

SIKLISASI-ASETILASI SITRONELAL DIKATALISIS FeCl_3 DAN ZnCl_2

Jamaludin Al Anshori ^{1*}, Muchalal ², Sutarno ², Achmad Zainuddin ¹, Ace T Hidayat ¹,
Toto Subroto ¹

¹ Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Padjadjaran,
Jl. Raya Jatinangor km 21 Sumedang, Jawa Barat, Indonesia

² Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas
Gadjah Mada, Yogyakarta, Indonesia

* Tlp./Fax. 0222507874, E-mail: jamaludin@unpad.ac.id

ABSTRAK

Telah dilakukan siklisasi-asetilasi sitronelal dikatalisis asam Lewis FeCl_3 dan ZnCl_2 . Sitronelal diperoleh dari minyak serih wangi dengan destilasi fraksinasi vakum. Elusidasi struktur produk ditentukan berdasarkan data-data spektroskopi GC-FID, GC-MS, FTIR, dan ¹H-NMR. Stereoisomer produk ditentukan dengan bantuan komputasi. Semua hasil penelitian dibandingkan terhadap literatur yang tersedia. Siklisasi-asetilasi sitronelal dengan asam asetat anhidrida dikatalisis asam Lewis FeCl_3 dapat menghasilkan 60% campuran (-)-isopulegil asetat, (+)-neoisopulegil asetat, (+)-isoisopulegil asetat dengan rasio 16:6:1, sedang untuk katalis asam Lewis ZnCl_2 dihasilkan 63% campuran (-)-isopulegil asetat, (+)-neoisopulegil asetat, (+)-isoisopulegil asetat dengan rasio 122:43:1.

Kata kunci: minyak serih wangi, sitronelal, isopulegil asetat, asam Lewis.

PENGANTAR

Indonesia tahun 2002 mengekspor 173.294 ton minyak serih wangi ke Eropa, Amerika, Jepang, India, Taiwan, Singapura dan Timur Tengah. Komoditi ini senilai US\$ 1.150.393. Nilai ekspor tertinggi pada tahun 1975-1980 mencapai 57% dari total volume minyak serih wangi yang diperdagangkan di dunia (4000 ton/tahun) [1].

Menurut Sastrohamidjojo, Indonesia belum mampu mengolah minyak atsiri sebagai bahan mentah menjadi bahan yang langsung digunakan dalam industri kosmetika [2]. Akibatnya Indonesia hanya menjadi pengimpor hasil olahan minyak atsiri yang harganya jauh lebih mahal. Minyak serih wangi tipe Jawa mengandung sembilan komponen yang telah diidentifikasi dengan kromatografi gas spektroskopi massa, spektrofotometer inframerah, dan resonansi magnetik inti proton, yaitu: α -pinena, limonene, linalool, sitronelal, sitronelol, geraniol, sitronelil asetat, β -kariofilena, dan elamol [3].

Turunan senyawa sitronelal dan geraniol seperti hidroksi sitronelal, mentol sintetis, ester geraniol dan ester sitronelol banyak dibutuhkan industri formulasi parfum berkualitas tinggi, *flavor*, *fragrance*, obat-obatan, *repellent*, di samping itu minyak sereh wangi secara langsung juga dipakai sebagai *Top/middle Note* pada produk *home care* dan *personal care* karena bermanfaat menenangkan, antiseptik, tolak nyamuk, membantu melemaskan otot, dan bau harumnya membangkitkan gairah. Di Indonesia digunakan untuk krim detergen dan produk pembersih rumah tangga [4].

Tingginya kebutuhan turunan senyawa sitronelal dan geraniol tersebut mendorong para ilmuwan mengembangkan metode sintesis yang bersifat stereoselektif. Dalam penelitian ini akan dilakukan konversi sitronelal menjadi pulegil asetat melalui (1) isolasi sitronelal dari minyak sereh, (2) siklisasi-asetilasi sitronelal menjadi pulegil asetat.

