



KAJIAN TEORITIS SINTESIS ISOPULEGIL ASETAT DARI R-(+)-SITRONELAL DIKATALISIS Zr^{4+} -ZEOLITE BETA METODE *DFT/B3LYP*

Natanael*), Edy Cahyono dan Sudarmin

Jurusan Kimia FMIPA Universitas Negeri Semarang

Gedung D6 Kampus Sekaran Gunungpati Telp. (024)8508112 Semarang 50229

Info Artikel

Sejarah Artikel:
Diterima Maret 2014
Disetujui Maret 2014
Dipublikasikan Mei 2014

Kata kunci:
 Zr^{4+} -zeolite beta
siklisasi-asetilasi
DFT/B3LYP
energi pembentukan

Abstrak

Sitronelal merupakan senyawa monoterpena yang mempunyai gugus aldehida, ikatan rangkap dan rantai karbon yang memungkinkan untuk mengalami reaksi siklisasi asetilasi. Sitronelal dapat mengalami reaksi siklisasi-asetilasi dengan katalis homogen maupun katalis heterogen. Penelitian ini bertujuan untuk mengkaji mekanisme reaksi siklisasi-asetilasi sitronelal dengan katalis Zr^{4+} -zeolite beta melalui perhitungan komputasi menggunakan metode *DFT B3LYP* dengan himpunan basis *STO3G* dalam program *Gaussian 03W*. Pada penelitian ini dilakukan optimasi geometri terhadap tiap spesi reaksi siklisasi-asetilasi sitronelal. Penelitian ini menggunakan metode *DFT/B3LYP* dengan himpunan basis *STO3G* dalam program *Gaussian 03W*. Berdasarkan hasil penelitian diketahui bahwa terdapat 3 keadaan transisi dan 2 hasil antara dalam mekanisme reaksi siklisasi-asetilasi sitronelal. Diketahui juga bahwa energi pembentukan pada hasil antara 2 untuk isopulegil asetat lebih tinggi dibanding neoisopulegil asetat, untuk produk akhir isopulegil asetat energi pembentukan lebih rendah dibanding neoisopulegil asetat.

Abstract

Citronellal is a monoterpene compound that contains aldehyde group, the double bond and the carbon chain which can undergo to aromatization cyclization reaction. Cyclization-acetylation can be conducted with homogeneous and heterogeneous catalysts. This study to examine the cyclization-acetylation with citronellal catalyzed Zr^{4+} -zeolite beta through computational calculations using *DFT B3LYP* method with basis set *STO3G* within *Gaussian03W* program. In this research, geometry optimization for each species-acetylation citronellal cyclization reaction. This study using *DFT* method *B3LYP* with basis set *STO3G* the *Gaussian 03W* program. Based on the research showed that there are 3 transition state and 2 intermediate in the mechanism-acetylation citronellal cyclization reaction. It is also known that the energy formation of second intermediate for isopulegil acetate higher than neoisopulegil acetate, while isopulegil acetate as the final product has lower energy formation than neoisopulegil acetate.

Pendahuluan

Sitronelal adalah monoterpena yang terkandung dalam minyak serih. Penelitian terhadap susunan berbagai minyak serih yang terdapat di pasaran menunjukkan kandungan sitronelal pada kualitas minyak yang baik berkisar 22-28 %, namun demikian beberapa minyak telah dicampuri dengan bahan lain sehingga terdapat komponen α -pinena dan β -pinena hingga 75% (Priatmoko dan Hardjono; 1991).

Isopulegil asetat adalah senyawa fragrans dan perisa yang dapat disintesis melalui satu tahap yaitu siklisasi-asetilasi sitronelal menjadi isopulegil asetat atau dua tahap yang meliputi reaksi siklisasi sitronelal menjadi isopulegol dan asetilasi isopulegol menjadi isopulegil asetat (Cahyono; 2010). Reaksi siklisasi-asetilasi sitronelal menjadi isopulegil asetat menarik untuk dipelajari karena isopulegil asetat dapat digunakan sebagai senyawa antara pembuatan mentol yang banyak dimanfaatkan dalam komponen parfum dan obat-obatan.

