

INTISARI

KAJIAN REAKSI SIKLISASI-ASETILASI (*R*)-(+)-SITRONELAL DENGAN ANHIDRIDA ASAM ASETAT DIKATALISIS ASAM LEWIS DAN ZEOLIT ALAM TERMODIFIKASI

oleh

Edy Cahyono

06/09-I/2034/PS

Isopulegil asetat (IPA) adalah senyawa perisa dan pewangi (pembawa aroma) dalam sejumlah produk makanan dan pembersih. IPA dapat disintesis dari (*R*)-(+)-sitronelal melalui satu tahap langsung reaksi siklisasi-asetilasi atau dua tahap reaksi yaitu siklisasi menjadi isopulegol dilanjutkan asetilasi isopulegol. Hal menarik dalam reaksi pembuatan IPA adalah stereoselektivitas produk IPA. Molekul IPA memiliki tiga buah atom karbon kiral, sehingga memungkinkan terbentuknya empat senyawa stereoisomer IPA jika (*R*)-(+)-sitronelal direaksikan dengan anhidrida asam asetat. Tetapi kendala yang umum dijumpai dalam penggunaan katalis homogen asam anorganik dan asam Lewis untuk reaksi asetilasi adalah sifatnya yang korosif dan seringkali menimbulkan dampak terhadap lingkungan. Alternatif pengembangan asam Lewis pada zeolit alam termodifikasi diharapkan akan dapat meningkatkan aktivitas, selektivitas dan efisiensinya sebagai katalis heterogen yang lebih ramah lingkungan. Tujuan utama dalam penelitian ini adalah untuk mempelajari stereoselektivitas, kinetika dan mekanisme reaksi siklisasi-asetilasi (*R*)-(+)-sitronelal dengan anhidrida asam asetat yang dikatalisis dengan asam Lewis dan zeolit alam termodifikasi.

Penelitian dirancang sebagai penelitian eksperimental dan kajian teoretis dengan kimia komputasi. Tahapan eksperimental meliputi isolasi (*R*)-(+)-sitronelal, preparasi dan karakterisasi katalis H-Za, Fe³⁺-Za dan Zn²⁺-Za, uji aktivitas dan selektivitas katalis, isolasi dan elusidasi produk reaksi, serta studi kinetika reaksi dengan metode Derouane. Kajian teoretis dilakukan untuk mempelajari mekanisme reaksi melalui optimasi pembentukan keadaan transisi dan hasil antara yang terlibat dalam reaksi dengan metode DFT/B3LYP.

Senyawa (*R*)-(+)-Sitronelal diisolasi dari minyak sereh (*Cymbopogon winterianus*) dengan metode distilasi fraksinasi pengurangan tekanan. Hasil isolasi dan analisisnya dengan kolom kiral menunjukkan adanya kandungan senyawa enantiomer (*R*)-(+)-sitronelal sebesar 88.21% *ee*. Reaksi siklisasi-asetilasi (*R*)-(+)-sitronelal diamati dengan berbagai variasi meliputi jenis katalis, temperatur, durasi reaksi dan rasio mol pereaksi. Hasil uji katalitik terhadap berbagai jenis katalis menunjukkan bahwa produk utama reaksi adalah campuran senyawa stereoisomer IPA dan NIPA (*neo*-isopulegil asetat). Pemisahan campuran stereoisomer ini dilakukan dengan distilasi fraksinasi pengurangan tekanan dan dianalisis hasilnya dengan GC, GC-MS, FTIR dan ¹H-NMR. Katalis Fe³⁺-Za dan Zn²⁺-Za diketahui



memiliki aktivitas dan selektivitas lebih baik daripada katalis FeCl_3 , ZnCl_2 , dan H-Za. Semua katalis menunjukkan aktivitas tertinggi pada suhu 80°C kecuali FeCl_3 yang memiliki aktivitas lebih baik pada suhu 30°C . Hasil produk IPA dan NIPA tertinggi sebesar 78,69% diperoleh dengan menggunakan katalis Fe^{3+} -Za pada 80°C selama 120 menit. Tetapi stereoselektivitas katalis Fe^{3+} -Za sedikit lebih rendah daripada katalis Zn^{2+} -Za. Kajian terhadap kinetika reaksi dilakukan dengan mengikuti mekanisme Langmuir-Hinshelwood, dan hasilnya menunjukkan nilai tetapan laju reaksi sebesar 47,619 mmol/menit.g katalis sedangkan nilai tetapan kesetimbangan sorpsi sebesar 7,09. Hal ini memberikan pengertian bahwa sitroneal teradsorpsi lebih kuat di permukaan katalis dibandingkan dengan anhidrida asam asetat. Selain itu peningkatan rasio mol sitroneal terhadap anhidrida asam asetat diketahui dapat menurunkan laju reaksi. Hasil eksperimen dan kajian teoretis terhadap mekanisme reaksi pembentukan IPA dan NIPA diperkirakan mengikuti mekanisme Prins, yaitu serangan asetil pada gugus karbonil membentuk karbokation yang diikuti kemudian dengan siklisasi dan pelepasan hidrogen. Disamping melalui mekanisme Prins, katalis dengan keasaman Brønsted tinggi dapat pula melalui dua tahap reaksi yaitu siklisasi menjadi isopulegol dan *neo*-isopulegol diikuti asetilasi menjadi IPA dan NIPA. Siklisasi sitroneal menjadi isopulegol dapat terjadi melalui mekanisme Alder-Ena maupun mekanisme Prins. Berdasarkan kajian teoretis dengan metode DFT/B3LYP diperoleh hasil bahwa stabilitas dan energi aktivasi pada tahap penentu laju pembentukan IPA lebih rendah dari pembentukan stereoisomer yang lain.

