

**Siklisasi Intramolekuler Sitronelal Dikatalisis
Zeolit Dan Bahan Mesoporus**

Karya Tulis Ilmiah

**Disusun oleh:
Jamaludin Al Anshori, S.Si., M.Sc.**



**Jurusan Kimia
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Universitas Padjadjaran
Bandung
2009**

**Siklisasi Intramolekuler Sitronelal Dikatalisis
Zeolit Dan Bahan Mesoporus**

Karya Tulis Ilmiah

Mengetahui
Kepala Lab. Kimia Organik

Bandung, April 2009
Penyusun

Tati Herlina,MSi.
NIP. 131 772 457

Jamaludin Al Anshori, S.Si., M.Sc.
NIP. 132 306 074

ABSTRAK

Siklisasi intramolekuler (+)-sitronelal dan rasemat citronelal menggunakan katalis zeolit, bahan-bahan mesoporus dan silika dalam atmosfer nitrogen dengan pelarut sikloheksana telah dilakukan. Laju siklisasi tertinggi diamati melalui bahan-bahan mesoporus dan zeolit beranggotakan cincin-12 dengan konsentrasi asam Brønsted yang tinggi. Laju siklisasi yang sangat rendah didapatkan melalui silika dengan konsentrasi asam Brønsted yang rendah. Laju siklisasi yang rendah juga diamati melalui H-ZSM-5 berpori yang merupakan zeolit beranggotakan cincin-10 dengan konsentrasi asam Brønsted yang tinggi. Hal ini dikarenakan terbatasnya difusi produk pada celah pori-pori yang sempit. Selektivitas produk siklisasi sangat tinggi melalui semua katalis. Konsentrasi situs asam Brønsted dan asam Lewis tidak mempengaruhi stereoselektivitas terhadap pulegol. Struktur penyangga dari katalis sedikit berpengaruh terhadap stereoselektivitasnya. Perhitungan kestabilan reaksi intermediet karbokation sangat berhubungan dengan stereoselektivitas yang diamati. Stereoselektivitas tersebut disamakan baik dari campuran rasemat citronelal atau enansiomer murni (+)-sitronelal ; berdasarkan penelitian ini dihasilkan delapan pulegol yang berbeda dari rasemat citronelal dan empat pulegol yang terbentuk dari (+)-sitronelal.

Kata Kunci: citronelal, siklisasi, isopulegol, zeolit, bahan mesoporus

ABSTRACT

Intramolecular cyclization of (+)-citronellal was investigated over zeolites and mesoporous materials as well as on silica under a nitrogen atmosphere in cyclohexane as a solvent. The highest cyclization rates were observed over mesoporous materials and 12-membered ring zeolites with high Brønsted acid concentration. The low cyclization rates were achieved over silica with low Brønsted acidity. At the same time low cyclization rate was observed over 10-membered ring pore H-ZSM-5 with a high Brønsted acid site concentration. This is due to diffusional limitation of the product in the narrow pores. The selectivity to cyclization products was very high over all the catalysts. Neither concentration of the Brønsted nor Lewis acid sites influenced the stereoselectivity to isopulegol. The support structure had only a minor effect on the stereoselectivity. The calculated stabilities of the carbocationic reaction intermediates correlated well with the observed stereoselectivity. The stereoselectivities were analogous when starting from racemic citronellal mixture or enantiopure (+)-citronellal; the former one gave eight different pulegols, whereas only four pulegols were formed from (+)-citronellal.

Key words: *Citronellal, cyclization, isopulegol, zeolite, mesoporous materials*

DAFTAR ISI

	Halaman
ABSTRAK	i
ABSTRACT	ii
DAFTAR ISI	iii
DAFTAR TABEL	vi
DAFTAR GAMBAR	vii
BAB I PENDAHULUAN	1
BAB II TINJAUAN UMUM	4
2.1 Tinjauan Umum Terpena	4
2.1.1 Monoterpena	5
2.2 Sitronelal dan Reaktivitasnya.....	7
2.3 Tinjauan Umum Zeolit	13
2.3.1 Senyawa silikat	13
2.3.2 Sejarah zeolit	15
2.3.3 Zeolit alam	17
2.3.4 Zeolit sintetik	17
2.3.5 Sifat-sifat zeolit	18
2.4 Karakterisasi Zeolit	21
2.4.1 Adsorpsi isoterm	21
2.4.2 <i>Scanning electron microscope electron dispersive X-ray</i> (SM-EDX)	22

2.4.3 Karakterisasi dengan <i>X-ray diffraction</i> (XRD)	24
2.5 Zeolit Mordernit	26
2.6 Zeolit ZSM-5	27
2.7 Zeolit Beta	28
2.8 Zeolit Y	29
2.9 Zeolit MCM-41	30
BAB III TINJAUAN KHUSUS	32
3.1 Tinjauan Umum Siklisasi Sitronelal	32
3.2 Metode Penelitian	34
3.2.1 Preparasi Katalis	34
3.2.2 Karakterisasi Katalis	36
3.2.3 Preparasi Penelitian	37
3.3 Hasil Karakterisasi Katalis	38
3.4 Hasil Uji Katalis	41
3.4.1 Siklisasi Sitronelal	41
3.4.1.1 Laju Awal Siklisasi Sitronelal	42
3.4.1.2 Tingkat Konversi Sitronelal	44
3.4.1.3 Reaksi-Reaksi Samping Dalam Siklisasi Sitronelal	45
3.4.1.4 Perbandingan Laju Reaksi Awal Dengan Tingkat Konversi Sitronelal	46
3.4.1.5 Stereoselektivitas Dan Distribusi Produk Dalam Pulegol	46
3.4.2 Siklisasi Rasemat Sitronelal	50

3.4.2.1 Kinetika Kualitatif	50
3.4.2.2 Laju Siklisasi Awal Rasemat Sitronelal	52
3.4.2.3 Tingkat Konversi Rasemat Sitronelal	54
3.4.2.4 Reaksi-Reaksi Samping Dalam Rasemat Sitronelal	56
3.4.2.5 Deaktivasi Katalis Dalam Rasemat Sitronelal	56
3.4.2.6 Stereoselektivitas Siklisasi Rasemat Sitronelal	58
BAB IV KESIMPULAN	61
4.1 Siklisasi (+)-Sitronelal	61
4.2 Siklisasi Rasemat Sitronelal	61
DAFTAR PUSTAKA	63

DAFTAR TABEL

	Halaman
Tabel 3.1 Luas Permukaan Spesifik Berbagai Katalis	38
Tabel 3.2 Konsentrasi Situs Asam Brønsted Dan Asam Lewis Pada Berbagai Katalis	43
Tabel 3.3 Data Hasil Siklisasi (+)-Sitronelal	43
Tabel 3.4 Energi Relatif Dan Distribusi Boltzmann Untuk Intermediet Karbokation	47
Tabel 3.5 Perbandingan Selektivitas Pulegol-Pulegol Dalam Siklisasi Rasemat Sitronelal	48
Tabel 3.6 Energi Relatif Isomer-Isomer Isopulegol	49
Tabel 3.7 Perbandingan Hasil Siklisasi Antara Rasemat Sitronelal Dengan (+)-Sitronelal	51
Tabel 3.8 Data Hasil Siklisasi Rasemat Sitronelal	53
Tabel 3.9 Perbandingan Streoselektivitas Pulegol-Pulegol Pada Siklisasi Rasemat Sitronelal	59

DAFTAR GAMBAR

	Halaman
Gambar 1.1 Siklisasi Dan Hidrogenasi (+)-Sitronelal	3
Gambar 2.1 Contoh Terpena Dan Terpenoid	4
Gambar 2.2 Mekanisme Reaksi Siklisasi Sitronelal Menjadi Isopulegol Dengan Katalis Zirkonium Hidroksida	9
Gambar 2.3 Siklisasi Rasemat Sitronelal Menghasilkan (-)-Sitronelal Dan (+)-Sitronelal	12
Gambar 2.4 Struktur tetrahedral zeolit. Susunan tetrahedral ini menentukan struktur kristal dan spesifikasi zeolit.....	16
Gambar 2.5 (A) gambar struktur kristal ortorombik, (B) gambar mineral Mordenit.....	26
Gambar 2.6 Jaringan saluran ZSM-5	27
Gambar 2.7 Struktur pori beta zeolit.....	28
Gambar 2.8 (a) Potongan kubus polihedral yang dihubungkan dengan dua buah oksigen bercincin enam pada faujasit (zeolit alam) (Mumpton, 1999) (b) mineral faujasit	30
Gambar 2.9 Dua Saluran Heksagonal dari MCM-41	31
Gambar 3.1 Pola Difraksi Sinar-X H-MCM-41	39
Gambar 3.2 Pola Difraksi Sinar-X Na-MCM-22	39
Gambar 3.3 Spektra FTIR adsorpsi piridin terhadap katalis H-Beta dan H- MCM- 41. Garis penuh menandakan H-Beta dan garis putus- putus menandakan H-MCM-41	41
Gambar 3.4 Kromatogram gas dari pemisahan senyawa campuran reaksi dalam kolom Siklodex-B : (a) 1, (+)-neo-isopulegol; 2, (-)-isopulegol; 3, (+)-iso-isopulegol; dan 4, (+)-neo-isopulegol, (b) 1, sitronelal (kedua enansiomernya); 2, (+)-isopulegol; 4, (-)-isopulegol; 3 dan 5, dua enansiomers of neo-isopulegol; 6 dan 7, iso-isopulegol; 8	

dan 9, neoiso-isopulegol. Enansiomer sitronelal ditentukan dengan kolom β -dex 225.	44
Gambar 3.5 Diisopulegil Eter Dengan Massa (A) 308 Dan (B) 292 Terbentuk Melalui Katalis H-MCM-41	45
Gambar 3.6 Mekanisme Reaksi Konversi Isopulegol Melalui Intermediet Ion Karbanium	50

BAB I

PENDAHULUAN

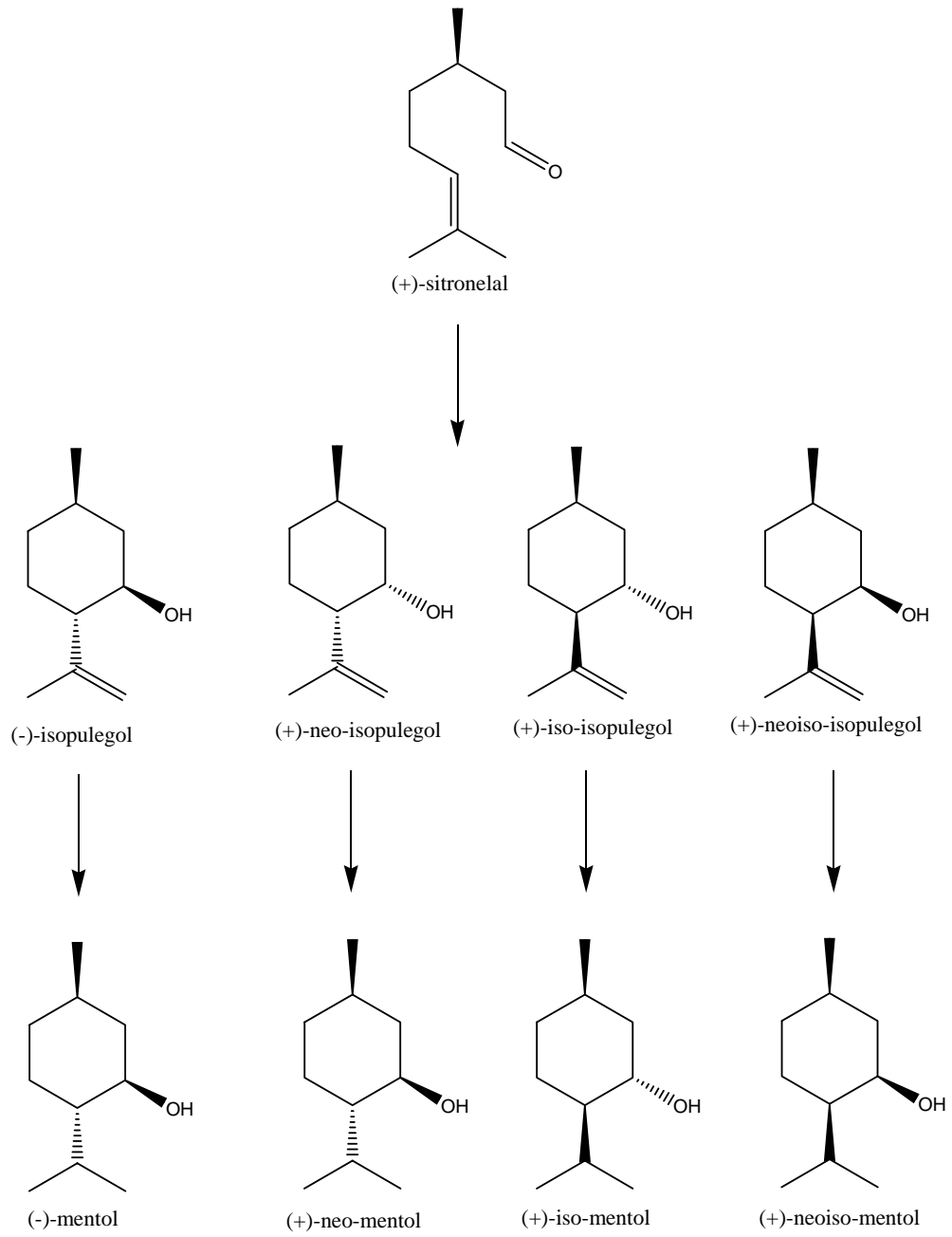
Produksi (-)-mentol dari minyak sitronelal mungkin merupakan prosedur sintesis yang paling populer. Proses ini telah digunakan secara komersial di berbagai negara karena nilai sitronelal yang dikonversi menjadi mentol alami sangat menguntungkan. Isopulegol adalah salah satu intermediet penting dalam pembuatan mentol. Produk ini digunakan secara ekstensif dalam bidang obat-obatan, kosmetik, pasta gigi, permen karet, produk kamar mandi lainnya dan juga pada rokok (Yadav and Nair, 1998).

Terpena alkohol, isopulegol ($C_{10}H_{18}O$) dibentuk melalui siklisasi sitronelal. Sitronelal mempunyai dua karbon prokiral yang menjadi pusat asimetrik pada produknya. Empat isomer yang berbeda terbentuk seperti pada Gambar 1.1 (Yuntong *et al.*, 2007).

Isopulegol sangat penting sebagai intermediet dalam pembuatan mentol ($C_{10}H_{20}O$) yang mempunyai bau pepermin yang khas (Chuah *et al.*, 2001). Pada produksi (-)-mentol secara komersial (-)-isopulegol dihidrogenasi menggunakan nikel sebagai katalis. Jika kemurnian optis (-)-isopulegol tidak cukup tinggi untuk tahap hidrogenasi, kemurnian optis (-)-isopulegol tersebut harus ditingkatkan dengan tahap rekristalisasi yang mendekati 100%. Oleh karena itu, stereoselektivitas yang tinggi dalam pembentukan (-)-isopulegol sangat dibutuhkan (Maki-Arvela *et al.*, 2004). Baik katalis homogen maupun heterogen telah diketahui aktif untuk reaksi siklisasi ini (Chuah *et al.*, 2001).