Siklisasi intramolekular sitronelal dapat terjadi dengan cara mereaksikan sitronelal dengan HCl, H₂SO₄, asam asetat anhidrida, Al₂O₃ aktif bersifat asam, zeolit, bentonit, maupun lempung aktif. Reaksi tersebut menghasilkan isopulegol yang merupakan senyawa prekursor pembentukan mentol melalui hidrogenasi katalitik Raney-Ni [3, 5].

Katalis zirkonium hidroksida dan zirkonia fosfat menurut hasil penelitian Chuah *et al.* [6] mempunyai aktivitas dan selektivitas yang sangat baik untuk siklisasi sitronelal menjadi isopulegol. Keberadaan situs asam Lewis dan Bronsted katalis sangat penting dalam siklisasi sitronelal.

Menurut Iftitah menggunakan katalis Zn/ γ -Alumina dalam pelarut metanol untuk mensintesis senyawa yang sama dari sitronelal. Hasil yang diperoleh adalah konversinya mencapai 95,48% dan stereoselektivitas terhadap (-)-isopulegol 63,87% [7].

Maki-Arvela, *et al.* [8] menyatakan bahwa zeolit dan bahan-bahan mesopori sangat baik digunakan untuk siklisasi sitronelal menjadi isopulegol pada atmosfer nitrogen dan dalam pelarut sikloheksan. Stereoselektivitas terhadap masing-masing isomer isopulegol hanya dipengaruhi oleh kestabilan senyawa intermediet isopulegol terprotonasi, bukan dipengaruhi oleh tinggi rendahnya konsentrasi asam Bronsted, asam Lewis, dan daerah permukaan tertentu suatu katalis.

Senyawa-senyawa pulegil asetat, dan pulegol adalah jenis senyawa organik cincin 6 sederhana. Untuk menentukan besaran fisik senyawa tersebut metode semiempiris sudah cukup memadai. Metode semiempirik PM3 dapat digunakan karena dirancang untuk memproduksi panas pembentukan dan struktur geometri dari sejumlah besar molekul organik. Kesalahan mutlaknya lebih kecil dibanding metode AM1 dan MNDO.

METODE PENELITIAN

Bahan Penelitian

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah Minyak sereh wangi (Toko Sari Warna Jogjakarta), besi(III) klorida ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), ZnCl_2 , asam asetat anhidrida ($(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$), *n*-heksana, natrium sulfat anhidrat (Na_2SO_4), gas nitrogen teknis, vaselin silikon, kertas pH universal.

Alat Penelitian

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah seperangkat alat destilasi fraksinasi pengurangan tekanan, seperangkat alat refluks, kromatografi gas-FID (*Hewlett Packard 5890 Series II*), kromatografi gas-spektrometer massa (*Shimadzu QP 2010*), spektrofotometer inframerah (*Shimadzu FTIR 8201 PC*), spektrometer $^1\text{H-NMR}$ (*JNM PMX 50 NMR*), XRD (*Shimadzu XRD 6000*), polarimeter (*E-Hartnack Ritter Germany*), refraktometer (*AB-Refractometer Nar-IT*), *hot plate magnetic stirrer* (*Cimarec 2 Termolyne*), *heating mantle*, alat-alat gelas dan seperangkat komputer dilengkapi dengan perangkat lunak komputasi.

Jalannya Penelitian

Isolasi sitronelal dari minyak sereh

Sampel minyak sereh wangi dianalisis dengan GC-MS untuk mengetahui komponen penyusunnya. Sitronelal diperoleh dari destilasi fraksinasi pengurangan tekanan 250 mL minyak sereh wangi. Destilat-destilat dipisahkan antara satu dengan yang lainnya berdasarkan temperatur kesetimbangan *liquid-vapour* dan setiap fraksi dianalisis dengan GC-FID. Fraksi sitronelal yang masih tercampur dengan komponen yang lain didestilasi ulang. Hasilnya diidentifikasi dengan GC-MS, FTIR dan $^1\text{H-NMR}$.

