**SINTESIS DIMETIL ASETAL SITRONELAL DENGAN KATALIS GAS HCL****E Cahyono** ✉

Jurusan Kimia, FMIPA Universitas Negeri Semarang, Indonesia

Info Artikel*Sejarah Artikel:*

Diterima 10 Januari 2013

Disetujui 27 Maret 2013

Dipublikasikan April 2013

*Keywords:**citronellal;**dimethyl acetal citronellal;**HCl gas***Abstrak**

Perlindungan gugus aldehida melalui pembentukan asetal umumnya dilakukan dengan metanol atau etanol terkatalis asam. Sitronelal memiliki gugus aldehida dan gugus alkena. Dalam lingkungan asam, sitronelal mudah mengalami siklisasi membentuk isopulegol dan isomernya. Penelitian ini bertujuan untuk mensintesis dimetil asetal sitronelal dengan katalis gas HCl. Penggunaan gas HCl secara terbatas dimaksudkan untuk menghindari siklisasi sitronelal. Dalam suatu reaktor, 10 mL sitronelal ditambah dengan 20 mL metanol absolut dan 2 g CaCl₂ pada labu leher tiga. Gas HCl dialirkan dengan laju alir 12 mL/menit pada temperatur ruang hingga pH campuran menjadi 2-3. Kemudian dilakukan pengadukan pada 30°C selama 48 jam dan diambil sampel pada durasi reaksi 12, 24 dan 48 jam. Dalam penelitian ini dilakukan variasi temperatur dan jumlah CaCl₂. Dimetil asetal sitronelal yang dihasilkan diisolasi dengan distilasi fraksinasi pengurangan tekanan dan diuji strukturnya dengan GC-MS, IR dan ¹H-NMR. Peningkatan temperatur dan jumlah CaCl₂ meningkatkan konversi sitronelal. Setelah 48 jam kuantitas dimetil asetal sitronelal mencapai 48,65%. Distilasi fraksinasi pengurangan tekanan (5 cmHg) terbukti meningkatkan kemurnian dimetil asetal sitronelal menjadi 86,39% terhadap produk kasarnya. Elusidasi struktur dengan spektrofotometer infra merah (IR) dan resonansi magnetik inti (¹H-NMR) pada hasil distilasi fraksinasi membuktikan adanya struktur asetal sitronelal.

Abstract

Aldehyde group protection through acetal formation is generally performed by acid catalyzed methanol or ethanol. Citronellal that has aldehyde and alkene groups. In acidic environment, it is prone to do cyclization to form isopulegol and its isomers. This study aims to synthesize dimethyl acetal of citronellal with HCl gas catalysts. The limitation of HCl using gas was intended to avoid the citronellal cyclization. In a reactor, 10 mL citronellal was added with 20 mL of absolute methanol and 2 g CaCl₂ in the three-neck flask. HCl gas was flowed at 12 mL/minute at room temperature until the mixture pH reached the scale of 2-3. The stirring was done at 30 °C for 48 hours and the samples was taken with the reaction duration of 12, 24 and 48 hours then the effect of temperature and the CaCl₂ amount was investigated. Dimethyl acetal citronellal was isolated by fractional distillation by reducing the pressure and its structure was analyzed by GC-MS, IR and ¹H-NMR. The increasing of temperature and amount of CaCl₂ increased the citronellal conversion, then After 48 hours the quantity of dimethyl acetal of citronellal reached 48.65%. Fractional distillation by pressure reduction (5 cmHg) was proven to be able to improve the purity of dimethyl acetal citronellal up to 86.39% towards its crude product. Structure elucidation with IR and ¹H-NMR in distilled fractionation product have proven the presence of citronellal acetal structure.

© 2013 Universitas Negeri Semarang

✉ Alamat korespondensi:

Gedung D6 Lantai 2, Kampus Unnes Sekaran,

Gunungpati, Semarang, 50229

E-mail: edkim_unnes@yahoo.co.id

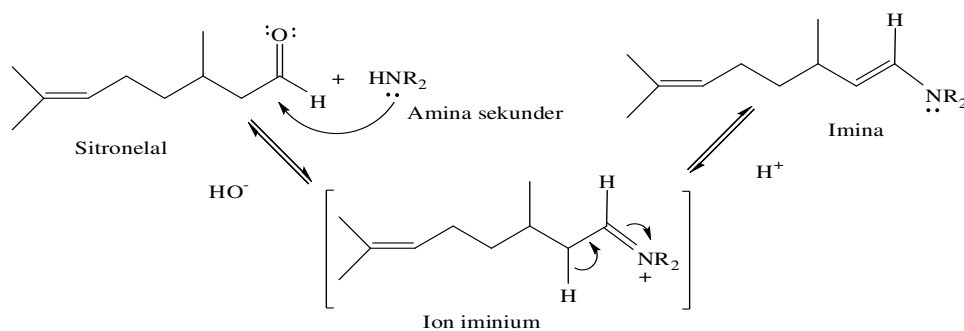
ISSN 0215-9945

Pendahuluan

Sitronelal memiliki dua gugus fungsi yaitu gugus aldehida dan gugus alkena. Transformasi sitronelal menjadi turunannya ditentukan oleh kereaktifan kedua gugus fungsi tersebut. Permasalahan muncul jika transformasi melibatkan gugus alkena dengan mempertahankan gugus aldehida. Dalam suasana asam sitronelal memiliki kecenderungan untuk mengalami reaksi intramolekular menjadi isomer isopulegol. Untuk itu perlu dilakukan perlindungan gugus (*protecting groups*) aldehida. Metode perlindungan gugus fungsi aldehida umumnya dilakukan dengan

pembentukan asetal dan enamina. Asetal dibentuk oleh reaksi antara gugus karbonil dengan alkohol pada kondisi anhidrat dengan adanya katalis asam (Iwasaki *et al.* 2002). Katalis asam yang umum digunakan adalah gas asam klorida, gas asam sulfat, $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ atau *p*-toluena sulfonat. Ketal atau asetal stabil pada pH 4-12.

Pembentukan asetal sitronelal dengan suatu alkohol dituliskan pada Gambar 1. Karena pembentukan asetal merupakan reaksi kesetimbangan, maka penambahan pendehidrasi untuk mengikat air dari sistem akan meningkatkan pembentukan asetal.



Gambar 1. Pembentukan asetal sitronelal dengan suatu alkohol

Dengan azas Le Châtelier, telah disintesis beberapa asetal dengan adanya timah klorida dihidrat, cerium klorida heksahidrat dan bismut klorida yang diaplikasikan untuk mensintesis asetal yang kurang stabil dengan adanya air (Iwata *et al.* 2002). Diantara reaksi tersebut adalah sintesis isovaleral dimetil asetal dengan hasil 90,5% dan sitronelal difenil asetal dengan hasil 91,4% (Leonard *et al.* 2002)

Beberapa peneliti mengembangkan metode untuk melindungi gugus aldehyd dan keton, diantaranya dengan *o*-nitrofeniletilenaglikol (Hebert' & Gravel 1974), basa *N*-hidroksibenzena-sulfonamida (Hassner *et al.* 2012), litium pentametilsiklopentadienida ($\text{C}_5\text{Me}_5\text{Li}$, Cp^*Li) dengan aldehida aromatik menghasilkan karbinol yang sesuai dengan hasil yang sangat baik, karbinol mudah dikembalikan lagi menjadi senyawa aldehidanya (Uemura *et al.* 2006). Ziyaei-Halimjani *et al.* (2005) telah mengenalkan suatu metode sederhana dan efisien yang dikembangkan untuk asetalisasi elektif aldehida dengan 1,3-propanadiol, 1,2-etanadiol, dan ortoformat trimetil

dengan litium perklorat padat pada kondisi bebas pelarut. Kedua asetal siklik dan asiklik dari aldehida yang diperoleh merupakan hasil yang baik di bawah kondisi ramah lingkungan.

Metode

Bahan-bahan kimia yang digunakan dalam penelitian ini adalah sitronelal (97,30%) hasil isolasi dari minyak sereh dan bahan-bahan berkualitas analitik (*analytical grade*) produksi *E. Merck AG* (Darmstadt, Jerman) meliputi: HCl, metanol, dan CaCl_2 .

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini meliputi: peralatan gelas seperti alat distilasi fraksinasi pengurangan tekanan, seperangkat reaktor siklisasi-asetilasi (kapasitas 100 mL), sedang elusidasi struktur digunakan alat kromatografi gas (GC) *Hewlett Packard 5890 Series II* dan *Hewlett Packard HP 6890 Series*, kolom kiral $\beta\text{-DEX 225-Supelco}$ 30 m \times 0,25 mm i.d. \times 0,25 μm , kromatografi gas-spektrometer massa (GC-MS)

Shimadzu QP 5000, serta spektrofotometer IR Shimadzu FTIR 8201 PC.