Stereoselektivitas menjadi (-)-isopulegol berhubungan dengan kekuatan asam Lewisnya. Kekurangan yang utama dari katalis asam Lewis adalah tidak ramah secara lingkungan. Kapasitas produksi tahunan (-)-isopulegol dari (+)-sitronelal dengan katalis asam Lewis $ZnBr_2$ oleh perusahaan Takasago adalah sekitar 1100 ton. Proses ini mengubah (+)-sitronelal secara kuantitatif menjadi (-)-isopulegol. Baru-baru ini, katalis tris(2,6-diarilfeniloksi)aluminium untuk siklisasi (+)-sitronelal telah dipatenkan oleh perusahaan Takasago. Katalis ini mampu menghasilkan lebih dari 95% (-)-isopulegol dengan stereoselektivitas yang mendekati 100%. Penggunaan katalis heterogen bisa menjadi suatu alternatif yang sangat menarik dalam industri kimia karena kemudahan dalam pemisahan dan katalis ini dapat digunakan kembali. Selain itu, harga katalis heterogen umumnya lebih rendah daripada katalis kompleks homogen. Secara lingkungan, penggunaan katalis heterogen juga lebih ramah lingkungan daripada katalis homogen. Suatu publikasi menyatakan bahwa siklisasi (+)-sitronelal dapat dilakukan dengan menggunakan katalis heterogen seperti zeolit, silika dan campuran kiesel, zirkonium hidrat, zirkonium tersulfatasi, $ZnBr_2$ dengan zat pendukung, dan penukar kation montmorillonit (Maki-Arvela *et al.*, 2004).

Tujuan penulisan literatur ini untuk membandingkan aktivitas katalitik antara zeolit dan bahan mesoporus secara sistematis dalam siklisasi citronelal.



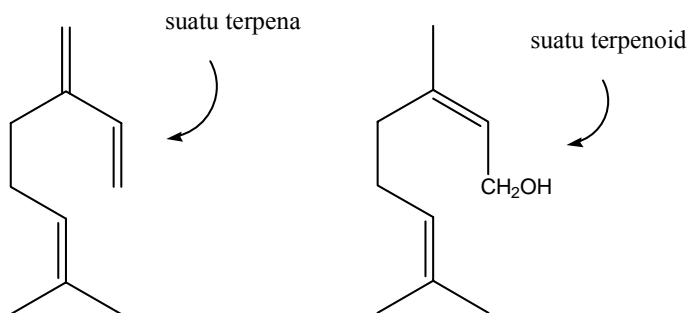
Gambar 3.1 Siklisasi dan hidrogenasi (+)-sitronelal

BAB II

TINJAUAN UMUM

2.1 Tinjauan Umum Terpena

Komponen-komponen tumbuhan yang berbau yang dapat dipisahkan dari bahan nabati lain dengan proses distilasi disebut minyak atsiri (*essential oils*). Pada mula pertama dalam sejarah kimia organik, minyak-minyak atsiri ini, terutama minyak terpenin, menarik perhatian para ahli kimia. Segera ditemukan bahwa perbandingan banyaknya atom karbon dan atom hidrogen dalam terpenin adalah 5:8. Maka hasil alam lain dengan rasio karbon-hidrogen sebesar 5:8 dikelompokkan sebagai terpena. Terpena dapat mengandung dua, tiga atau lebih satuan isoprena. Molekul-molekulnya dapat berupa rantai terbuka atau siklik. Mereka dapat mengandung ikatan rangkap, gugus hidroksil, gugus karbonil, atau gugus fungsional lain. Struktur mirip terpena yang mengandung unsur-unsur lain disamping C dan H disebut terpenoid (Gambar 2.1).



Gambar 2.1 Contoh terpena dan terpenoid

Terpena dikategorikan berdasarkan banyaknya pasangan satuan isoprena yang dikandungnya:

Monoterpena	: dua satuan isoprena
Seskuiterpena	: tiga satuan isoprena
Diterpena	: empat satuan isoprena
Triterpena	: enam satuan isoprena
Tetraterpena	: delapan satuan isoprena

(Fessenden dan Fessenden, 1986).

2.1.1 Monoterpena

Monoterpena merupakan senyawa “*essence*” dan memiliki bau yang spesifik yang dibangun oleh dua unit isopren atau dengan jumlah atom karbon 10. Lebih dari 1000 jenis senyawa monoterpenoid telah diisolasi dari tumbuhan tingkat tinggi, binatang laut, serangga dan binatang jenis vertebrata dan struktur senyawanya telah diketahui.

Struktur dari senyawa monoterpenoid yang telah dikenal merupakan perbedaan dari 38 jenis kerangka yang berbeda, sedangkan prinsip dasar penyusunannya tetap sebagai penggabungan kepala dan dua unit isopren. Struktur monoterpenoid dapat berupa rantai terbuka dan tertutup atau siklik. Senyawa monoterpenoid banyak dimanfaatkan sebagai antiseptik, ekspektoran, spasmolitik dan sedatif. Disamping itu monoterpenoid yang sudah dikenal banyak dimanfaatkan sebagai bahan pemberi aroma makan dan parfum dan ini merupakan senyawa komersial yang banyak diperdagangkan.

Dari segi biogenetik, perubahan geraniol nerol dan linalol dari yang satu menjadi yang lain berlangsung sebagai akibat dari reaksi isomerisasi. Ketiga alkohol ini, yang berasal dari hidrolisa geraniil fosfat (GPP) dapat menjadi reaksi-reaksi sekunder, misalnya dehidrasi menghasilkan mirsen, oksidasi menjadi sitral dan oksidasi reduksi menghasilkan sitronelal.

Perubahan GPP *in vivo* menjadi senyawa-senyawa monoterpen siklik dari segi biogenetik disebabkan oleh reaksi siklisasi yang diikuti oleh reaksi-reaksi sekunder.

Seperti senyawa organik bahan alam lainnya, monoterpenoida mempunyai kerangka karbon yang banyak variasinya. Oleh karena itu penetapan struktur merupakan salah satu bagian yang penting. Penetapan struktur monoterpenoida mengikuti suatu sistematika tertentu yang dimulai dengan penetapan jenis kerangka karbon. Jenis kerangka karbon suatu monoterpen monosiklik antara lain ditetapkan oleh reaksi dehidrogenasi menjadi suatu senyawa aromatik (aromatisasi). Penetapan struktur selanjutnya ialah menentukan letak atau posisi gugus fungsi dari senyawa yang bersangkutan didalam kerangka karbon tersebut. Posisi gugus fungsi dapat diketahui berdasarkan penguraian oksidatif. Cara lain ialah mengubah senyawa yang bersangkutan oleh reaksi-reaksi tertentu menjadi senyawa lain yang telah diketahui strukturnya. Dengan kata lain, saling mengaitkan gugus fungsi senyawa yang bersangkutan dengan gugus fungsi senyawa lain yang mempunyai kerangka karbon sama. Pembuktian struktur suatu

senyawa akhirnya didukung oleh sintesa senyawa yang bersangkutan dari suatu senyawa yang diketahui strukturnya (Lenny, 2006).

2.2 Sitronelal dan Reaktivitasnya

Sitronelal merupakan senyawa monoterpena yang mempunyai gugus aldehid, ikatan rangkap dan rantai karbon yang memungkinkan untuk mengalami reaksi siklisasi aromatisasi. Transformasi monoterpena menjadi senyawa aromatis dapat meningkatkan pemanfaatannya. Reaksi siklisasi intramolekular sitronelal bisa terjadi dengan mereaksikan sitronelal dengan HCl, H₂SO₄, asam asetat anhidrida, dan dengan pengaruh Al₂O₃ aktif bersifat asam, zeolit, bentonit, maupun lempung aktif menghasilkan isopulegol yang merupakan senyawa prekursor pembentukan mentol melalui reaksi hidrogenasi katalitik Raney-Ni (Sastrohamidjojo, 1981; Priatmoko, 1990).

Aggarwal *et al.* (1998) telah menemukan Skandium trifluorometansulfonat (5-10 mol%) sebagai katalis efisien untuk reaksi intermolekular karbonil-ene dan siklisasi intramolekular sitronelal. Kondisi siklisasi sitronelal menjadi isopulegol terbaik dilakukan pada suhu -78 °C, jumlah katalis sekitar 5-10% dalam pelarut diklorometan selama 1-1,5 jam dapat menghasilkan produk >95% dan rasio isomer isopulegol:isomer lainnya sebesar 94:6.

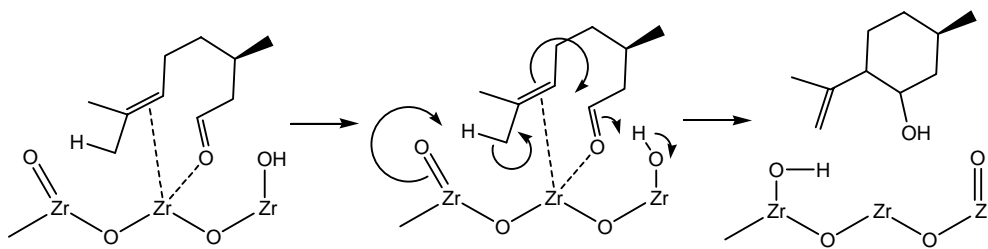
Berdasarkan hasil penelitian Jensen *et al.* (2000), katalis PbCl₄ dalam diklorometan juga dapat digunakan untuk mensintesis (*S*)-sitronelal menjadi isopulegol sebesar 85% pada T 0 °C, sedangkan Da Silva, K.A., *et al.* (2004) menggunakan katalis H₃PW₁₂O₄₀/SiO₂ untuk menkonversi (+)-sitronelal menjadi

(-)-isopulegol dan (+)-neo-isopulegol sebagai produk utama hampir 100% dengan total selektifitas antara 95-100%, 80% nya selektif terhadap (-)-isopulegol. Katalisnya bisa digunakan berulang-ulang tanpa terjadi penurunan aktivitas.

Guidotti *et al.* (2000) dalam publikasinya menyatakan telah berhasil menkonversi sitronelal menjadi isopulegol epoksida menggunakan katalis titanium silikat mesoporus (Ti-MCM-41) dalam satu rangkaian proses sekaligus dengan rendemen 68%. Dalam tahapan siklisasi sitronelal menjadi isopulegol yang memakan waktu 6 jam digunakan toluena sebagai pelarut, kemudian ditambahkan *tert*-butilhidroksiperoksida (TBHP) dan asetonitril untuk menkonversi isopulegol menjadi isopulegol epoksida selama 18 jam sebesar 76% dan selektivitas 90%.

Ravasio *et al.* (2000) melaporkan bahwa transformasi (+)-sitronelal menjadi (-)-menthol dalam satu tahap dapat dilakukan dengan perolehan produk sekitar 90% dan stereoselektivitas sampai 80% pada kondisi ringan (*mild*) menggunakan katalis Cu/SiO₂. Reaksi ini juga memanfaatkan asam serta hidrogenasi pada permukaan katalisnya. Hal ini merupakan proses reduksi olefin yang sangat luar biasa dan kemoselektif pada kondisi tersebut. Secara mengejutkan isopulegol dapat langsung dihidrogenasi pada kondisi, H₂ 1 atm dan suhu 90 °C. Dari hasil penelitian lebih lanjut mengenai katalis tembaga yang ditambahkan dengan senyawa lainnya menghasilkan perolehan produk yang beraneka ragam.

Katalis zirkonium hidroksida dan zirkonia fosfat menurut hasil penelitian Chuah *et al.* (2001) juga mempunyai aktivitas dan selektivitas yang sangat bagus dalam reaksi siklisasi sitronelal menjadi isopulegol. Keberadaan situs asam lewis dan bronsted katalis sangat penting dalam reaksi siklisasi sitronelal seperti digambarkan dalam mekanisme reaksi yang diusulkan pada Gambar 2.2.



Gambar 2.2 Mekanisme reaksi siklisasi sitronelal menjadi isopulegol dengan katalis zirkonium hidroksida

Mekanisme diawali dengan pembentukan ikatan koordinasi sitronelal terhadap asam lewis melalui elektron bebas atom O karbonil dan elektron π alkena sitronelal terhadap atom Zr diikuti dengan protonasi dari situs asam bronsted ($-\text{Zr}-\text{O}-\text{H}$) terhadap atom O karbonil sitronelal.

Setelah ditemukannya katalis asimetris *tris*(2,6-diarilfeniloksi)aluminium oleh Iwata *et al.* (2002) atas nama perusahaan Takasago, konversi siklisasi (+)-sitronelal menjadi (-)-isopulegol bisa mencapai 95% dengan stereoselektifitas hampir 100%. Sebelumnya digunakan katalis ZrBr_2 yang dapat mengkonversi (+)-sitronelal menjadi (-)-isopulegol secara kuantitatif dengan kapasitas produksi pertahun mencapai 1100 ton.

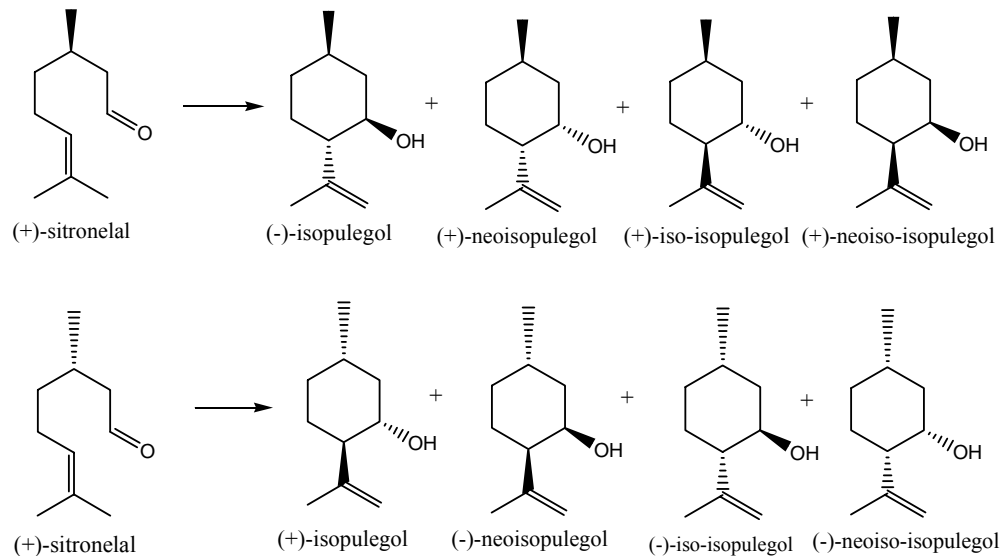
Andrade *et al.* (2004) dalam penelitiannya menemukan katalis niobium pentaklorida (NbCl_5), tantalum pentaklorida (TaCl_5), dan indium triklorida (InCl_3) untuk digunakan dalam reaksi siklisasi (*R*)-sitronelal menjadi suatu campuran isopulegol dan neoisopulegol. Pada temperature $-40\text{ }^\circ\text{C}$ dan durasi reaksi 6 jam, katalis NbCl_5 merupakan katalis asam lewis yang paling aktif dengan nilai konversi 98% serta rasio iso:neo sebesar 1:1,2 sedangkan InCl_3 merupakan katalis asam lewis paling selektif dengan nilai konversi 89% serta rasio iso:neo sebesar 4,3:1.

Iosif *et al.* (2004) berhasil menkonversi citronelal menjadi mentol menggunakan katalis bifungsional Ir/H-Beta zeolit. Ir/H-Beta merupakan katalis heterogen yang paling aktif dan selektif untuk satu langkah sintesis mentol dari citronelal. Dengan mereaksikan citronelal dengan katalis 3% Ir/H-Beta dalam atmosfer nitrogen selama 4 jam, kemudian dialirkan hidrogen dapat menghasilkan produk dengan selektivitas 95% terhadap isomer mentol, 75%-nya adalah (-)-mentol, dimana rasio isomernya (mentol:neomentol:isomentol) adalah 75:20:5. Jika logamnya diganti, 3% Ru/H-Beta dapat menghasilkan 70% citronelol, 3% Pd/H-Beta dapat menghasilkan 69% 3,7-dimetiloktanal, 3% Pt/H-Beta dapat menghasilkan 56% mentol, dan 3% Rh/H-Beta dapat menghasilkan 55% mentol.