Siklisasi sitronelal menjadi pulegil asetat

Asam Lewis FeCl_3 1,72 gram (10 mmol) dan 7,2 mL (120 mmol) asam asetat anhidrida dimasukkan dalam labu leher tiga dilengkapi pendingin balik yang ditutup ujungnya dengan silika gel, diaduk tanpa pemanasan. Selanjutnya 7,0 mL (60 mmol) sitronelal diteteskan ke dalam sistem reaksi sambil diaduk pada temperatur kamar dan dialiri gas nitrogen. Rasio mol sitronelal, asam asetat anhidrida dan katalis FeCl_3 adalah 6:12:1. Campuran terus diaduk selama 3 jam.

Setelah 3 jam reaksi, sistem reaksi dipindahkan ke corong pisah 125 mL, ditambah 10 mL air dan 10 mL *n*-heksana. Campuran dikocok terbentuk dua lapisan, lapisan organik dipisahkan, kemudian dicuci air sampai netral dan dikeringkan dengan natrium sulfat anhidrat. Hasil reaksi dianalisis dengan GC-FID, GC-MS, FTIR, dan $^1\text{H-NMR}$.

Pekerjaan yang sama (siklisasi sitronelal) dengan mengganti katalis FeCl_3 dengan katalis ZnCl_2 . Asam Lewis ZnCl_2 1,36 g, 11 mL asam asetat anhidrida, dan 11 mL sitronelal direaksikan pada 80 °C. Analisis hasil akhir sama seperti menggunakan katalis FeCl_3 .

HASIL DAN PEMBAHASAN

Isolasi Sitronelal dari Minyak Sereh

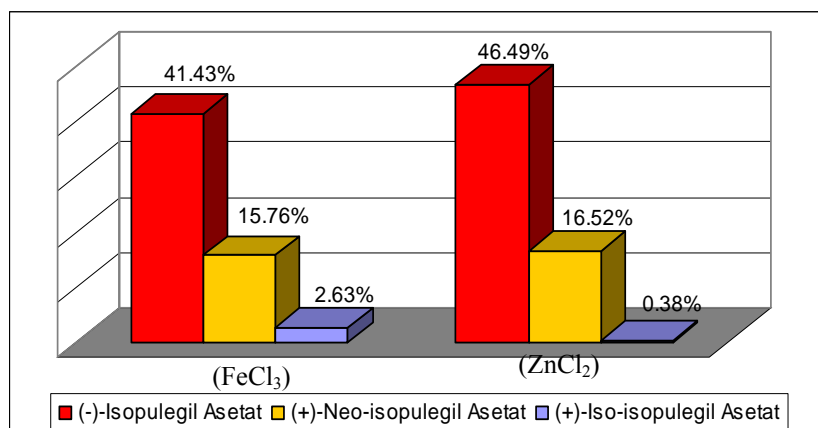
Destilasi fraksinasi pengurangan tekanan 250 mL minyak sereh wangi pada kondisi pemisahan 110-115°C/2,5 cmHg diperoleh sitronelal di fraksi ke-2 45% ($\pm 112,5$ mL) dan redestilasi pada kondisi yang sama diperoleh sitronelal 89,82%. Sifat fisik sitronelal yang diperoleh, sudut polarisasi $[\alpha]_D^{27} +8,35^\circ$, berat jenis $[\rho_{27}] 0,8570$ g/mL, dan indeks biasnya $[\eta^{20}] 1,4478$, sedang untuk sitronelal baku (*E.Merck*) adalah $[\alpha]_D^{27} +3,80^\circ$, $[\rho_{27}] 0,8469$ g/mL, dan $[\eta^{20}] 1,4373$. Membandingkan kedua data sifat fisik tersebut dapat disimpulkan bahwa bahan baku sitronelal hasil isolasi relatif bukan campuran rasemik, jika digunakan untuk mensintesis senyawa turunannya hanya akan menghasilkan diastereomer dan bukan campuran enantiomer.