Struktur zeolit beta terdiri dari struktur yang tumbuh berbeda disebut dengan *polimorf* A dan B. *Polimorf* tersebut tumbuh sebagai lapisan tiga dimensi yang memiliki tiga dimensi dari poros 12 cincin (Anshori; 2009). Tipe zeolit beta merupakan zeolit yang terdiri dari sebuah pertumbuhan dua atau lebih *polimorf* tertekan dari sistem tiga dimensi dengan 12 jumlah cincin. Zeolit beta mempunyai diameter pori 0,76 x 0,64 nm dan 0,55 x 0,55 nm.



Gambar 1. Framework Zr^{4+} -zeolit beta (Yang, *et al.*; 2012)

Katalis zirkonium hidroksida dan zirkonia fosfat menurut hasil penelitian Chuah, *et al.* (2001), mempunyai aktivitas dan selektivitas yang sangat bagus dalam reaksi siklisasi sitronelal menjadi isopulegol. Keberadaan situs asam Lewis dan Brønsted pada katalis sangat penting dalam reaksi siklisasi sitronelal. Siklisasi (R)-(+)-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 (Arvela, *et al.*; 2004).

Hasil penelitian reaksi siklisasi asetilasi-sitronelal secara eksperimental sudah banyak dilakukan, seperti yang dilakukan oleh Wahyuningrum (2012), yang menyebutkan bahwa reaksi siklisasi asetilasi-sitronelal dengan anhidrida asam asetat terkatalis Zr^{4+} -zeolit beta menjadi isopulegil asetat menunjukkan bahwa reaksi berlangsung secara serempak dalam satu tahap. Reaksi siklisasi-asetilasi sitronelal dengan katalis Zr^{4+} -zeolit beta menghasilkan produk dominan isopulegil asetat dan neoisopulegil asetat. Hasil analisis menggunakan *gas chromatography* (GC) menunjukkan bahwa produk reaksi bertambah dengan bertambahnya temperatur dan waktu reaksi. Aktivitas terbaik dihasilkan pada temperatur 80°C waktu reaksi 21 jam sebesar 85,7%. Sedangkan katalis Zr^{4+} -zeolit beta memiliki selektivitas yang cukup tinggi terhadap produk isopulegil asetat dengan perbandingan persentase produk isopulegil asetat dan neoisopulegil asetat sebesar 1,88 : 1 (Kinantiningsih; 2012).

Eksperimen dengan komputer (kimia komputasi) merupakan jembatan penghubung antara eksperimen dan teori. Dalam hal ini, model masih tetap menggunakan hasil dari pakar kimia teoretis, tetapi perhitungan dilakukan dengan komputer berdasarkan algoritma yang dituliskan dalam bahasa pemrograman untuk kemudian dapat disimulasikan. Simulasi dapat dilakukan dengan kondisi yang sangat mirip dengan eksperimen menggunakan suatu metode yang akurat untuk model yang akan dikaji, sehingga hasil perhitungan kimia komputasi dapat dibandingkan secara langsung dengan hasil eksperimen. Selain itu, dengan menggunakan kimia komputasi, dimungkinkan dapat menghitung sifat molekul yang kompleks dengan hasil perhitungan yang berkorelasi secara signifikan dengan eksperimen, dengan kimia komputasi biaya dan waktu untuk penelitian dapat ditekan.

Dalam penelitian ini telah dikaji mekanisme reaksi siklisasi-asetilasi sitronelal yang belum banyak diungkap. Mekanisme reaksi ini menarik untuk dipelajari, karena struktur sitronelal memiliki dua gugus yang reaktif terhadap asam yaitu gugus karbonil dan ikatan rangkap C=C. Disamping itu, adanya satu karbon asimetris pada sitronelal dan 3 karbon asimetris pada produk siklisasinya menyebabkan munculnya produk senyawa-senyawa stereoisomerik. Masalah selektivitas memerlukan kajian lebih lanjut untuk menjelaskan jejak mekanisme

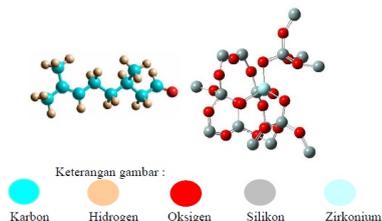
dengan didukung data yang mencukupi.