Iftitah (2004) berhasil mensintesis (-)-isopulegol dari (+)-sitronelal menggunakan berbagai variasi katalis Zn/ γ -alumina hasil preparasi dengan metode impregnasi dalam pelarut metanol. Pengkajian dilakukan dengan mempelajari pengaruh waktu dan suhu reaksi serta variasi jenis katalis terhadap

persen relatif produk isopulegol dan produk masing-masing isomer isopulegol. Kondisi reaksi dilakukan pada variasi suhu 60-65 °C dan 90-95 °C, lama reaksi 1 jam, 2 jam, 3 jam dan 4 jam serta jenis katalis γ -alumina, Zn-1/ γ -alumina, Zn-2/ γ -alumina dan Zn-3/ γ -alumina. Produk sintesis terbaik diperoleh dengan menggunakan katalis Zn-2/ γ -alumina dengan kandungan logam Zn 3,41% pada suhu reaksi 90-95 °C dan lama reaksi 3 jam. Katalis tersebut aktif dan selektif terhadap (+)-sitronelal menghasilkan produk isopulegol dengan persen produk sebesar 95,48%, dan perbandingan masing-masing isomer untuk (-)-isopulegol: (+)-neoisopulegol: (+)-isopulegol: (+)-neoisopulegol sebesar 63,87: 17,87: 10,54: 3,21.

Alaerts *et al.* (2006) menemukan bahwa $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]$ (btc = benzene-1,3,5-tricarboxylate) merupakan katalis asam Lewis yang sangat selektif untuk isomerisasi terpena seperti dalam penata-ulangan citronelal menjadi isopulegol. Reaksi ini menunjukkan pola selektivitas yang kompleks karena enansiomernya dapat dikonversikan menjadi empat produk siklik yang berbeda, seperti yang diperlihatkan pada Gambar 2.3. Hasil reaksi pada 383 K dalam toluena, DCE (1,2-dikloroetana) dan klorobenzena memperlihatkan bahwa tidak ada produk selain (+)-isopulegol yang terbentuk dengan katalis $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]$. Pada kondisi ini selektivitas tetap konstan sampai konversi berakhir dengan selektivitas untuk (-)-isopulegol antara 65-69%. Agar mencapai laju yang tinggi, DCE merupakan pelarut yang lebih baik daripada pelarut aromatis.



Gambar 2.3 Siklisasi rasemat sitronelal menghasilkan (-)-sitronelal dan (+)-sitronelal

Yuntong *et al.* (2007) telah berhasil mensintesis mentol dari sitronelal dengan menggunakan katalis bifungsional Ni/Zr-Beta dan Zr-beta/Ni-MCM-41, dimana diastereoselektivitasnya mencapai 90-94% terhadap (\pm)-mentol dengan rendemen mentol total 86-97%. Pembentukan mentol paling efektif dilakukan dengan menggunakan katalis Ni 3-5% (b/b) terimfregnasi dalam Zr-beta, dua jam pertama sitronelal dikonversi menjadi isopulegol. Konversi semakin menurun seiring dengan semakin besarnya konsentrasi nikel, dari 96% untuk 3% Ni/Zr-beta menjadi 44% untuk 15% Ni/Zr-beta. Penurunan aktivitas ini disebabkan oleh tertutupnya sebagian pusat aktif Zr oleh Ni yang terimfregnasi. Sebaliknya kecepatan hidrogenasi isopulegol menjadi mentol semakin meningkat dengan semakin tingginya konsentrasi Ni terimfregnasi. Selektivitas maksimal terhadap

mentol dihasilkan dengan katalis 4% Ni/Zr-beta, jika lebih kecil dari 4% hanya menghasilkan produk hidrogenasi yang sangat rendah dan sebaliknya jika berkisar antara 5-15% meningkatkan pembentukan sitronelol dan 3,7-dimetiloktanol.

2.3 Tinjauan Umum Zeolit

2.3.1 Senyawa Silikat

Unsur yang paling melimpah di kulit bumi adalah oksigen (46,6%) dan silikon (27,7%). Senyawa gabungan dari kedua unsur ini disebut silikat, dan kombinasi silikat dengan unsur lainnya merupakan mineral yang paling banyak di bumi, yaitu mineral silikat. Senyawa silikat pada umumnya sangat tidak larut dalam air ataupun asam, namun dapat dirusak oleh kation logam alkali yang sangat reaktif seperti NaOH. Silikat terdiri dari anion SiO_4^{4-} yang memiliki bentuk tetrahedral. Ion silikon berada pada pusat tetrahedral dan keempat ion oksigen terletak di keempat puncaknya. Setiap ion oksigen dapat berikatan dengan tetrahedral silikat lainnya, menghubungkan satu tetrahedral dengan tetrahedral lainnya. Kompleksitas struktur yang terjadi antar tetrahedral tersebut sangat menakjubkan. Struktur ini dapat terbentuk dalam unit tunggal, rantai, lembaran, cincin, hingga struktur rangka (Cotton *et al.*, 1999).

Silikat dibagi kedalam beberapa subkelas berdasarkan strukturnya, yaitu:

1. Nesosilikat (tetrahedral tunggal)
2. Sorosilikat (tetrahedral ganda)
3. Inosilikat (rantai tunggal dan rangkap)
4. Siklosilikat (cincin)

5. Pilosilikat (lembaran)
6. Tektosilikat (kerangka)

Berbeda dengan subkelas silikat yang lainnya seperti kuarsa dan *feldspar* yang mempunyai kerangka kristal yang padat dan kompak, maka subkelas tektosilikat mempunyai kerangka lebih terbuka yang dicirikan oleh jaringan rongga-rongga atau pori-pori yang terdapat dalam celah-celah kristalnya (Mumpton, 1976).

Tektosilikat

Subkelas tektosilikat biasa juga disebut sebagai kerangka silikat karena strukturnya terdiri atas tetrahedral yang saling terhubung ke arah luar di segala arah membentuk kerangka yang rumit dari suatu kerangka bangun yang besar. Pada subkelas ini semua oksigen dibagi dengan tetrahedral lainnya menghasilkan perbandingan silika dan oksigen 1:2. SiO_2 dalam keadaan murni terdiri dari silikon dan oksigen, tapi tektosilikat tidaklah sesederhana itu. Sekitar 50% tetrahedral dalam tektosilikat dapat mengandung ion aluminium yang mengganti ion silikat. Pada subkelas silikat lainnya, substitusi ion aluminium oleh ion silikat lebih terbatas.

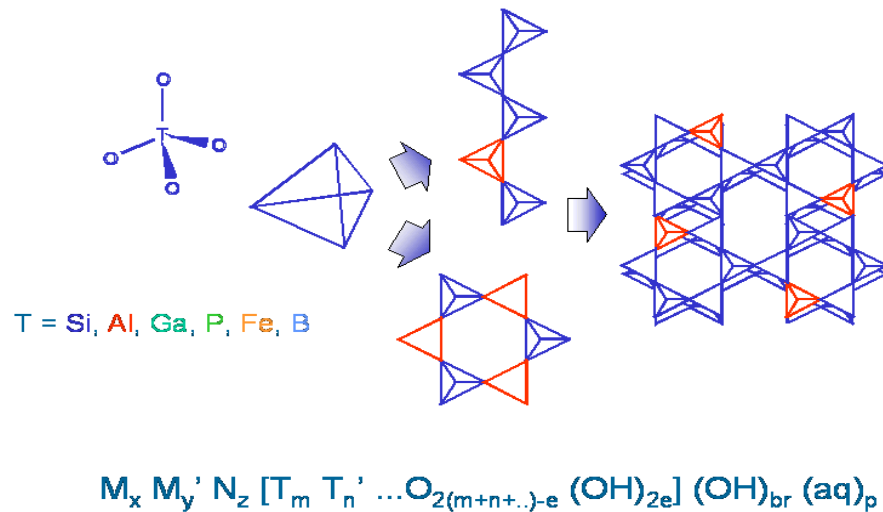
Senyawa aluminosilikat tersusun dari tetrahedral-tetrahedral SiO_4 dan AlO_4 . Koordinasi struktur dasar dari silika adalah tetrahedral SiO_4 , dengan perbandingan jari-jari $\text{Si/O} = 0,20$, panjang ikatan $\text{Si-O} = 1,6 \text{ \AA}$, panjang ikatan $\text{O-O} = 2,7 \text{ \AA}$. Salah satu alasan untuk besarnya variasi dari struktur silikat adalah ikatan Si-O-Si dapat secara mudah diputar dan sudutnya bervariasi antara 120 dan

180 derajat. Mineral aluminosilikat terhidratasi biasanya disebut zeolit (Deer *et al.*, 1996).

2.3.2 Sejarah zeolit

Zeolit berasal dari bahasa Yunani yaitu zein = didih dan lithos = batuan, yang berarti batuan mendidih. Nama itu dipergunakan karena pada saat dilakukan pemeriksaan di laboratorium dengan cara memanaskan pada suhu 200 °C, mineral ini tampak mengeluarkan buih seperti mendidih. Zeolit pertama kali ditemukan pada tahun 1757 sebagai bentuk kristal dalam rongga batuan dasar oleh seorang ahli mineral dari Swedia bernama Freiher Axel Fredrick Cronstedt. Selama kurang lebih 200 tahun setelah penemuannya oleh Cronstedt, zeolit hanya merupakan batuan yang disimpan di museum-museum, tanpa banyak dilakukan penelitian untuk menyingkap keajaibannya, walaupun sekitar 50 jenis dari zeolit telah diketahui (Toth, 1987).

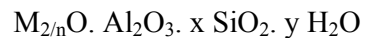
Zeolit adalah satu dari senyawa-senyawa aluminosilikat yang mempunyai mikropori. Struktur pembangun utama dari unit zeolit adalah kation yang berkoordinasi dengan oksigen membentuk struktur tetrahedral. Tetrahedral-tetrahedral ini saling berhubungan pada sudut tetrahedral yaitu pada oksigennya. Susunan-susunan tetrahedral inilah yang menentukan struktur kristal dan spesifikasi zeolit. Seperti silika pada umumnya, zeolit tersusun berdasarkan struktur tetrahedral TO_4 , dimana T adalah atom aluminium atau atom silikon (fosfor pada aluminofosfat).



Gambar 2.4 Struktur tetrahedral zeolit. Susunan tetrahedral ini menentukan struktur kristal dan spesifikasi zeolit (Schmidt, 2007).

Bentuk jaringan 3-dimensi merupakan hasil dari penggabungan keempat sudut tetrahedral yang menghasilkan senyawa mikropori dengan kerapatan rendah. Struktur zeolit dapat diasumsikan sebagai satu komponen kecil maupun komponen besar berupa rantai, lapisan-lapisan, atau bentuk lainnya. Bentuk komponen kecil ditunjukkan oleh Gambar 2.4 (Schmidt, 2007).

Rumus empiris dari zeolit adalah sebagai berikut (Mumpton, 1999):



Keterangan : M : unsur logam alkali dan alkali tanah

n : muatan pada unsur

x : bilangan dari 2 hingga 10

y : bilangan dari 2 hingga 7

Rumus empiris dan unit sel dari klinoptilolit, zeolit alam terbesar adalah: $(\text{Na},\text{K})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ atau $(\text{Na}_4\text{K}_4)(\text{Al}_8\text{Si}_{40})\text{O}_{96} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$

2.3.3 Zeolit alam

Zeolit alam terbentuk karena adanya proses perubahan alam (zeolitisasi) dari batuan vulkanik *tuf*, sedangkan zeolit sintesis direkayasa oleh manusia secara proses kimia. Pembentukan mineral zeolit alam diduga merupakan hasil reaksi antara debu vulkanik dengan air garam, ada juga beberapa zeolit seperti kabasit, erionit dan filipsit diduga sebagai hasil dari proses hidrotermal. Karena sifat-sifat zeolit alam sangat terbatas maka dilakukan sintesis zeolit untuk mensubstitusi zeolit yang berasal dari alam (Mallarangan, 1990). Berikut ini beberapa contoh zeolit alam seperti yang diperlihatkan pada Tabel 2.1.

2.3.4 Zeolit sintetik

Perkembangan zeolit sintetik dimulai sejak akhir tahun 1940 oleh *Union Carbide Corporations*, melalui suatu program pembuatan zeolit dengan meniru proses hidrotermal alamiah. Dengan cara ini telah berhasil dibuat lebih dari seratus jenis zeolit, sebagai upaya pencarian jenis-jenis zeolit yang mempunyai daya guna tinggi.

Zeolit sintesis dapat diproduksi dengan cara hidrotermal dan kebanyakan diproduksi dibawah kondisi tidak setimbang, akibatnya zeolit yang dihasilkan merupakan bahan metastabil atau mudah berubah. Tahap pertama dalam pembuatan zeolit adalah reaksi bahan dasar seperti gel atau zat padat amorf

hidroksida alkali dengan pH tinggi dan basa kuat dengan kondisi operasi pada suhu hidrotermal rendah (Sutarti & Rachmawati, 1994).

Tabel 2.1 Daftar beberapa mineral zeolit yang terdapat pada batuan sedimen (Sutarti & Rachmawati, 1994)

Nama Mineral	Rumus Kimia Unit Sel
Analsim	$\text{Na}_{16}(\text{Al}_{16}\text{Si}_{16}\text{O}_{96}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$
Kabasit	$(\text{Na}_2\text{Ca})_6(\text{Al}_{12}\text{Si}_{24}\text{O}_{72}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Klinoptilolit	$(\text{Na}_3, \text{K}_3)(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$
Erionit	$(\text{Na}, \text{Ca}_{0,5}, \text{K})_9(\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$
Faujasit	$\text{Na}_{58}(\text{Al}_{58}\text{Si}_{134}\text{O}_{384}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$
Mordenit	$\text{Na}_8(\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{90}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$
Filipsit	$(\text{Na}, \text{K})_5(\text{Al}_5\text{Si}_{11}\text{O}_{32}) \cdot 20\text{H}_2\text{O}$
Laumontit	$\text{Ca}_4(\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$
Heulandit	$\text{Ca}_4(\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$

2.3.5 Sifat-sifat zeolit

Zeolit mempunyai sifat-sifat umum antara lain berbentuk kristal yang agak lunak, air kristalnya mudah dilepaskan dengan pemanasan dan mudah menyerap air kembali dari udara (dehidrasi), mudah melakukan pertukaran ion-ion alkali dengan ion-ion lainnya (pertukaran ion), adsorpsi dan katalis. Zeolit mempunyai struktur berongga dan biasanya rongga ini diisi oleh air dan kation dapat dipertukarkan dan memiliki ukuran pori-pori tertentu. Oleh karena itu, zeolit dapat

dimanfaatkan sebagai: penyaring molekular, penukar ion, penyerap bahan dan katalisator. Sifat-sifat zeolit meliputi :

1). Dehidrasi

Sifat dehidrasi akan berpengaruh terhadap sifat adsorpsinya. Zeolit dapat melepaskan molekul air dari rongga permukaan yang menyebabkan medan listrik meluas ke dalam rongga utama dan akan efektif berinteraksi dengan molekul yang akan diadsorpsi. Jumlah molekul air sesuai dengan jumlah pori-pori atau volume ruang hampa yang akan terbentuk bila unit sel kristal zeolit tersebut dipanaskan (Sutarti dan Rachmawati, 1994).

2). Adsorpsi

Dalam keadaan normal ruang hampa dalam kristal zeolit terisi oleh molekul air bebas yang berada di sekitar kation. Bila kristal zeolit dipanaskan pada suhu 300-400°C maka air tersebut akan keluar sehingga zeolit dapat berfungsi sebagai penyerap gas atau cairan. Selektivitas adsorpsi zeolit terhadap ukuran molekul tertentu dapat disesuaikan dengan jalan pertukaran kation, dekationisasi, dealuminasi secara hidrotermal dan pengubahan perbandingan kadar Si dan Al (Yuhelda, 1999).

Ada dua alasan penting yang berhubungan dengan selektivitas dan kapasitas zeolit, yaitu:

1. Zeolit dapat memisahkan molekul-molekul berdasarkan ukuran molekul dan konfigurasi dari molekul relatif terhadap ukuran dan geometri dari struktur zeolit.

2. Zeolit merupakan molekul pengadsorpsi, khususnya terhadap suatu momen dipol permanen dan efek-efek interaksi lainnya dengan keselektifan yang tidak sama dengan adsorben-adsorben lainnya. Jika beberapa molekul memasuki sistem mikropori dari zeolit, maka salah satunya akan ditahan berdasarkan kepolaran atau efek interaksi lain dari molekul tersebut dengan zeolit. Molekul-molekul polar dan tak jenuh akan diadsorpsi secara selektif (Yuhelda, 1999).