Siklisasi Sitronelal menjadi Pulegil Asetat

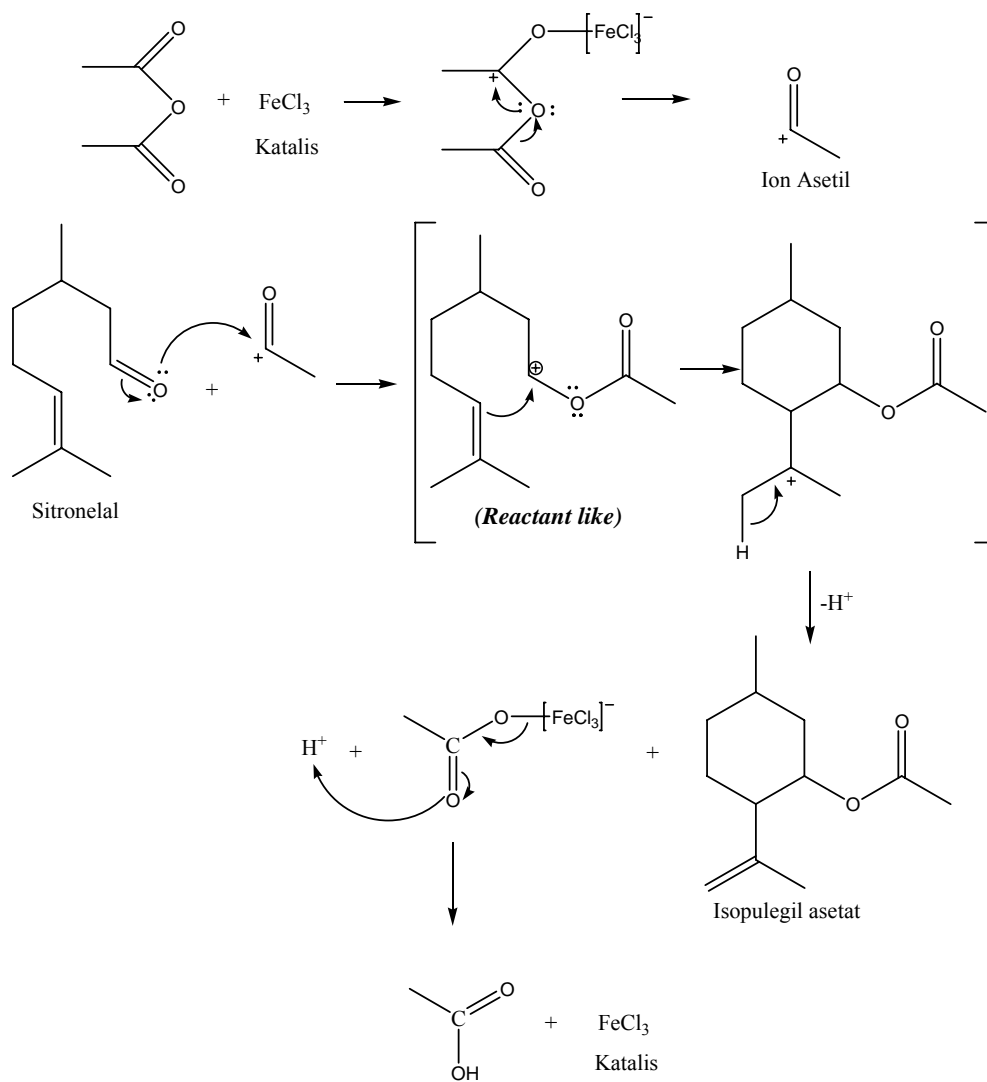
Siklisasi sitronelal dilakukan dengan menggunakan dua katalis asam Lewis dan temperatur reaksi yang berbeda. Siklisasi yang pertama antara *R*-sitronelal 89% hasil

