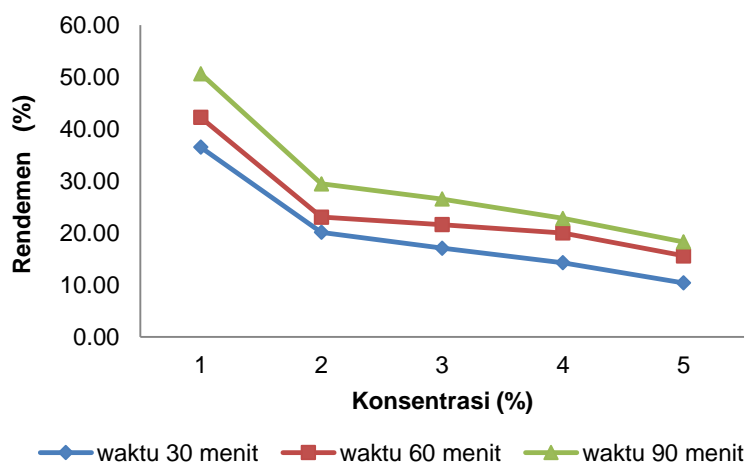
Katalis Asam Padat

Pembuatan katalis asam padat baru dibuat melalui reaksi antara eugenol dan $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-CH}_3\text{COOH}$. Reaksi ini terjadi ditandai dengan muncul asap putih dan polimer melekat didinding gelas kimia. Hal ini sesuai pada penelitian (Hikmah *et al.*, 2018) melaporkan bahwa polimerisasi terjadi ditandai dengan adanya asap putih tebal dan polimer melekat pada dinding gelas kimia. Katalis asam padat memiliki warna ungu kehitaman. Metode

pembuatan katalis ini mudah dan hanya memerlukan waktu sekitar 1 menit.

Reaksi Siklisasi Sitronelal Menggunakan Katalis Asam Padat

Siklisasi sitronelal dapat dilakukan dengan cara mereaksikan sitronelal dengan HCl, H_2SO_4 , asam asetat, Al_2O_3 aktif bersifat asam, zeolit, bentonit maupun lempung aktif. Reaksi tersebut menghasilkan isopulegol yang merupakan senyawa prekursor pembentukan mentol (Sastrohamidjojo, 2006). Pada penelitian ini sitronelal cara reaksikan dengan katalis asam padat baru berbahan dasar eugenol yang ramah lingkungan dan kemudian cuci dengan *n*-heksan-air (1:2) dan metanol yang bertujuan untuk memisahkan antara produk dan katalisnya. Pada proses pemisahan tersebut terdapat 2 lapisan yang terdiri dari lapisan atas yaitu rendemen isopulegol dan lapisan bawahnya adalah aquades dan methanol. Menurut Menurut Piel *et al.* (2005), kerapatan jenis isopulegol kecil bila dibandingkan dengan air sehingga lapisan isopulegol berada paling atas.



Gambar 1. Kurva pengaruh konsentrasi katalis dan waktu refluks terhadap isopulegol yang dihasilkan

Dari hasil grafik pada Gambar 1 dapat dilihat bahwa semakin tinggi konsentrasi katalis semakin rendah pula rendemen yang dihasilkan namun semakin tinggi waktu refluks semakin

tinggi pula rendemen yang dihasilkan. Hasil dengan rendemen tertinggi sebesar 50,67% terdapat pada konsentrasi katalis 1% dan waktu refluks 90 menit. Pada perlakuan ini