Metode Penelitian

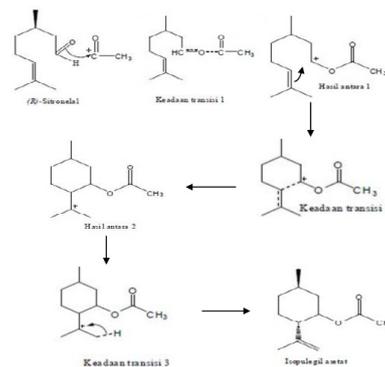
Penelitian ini dilakukan di laboratorium Kimia Komputasi FMIPA UNNES Gedung D8 Ruang 355b. Peralatan yang digunakan pada penelitian ini adalah komputer dengan spesifikasi: Prosesor tipe *Intel(R) Core(TM)2 Quad CPU Q400 @ 2.66 GHz* dan *Random Acces Memory (RAM) 2 GB*. Metode yang dipakai dalam penelitian ini adalah metode *Density Functional Theory (DFT)* karena metode ini mempunyai nilai keakuratan yang tinggi, himpunan basis yang dipakai adalah *basis set STO-3G* dengan fungsi *hybrid B3LYP*. Pemodelan molekul katalis Zr^{4+} -zeolite beta dengan menggunakan perangkat lunak *Hyperchem 8.0.7* yang kemudian disimpan dalam bentuk *file protein data bank (.pdb)*. *File* yang sudah disimpan kemudian dikonversi menggunakan perangkat lunak *GaussView*. Pemodelan spesi reaksi sitronelal menjadi isopulegил asetat dengan menggunakan perangkat lunak *Hyperchem 8.0.7* yang kemudian disimpan dalam bentuk *file protein data bank (.pdb)*. *File* yang sudah disimpan kemudian dikonversi menggunakan perangkat lunak *GaussView*. Pemodelan yang sudah dibuat, dilanjutkan optimasi geometri menggunakan program *Gaussian03W* dengan metode *DFT B3LYP* dan himpunan *basis STO-3G*.

Hasil dan Pembahasan

Hasil perhitungan dari metode ini diharapkan dapat mendekati sifat struktur isopulegил asetat dan neoisopulegил asetat yang sesungguhnya. Struktur paling stabil dinyatakan dengan energi paling rendah. Pada prinsipnya optimasi geometri bertujuan untuk menentukan konfigurasi paling stabil yang ditandai dengan tingkat energi paling rendah. Tahapan awal reaksi yang diawali dengan serangan gugus asetil pada atom O gugus karbonil pada sitronelal, jika energi pembentukannya cukup, maka dapat membentuk keadaan transisi 1 hingga terus berlanjut hingga menjadi produk yang stabil. Apabila energi pembentukannya tidak mencukupi, maka reaksi yang terjadi adalah kembali menjadi reaktan awal.



Gambar 2. Struktur hasil optimasi R-(+)-sitronelal



Gambar 3. Mekanisme pembentukan isopulegил asetat

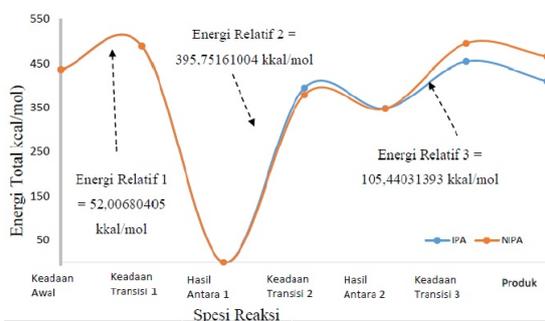
Dari skema diatas kemudian dilakukan optimasi geometri terhadap struktur menggunakan metode *DFT/B3LYP* dengan himpunan *basis STO-3G*. Data hasil perhitungan metode serta keterangan mekanisme lebih lanjut disajikan bersama tabel serta diagram energinya sebagai berikut.