Prosedur penelitian yang dilakukan adalah sebagai berikut. Dalam labu alas bulat kapasitas 100 mL yang dilengkapi dengan pendingin balik, pengaduk magnet, dan aliran gas HCl, dimasukkan sebanyak 10 mL sitronelal, 20 mL metanol absolut, dan 2 g CaCl₂ pada labu leher tiga. Gas HCl dialirkan dari labu melewati tabung dehidrator yang berisi CaCl₂ selama 60 menit pada temperatur ruang. Kemudian dilakukan refluks pada temperatur 64°C selama 72 jam dan diambil sampel pada durasi reaksi 24 dan 48 jam. Dalam penelitian ini dilakukan variasi temperatur reaksi yakni pada temperatur ruang (30 °C) dan temperatur refluks (64 °C) dan jumlah CaCl₂ yang ditambahkan dalam campuran sitronelal dan metanol, kemudian dimetil asetal sitronelal yang dihasilkan diisolasi dengan distilasi fraksinasi pengurangan tekanan dan diuji strukturnya dengan GC-MS, IR dan ¹H-NMR.

Hasil dan Pembahasan

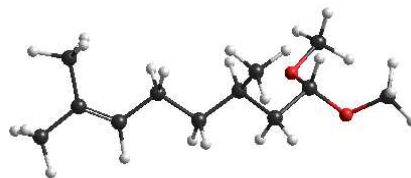
Sintesis Dimetil Asetal Sitronelal dengan Gas HCl sebagai Katalis.

Hasil analisis GC-MS produk reaksi sitronelal dengan metanol dikatalisis gas HCl pada temperatur ruang dan durasi 24 jam menunjukkan adanya empat puncak utama yaitu puncak nomor 2, 3, 4 dan 7. Fragmentasi keempat puncak tersebut disajikan pada Tabel 1. Puncak nomor 2 adalah isopulegol yang terbentuk bersama isomernya *neo*-isopulegol di puncak nomor 4. Puncak nomor 3 adalah sitronelal sisa, sedang dimetil asetal sitronelal teridentifikasi di puncak nomor 7.

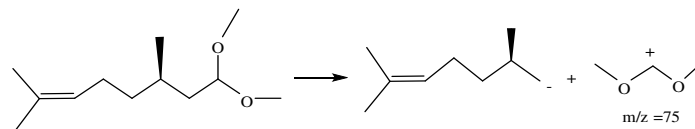
Massa molekular 200 tidak teridentifikasi, puncak pertama muncul dari pelepasan molekul netral metanol, M⁺-CH₃OH = 168. Ciri khas fragmentasi dimetil asetal adalah munculnya puncak dasar m/z = 75. Gambar 2 menunjukkan struktur dimetil asetal sitronelal sedangkan Gambar 3 menunjukkan fragmentasi dimetil asetal sitronelal.

Tabel 1. Massa/muatan (m/z) fragmen-fragmen produk sintesis asetal dari sitronelal dengan metanol-gas HCl pada durasi 24 jam dan 30°C

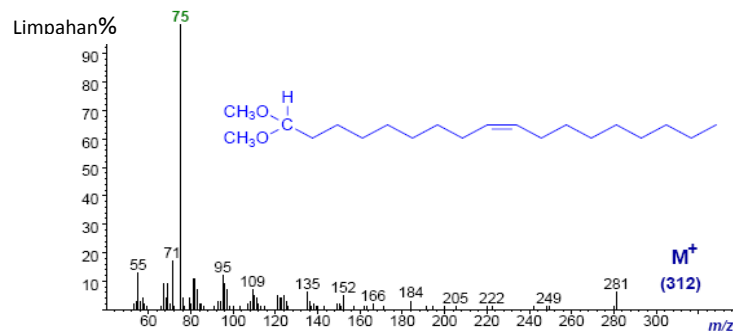
Nomor Puncak	Persentase (%)	Fragmentasi (m/z)	Perkiraan senyawa	Indeks kemiripan (%)
2	12,62	154, 136, 121, 111, 93, 81, 67 55, 41 (puncak dasar)	Isopulegol	96
3	51,08	154, 139, 121, 111, 95, 69, 55, 41 (puncak dasar)	Sitronelal	96
4	10,22	153, 136, 121, 111, 93, 71, 67 55, 41 (puncak dasar)	<i>Neo</i> -isopulegol	91
7	18,81	168, 153, 136, 121, 98, 95, 75 (puncak dasar), 69, 47, 41	Dimetilasetal sitronelal	75