3). Penukar ion

Ion-ion pada rongga atau kerangka elektrolit berguna untuk menjaga kenetralan zeolit. Ion-ion ini dapat bergerak bebas sehingga pertukaran ion yang terjadi bergantung kepada ukuran dan muatan maupun jenis zeolitnya. Sifat sebagai penukar ion dari zeolit antara lain bergantung kepada kation, suhu dan jenis anion. Penukaran kation dapat menyebabkan perubahan beberapa sifat zeolit seperti stabilitas terhadap panas, sifat adsorpsi dan aktivitas katalitis (Sutarti dan Rachmawati, 1994).

4). Katalis

Sifat khusus dari zeolit yang secara praktis akan menentukan sifat khusus mineral ini adalah adanya ruang kosong yang akan membentuk saluran didalam strukturnya. Bila zeolit digunakan pada proses penyerapan atau katalitis, maka akan terjadi difusi molekul ke dalam ruang bebas di antara kristal. Dengan demikian dimensi serta lokasi saluran sangat penting. Reaksi kimia juga terjadi di permukaan saluran tersebut.

Zeolit mempunyai kemampuan bertindak sebagai katalis untuk suatu reaksi kimia yang terjadi dalam rongga. Zeolit juga dapat bertindak sebagai katalis oksidasi atau reduksi, biasanya setelah logam dimasukkan kedalam kerangka. Sebagai contohnya penggunaan titanium ZSM-5 dalam pembuatan kaprolaktam dan tembaga zeolit dalam dekomposisi NO_x (Sutarti dan Rachmawati, 1994).

5). Penyaring atau pemisah

Zeolit dapat memisahkan molekul gas atau zat lain dari suatu campuran tertentu karena mempunyai rongga yang cukup besar dengan garis tengah yang bermacam-macam tergantung dari jenis zeolitnya. Volume dan ukuran garis tengah ruang hampa dalam kisi-kisi kristal mempunyai dasar kemampuan zeolit untuk bertindak sebagai penyaring molekul. Molekul yang berukuran lebih kecil dapat melintas sedangkan yang berukuran lebih besar dari rongga akan tertahan atau ditolak (Sutarti dan Rachmawati, 1999).

2.4 Karakterisasi Zeolit

2.4.1 Adsorpsi isoterm

Adsorpsi isoterm menunjukkan banyaknya zat yang teradsorpsi per gram adsorben yang dialirkan pada suhu tetap. Adsorpsi adalah suatu proses dimana molekul-molekul dari senyawa yang diserap oleh permukaan zat padat atau zat cair yang lain. Zat yang mengadsorpsi disebut adsorben sedangkan zat yang diadsorpsi disebut adsorbat. Proses adsorpsi terjadi pada batas permukaan dua fase, sebagai contohnya fase cair dengan fase padat (adsorpsi zat warna dalam air dengan karbon sebagai adsorben), fase cair dengan fase gas (adsorpsi pada

campuran gas klor dan air), fase cair dengan fase cair (adsorpsi deterjen pada permukaan emulsi) dan lain-lain (Yuhelda, 1999).

Bila suatu adsorpsi terjadi pada lapisan multilapis, maka persamaan Langmuir dan Freundlich tidak dapat digunakan. Brunauer, Emmet dan Teller memperluas konsep monolapis menjadi multilapis. Hal ini menyebabkan timbul asumsi bahwa penting bagi setiap molekul pada lapisan pertama adsorben disiapkan pada satu sisi untuk lapisan kedua dan selanjutnya. Molekul-molekul pada lapisan-lapisan ini dianggap berperilaku sebagai cairan penyerap ketika konstanta kesetimbangan untuk molekul pada lapis pertama mengadakan kontak dengan permukaan adsorben kedua dan selanjutnya (Shoemaker *et al.*, 1989).

Persamaan umumnya adalah:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot c} + \frac{(c-1)P}{V_m \cdot c \cdot P_0}$$

Dengan, V = volume gas yang diadsorpsi pada tekanan P

P_0 = tekanan jenuh dari gas yang diadsorpsi

V_m = volume gas yang diperlukan untuk menutupi adsorben dengan lapisan monomolekular

c = konstanta

2.4.2 Scanning electron microscope electron dispersive X-ray (SEM-EDX)

Morfologi dari suatu material dapat diamati dengan menggunakan SEM. Alat ini memiliki resolusi yang lebih tinggi jika dibandingkan dengan mikroskop optik. SEM dan mikroskop optik metalurgi menggunakan prinsip refleksi, yaitu

permukaan spesimen memantulkan berkas media. Daya pisah atau resolusi dibatasi oleh panjang gelombang media yang digunakan:

$$R = \frac{0.61\lambda}{\alpha}$$

dengan: λ : panjang gelombang

α : apertur (sudut divergen) efektif lensa obyektif

Teknik SEM pada hakekatnya merupakan pemeriksaan dan analisis permukaan. Data atau tampilan yang diperoleh adalah data dari permukaan atau dari lapisan yang tebalnya sekitar 20 μm dari permukaan. Gambar permukaan yang diperoleh merupakan gambar topografi dengan segala tonjolan dan lekukan permukaan. Gambar topografi permukaan diperoleh dari penangkapan elektron sekunder yang dipancarkan oleh spesimen. Kata kunci dari prinsip kerja SEM adalah *scanning* yang berarti bahwa berkas elektron “memindai” permukaan spesimen, titik demi titik dengan pindaian membentuk baris demi baris, mirip dengan gerakan mata yang membaca. Sinyal elektron sekunder yang dihasilkannya pun adalah dari titik pada permukaan, yang selanjutnya ditangkap oleh detektor SEM dan kemudian diolah dan ditampilkan pada layar CRT (TV). *Scanning coil* yang mengarahkan berkas elektron bersinkronisasi dengan pengarah berkas elektron pada tabung layar TV, sehingga didapatkan gambar permukaan spesimen pada layar TV (Siswosuwarno, 1996).

SEM mempunyai resolusi tinggi bisa mencapai 150.000 kali dan dapat digunakan untuk mengamati obyek benda berukuran nanometer. Meskipun

demikian, resolusi tinggi tersebut didapatkan untuk pemindaian dalam arah horizontal, sedangkan pemindaian secara vertikal (tinggi rendahnya struktur) resolusinya rendah. Ini merupakan kelemahan SEM yang belum diketahui pemecahannya.

Mikroskopnya juga menggambarkan sebuah *electron dispersive X-ray spectrometer* (EDX) yang dapat digunakan untuk menentukan komposisi unsur dari sampel. Ketika sebuah sampel difoto oleh SEM, sinar elektron juga diemisikan oleh sinar-X yang dibawa oleh EDX. Emisi sinar-X tiap unsur khas dalam energi dan panjang gelombangnya, karena itu unit EDX mampu menentukan tiap unsur yang merespon emisi tersebut. Data ini dapat ditambahkan pada gambar SEM untuk menghasilkan sebuah peta unsur yang sebenarnya dari permukaan sampel (Nuryadi, 2006).

2.4.3 Karakterisasi dengan *X-ray diffraction* (XRD)

Panjang gelombang memiliki orde yang sama dengan jarak antar atom pada material kristalin, karena itu kristal akan berperilaku sebagai *grating* difraksi untuk sinar-X. Pancaran sinar-X yang mengenai permukaan kristal, sebagiannya akan dipantulkan oleh atom pada lapisan pertama. Sebagian sinar yang lain akan dipantulkan oleh lapisan kedua dan seterusnya. Interferensi konstruktif maupun destruktif beroperasi dengan cara yang sama dengan kekisi optis. Interferensi ini sesuai dengan persamaan Bragg:

$$n\lambda = 2 d \sin \theta$$

dengan : n : bilangan bulat

λ : panjang gelombang

d : jarak antar bidang dalam kristal

θ : sudut difraksi

Pemanfaatan XRD dalam kristalografi adalah untuk menentukan struktur 3 dimensi kristal secara tepat (Pecsok *et al.*, 1976).

Sampel untuk pengukuran XRD, dihaluskan hingga bubuk (ukuran 200-300 mesh). Sampel dimasukkan ke dalam tabung gelas yang sangat kecil atau disebarkan pada film plastik. Sinar-X dari tabung *Coolidge* disaring untuk memperoleh sinar monokromatik. Sebagian sinar yang tidak didifraksikan, diperangkap dan diabsorpsi, sedangkan sinar yang didifraksikan akan mengambil bentuk kerucut sampel. Sinar dari bagian ini ditangkap oleh film kamera. Pola difraksi ini muncul sebagai busur-busur lingkaran yang jaraknya ditentukan oleh sudut θ dan jarak interplanarnya, d . Karena λ dan θ diketahui maka d dihitung dengan persamaan bragg. Pada prakteknya, identifikasi kristal dilakukan dengan membandingkan jarak d dan intensitas pola XRD sampel dengan standar (Pecsok *et al.*, 1976).

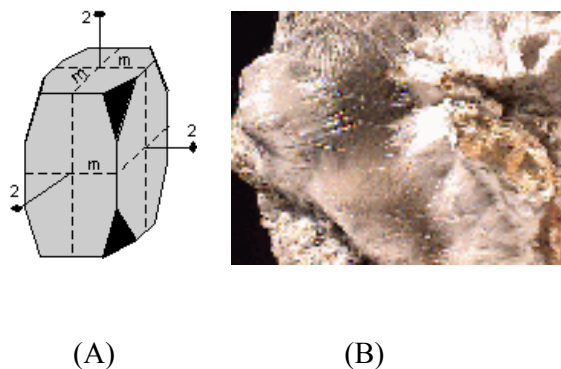
Kristal tunggal (setidaknya berukuran puluhan mm) digunakan untuk penentuan struktur kristal karena harus diketahui orientasi bidang kristal dengan arah sinar-X nya. Kristal dimasukkan ke dalam goniometer, suatu alat mekanis yang mampu berputar ke berbagai arah dan menentukan sudut angularnya dengan tepat. Pola XRD diperoleh secara terpisah dari ratusan bahkan ribuan orientasi.

Dari data-data ini seorang kristalografer menentukan peta kerapatan elektron melalui berbagai persilangan data kristal.

Pola XRD memberikan informasi mengenai struktur kristal. Sampel kristal bubuk akan menyulitkan pengukuran XRD karena akan memberikan refleksi sinar Bragg yang banyak sehingga puncaknya akan saling overlap dan intensitas rendah. Karena itu pada prakteknya akan sulit untuk mendapatkan informasi yang tepat dengan posisi tepat dengan intensitas dan refleksi individu (Weittkamp & Puppe, 1999).

2.5 Zeolit Mordenit

Mordenit adalah mineral langka namun merupakan jenis zeolit yang melimpah. Mordenit bisa berwarna kuning, merah, merah jambu, putih atau bahkan bening dan mempunyai struktur kristal ortorombik (Gambar 2.5). Terdiri atas tiga sumbu kristal yang tidak sama panjang dan masing-masing membentuk sudut 90° (Ralph and Ralph, 2008).

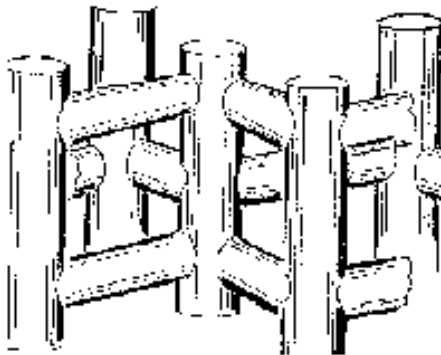


Gambar 2.5 (A) gambar struktur kristal ortorombik. (B) gambar mineral Mordenit

2.6 Zeolit ZSM-5

ZSM-5 adalah jenis zeolit sintetis bersilika tinggi. Zeolit ini pertama kali ditemukan tahun 1973 oleh Argauer dan Landolt. ZSM-5 adalah material berkadar silika tinggi yang terdiri dari 96 tetrahedral dalam satu unit selnya. Delapan tetrahedral diantaranya disusun oleh atom aluminium. Rasio Si/Al digunakan untuk menyatakan jumlah kadar Al dalam zeolit, jika kadar aluminiumnya nol maka zeolit ini disebut silikalit (Lucas *et al.*, 1997).

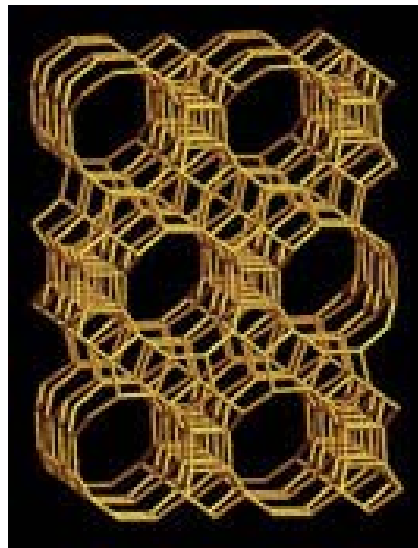
ZSM-5 dikenal sebagai jenis zeolit sintetis yang mempunyai permukaan inti asam dan struktur jaringan pori yang luas serta homogen. Struktur kerangka jenis bahan aluminosilikat tersebut terbentuk dari bahan dasar pembangun berupa tetrahedral atom silikon atau aluminium. Kemampuan ZSM-5 untuk mengakselerasi berbagai jenis reaksi sangat berkaitan dengan sifat keasamannya yang dapat dikontrol dengan rasio Si/Al. Namun beragamnya variasi Si/Al ini sama sekali tidak akan mempengaruhi struktur kerangka ZSM-5 (Bhatia, 1990).



Gambar 2.6 Jaringan saluran ZSM-5

2.7 Zeolit Beta

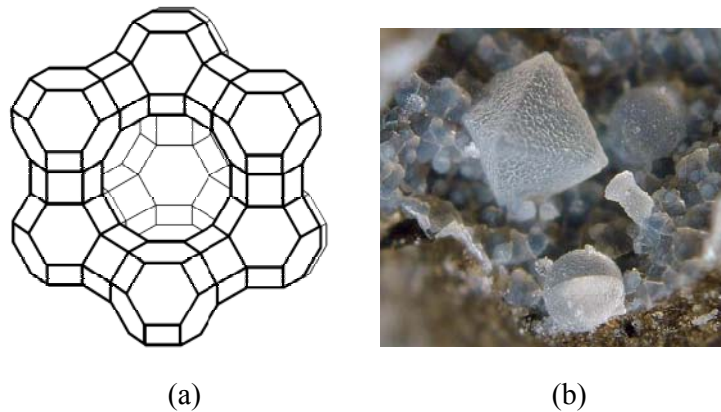
Struktur dari zeolit beta baru ditentukan akhir-akhir ini karena strukturnya yang sangat kompleks dan zeolit ini tidak terlalu menarik sampai menjadi penting untuk beberapa operasi *dewaxing*. Beta zeolit terdiri dari 2 struktur yang tumbuh berbeda disebut dengan polimorf A dan B. Polimorf tersebut tumbuh sebagai lapisan 2 dimensi dan lapisan tersebut berubah secara acak antara keduanya. Kedua polimorf tersebut mempunyai jaringan 3 dimensi dari poros 12 cincin. Pertumbuhan dari polimorf tidak berpengaruh besar terhadap pori-pori struktur 2 dimensinya, tapi pada arah tertentu, porosnya menjadi berliku-liku, tapi bukan terintangi (Bathia, 1990).