Tabel 1. Hasil optimasi tiap spesi reaksi

Struktur	Energi (kcal/mol)	Momen Dipol (debye)
Keadaan Awal	436,37928031	3,7376
KT 1	488,38608436	1,4501
Hasil Antara 1	0	11,7136
KT 2 IPA	395,75161004	2,8273
KT 2 NIPA	380,25607599	6,3800
Hasil Antara 2 IPA	348,9138536	2,4032
Hasil Antara 2 NIPA	347,93493861	1,6520
KT 3 IPA	454,35416753	6,6335
KT 3 NIPA	494,23441115	11,2262
IPA	410,74896413	6,7187
NIPA	465,35554048	4,5843

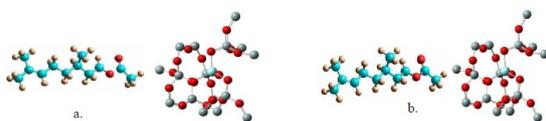
Dari keadaan awal hingga terbentuk keadaan transisi yang pertama, terjadi kenaikan energi, yang disebabkan oleh serangan dari gugus karbonil yang akan membentuk ester. Hal ini terjadi dikarenakan akan terjadi perpindahan elektron π gugus karbonil sitronelal dan membentuk ikatan antara O dengan C asetil yang bermuatan positif 1. Setelah melalui tahapan keadaan transisi 1, terbentuklah hasil antara 1. Perbedaan energi dan panjang ikatan jelas sekali terlihat pada tahapan ini. Pembentukan keadaan transisi 2 melalui 2 cara, yang pertama yaitu antara C_1 dan C_6 yang berdekatan pada gugus asetat berlawanan dengan posisi gugus isopropil kemudian mengarah pada pembentukan isopulegил asetat. Kedua yaitu, posisi gugus asetat satu sisi dengan gugus isopropil yang mengarah pada pembentukan neoisopulegил asetat. Hasil antara 2 kemudian terbentuk karena adanya pemutusan ikatan rangkap pada atom karbon nomor 6 atau 7, kemudian antara atom karbon nomor 6 dan 1 membentuk suatu ikatan sigma, dan terbentuklah hasil antara yang kedua isopulegил asetat dan neoisopulegил asetat. Keadaan transisi yang ketiga terbentuk oleh karena terbentuknya ikatan π antara atom

karbon nomor 7 dan 8 atau juga nomor 7 dan 9 yang turut pula disertai pemutusan ikatan σ C₈-H atau C₉-H. Produk isopulegил asetat dan neoisopulegил asetat dapat terbentuk oleh karena pelepasan satu ion H⁺ pada atom karbon nomor 8 atau 9.



Gambar 4. Diagram energi dari mekanisme reaksi pembentukan isopulegил asetat

Dari data serta grafik diatas diketahui bahwa energi pada keadaan transisi mengalami kenaikan yang cukup signifikan, hal ini mungkin disebabkan karena terbentuknya ikatan sigma pada gugus karbonil dengan asetil. Kemudian setelah struktur yang terbentuk cukup stabil, terbentuklah hasil antara 1, yang disebabkan oleh elektron π gugus karbonil membentuk ikatan σ dengan C asetil. Namun hal ini sangat sulit ditemui dalam eksperimen karena terjadi begitu cepat.



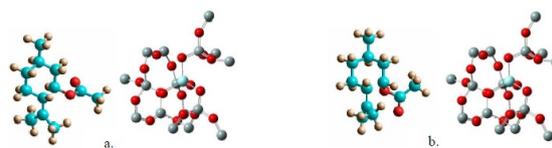
Gambar 5. Struktur a. keadaan transisi 1 b. hasil antara 1

Tabel 2. Data struktur hasil optimasi geometri reaktan, keadaan transisi 1 dan hasil antara 1

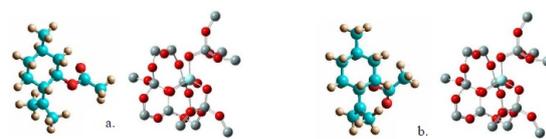
Parameter	Reaktan	Keadaan Transisi 1	Hasil Antara 1
Jarak Atom (Å)			
C ₁ -O ₁	1,52814	1,55452	1,48321
O ₁ -C ₁₁	1,6400	2,15855	1,42992
Muatan Atom			
C ₁	-0,004	0,098	0,041
O ₁	-0,162	-0,142	-0,171
C ₁₁	0,219	0,082	0,218