Gambar 2. Struktur dimetil asetal sitronelal



Gambar 3. Fragmentasi dimetil asetal sitronelal



Gambar 4. Fragmentasi dimetilasetal oktadek-9-en-1-ol (The Lipid Library, 2007)

Tabel 2. Hubungan kuantitas asetal sitronelal (%) dengan massa CaCl₂, temperatur dan durasi reaksi sitronelal dengan metanol-gas HCl

T (°C)	t (jam)	CaCl ₂ 4 g dalam reaksi			CaCl ₂ 2 g dalam reaksi		
		Sitronelal (%)	Asetal (%)	Konversi Sitronelal (%)	Sitronelal (%)	Asetal (%)	Konversi Sitronelal (%)
30	0	92,92	0,00	0,00	92,92	0,00	0,00
	48	79,05	11,60	12,48	64,17	16,27	17,50
64	0	92,92	0,00	0,00	92,00	0,00	0,00
	48	32,61	43,59	46,91	46,65	36,78	39,58

Pragmentasi serupa terjadi pada dimetil asetal okta dek-9-en-1-al, puncak dasarnya adalah ion di adalah fragmendi $m/z = 281$ hasil pelepasan ion metoksil. Sedangkan spektrum massa fragmentasi dimetil asetal oktadek-9-en-1-al disajikan pada Gambar 4.

Untuk mempelajari pengaruh temperatur dan massa padatan pendehidrasi (CaCl₂) terhadap asetal yang terbentuk dari sitronelal dilakukan reaksi pada temperatur 30°C dan temperatur refluks (64°C). Hasil perlakuan disajikan pada Tabel 2. Secara umum kenaikan temperatur akan mempercepat laju setiap reaksi, kenaikan temperatur juga memperbesar energi kinetik molekul pereaksi sehingga semakin besar jumlah

$m/z = 75$ hasil penataan ulang McLafferty. Ion pertama yang memiliki massa signifikan molekul mencapai energi aktivasi untuk membentuk produk reaksi.

Reaksi pembentukan asetal sitronelal adalah reaksi kesetimbangan yang disertai pelepasan molekul air. Pengikatan molekul air yang terbentuk oleh pendehidrasi CaCl₂ menggeser kesetimbangan ke arah produk, karena itu semakin banyak jumlah CaCl₂ yang ditambahkan semakin besar pula produk asetal yang terbentuk. Tetapi masih perlu dikaji lebih lanjut jumlah optimal CaCl₂.

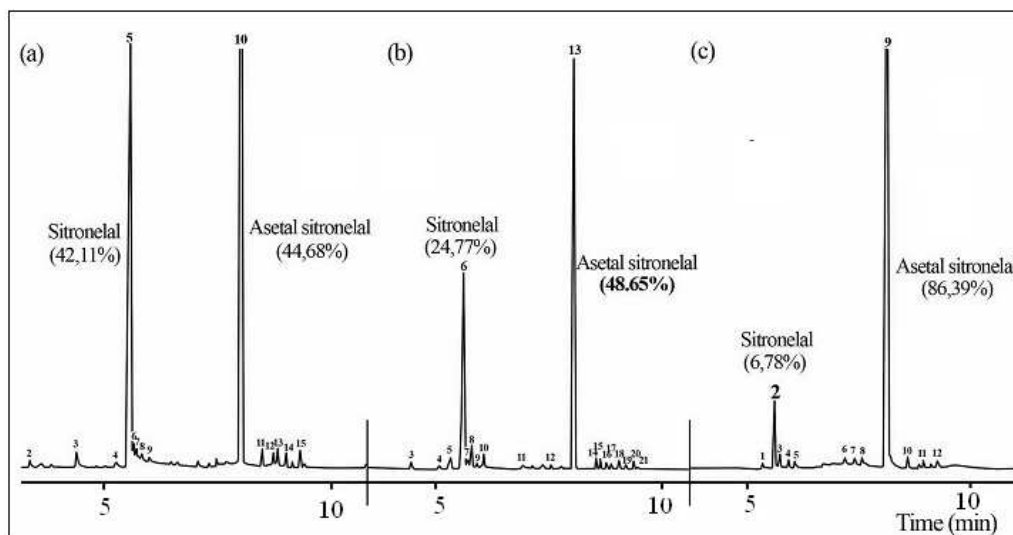
Isopulegol dan *neo*-isopulegol terbentuk melalui siklisasi sitronelal oleh katalis asam. Gugus karbonil sitronelal terprotonasi oleh CH₃OH₂⁺ sehingga densitas elektron pada C karbonil rendah.