isolasi dari minyak sereh wangi Mahapengiri, asam asetat anhidrida, dan katalis FeCl_3 pada temperatur ruang dalam kondisi atmosfer nitrogen selama 3 jam, siklisasi yang kedua antara *R*-sitronelal 89%, asam asetat anhidrida, dan katalis ZnCl_2 pada temperatur $80\text{ }^\circ\text{C}$ dalam kondisi atmosfer nitrogen selama 3 jam. Rasio produk stereoisomer pulegil asetat untuk katalis FeCl_3 16:6:1 sedang untuk katalis ZnCl_2 122:43:1 (Gambar 1). Perbedaan rasio tersebut dapat dipahami karena perbedaan sifat dan reaktivitas kedua asam Lewis tersebut. FeCl_3 lebih reaktif daripada ZnCl_2 .

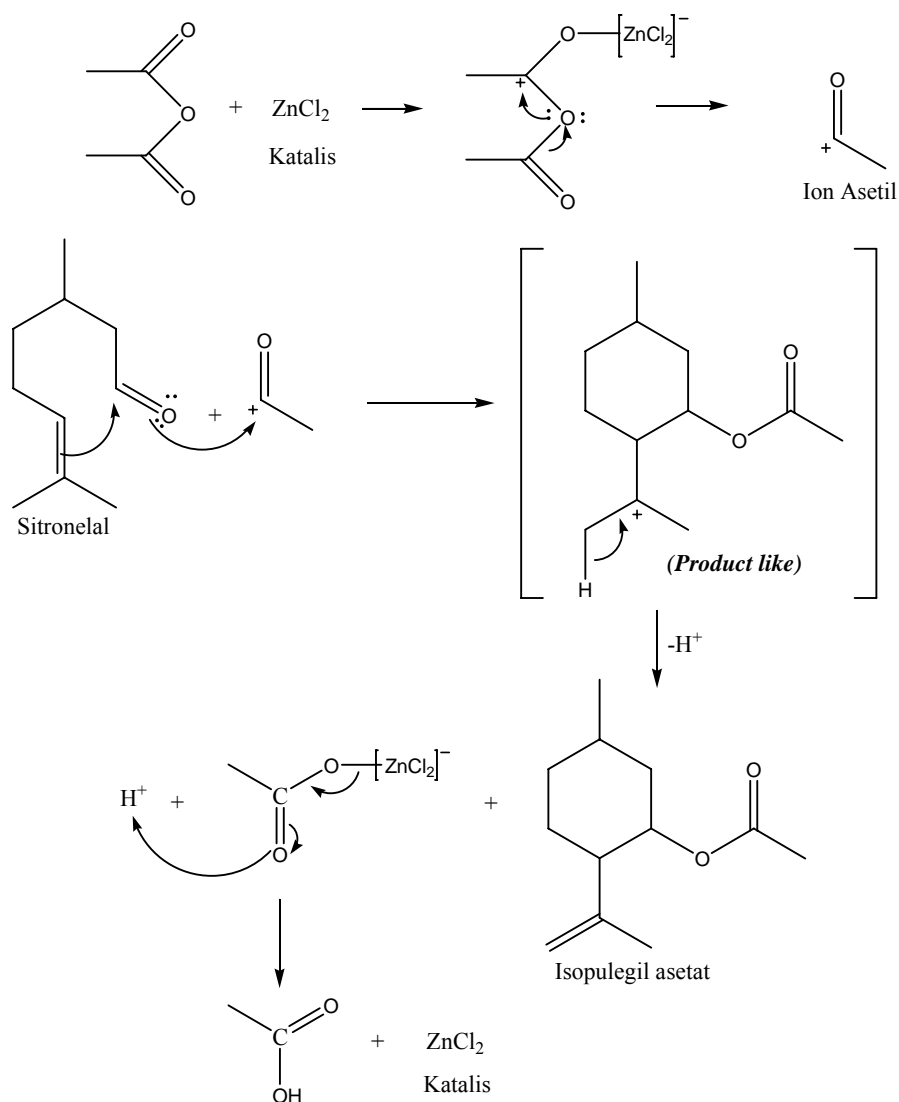
Menurut postulat Hammond dalam Isaacs [9] bahwa pereaksi yang reaktif (eksotermis) akan menghasilkan intermediet *reactan like* sedang pereaksi yang selektif (endotermis) akan menghasilkan intermediet *product like*. Intermediet tersebut menjadi penentu laju reaksi, sehingga disimpulkan bahwa intermediet utama penentu laju reaksi siklisasi sitronelal menjadi pulegil asetat (katalis FeCl_3) akan menyerupai reaktannya sedang untuk katalis ZnCl_2 akan menyerupai produknya. Mekanisme siklisasinya disajikan pada Gambar 2 dan 3.