Panjang ikatan C₁-O₁ reaktan awal (R)-(+)-sitronelal pada struktur 1,52 Å dengan muatan O₁ = -0,162 dan muatan C₁ = -0,004. Jarak antara atom C₁₁ dengan O₁ 1,64 Å dengan muatan O₁ = -0,162 dan muatan C₁₁ = 0,219. Panjang ikatan C₁-O₁ keadaan transisi pada struktur 1,55 Å dengan muatan O₁ = -0,142 dan muatan C₁ = 0,098. Jarak antara atom C₁₁ dengan O₁ 2,15 Å dengan muatan C₁₁ = 0,218 dan muatan O₁ = -0,142. Panjang ikatan C-O₁ hasil antara 1 pada struktur 1,48 Å dengan muatan O₁ = -0,171 dan muatan C₁ = 0,041.

Jarak antara atom C₁₁-O₁ 1,43 Å dengan muatan atom C₁₁ = 0,218 dan muatan O₁ = -0,171. Perbedaan panjang ikatan dan muatan atom pada gugus karbonil menunjukkan adanya polarisasi ikatan oleh pengaruh interaksi molekul sitronelal dengan asetil. Muatan C karbonil pada HA 1 lebih kecil menunjukkan ketersebaran muatan positif dalam molekul sehingga energi total lebih rendah.



Gambar 6. a. Keadaan transisi 2 IPA b. Keadaan transisi 2 NIPA



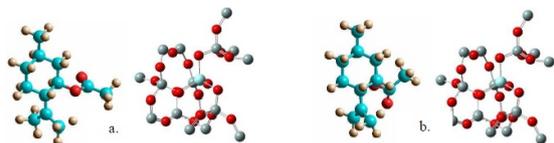
Gambar 7. a. Hasil antara 2 IPA b. Hasil antara 2 NIPA

Tabel 3. Data struktur hasil optimasi keadaan transisi 2 dan hasil antara 2

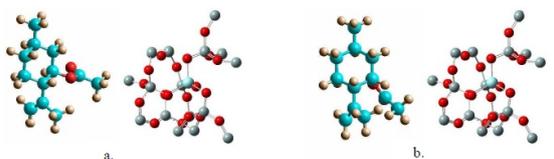
Parameter	Keadaan Transisi 2		Hasil Antara 2	
	IPA	NIPA	IPA	NIPA
Jarak Atom (Å)				
C ₆ -C ₇	1,5372	1,53964	1,53745	1,53956
C ₁ -C ₆	1,58196	1,57913	1,58209	1,57938
Muatan Atom				
C ₁	0,029	0,027	0,028	0,027
C ₆	-0,066	-0,068	-0,066	-0,068
C ₇	0,023	0,022	0,023	0,021

Selanjutnya ialah pembentukan keadaan transisi kedua, dimana mulai terbentuk ikatan σ antara C₁ dengan C₆. Pada keadaan transisi kedua ini, terdapat 2 bentuk yang mengarah kepada produk akhir isopulegил asetat dan neoisopulegил asetat. Keadaan transisi 2 dapat terbentuk melalui dua cara. Cara pertama C₁ dan C₆ berdekatan pada posisi gugus asetat berlawanan dengan posisi gugus isopropil yang mengarah pada jalur pembentukan IPA, cara kedua posisi gugus asetat satu sisi dengan posisi gugus isopropil yang mengarah pada jalur pembentukan NIPA. Tahap selanjutnya yaitu masing-masing keadaan transisi membentuk hasil antara yang kedua. Hasil antara 2 adalah karbonium tersier yang terbentuk setelah terjadi adisi ikatan rangkap C₆=C₇ dan terbentuk ikatan σ antara C₁ dan C₆. Energi total HA 2 IPA lebih tinggi dari energi total HA 2 NIPA. Muatan atom C₇ HA 2 NIPA 0,021 sedangkan C₇ HA 2 IPA 0,023 e, hal ini menunjukkan muatan positif HA 2 IPA lebih tersebar yang menunjukkan stabilitas suatu karbonium.