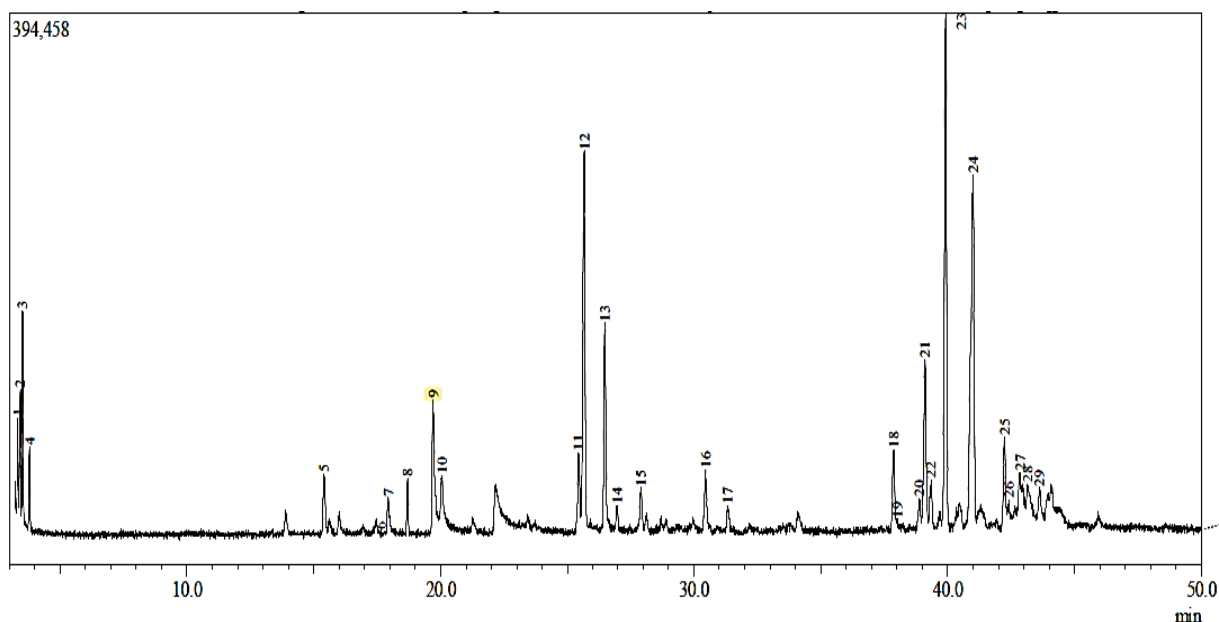
dilakukan variasi waktu refluks yang bertujuan untuk melihat hasil rendemen tertinggi.

Hasil Analisis Isopulegol dengan Menggunakan GC-MS

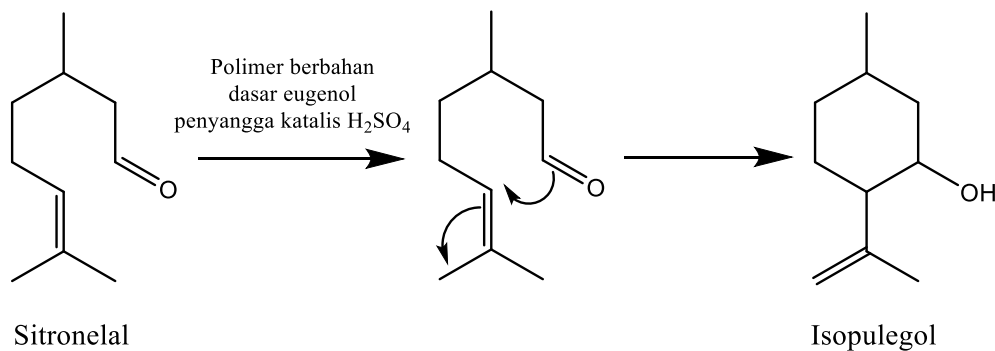
Hasil analisis GC-MS, terbaca 29 senyawa dan diantaranya terdapat senyawa isopulegol yang terbaca pada waktu retensi 19,703, di puncak 9, luas puncak 4.76% dan hasil isopulegol didapatkan yaitu 11,34% (Gambar 2). Hasil ini berdasarkan perbandingan spectra MS dengan spektra standard dari isopulegol dengan indeks

kemiripan (SI)= 87. Puncak yang dihasilkan bukan hanya isopulegol namun terdapat senyawa-senyawa lainnya yang perlu diidentifikasi lebih lanjut.

Isopulegol, $C_{10}H_{18}O$, merupakan intermediet dalam industri pembuatan mentol ($C_{10}H_{20}O$) 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 (Gambar 3) (Chuah et al., 2001).



Gambar 2. Kromatogram isopulegol



Gambar 3. Siklisasi sitronelal menjadi Isopulegol

Tabel 1. Sifat fisik dan kimia isopulegol (2-Isopropenyl-5-methylcyclohexan)

Parameter Fisika-Kimia	Sifat dan Nilai
Massa molar	154,25 g.mol ⁻¹
Titik didih	212°C
Keadaan fisik	Cair
Warna	Tidak berwarna
Kelarutan	Larut dalam etanol dan larut dalam air
Indeks bias	1,471 (20°C)

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian dapat disimpulkan bahwa rasio terbaik untuk penambahan polimer penyangga katalis H₂SO₄ berbahan dasar eugenol yaitu rasio 1% dengan rendemen 50,67% dan isopulegol yang diperoleh sebesar 11,34%.