Gambar 2.7 Struktur pori beta zeolit

2.8 Zeolit Y

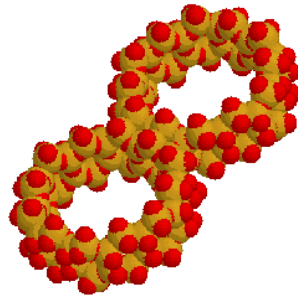
Zeolit Y menampilkan struktur FAU (faujasit). Zeolit ini mempunyai struktur poros 3 dimensi dengan pori-pori yang saling tegak lurus pada bidang x,y, dan z yang mirip dengan LTA, zeolit ini dibangun dari unit pembangun skunder 4, 6, dan 6-6. Diameter porinya 7,4 Amstrong karena celahnya dibentuk dari cincin oksigen 12 anggota, dan mengarah pada diameter rongga yang lebih besar 12 Amstrong. Rongga tersebut dikelilingi oleh sepuluh sangkar sodalit (oktahedral yang terpotong) yang terhubung pada muka heksagonalnya. Unit sel zeolit ini adalah kubik ($a = 24,7$ amstrong) dengan simetri Fd-3m. Zeolit Y mempunyai fraksi volume yang kosong 0,48, dengan perbandingan Si/Al adalah 2,43. Zeolit ini terdekomposisi secara termal pada suhu 793 °C. Fungsi yang paling penting dari Zeolit Y adalah sebagai katalis pada proses *cracking*. Proses ini berguna untuk meningkatkan hasil bahan bakar gasoline disel dari minyak mentah, yaitu dengan cara *cracking* parafin berat menjadi gasolin kualitas naphtas. Zeolit Y dapat diganti oleh Zeolit X dalam penggunaan proses ini karena lebih aktif dan stabil pada suhu tinggi. Hal ini disebabkan karena perbandingan Si/Al nya lebih tinggi. Zeolit ini juga digunakan pada *hydrocracking* sebagai penunjang platina/paladium untuk meningkatkan kandungan aromatik pada produknya (Bathia, 1990).



Gambar 2.8 (a) Potongan kubus polihedral yang dihubungkan dengan dua buah oksigen bercincin enam pada faujasit (zeolit alam) (Mumpton, 1999) (b) mineral faujasit

2.9 Zeolit MCM-41

MCM-41 (*Mobile Crystalline Material*) adalah suatu silika yang didapatkan melalui mekanisme *templating*. MCM-41 digolongkan dalam beberapa kelas, sehingga ada suatu susunan dari saluran heksagonal tanpa titik potong dan dikenali oleh TEM, XRD, dan adsorpsi uap. Dengan mengubah panjang dari molekul templat, lebar saluran dapat dikontrol menjadi 2 sampai 10 nm. Dinding-dinding saluran adalah SiO_2 amorf. Keistimewaan dari zeolit ini adalah porositasnya yang luar biasa (sampai 80%). Tetapi hal ini membuat MCM-41 paling tidak stabil secara mekanik dibandingkan dengan silika berpori lainnya, silika gel atau zeolit (Gusev, 1996).



Gambar 2.9 Dua saluran heksagonal dari MCM-41

BAB III

TINJAUAN KHUSUS

3.1 Tinjauan Umum Siklisasi Sitronelal

Siklisasi intramolekular (+)-sitronelal dapat dilakukan dengan menggunakan katalis asam Lewis dan asam Brønsted. Keasaman Lewis yang berperan dalam proses siklisasi sitronelal terletak pada ikatan koordinasi ion logam tak jenuh, sedangkan keasaman Brønsted dalam proses yang sama terletak pada muatan positif parsial permukaan gugus -OH (Maki-Arvela *et al.*, 2004).

Siklisasi sitronelal dalam pelarut asetonitril dikatalisis Zr-montmorillonit yang berperan sebagai asam Lewis dapat menghasilkan isopulegol 98% dengan stereoselektivitas terhadap (-)-isopulegol 90%. Stereoselektivitas terhadap (-)-isopulegol yang tinggi diakibatkan oleh kekuatan asam Lewis Zr-montmorillonit. Jika digunakan asam Lewis turunan Al^{3+} yang bersifat lebih kuat daripada $\text{Ti}^{4+}/\text{Zr}^{4+}$ seperti pada Al_2O_3 , $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ dan $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$, maka stereoselektivitas terhadap (-)-isopulegol berturut-turut adalah 70, 62, dan 62%. Jenis asam Lewis yang diimbangkan pada bahan mesopori, $\text{ZnBr}_2/\text{SiO}_2$, dapat menghasilkan (-)-isopulegol dengan stereoselektivitas maksimal 86% (Maki-Arvela *et al.*, 2004).

Siklisasi-ene (+)-sitronelal yang dikatalisis zirconium tersulfatasi berlangsung sangat cepat, tetapi stereoselektivitas maksimalnya hanya 61%. Stereoselektivitas yang tinggi (72%) dan laju reaksi yang cepat diperoleh pada siklisasi sitronelal yang dikatalisis zirkonium hidrat. Katalis asam yang mempunyai luas permukaan rendah (ZrO_2) juga aktif dalam siklisasi. Selain itu,

laju reaksi ene yang tinggi juga dapat diperoleh jika menggunakan katalis campuran $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ kogel dengan stereoselektivitas maksimum 72% (Maki-Arvela *et al.*, 2004).

Perbedaan aktivitas katalis ZrO_2 dan Al_2O_3 dapat dijelaskan melalui perbedaan gugus asamnya. ZrO_2 memiliki situs asam Brønsted dan asam Lewis, sedangkan Al_2O_3 hanya memiliki situs asam Lewis saja. Asam yang sangat kuat, seperti Amberlyst dan Nafion menghasilkan reaksi *cracking* dan esterifikasi (Maki-Arvela *et al.*, 2004). Katalis heterogen yang cocok untuk reaksi siklisasi ene sitronelal harus memiliki asam Lewis yang kuat dan asam Brønsted yang lemah (Chuah *et al.*, 2001).

Walaupun dalam aplikasi industri, mekanisme reaksi siklisasi sitronelal masih dalam perdebatan, namun salah satu usulan mekanisme reaksi siklisasi terjadi melalui protonasi gugus karbonil sitronelal yang berlangsung setelah suatu karbokation stabil terbentuk melalui penataan-ulang intramolekular dan diakhiri dengan deprotonasi yang menghasilkan isopulegol (Maki-Arvela *et al.*, 2004).

Karya ilmiah ini bertujuan untuk membandingkan aktivitas katalitik antara zeolit dan bahan mesoporus secara sistematis dalam siklisasi (+)-sitronelal. Struktur katalis divariasikan untuk mengetahui adanya difusi pori-pori pada zeolit. Alasan dipilihnya H-MCM-41 mesoporus sebagai katalis didasarkan pada pori-porinya, luas permukaan yang besar, dan tingkat keasaman yang menengah. Peranan katalis MCM-41 dalam siklisasi sitronelal sama baiknya dengan katalis Ti termodifikasi MCM-41 silikat mesopori dengan selektivitas laju reaksi

mencapai 98%. Bahan mesopori lain yang diteliti untuk siklisasi sitronelal adalah H-MCM-22. Bahan ini merupakan jenis katalis asam baru untuk siklisasi sitronelal. Analisis kinetik secara detail dari pembentukan stereoisomer pulegol yang berbeda juga telah dilakukan. Berdasarkan penelitian yang ada, kurva kinetik penuh pembentukan produk-produk yang berbeda telah dilaporkan. Pada penelitian tersebut terbentuk menton sebesar 30%. Hasil ini bertentangan dengan literatur siklisasi lainnya, yang menyatakan bahwa kemungkinan pengotor dalam material kasar rasemat sitronelal mempengaruhi distribusi produk dan laju siklisasinya. Akibatnya, perlu diteliti kinetika siklisasi secara detail. Dalam penelitian ini juga digunakan bahan baku rasemat sitronelal sebagai perbandingan terhadap (+)-sitronelal (Maki-Arvela *et al.*, 2004).

3.2 Metode Penelitian

3.2.1 Preparasi katalis

Ludox AS 40 (Aldrich), natrium aluminat (Riedel de Haen), dan tetraetilammonium hidroksida (larutan 40%, Fluka) masing-masing sebagai sumber silika, alumina, dan templat organik. Gel disiapkan dengan mencampurkan bahan-bahan di atas kemudian dipindahkan ke dalam mangkok teflon pada autoklap. Autoklap tersebut dimasukkan ke dalam oven yang dipanaskan hingga 150 °C. Sintesis dilakukan pada kondisi statis. Produk hasil sintesis disaring dan dicuci dengan air distilasi. Zeolit yang dihasilkan kemudian dikeringkan pada 100 °C dan templat organiknya dihilangkan dengan pemanasan pada suhu 550 °C. Na-Beta zeolit diubah menjadi H-Beta oleh penukar ion

menggunakan larutan NH_4Cl 3M dan diikuti dengan pengeringan serta kalsinasi pada suhu $550\text{ }^\circ\text{C}$.

Sintesis H-ZSM-5 dilakukan pada suhu $150\text{ }^\circ\text{C}$ dalam autoklap. Bahan-bahan yang digunakan adalah silika yang diuapkan (Aldrich), NaOH (Merck), $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Aldrich), tetrapropilammonium bromida (Fluka), dan air distilasi.

Bahan mesoporus Na-MCM-41 disintesis pada suhu $100\text{ }^\circ\text{C}$ menggunakan tetradeciltrimetilammonium bromida (Aldrich) sebagai surfaktan, larutan natrium silikat (Merck) sebagai sumber silika, dan natrium aluminat (Riedel Haen) sebagai sumber Alumina. Material yang disintesis dicuci dengan air distilasi, kemudian dikeringkan pada suhu $100\text{ }^\circ\text{C}$ dan dikalsinasi dalam oven pada suhu $540\text{ }^\circ\text{C}$ untuk menghilangkan surfaktan. Na-MCM-41 ditukar ionnya menggunakan NH_4Cl 1M, kemudian dicuci dengan air distilasi untuk menghilangkan ion klorida, dan dikeringkan pada suhu $100\text{ }^\circ\text{C}$. H-MCM-41 didapatkan dengan kalsinasi $\text{NH}_4\text{-MCM-41}$ dalam oven pada suhu $530\text{ }^\circ\text{C}$.

Bahan-bahan yang digunakan pada sintesis MCM-22 adalah Na-Silikat (Merck), air distilasi, dan asam sulfat (Merck). Sintesis zeolit MCM-22 dilakukan dalam autoklap 300 mL pada suhu $150\text{ }^\circ\text{C}$. Produk Na-MCM-22 diperoleh setelah dicuci dengan air distilasi, dikeringkan, dan dikalsinasi pada suhu $550\text{ }^\circ\text{C}$. Katalis H-MCM-22 diperoleh melalui proses penukaran ion Na-MCM-22 menggunakan 1M larutan NH_4Cl pada suhu ruang selama 48 jam. $\text{NH}_4\text{-MCM-22}$ didapat setelah dikeringkan dan dikalsinasi pada suhu $550\text{ }^\circ\text{C}$ selama 4 jam.

Silika (Merck), Alumina (UOP), NH₄-Y (Zeolit Internasional), dan NH₄-mordenit (Zeolit Internasional) adalah zeolit yang paling komersil. Bentuk ammonium dari Y dan mordenit dikalsinasi menggunakan oven muffle (Maki-Arvela *et al.*, 2004).

3.2.2 Karakterisasi katalis

Karakterisasi Na-Beta, Na-MCM-41, dan zeolit Na-MCM-22 dilakukan menggunakan suatu *X-ray diffraction* (XRD) (Philips pW 1800), *X-ray fluoresense* (Siemens), *Scanning electron microscope* (SEM), dan sorptometer (Sorptometer 1900, Carlo Erba Instruments).

Penentuan situs asam Lewis dan Brønsted secara kuantitatif pada H-Beta, H-MCM-41, H-MORD, H-Y, H-ZSM-5, H-MCM-22, alumina, dan katalis silika ditampilkan menggunakan spektroskopi IR (ATI Mattson FTIR) dengan piridin ($\geq 99.5\%$ a.r.) sebagai molekul yang diteliti. Adsorpsi piridin pada permukaan katalis dilakukan pada suhu 100 °C selama 30 menit. Katalis tersebut ditekan pada suatu wafer tipis (10-12 mg/cm²) kemudian dievakuasi pada suhu 450 °C selama 60 menit. Desorpsi piridin dilakukan pada suhu 200 °C dan spektrumnya dicatat pada suhu 100 °C dengan resolusi spektra 2 cm⁻¹. Kuantifikasi piridin yang diadsorpsi berdasarkan pada koefisien penghilangan molar piridin. Berat katalis kering dihitung dalam perhitungan tersebut (Maki-Arvela *et al.*, 2004).

Daerah permukaan katalis yang belum digunakan ditentukan melalui pengeluaran gas dari sampel pada suhu 200 °C selama 4 jam. Metode Dubinin digunakan untuk menghitung luas permukaan H-MCM-22, H-Beta, H-Y, H-ZSM-

5, dan H-MORD. Metode BET digunakan untuk menghitung luas permukaan dari H-MCM41, silika, dan katalis alumina (Maki-Arvela *et al.*, 2004).

3.2.3 Preparasi penelitian

Siklisasi (+)-sitronelal ($\geq 99\%$, Fluka 27478) dan rasemat citronelal (93%, Acros Organics 40529100) dilakukan dalam autoklap ($V_L = 200$ ml) pada atmosfer nitrogen sebesar 10 bar dengan suhu 90 °C dalam pelarut sikloheksana. Jumlah (+)-sitronelal, katalis, dan pelarut adalah 200 gram, 200 gram, dan 178 gram. Sedangkan pada siklisasi rasemat citronelal jumlah yang cocok untuk reaksi masing-masing adalah 3 g, 0,2 gram, dan 175 g. Perbandingan langsung hasil siklisasi (+)-sitronelal dan rasemat citronelal dilakukan menggunakan katalis H-MCM-41 dengan jumlah awal yang sama (200 mg). Katalis-katalis yang digunakan disaring dan dikeringkan pada suhu 110 °C. Partikel katalis yang digunakan dalam percobaan ini berukuran di bawah 63 μm untuk menghindari pembatasan transfer massa. Laju pengocokan yang digunakan adalah 1500 rpm. Partikel katalis yang kecil dan pengocokan yang efisien menunjukkan bahwa percobaan dilakukan dalam kontrol kinetik.

Sampel diambil secara tetap dari reaktor dan dianalisa menggunakan kolom kiral (Cyclodex-B (Agilent), panjang 60 m, diameter 0.254 mm, dan tebal lapisan 0.25 μm). Gas helium digunakan sebagai gas pembawa. Produk dipisahkan dengan program suhu sebagai berikut : 95 °C (1 menit); $0,3$ °C/menit; 120 °C (1 menit), 15 °C/menit; 220 °C (1 menit) dengan pemisahan 100:1 (Gambar 3.2). Detektor yang digunakan adalah FI (*flame ionization/ionisasi nyala*) dan

temperatur injektor masing-masing adalah 280 °C dan 250 °C. Isomer rasemat sitronelal dipisahkan menggunakan kolom β -dex 225 (panjang 30 m, diameter 0.25 mm, tebal lapisan 0.25 μ m) dan kondisi isothermal pada 83 °C. Produk ini diukur menggunakan standar berikut : (-)-isopulegol (\geq 99.5%, Fluka 59770), GC-MS, dan analisis $^1\text{H-NMR}$ (JEOL JNM-LA400 spektrometer) digunakan dalam identifikasi sampel (Maki-Arvela *et al.*, 2004).