Meskipun gugus asetat berada pada sisi berlawanan dengan gugus isopropil, jarak antara atom C_6 dan C_1 pada HA 2 IPA lebih besar dibanding jarak antar atom yang sama pada HA 2 NIPA. Hal ini dapat terjadi karena adanya gugus metil yang menyebabkan ruang yang sesak pada sisi yang sama dengan gugus asetat.



Gambar 8. a. Keadaan transisi 3 IPA b. Keadaan transisi 3 NIPA



Gambar 9. a. IPA b. NIPA

Tabel 4. Data struktur hasil optimasi keadaan transisi 3 dan produk

Parameter	Keadaan Transisi 3		Produk	
	IPA	NIPA	IPA	NIPA
Jarak Atom (Å)				
$C_7 - C_8$	1,34024	1,34092	1,34003	1,34724
$C_8 - H$	1,09582	1,09593	1,09562	1,10042
Muatan Atom				
C_7	0,006	0,006	0,009	0,009
C_8	-0,173	-0,173	-0,177	-0,177
H	0,070	0,070	0,068	0,070

Tahap terakhir yaitu saat dimana ikatan σ C_8-H atau C_8-H akan putus dan akan membentuk ikatan π antara C_7 dan C_8 atau C_7 dan C_8 . KT 3 NIPA lebih kompleks oleh interaksi atom O gugus asetat dengan atom H pada C yang menyebabkan energi total KT 3 NIPA lebih tinggi dari energi total KT 3 IPA. Optimasi struktur IPA dan NIPA sebagai produk akhir reaksi tetap memperhitungkan keberadaan satu ion H^+ yang dilepas dari C_8 . Hasil optimasi menunjukkan energi total IPA sedikit lebih rendah dari NIPA.

Simpulan

Produk IPA yang memiliki energi relatif lebih rendah dari NIPA lebih dominan sebagai produk pada reaksi ini. Pada hasil antara 2, produk IPA lebih tinggi energinya dibandingkan NIPA. Dan hasil perhitungan kimia komputasi menggunakan metode *DFT/B3LYP* dengan himpunan basis *STO-3G*, didapati bahwa reaksi siklisasi sitronelal melalui 3 keadaan transisi dan 2 hasil antara.

Daftar Pustaka

- Anshori, J.A. 2009. *Siklisasi Intramolekuler Sitronelal Dikatalisis Zeolit dan Bahan Mesomorphus*. Jurusan Kimia. Universitas Padjajaran. Bandung
- Arvela, M.P., Kumar, N., Nieminen, V., Sjöholm, R., Salmi, T. & Yu. Murzin, D. 2004. Cyclization of Citronellal Over Zeolites And Mesoporous Materials for Production of Isopulegol. *Journal of Catalysis*. 225: 155-169
- Cahyono, E. 2010. *Kajian Reaksi Siklisasi Asetilasi R-(+)-sitronelal dengan Katalis Zeolit Alam termodifikasi*. Disertasi: UGM
- Chuah, G.K., Liu, S.H., Jaenicke, S. & Harrison, L.J. 2001. Cyclisation of Citronellal to Isopulegol Catalysed by Hydrous Zirconia and other Solid Acids. *Journal of Catalysis*. 200: 352-359
- Kinantiningsih, A. 2012. *Reaksi Siklisasi-Asetilasi Sitronelal menjadi Isopulegil Asetat dengan Katalis Zr^{4+} -Zeolit Beta*. Skripsi. Semarang: FMIPA Universitas Negeri Semarang
- Priatmoko dan Hardjono, S. 1991, Sintesis Mentol dari Sitronelal Hasil Isolasi Minyak Sereh. *Berkala Penelitian Pascasarjana UGM*. Jilid 4 No. 1B ISSN 0212-7268
- Wahyuningrum, R. 2012. *Kinetika Reaksi Siklisasi-Asetilasi (R)-(+)-Sitronelal dari Minyak Sereh Menjadi Isopulegil Asetat terkatalisis Zr^{4+} -Zeolit Beta*. Skripsi. Semarang: FMIPA Universitas Negeri Semarang
- Yang, G., Zhuo, L., Han, X. 2012. Lewis and Brønsted acidic sites in M^{4+} -doped zeolites ($M = Ti, Zr, Ge, Sn, Pb$) as well as interactions with probe molecules: A DFT study. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 363-364