ABSTRACT

STUDY ON CYCLISATION-ACETYLATION REACTION OF (*R*)-(+)-CITRONELLAL WITH ACETIC ANHYDRIDE CATALYZED BY LEWIS ACID AND MODIFIED NATURAL ZEOLITE

by

Edy Cahyono
06/09-I/2034/PS

Isopulegyl acetate (IPA) is a fine chemical widely employed in flavor and perfume industry for the production of fragrances and for manufacturing an important ingredient of various foods and cleaner products. The synthesis of IPA is generally carried out through the selective one step or two step cyclisation and acetylation of citronellal to the unsaturated cyclic alcohol acetate on acid catalyst. One of the most interesting in the synthesis of IPA is a stereoselectivity of product. As there are three prochiral carbon atoms in IPA molecule that make asymmetric centre in IPA, four stereoisomers can form upon the cyclisation and acetylation of (*R*)-(+)-citronellal with acetic acid anhydride. Therefore, to be commercially attractive, synthesis of IPA must be highly stereoselective. The present industrial practice of the esterification of carboxylic acid and Friedel-Craft acylation requires large quantities of Lewis acid as a homogeneous catalyst which causes environmental problems associated with catalyst recovery and large amount of waste. To avoid major environmental hazards and to satisfy growing stringent global environmental regulations, it is imperative to develop a truly catalytic process with minimal waste production by using modified natural zeolite as a catalyst. Therefore, the synthesis of heterogeneous modified natural zeolite catalysts that combine high stereoselectivity to IPA and ease of handling can be a strategic tool for the optimisation of the IPA synthetic process. The primary objective of this research was to compare in a systematic way different Lewis acid supported on modified natural zeolite as catalysts in the cyclisation and acetylation of (*R*)-(+)-citronellal with acetic acid anhydride. Moreover, stereoselectivity, detailed kinetic analysis of the formation of different IPA stereoisomers was carried out. Computational based on DFT study was used as a tool to explain the obtained stereoselectivity in IPA as well as to elucidate the reaction mechanism.

The research program presented in this paper involves essentially two project conducted in parallel; some series of experiments and a computational investigation. The experimental work involves the isolation of (*R*)-(+)-citronellal from Java Citronella oil (*Cymbopogon winterianus*) by fractional distillation under reduced pressure, determination of an enantiomer, preparation and characterization of different catalysts : H-Za, Fe³⁺-Za and Zn²⁺-Za, followed by test of catalytic activity and selectivity through various temperatures and. molar ratio of reactants, isolation



and elucidation of reaction product and detailed kinetic analysis using Derouane method. The computational investigation is based on the geometry optimisation that carried out at the B3LYP/6-31G level along with vibrational frequency calculation in order to characterize the obtained structure as minima or as transition state in the potential energy surface (PES). The intrinsic reaction coordinate (IRC) calculation was performed at the same level for connecting the transition states to reactants and products.

Isolated citronellal contain of 88.21% ee of (*R*)-(+)-citronellal. Both Fe^{3+} -Za and Zn^{2+} -Za catalysts had better activity and selectivity than Lewis acid catalysts. Lewis acidity plays the role of acetyl ionic formation from acetic anhydride. The main product of cyclisation-acetylation of (*R*)-(+)-citronellal was IPA (isopulegyl acetate) and NIPA (*neo*-isopulegyl acetate). Structure elucidation of citronellal and product were carried out by GC, GC-MS, FTIR, and ^1H -NMR. According to Langmuir-Hinshelwood mechanism, kinetic analysis of cyclisation-acetylation (*R*)-(+)-citronellal with Zn^{2+} -Za/acetic anhydride showed that adsorption ability of citronellal was much stronger than that acetic anhydride onto catalyst surfaces, the greater amount of citronellal adsorbed onto catalyst was decreased the reaction rate of cyclisation-acetylation. Theoretical study of cyclisation-acetylation with DFT/B3LYP method showed that stability and activation energy to produce IPA is lower than the other stereoisomers.