Tabel 3.1 Luas permukaan spesifik berbagai katalis

Katalis	Luas permukaan spesifik katalis yang belum digunakan ($\text{m}^2/\text{g}_{\text{katalis}}$)	Luas permukaan spesifik katalis yang sudah digunakan ($\text{m}^2/\text{g}_{\text{katalis}}$)
H-Beta-11 ^{a,b}	657 ^d	433 ^c
H-MORD ^b	605 ^d	t.d.
H-Y ^b	1218 ^d	t.d.
H-ZSM-5 ^d	478 ^d	t.d.
H-MCM-41 ^{a,b}	902 ^e	46 ^c
H-MCM-22 ^b	506 ^d	t.d.
Alumina ^b	299 ^e	t.d.
Silika ^{a,b}	379 ^e	358 ^c

^a Siklisasi (+)-sitronelal

^b Siklisasi rasemat sitronelal

^c Setelah siklisasi rasemat sitronelal

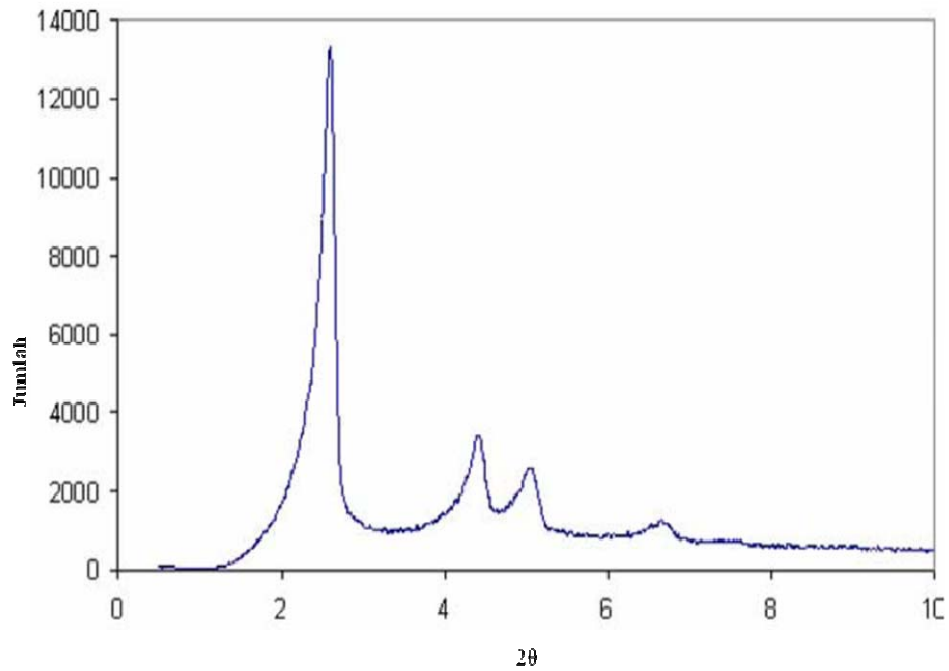
^d Dubinin

^e BET isoteremis, t.d. Tidak dihitung

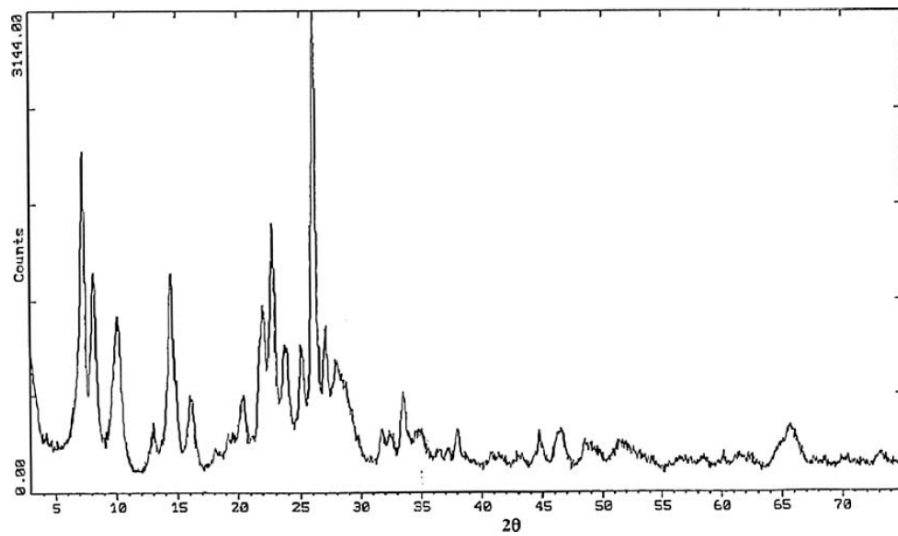
3.3 Hasil Karakterisasi Katalis

Pola-pola pemecahan sinar-X (XRD) Na-Beta, Na-MCM-41 dan Zeolit Na-MCM-22 yang disintesis di laboratorium sama dengan yang dilaporkan dalam pustaka. Diduga dari data XRD, bahwa zeolit murni yang disintesis memiliki struktur-struktur Beta, MCM-41, dan MCM-22. Pola XRD dari Na-MCM-41 dan

Zeolit Na-MCM-22 diterangkan pada Gambar 3.1 dan 3.2 (Maki-Arvela *et al.*, 2004).



Gambar 3.1 Pola difraksi sinar-X H-MCM-41



Gambar 3.2 Pola difraksi sinar-X Na-MCM-22

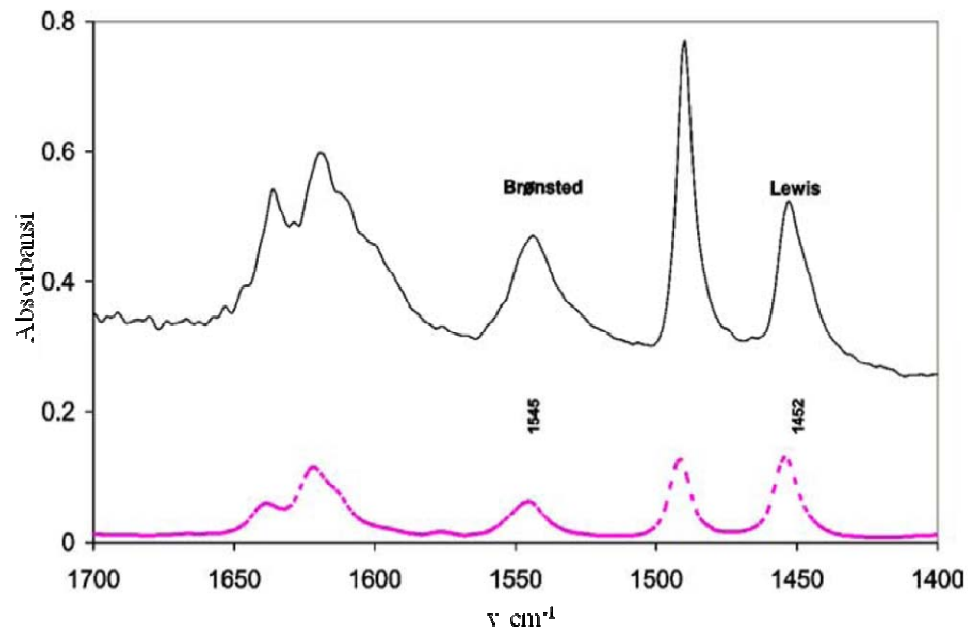
Luas permukaan yang spesifik dari katalis yang diukur dalam adsorpsi nitrogen diperlihatkan pada Tabel 3.1. Luas permukaan spesifik yang paling tinggi diobservasi pada katalis zeolit H-Y. Mesoporus H-MCM-41 memiliki luas permukaan spesifik paling tinggi kedua. Luas permukaan spesifik tersebut berkurang dengan urutan sebagai berikut : H-Beta > H-MORD > H-MCM-22 > H-ZSM-5 > silika > alumina. Katalis H-MCM-41 yang digunakan menunjukkan pengurangan substansial pada luas permukaan katalis setelah tiga jam reaksi, mengindikasikan penutupan pori-pori oleh bahan-bahan campuran organik dan pembentukan arang.

Luas permukaan spesifik katalis asam Brønsted dan Lewis diukur dengan FTIR dan menggunakan piridin sebagai molekul penyelidik. Spektrum dari Beta zeolit dan H-MCM-41 ditunjukkan pada Gambar 3.3. Pita-pita penyerapan ion piridinium dari piridin yang diserap cocok dengan keasaman Brønsted yaitu pada serapan 1545 cm^{-1} , sedangkan piridin dengan daerah permukaan asam Lewis spesifik memiliki serapan pada 1452 cm^{-1} . Harus dijelaskan bahwa dalam kasus H-MCM-22 dan H-Beta ada dua puncak yang muncul dan cocok dengan keasaman Lewis, yaitu puncak-puncak pada serapan $1452\text{ & }1448\text{ cm}^{-1}$.

Luas permukaan spesifik katalis asam Brønsted berkurang dengan urutan sebagai berikut : H-MORD > H-Y >> H-MCM-22 > H-Beta >> H-MCM-41 >> alumina (Tabel 3.2). H-MCM-41 memiliki kepadatan permukaan spesifik asam Brønsted yang rendah dibandingkan dengan H-MCM-22 dan zeolit yang lain. Tidak ada keasaman Brønsted yang diharapkan pada silika. Daerah permukaan

spesifik katalis asam Lewis berkurang sebagai berikut: H-MCM-22 > H-MCM-41

> H-Y > alumina > H-Beta > H-MORD > silika.



Gambar 3.3 Spektre FTIR adsorpsi piridin terhadap katalis H-Beta dan H-MCM-41. Garis penuh menandakan H-Beta dan garis putus-putus menandakan H-MCM-41

3.4. Hasil Uji Katalis

3.4.1 Siklisasi (+)-sitronelal

Siklisasi (+)-sitronelal dilakukan dengan menggunakan empat katalis yaitu H-MCM-41, H-Beta, H-ZSM-5, dan silika yang memiliki perbedaan besar dalam hal luas permukaan spesifik, situs asamnya, konsentrasi asam serta ukuran pori-pori. Produk utama yang dihasilkan dari siklisasi (+)-sitronelal adalah empat stereoisomer isopulegol (Gambar 3.4.a). Stereoselektivitas maksimum terhadap

pulegol pada masing-masing katalis disajikan dalam Tabel 3.3 (Maki-Arvela *et al.*, 2004).

3.4.1.1 Laju awal siklisasi (+)-sitronelal

Produk utama siklisasi (+)-sitronelal adalah empat macam pulegol dan tidak diperoleh produk enansiomer pulegol lain dari (-)-sitronelal. Laju reaksi awal menurun berdasarkan urutan sebagai berikut : H-MCM-41 > H-Beta >> H-ZSM-5 > silika (Tabel 3.3). Hasil pengamatan menunjukkan bahwa tidak ada hubungan antara laju reaksi awal dengan konsentrasi situs asam katalis. Laju siklisasi awal H-MCM-41 lebih tinggi dibandingkan dengan H-Beta. Hal ini dimungkinkan akibat difusi pori dari katalis-katalis tersebut. H-MCM-41 memiliki pori-pori yang lebih besar daripada zeolit H-Beta. Laju awal siklisasi yang rendah juga diamati pada katalis H-ZSM-5 dan silika. Meskipun konsentrasi asam Brønsted kedua katalis tersebut tinggi, tetapi laju siklisasinya rendah. (Maki-Arvela *et al.*, 2004).

Kondisi ini menunjukkan bahwa ada batasan difusi pori pada katalis H-ZSM-5 yang merupakan zeolit beranggotakan 10 cincin. Siklisasi citronelal dikatalisis silika memiliki laju reaksi awal rendah karena tidak ada situs spesifik asam Brønsted dan konsentrasi situs spesifik asam Lewisnya rendah (Maki-Arvela *et al.*, 2004).

Tabel 3.2 Konsentrasi situs asam Brønsted dan asam Lewis pada berbagai katalis

Katalis	Situs asam Brønsted ($\mu\text{mol/g}_{\text{kat}}$)	Situs asam Lewis ($\mu\text{mol/g}_{\text{kat}}$)
H-Beta-11	183	128
H-MORD	294	109
H-Y	291	165
H-ZSM-5	374	96
H-MCM-41	89	168
H-MCM-22	187	175
Alumina	7	156
Silika	0	7

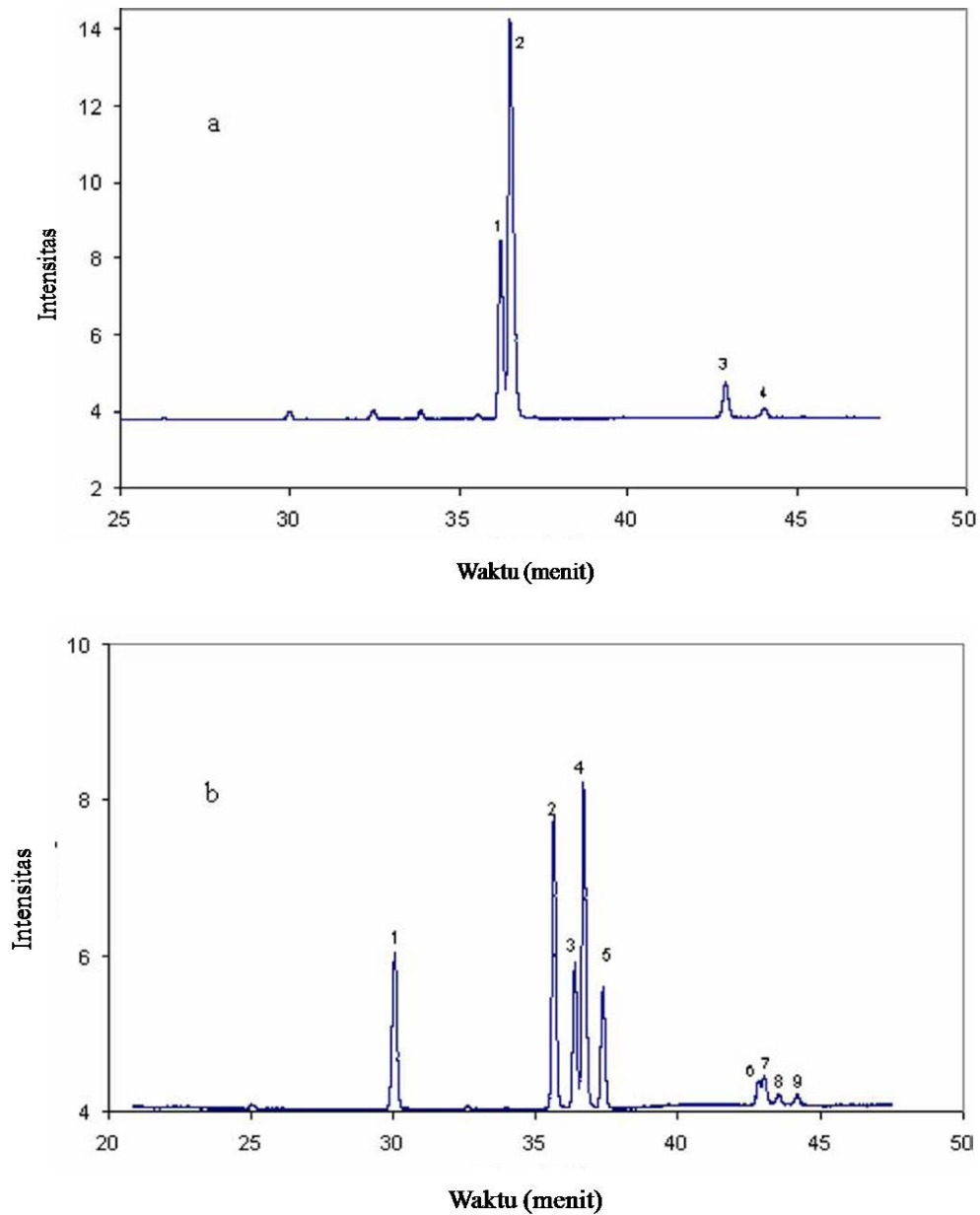
Desorpsi piridin pada suhu 200 °C

Tabel 3.3 Data hasil siklisasi (+)-sitronelal

Katalis	Laju reaksi awal ($\text{mmol}/(\text{min g}_{\text{kat}})$)	Konversi setelah 3 jam (%) ^a	Stereoselektivitas maks (-)-isopulegol (%)	Hasil total pulegol ^a (%)	Hasil maks (-)-isopulegol (%)	Jumlah maks produk lainnya ^b (%)
H-Beta-11	1,8	100	71	95 (75)	71	6
H-ZSM-5	0,04	26	64	25 (64)	16	1
H-MCM-41	6,0	99	67	89 (67)	60	28
Silika	0,03	14	73	100 (73)	13	1

Waktu reaksi selama 3 jam. Stereoselektivitas maksimum menjadi pulegol sebesar 100%.