Gambar 1 Persentase stereoisomer pulegil asetat hasil siklisasi dengan katalis FeCl_3 (T ruang) dan ZnCl_2 (T $80\text{ }^\circ\text{C}$)



Gambar 2 Mekanisme reaksi sitronelal dengan asam asetat anhidrida (siklisasi intramolekular) yang dikatalisis FeCl_3



Gambar 3 Mekanisme reaksi sitronelal dengan asam asetat anhidrida (siklisasi intramolekular) yang dikatalisis $ZnCl_2$

KESIMPULAN

Siklisasi sitronelal dengan asam asetat anhidrida dikatalisis asam Lewis $FeCl_3$ dapat menghasilkan 60% campuran (-)-isopulegil asetat, (+)-neoisopulegil asetat, (+)-isoisopulegil asetat dengan rasio 16:6:1 sedang untuk katalis asam Lewis $ZnCl_2$ dihasilkan 63% campuran (-)-isopulegil asetat, (+)-neoisopulegil asetat, (+)-isoisopulegil asetat dengan rasio 122:43:1.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih yang sebesar-besarnya kepada Direktur dan Staf I-MHERE Universitas Padjadjaran yang telah memberikan dukungan dan bantuan dana dalam pelaksanaan penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Wahyuni, S., Hobir, dan Nuryani, Y., 2003, Perkembangan Teknologi TRO Vol. XV, No 2: Status Pemuliaan Tanaman Serai Wangi, Balitro.
- [2] Sastrohamidjojo, H., 2006, Produk Turunan Minyak Atsiri dan Potensi Pasar, Konferensi Nasional Minyak Atsiri 2006, Solo.
- [3] Sastrohamidjojo, H., 1981, *Study of Some Indonesian Essential Oil*, Disertasi S3 FMIPA UGM, Yogyakarta.
- [4] Sabini, D., 2006, Aplikasi Minyak Atsiri pada Produk *Home Care* dan *Personal Care*, Konferensi Nasional Minyak Atsiri 2006, Solo.
- [5] Priatmoko, 1990, Sintesis Mentol dari Sitronelal Hasil Isolasi dari Minyak Sereh. Tesis FMIPA UGM Jogjakarta.
- [6] Chuah, G.K., Liu, S.H., Jaenicke, S., and Harrison, L.J., 2001, *J. Catal.*, 200:352-359.
- [7] Iftitah, E.D., 2005, Sintesis Isopulegol dari (+)-Sitronelal Menggunakan Katalis Zn/ γ -Alumina, Tesis FMIPA UGM Jogjakarta.
- [8] Maki-Arvela, P., Kumar, N., Nieminen, V., Sjoholm, R., Salmi, T., and Yu. Murzin, D., 2004, *J. Catal.*, 225:155-169.
- [9] Isaacs, N. S., 1990, *Physical Organic Chemistry*, English Language Book Society, Longman Group UK Ltd. England.