DAFTAR PUSTAKA

- Anshori, J. A., Muchalal, Sutarno, Zainuddin, A., Hidayat, A. A., & Subroto, T. (2008). Siklisasi-Asetilasi Sitronelal Dikatalisis FeCl₃ dan ZnCl₂. *Prosiding Konferensi Minyak Atsiri*. Konferensi Minyak Atsiri, Bogor.
- Chuah, G. K., Liu, S. H., Jaenicke, S., & Harrison, L. J. (2001). Cyclisation of Citronellal to Isopulegol Catalysed by Hydrous Zirconia and Other Solid Acids. *Journal of Catalysis*, 200(2), 352–359. <https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3208>
- Fatimah, I., Rubiyanto, D., & Huda, T. (2008). Peranan Katalis TiO₂/SiO₂-Montmorillonit Pada Reaksi Konversi Sitronelal Menjadi Isopulegol. *Reaktor*, 12(2), 83–89. <https://doi.org/10.14710/reaktor.12.2.83-89>
- Hikmah, S. A., Rahim, E. A., & Musafira, M. (2018). Sintesis Dan Karakteristik Polieugenol Dari Eugenol Menggunakan Katalis H₂SO₄ – CH₃COOH. *KOVALEN: Jurnal Riset Kimia*, 4(3), 285–296. <https://doi.org/10.22487/kovalen.2018.v4.i3.11855>
- Iftitah, E. D., Muchalal, M., Trisunaryanti, W., & Armunanto, R. (2010). Cyclization And Hydrogenation Of (+)-Citronellal To Menthols Over ZnBr₂ AND Ni Catalysts Supported On γ-Al₂O₃. *Indonesian Journal of Chemistry*, 10(2), 201–206. <https://doi.org/10.22146/ijc.21461>
- Imachi, S., Owada, K., & Onaka, M. (2007). Intramolecular carbonyl-ene reaction of citronellal to isopulegol over ZnBr₂-loading mesoporous silica catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 272(1), 174–181. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2007.03.032>
- Lenardao, E., Botteselle, G., de Azambuja, F., Perin, G., & Jacob, R. (2007). Citronellal as Key Compound in Organic Synthesis. *Tetrahedron*, 63(29), 6671–6712. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2007.03.159>
- Mustikowati, M., Siadi, K., & Kusumo, E. (2014). Transformasi Sitronelal Menjadi Sitronelol Dengan Reduktor NaBH₄ Dan Hidrogenasi Terkatalis Ni/Zeolit Beta. *Indonesian Journal of Chemical Science*, 3(1), Article 1. <https://journal.unnes.ac.id/sju/index.php/ijcs/article/view/2873>
- Nisyak, K., Iftitah, E. D., & Tjahjanto, R. T. (2017). Konversi Sitronelal Menjadi Senyawa Isopulegol dengan Katalis ZnBr₂/β-Zeolit. *Jurnal Kimia dan Kemasan*, 39(2), 47–54. <https://doi.org/10.24817/jkk.v39i2.3306>
- Piel, C., Montagne, L., Sève, B., & Lallès, J.-P. (2005). Increasing digesta viscosity using carboxymethylcellulose in weaned piglets stimulates ileal goblet cell numbers and maturation. *The Journal of Nutrition*, 135(1), 86–91. <https://doi.org/10.1093/jn/135.1.86>

- Rahim, E. A. (2016). Sintesis Absolut Asimetrik Baru. *KOVALEN: Jurnal Riset Kimia*, 2(1), Article 1. <http://jurnal.untad.ac.id/jurnal/index.php/kovalen/article/view/6045>
- Rahim, E. A., Rihday, A., Bahri, S., & Pusptasari, D. J. (2019). Transesterifikasi In Situ Biji Kelor (*Moringa oleifera* Lam) Menggunakan Polimer Berbahan Dasar Eugenol Sebagai Penyangga Katalis H₂SO₄. *KOVALEN: Jurnal Riset Kimia*, 5(3), 263–270. <https://doi.org/10.22487/kovalen.2019.v5.i3.12662>
- Sabini, D. (2006). Aplikasi Minyak Atsiri Pada Produk Home care dan Personal Care. *Prosiding Konferensi Nasional Minyak Atsiri 2006*. Konferensi Nasional Minyak Atsiri 2006, Solo.