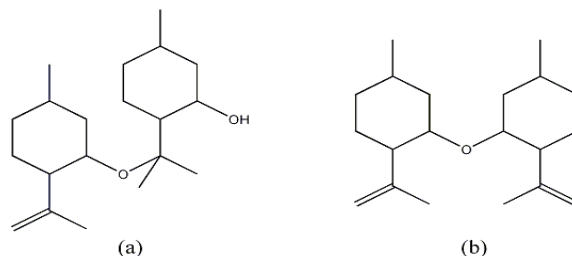
^a Tingkat stereoselektivitas sesuai dengan hasil maksimum dalam tanda kurung^b Dua produk utama adalah 4-metil-1-(2-propil)sikloheksana dan 4-metil-(1-metiletilidena)sikloheksana



Gambar 3.4 Kromatogram gas dari pemisahan senyawa campuran reaksi dalam kolom Siklodex-B : (a) 1, (+)-neo-isopulegol; 2, (-)-isopulegol; 3, (+)-iso-isopulegol; dan 4, (+)-neo-isoisopulegol, (b) 1, sitronelal (kedua enansiomernya); 2, (+)-isopulegol; 4, (-)-isopulegol; 3 dan 5, dua enansiomers of neo-isopulegol; 6 dan 7, iso-isopulegol; 8 dan 9, neoiso-isopulegol. Enansiomer sitronelal ditentukan dengan kolom β -dex 225.

3.4.1.3 Reaksi-reaksi samping dalam siklisasi (+)-sitronelal

Dalam siklisasi (+)-sitronelal, jumlah produk samping yang paling tinggi diperoleh pada katalis H-MCM-41 dan H-BETA. Meskipun konsentrasi situs asam Brønsted dari katalis H-ZSM-5 sangat tinggi akan tetapi hanya produk samping yang terbentuk, tingkat konversinya setelah tiga jam tetap 26% (Tabel 3.3). Berdasarkan analisis GC-MS, produk-produk dehidrasi yang utama dari zeolit H-BETA dan H-MCM-41 adalah 4-metil-1-(2-propenil)sikloheksana dan 4-metil-(1-metiletiliden)sikloheksana. Pembentukan produk-produk dehidrasi tidak berhubungan dengan keasaman katalis. Selain itu, produk dehidrasi juga menghasilkan diisopulegil eter yang terbentuk akibat penambahan salah satu molekul isopulegol kepada molekul lainnya (dimer). Produk ini ditemukan pada siklisasi yang dikatalisis oleh H-MCM-41 dan H-BETA dengan nomor massa masing-masing 292 dan 308 (gambar 3.5). Pembentukan eter tersebut telah diamati dalam siklisasi rasemat sitronelal yang menggunakan katalis zeolit. Reaksi samping utama dalam siklisasi (+)-sitronelal adalah reaksi dehidrasi dan isomerisasi. Jumlah produk samping maksimal adalah 28% yang dihasilkan dari reaksi siklisasi menggunakan katalis H-MCM-41 (Maki-Arvela *et al.*, 2004).



Gambar 3.5 Diisopulegil eter dengan massa (a) 308 dan (b) 292 terbentuk melalui katalis H-MCM-41

3.4.1.4 Perbandingan laju reaksi awal dan tingkat konversi (+)-sitronelal

Dalam siklisasi (+)-sitronelal, ada kecenderungan terjadi pengurangan konversi akhir seiring dengan pengurangan laju siklisasi awal (Tabel 3.3). Konversi akhir rendah yang tidak diharapkan diperoleh dari konversi (+)-sitronelal menggunakan katalis H-ZSM-5 (Tabel 3.3). Hasil ini mungkin diakibatkan oleh perbedaan kinetika reaksi terhadap katalis-katalis yang berbeda dan juga sifat deaktivasi katalis. Dalam konversi (+)-sitronelal menggunakan H-MCM-41 dan H-BETA, laju reaksi awalnya tinggi dengan tingkat konversi yang sangat tinggi pula. Bagaimanapun, proses siklisasi menggunakan katalis H-BETA sedikit lebih lambat daripada menggunakan katalis H-MCM-41. Hal ini mungkin diakibatkan oleh adanya pembatasan difusi pori dari molekul-molekul organik dalam struktur beta zeolit yang memiliki jaringan tiga dimensi pori-pori 12-MR dengan diameter 0,66 x 0,67 dan 0,56 x 0,56 nm. Tingkat konversi yang rendah dari (+)-sitronelal menggunakan katalis H-ZSM-5 paling mungkin diakibatkan oleh adanya batasan difusi isopulegol pada struktur H-ZSM-5 (Maki-Arvela *et al.*, 2004).

3.4.1.5 Stereoselektivitas dan distribusi produk dalam pulegol

Stereoselektivitas dari (-)-isopulegol didefinisikan sebagai jumlah (-)-isopulegol dibagi jumlah molar dari seluruh pulegol-pulegol, ditentukan dengan spektroskopi NMR. Stereoselektivitas produk yang diinginkan yaitu (-)-isopulegol yang mencapai 70% terhadap enansiomer murni citronelal. Produk utamanya adalah (-)-isopulegol, (+)-neo-isopulegol, (+)-iso-isopulegol, dan (+)-neo-

isopulegol. Distribusi produk isopulegol ditunjukkan pada Tabel 6 (Maki-Arvela *et al.*, 2004). Chuah *et al.* (2001) juga melaporkan mengenai distribusi produk dari pulegol-pulegol yang berbeda jika material awalnya berasal dari rasemat sitronelal atau (+)-sitronelal. Kinetika pembentukan pulegol-pulegol tersebut belum pernah diinvestigasi secara detail sebelumnya, hanya analisis rasio produk pada satu point penelitian yang pernah dilaporkan. Dalam hal ini, bisa saja dilakukan pemisahan seluruh pulegol-pulegol yang terbentuk. Pembentukan isomer isopulegol berkaitan dengan stabilitas reaksi intermediet karbokation (Tabel 3.4 dan 3.5). Pada waktu reaksi yang diperpanjang, variasi selektivitas dari katalis-katalis mesoporus menghasilkan reaksi-reaksi samping. Dari sudut pandang mekanika, sangat penting untuk menyelidiki interkonversi yang mungkin dari pulegol-pulegol ini. Pada percobaan ini diamati pembentukan (-)-isopulegol dalam sikloheksana pada suhu 90 °C. Ketiadaan reaksi menegaskan bahwa tidak ada interkonversi pulegol-pulegol dalam sikloheksana pada temperatur reaksi (Maki-Arvela *et al.*, 2004).

Tabel 3.4 Energi relatif dan distribusi Boltzmann untuk intermediet karbokation

	Energi relatif (kJ/mol)	Distribusi Boltzmann
<i>eee</i> -isopulegol terprotonasi	0,0	0,77
<i>eeae</i> -neo-isopulegol terprotonasi	5,0	0,15
<i>eeae</i> -iso-isopulegol terprotonasi	7,1	0,07
<i>eeae</i> -neo-iso-isopulegol terprotonasi	14,5	0,01

Tabel 3.5 Perbandingan selektivitas pulegol-pulegol dalam siklisasi rasemat sitronelal

Katalis	Perbandingan yIP:yNIP:yIIP:yNIIP (%)
H-Beta-11	68:27:5:1 ^a
H-ZSM-5	67:22:11:0 ^b
H-MCM-41	64:27:7:2 ^a
Silika	67:27:7:2 ^b

^aTingkat konversi 95%^bTingkat konversi 10%

Jika epimerisasi terjadi dengan kendala energi aktivitas yang rendah, distribusi produk harus proporsional terhadap stabilitas isomer isopulegol yang menghasilkan hampir 99% isopulegol. Rasio linear antara perolehan (+)-neo-isopulegol dan (-)-isopulegol didefinisikan sebagai $\alpha = y_{NIP}/y_{IP}$ yang memberikan nilai $\alpha = 0,4$ sedangkan rasio antara hasil (-)-iso-isopulegol dan (-)-isopulegol dijabarkan sebagai $\beta = y_{IIP}/y_{IP}$ yang memberikan nilai 0,1 (Maki-Arvela *et al.*, 2004).

Stabilitas relatif isomer-isomer isopulegol yang berbeda ditunjukkan pada Tabel 3.4 dan 3.6. Seluruh isomer harus menyesuaikan diri dengan konformasi kursi, dengan demikian dua konformasi telah dioptimalisasikan untuk tiap isomer. Pada konformasi isopulegol semua substituen cincin sikloheksana ada pada posisi equatorial, sekitar 15 kJ/mol lebih stabil daripada tiga isomer isopulegol lainnya. Tiap-tiap isomer tersebut berada dalam konformasi yang paling stabil. Hal ini dapat dipahami, karena substituen dalam posisi equatorial memiliki rintangan

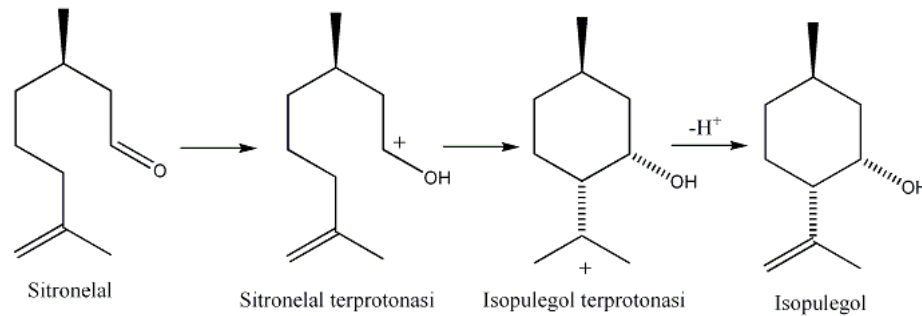
sterik yang lebih sedikit dibanding dengan substituen dalam posisi aksial (Maki-Arvela *et al.*, 2004).

Tabel 3.6 Energi relatif isomer-isomer isopulegol

Molekul	Energi dalam kJ mol
<i>eee</i> -isopulegol	0
<i>aaa</i> -isopulegol	42
<i>ee</i> -neo-isopulegol	15
<i>aa</i> -neo-isopulegol	38
<i>ee</i> -iso-isopulegol	19
<i>aa</i> -iso-isopulegol	23
<i>ee</i> -neoiso-isopulegol	31
<i>aa</i> -neoiso-isopulegol	17

Untuk masing-masing isomer dua konformasi yang berbeda diperhatikan. Huruf *a* dan *e* menandakan posisi aksial atau equatorial dari substituen pada cincin sikloheksan dengan urutan : isopropil, hidroksi, dan metil. Cincin sikloheksan mempunyai konformasi kursi pada semua kelasnya.

Mekanisme reaksi pembentukan isopulegol melalui proses protonasi sitronelal ditunjukkan dalam Gambar 3.6. Protonasi sitronelal oleh asam Brønsted mengarah kepada bentuk sitronelal terprotonasi. Spesi ini siap berubah menjadi karbokation yang lebih stabil oleh penataan-ulang intramolekular. Karbokation yang terbentuk memiliki struktur sama dengan empat stereoisomer isopulegol. Deprotonasi dari tiap spesi karbokation mengarah kepada pembentukan isomer isopulegol yang cocok. Oleh karena itu, spesi intermediet tersebut dinamakan “isopulegol terprotonasi” walaupun spesi-spesi ini awalnya terbentuk dari sitronelal (Maki-Arvela *et al.*, 2004).



Gambar 3.6 Mekanisme reaksi konversi isopulegol melalui intermediet ion karbanium

Stabilitas relatif intermediet isopulegol terprotonasi dapat dilihat pada Tabel 3.4. Distribusi Boltzmann isopulegol terprotonasi sebanding dengan kehadiran tiap spesi intermediet tersebut dalam campuran reaksi. Pada Tabel 3.4 diperkirakan hanya empat spesi yang terbentuk. Bukti adanya hubungan antara stereoselektivitas dan distribusi intermediet reaksi ditunjukkan pada Tabel 3.3, 3.4, dan 3.5. Hasil ini memberikan kesan bahwa stereoselektivitas isomer-isomer isopulegol berdasarkan pada stabilitas intermediet karbokation yang mengarah pada pembentukan stereoisomer isopulegol yang cocok. Bagaimanapun juga, perhitungan ini memperkirakan proporsi isomer isopulegol terlalu tinggi dan meremehkan masing-masing isomer lainnya (Maki-Arvela *et al.*, 2004).

3.4.2 Siklisasi rasemat sitronelal

3.4.2.1 Kinetika kualitatif

Siklisasi rasemat sitronelal telah dilakukan dengan menggunakan tujuh katalis yang berbeda yaitu H-Beta-11, H-MORD, H-Y, H-MCM-41, H-MCM-22,

alumina, dan silika (Tabel 3.1). Produk utamanya adalah empat pasang enansiomer dari pulegol (Gambar 3.1.b). Pencarian katalis yang tepat dalam siklisasi rasemat sitronelal dapat dilihat dengan menggunakan konsentrasi awal sitronelal sebesar 0,1 M. Sebelum pencarian katalis dimulai, perbandingan konsentrasi awal reaktan antara (+)-sitronelal dengan rasemat sitronelal sama sebesar 0,0065 M terhadap katalisis H-MCM-41. Untuk lebih jelasnya dapat dilihat pada Tabel 3.7.

Tabel 3.7 Perbandingan hasil siklisasi antara rasemat sitronelal dengan (+)-sitronelal.

Reaktan	Konsentrasi awal reaktan (M)	Laju reaksi awal (mmol/(min g _{cat}))	Konversi setelah 3 jam (%)	Stereoselektivitas max menjadi isopulegol (%)
Rasemat sitronelal	0.0065	0.7 ^a	100	70 ^b
Rasemat sitronelal	0.1	22 ^a	97	68 ^b
(+)-sitronelal	0.0065	6.0	99	67 ^c

^a Material awal, rasemat sitronelal, awalnya mengandung 8% isopulegol dan tingkat konversi dihitung dari produk yang terbentuk

^b (±)-isopulegol.

^c (-)-isopulegol.

Hasil perbandingan laju awal siklisasi rasemat sitronelal sekitar 8,6 kali lebih rendah daripada laju awal siklisasi (+)-sitronelal. Perbedaan tersebut kemungkinan besar dikarenakan oleh perbedaan bahan baku. Hal ini berdasarkan pada data eksperimen yang menunjukkan bahwa isopulegol tidak membatasi laju siklisasi dengan katalis-katalis yang berbeda. Tidak diperoleh stereoselektivitas maksimum pada (±)-isopulegol maupun (-)-isopulegol, akibat adanya pengaruh material awal dari rasemat sitronelal atau (+)-sitronelal. Selektivitas pulegol

sangat tinggi terhadap katalis H-BETA, H-Y, alumina dan silika, sedangkan katalis H-MORD, H-MCM-41, dan H-MCM-22 memiliki selektivitas rendah akibat adanya reaksi-reaksi dehidrasi dan isomerisasi. Selektivitas yang lebih rendah diperoleh pada reaksi menggunakan menggunakan katalis zeolit dan MCM-41, dimana produk samping yang utama adalah menton sebesar 30%. Produk samping ini terbentuk ketika reaksi siklisasi menggunakan katalis MCM-41, dua tipe zeolit H-ZSM-5 dan H-BETA, serta Al-MCM-41. Tetapi menurut analisis GC-MS, tidak ada menton yang terbentuk dalam penelitian ini. Eksperimen pada penelitian kali ini dilakukan dengan pengadukan terus menerus menggunakan pelarut sikloheksana dalam atmosfer nitrogen pada suhu 90 °C. Produk-produk utama dalam siklisasi rasemat sitronelal adalah delapan isomer dari sitronelal. Selektivitas yang tinggi pada reaksi siklisasi diperoleh pada reaksi dengan katalis H-BETA, H-Y, silika, dan alumina. Sedangkan untuk katalis lainnya, lebih banyak reaksi-reaksi samping yang terjadi yaitu pada katalis H-MORD, H-MCM-41, dan H-MCM-22 (Maki-Arvela *et al.*, 2004).

3.4.2.2 Laju siklisasi awal rasemat sitronelal

Laju awal siklisasi rasemat sitronelal menggunakan katalis mesoporus dan H-MCM-22 tiga kali lebih cepat dibandingkan dengan menggunakan zeolit yang paling aktif yaitu H-Y (Tabel 3.8) (Maki-Arvela *et al.*, 2004).

Tabel 3.8 Data hasil siklisasi rasemat sitronelal

Katalis	Laju reaksi awal (mmol/(min g _{cat}))	Konversi setelah 3 jam (%) ^a	Selektivitas max menjadi isopulegol (%)	Hasil total pulegol (%) ^b	Hasil max isopulegol (%)	Jumlah max produk lainnya setelah 3 jam (%) ^c
H-beta-11	3,5	71	72	69 (66)	48	1
H-MORD	4,3	85	67	76 (63)	48	10
H-Y	7,0	98	67	93 (65)	62	3
H-MCM-41	22	97	68	94 (68)	64	21
H-MCM-22	19	100	67	82 (67)	55	18
Alumina	0,03	10	72	17 (72)	12 ^d	0
Silika	0,05	5	72	10 (70)	7 ^d	2

^a Material awal, rasemat sitronelal, awalnya mengandung 89% isopulegol dan tingkat konversi dihitung dari produk yang terbentuk

^b Pada level selektivitas yang sama dengan hasil max isopulegol diberi tanda kurung, dimana hasil pulegol termasuk jumlah awal maupun jumlah terbentuknya pulegol

^c Hasil yang dapat lebih besar daripada total konversi

^d Dua produk utama adalah 4-metil-1-(2-metil-1-oksipropil) sikloheksana dan 4-metil-1-(1-metiletilidena) sikloheksana

Hal yang menarik bahwa keberadaan cincin beranggota 12 dalam H-MCM-22, dan cincin beranggota 10 cukup untuk mengkatalisis siklisasi sitronelal. Dua katalis zeolit lainnya, H-BETA dan H-MORD menunjukkan setengah laju reaksi dari katalis H-Y. Laju siklisasi yang sangat rendah diamati pada katalis Al₂O₃ dan SiO₂. Hasil yang sama pada aktivitas katalitik yang rendah dalam siklisasi sitronelal juga dilaporkan oleh Chuah *et al.*(2001). Aktivitas yang rendah dari silika dipengaruhi oleh kurangnya situs asam Brønsted silika tersebut. Katalis Al₂O₃ yang digunakan dalam penelitian ini memiliki densitas asam Brønsted yang sangat rendah, yang mengindikasikan bahwa keasaman Lewis saja tidak cukup untuk mencapai laju reaksi yang tinggi. Laju siklisasi awal terhadap katalis H-MCM-41 dan H-MCM-22 lebih tinggi dibandingkan dengan laju siklisasi awal H-BETA, H-Y, dan H-MORD, yang memiliki konsentrasi asam Brønsted yang tinggi. Alasan untuk aktivitas yang tinggi ini, dapat dimungkinkan akibat

kurangnya batasan-batasan difusi dari molekul-molekul organik, ketika menggunakan katalis H-BETA, H-Y, dan H-MORD (Maki-Arvela *et al.*, 2004).

Laju siklisasi awal yang rendah terhadap katalis silika dan alumina jelas disebabkan oleh konsentrasi situs asam Brønsted yang rendah pula. Sebagai perbandingan, tidak ada aktivitas katalitik yang terobservasi dalam siklisasi (+)-sitronelal terhadap katalis alumina dan silika pada suhu 58 °C. Berdasarkan hasil penelitian di atas bahwa laju reaksi awal yang tinggi dapat diperoleh jika menggunakan katalis-katalis yang memiliki luas permukaan spesifik yang besar, seperti H-MCM-41 dan H-MCM-22, kecuali pada katalis H-Y yang memiliki luas permukaan spesifik yang paling tinggi, tapi laju reaksi awalnya relatif rendah. Dalam referensi, keasaman diukur berdasarkan pengamatan penyerapan amonia pada zeolit-zeolit tersebut, sementara mengenai batasan-batasan difusi citronelal dan/atau isopulegol mungkin disebabkan oleh dimensi-dimensinya. Piridin sebagai molekul penyelidik yang digunakan dalam penelitian ini, dalam hal perhitungan keasaman lebih representatif secara sterik daripada amonia (Maki-Arvela *et al.*, 2004).

3.4.2.3 Tingkat konversi rasemat citronelal

Konversi citronelal menggunakan rasemat citronelal dihitung dengan memperhatikan jumlah awal isopulegol-isopulegol (8%) dalam citronelal (Tabel 3.8). Konversi citronelal setelah tiga jam reaksi berkurang dengan urutan katalis sebagai berikut: H-MCM-22 > H-Y > H-MCM-41 >> H-MORD > H-BETA >> Al₂O₃ > SiO₂. Konversi yang sangat rendah untuk katalis Al₂O₃ dan SiO₂

disebabkan oleh konsentrasi daerah permukaan tertentu dari katalis asam Brønsted yang rendah. Akan tetapi pada katalis-katalis yang lain tidak ada hubungan antara keasaman katalis dengan tingkat konversi akhir dan konversi akhir tidak berhubungan dengan luas spesifik dari katalis tersebut. Perbedaan aktivitas terhadap Beta zeolit ketika menggunakan rasemat sitronelal atau (+)-sitronelal mungkin saja disebabkan oleh kemurnian reaktan (+)-sitronelal lebih tinggi dibandingkan dengan rasemat sitronelal. Berdasarkan pada hasil analisis GC-MS, ketidakmurnian pada rasemat sitronelal adalah isopulegol, sedangkan penyebab ketidakmurnian lainnya tidak dapat diidentifikasi. Perbedaan pada tingkat konversi akhir dalam siklisasi (+)-sitronelal maupun rasemat sitronelal tidak disebabkan oleh adanya pulegol-pulegol, akan tetapi akibat tingginya konversi (+)-sitronelal jika menggunakan katalis H-BETA. Zat pengotor selain pulegol dalam rasemat sitronelal mungkin saja mendeaktivasikan katalis H-BETA. Perbandingan kemampuan katalis H-BETA menyatakan bahwa terlalu beresiko membuat kesimpulan apapun yang berkaitan dengan mekanisme reaksi. Ketika material awalnya berasal dari rasemat sitronelal dan tidak mengalami deaktivasi karena sejumlah kecil pengotor dapat menyebabkan perbedaan yang cukup besar pada tingkat konversi akhir (Maki-Arvela., 2004). Walaupun pada penelitian Chuah *et al.* (2001) dilaporkan bahwa hasil dari siklisasi (+)-sitronelal dan rasemat sitronelal dapat dibandingkan, tapi itu bukanlah permasalahan pada penelitian kali ini. Konversi akhir menggunakan katalis H-MORD relatif lebih rendah jika dibandingkan dengan katalis beta zeolit. Tingkat perubahan yang

rendah menggunakan H-MORD dan H-Beta bisa saja merupakan pembatasan difusi pori dari isopulegol atau ketidakmurnian dalam rasemat sitronelal. Aktifitas katalitik yang tinggi pada H-Y dibandingkan dengan H-MORD tidak dapat dijelaskan dengan difusi pori (Maki-Arvela *et al.*, 2004).

3.4.2.4 Reaksi-reaksi samping dalam siklisasi rasemat sitronelal

Pembentukan produk samping pada proses siklisasi hanya sedikit dengan katalis H-beta, SiO₂ dan Al₂O₃. Untuk katalis H-MORD sekitar 10% produk samping siklisasi terbentuk setelah tiga jam reaksi, hal ini terutama disebabkan oleh proses dehidrasi. Pada katalis H-MORD tingkat konversinya sebesar 85% tetapi cukup banyak produk dehidrasi yang terbentuk dan secara simultan katalis tersebut mengalami deaktivasi, sedangkan untuk katalis H-Y tingkat konversinya sebesar 98% dan hanya 3% produk dehidrasi yang terbentuk (Tabel 3.8). Pada material mesoporus, lubang-lubang yang lebih besar dapat menghasilkan pembentukan produk samping. Pembentukan diisopulegil eter juga diamati dalam produk campuran hasil siklisasi rasemat sitronelal (Maki-Arvela *et al.*, 2004).

3.4.2.5 Deaktivasi katalis dalam rasemat sitronelal

Deaktivasi katalis normalnya terjadi ketika molekul organik berkontak dengan katalis asam sehingga salah satunya menyebabkan pembentukan arang. Arang tersebut dapat terbentuk di dalam pori-pori yang dapat memperlambat tingkat konversi dan mempengaruhi selektivitas produk. Salah satu metode untuk

menyelidiki deaktivasi katalis adalah dengan menghitung luas permukaan spesifik katalis yang telah digunakan dan membandingkannya dengan nilai luas permukaan spesifik katalis yang belum digunakan. Metode perbandingan ini diaplikasikan pada katalis H-MCM-41, beta zeolit dan juga silika (Tabel 3.1). Perlu diketahui bahwa pada beberapa kasus proses siklisasi sangatlah cepat, seperti pada katalis H-MCM-41, dan reaksi samping terjadi setelah konversi sitronelal membentuk arang pada permukaan katalisnya. Luas permukaan spesifik katalis yang telah digunakan menunjukkan adanya akumulasi senyawa organik di dalam H-MCM-41, sedangkan pada silika penurunan luas permukaan spesifiknya hanya sedikit (Tabel 3.1). Perlu diketahui juga bahwa meskipun terjadi penurunan yang besar luas permukaan spesifik katalisnya, struktur H-MCM-41 tidak rusak selama reaksi. Sama halnya dengan isomerisasi fase cair asam linoleat dikatalisis Ni-H-MCM-41 dimana katalis yang digunakan memperlihatkan pola-pola XRD yang khas katalis H-MCM-41. Sejumlah besar senyawa organik terakumulasi di dalam pori katalis H-MCM-41, sedangkan pada katalis H-beta tidak terjadi hal yang sama. Luas permukaan spesifik H-beta berkurang 34% selama reaksi (Tabel 3.1) dan tingkat konversinya relatif rendah untuk rasemat sitronelal sekitar 71% (Tabel 3.8). Sebagian dapat dijelaskan bahwa akumulasi senyawa organik yang cukup besar pada pori-porinya dikarenakan lubang katalis β -zeolit lebih kecil dibandingkan dengan H-MCM-41. Setelah 5 menit reaksi terjadi deaktivasi katalis pada siklisasi rasemat sitronelal untuk katalis H-beta dan H-MORD tetapi tidak untuk katalis H-Y. Struktur H-MORD terdiri dari 12 anggota cincin lurus dengan

diameter 0,70 x 0,65 nm yang dihubungkan oleh saluran alternatif 8-MR pendek dengan diameter 0,57 x 0,26 nm. Menariknya, tingkat konversi (+)-sitronelal dengan katalis beta zeolit adalah 100 %, hal ini menandakan bahwa zat-zat pengotor selain isopulegol dalam rasemat citronelal adalah penyebab deaktivasi katalis (Maki-Arvela *et al.*, 2004).

3.4.2.6 Stereoselektivitas siklisasi rasemat citronelal

Stereoselektivitas (\pm)-isopulegol didefinisikan sebagai jumlah dari (+)-isopulegol dan (-)-isopulegol dibagi dengan jumlah molar dari semua pulegol-pulegol dan ditentukan menggunakan spektroskopi NMR. Ketika membandingkan distribusi produk dari pulegol-pulegol dapat dilihat bahwa pada 70% konversi, katalis yang paling selektif adalah H-beta, H-MCM-41, H-Y, dan H-MORD. Sedangkan stereoselektivitasnya yang lebih rendah pada (\pm)-isopulegol yang diperoleh melalui katalis H-MCM-22 (Tabel 3.9) sangat menjanjikan untuk pembentukan iso-isopulegol (Maki-Arvela *et al.*, 2004).

Hasil yang bertentangan diperoleh dari data Chuah *et al.* (2001) yang menyimpulkan bahwa selektivitas tidak dipengaruhi oleh struktur pori-pori dari katalis. Stereoselektivitas pulegol berubah pada katalis H-MCM-41 ketika reaksi dilanjutkan setelah konversi penuh citronelal, sekitar 20% produk dehidrasi dan isomerisasi seperti 4-metil-1-(2-propil)sikloheksana terbentuk (Tabel 3.8). Selain itu, katalis silika dan alumina memberikan stereoselektivitas yang cukup tinggi tetapi hasil (\pm)-isopulegolnya sangat rendah. Hasil isopulegol tertinggi diperoleh

melalui katalis H-Y dan H-MCM-41 yaitu 62% dan 64% (Tabel 3.8) (Maki-Arvela *et al.*, 2004).

Tabel 3.9 Perbandingan streoselektivitas pulegol-pulegol pada siklisasi rasemat sitronelal

Katalis	Perbandingan yIP:yNIP:yIIP:yNIIP (%)	Perbandingan yIP:yNIP:yIIP:yNIIP (%) ^c
H-Beta-11	67:29:3:1 ^a	69:27:3:1 ^a
H-MORD	60:31:6:3 ^a	61:30:6:2 ^a
H-Y	62:29:5:4 ^a	61:29:5:5 ^a
H-MCM-41	62:31:5:2 ^a	60:33:4:3 ^a
H-MCM-41	52:27:17:4 ^a	52:26:18:3 ^a
Alumina	70:26:4:0 ^b	75:15:10 ^b
Silika	72:24:4:0 ^b	77:19:4 ^b

^a Level konversi 0,7

^b Level konversi 0,05

^c Dikoreksi dengan jumlah awal isopulegol dalam rasemat sitronelal

Katalis-katalis ini juga sangat aktif dan memiliki luas permukaan spesifik yang sangat tinggi (Tabel 3.1). Tidak ada pemutusan simetri yang telah diamati dan siklisasi rasemat sitronelal menghasilkan rasemat pulegol. Stereoselektivitas menjadi isopulegol yang dimulai dari rasemat sitronelal bervariasi dalam rentang 60-72% (Tabel 3.7). Penggunaan katalis H-MCM-22 memiliki stereoselektivitas yang lebih rendah dibandingkan terhadap katalis-katalis yang lain. Lebih jauh lagi stereoselektivitasnya konstan seiring dengan peningkatan konversi sitronelal dan tidak bergantung pada situs asamnya sendiri. Dalam penelitian Ravasio *et al.* (2000) stereoselektivitas (-)-isopulegol bervariasi pada rentang yang cukup sempit antara 62 s/d 72 %. Selain itu hal ini telah disimpulkan dalam penelitian mereka

bahwa katalis asam Lewis yang kuat dapat meningkatkan stereoselektivitas (-)-isopulegol (Maki-Arvela *et al.*, 2004).

BAB IV

KESIMPULAN

4.1 Siklisasi (+)-Sitronelal

1. Produk utama siklisasi (+)-sitronelal adalah empat isomer isopulegol
2. Tidak ada hubungan antara laju reaksi awal dengan konsentrasi situs asam tertentu pada katalis
3. Tingkat konversi (+)-sitronelal menjadi isopulegol yang tinggi diperoleh menggunakan H-Beta dan H-MCM-41
4. Produk samping paling besar terbentuk melalui katalis H-MCM-41
5. Stereoselektivitas (-)-isopulegol tidak tergantung pada konsentrasi situs asam Brønsted dan asam Lewis dari katalis tetapi tergantung pada intermediet dari reaksi siklisasi sitronelal tersebut

4.2 Siklisasi Rasemat Sitronelal

1. Produk utama siklisasi rasemat sitronelal adalah delapan isomer isopulegol
2. Laju siklisasi awal yang tinggi diperoleh melalui katalis H-MCM-41 dan H-MCM-22
3. Tingkat konversi akhir rasemat sitronelal dipengaruhi oleh ketidakmurnian reaktan, deaktivasi katalis, dan difusi pori dari katalis-katalis tersebut
4. Sejumlah besar produk samping terbentuk melalui katalis H-MCM-41 dan H-MCM-22

5. Deaktivasi katalis paling tinggi terdapat pada katalis H-Beta dan katalis H-MORD
6. Tidak ada hubungan antara konsentrasi situs asam dan stereoselektivitas yang diperoleh