Pasangan elektron π ikatan rangkap pada C₆-C₇ membentuk ikatan σ dengan atom C karbonil diikuti pelepasan atom H pada C₈ atau C₉.

Hasil Sintesis Dimetil Asetal Sitronelal dengan Metanol-Aliran Gas HCl dan Isolasi

Aktivitas atmosfer gas HCl sebagai katalis reaksi pembentukan dimetil asetal sitronelal masih rendah. Untuk meningkatkan konversi sitronelal menjadi dimetil asetalnya dilakukan modifikasi pengaliran gas HCl dengan mengontrol laju alir gas pendorong dan pH campuran. Reaksi perlindungan gugus aldehida sitronelal dengan metanol diawali dengan mengalirkan gas HCl dengan laju alir 12 mL/menit selama 10 menit hingga pH campuran menjadi 2-3.

Perlakuan ini disertai pengadukan pada temperatur ruang. Gambar 5(a) memperlihatkan kromatogram hasil reaksi setelah 24 jam. Puncak nomor 6 adalah sitronelal sisa dan puncak nomor 10 adalah dimetil asetal sitronelal. Gambar 5(b) adalah kromatogram hasil reaksi setelah 48 jam. Dibandingkan dengan hasil reaksi setelah 24 jam, terlihat adanya penurunan jumlah sitronelal sisa pada puncak nomor 6 dan peningkatan dimetil asetal sitronelal di puncak nomor 13. Setelah 48 jam kuantitas dimetil asetal sitronelal mencapai 48,65%. Distilasi fraksinasi pengurangan tekanan (5 cmHg) pada produk kasar dapat meningkatkan kemurnian dimetil asetal sitronelal menjadi 86,39% (Gambar 5(c)).



Gambar 5. Kromatogram (a) produk reaksi sitronelal dengan metanol-gas HCl, pada 30°C durasi 24 jam; (b) produk reaksi sitronelal dengan metanol-gas HCl, pada 30°C durasi 48 jam; (c) fraksi II hasil distilasi fraksinasi produk reaksi sitronelal dengan metanol-gas HCl, pada 30°C durasi 48 jam.

Elusidasi struktur dimetil asetal sitronelal dilakukan dengan spektrofotometer infra merah (IR) dan resonansi magnetik inti (¹H-NMR). Spektra IR produk reaksi sitronelal dengan metanol-gas HCl pada 30 °C durasi 48 jam dan dimetil asetal sitronelal hasil distilasi fraksinasi disajikan pada Gambar 6, sedang spektrum ¹H-NMR dimetil asetal hasil distilasi fraksinasi disajikan pada Gambar 7.

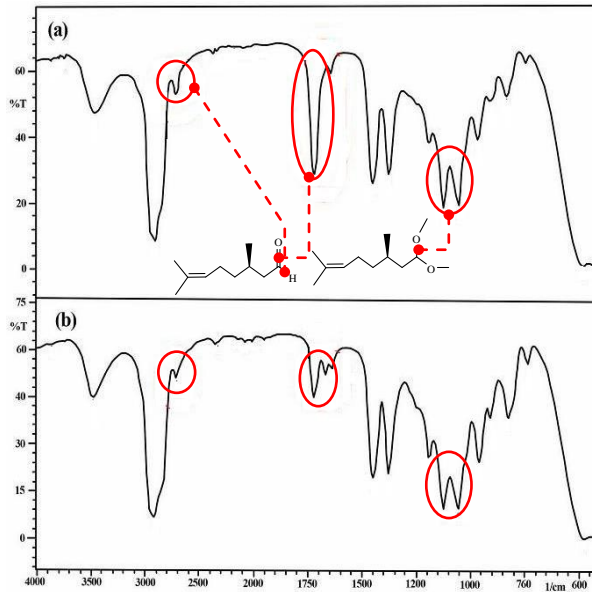
Perbedaan spektrum inframerah produk kasar dimetil asetal sitronelal pada Gambar 6(a) dengan asetal sitronelal hasil isolasi pada Gambar 6(b) terlihat pada beberapa serapan. Asetal terbentuk melalui adisi gugus karbonil, semakin

besar kuantitas asetal yang terbentuk semakin berkurang intensitas serapan gugus karbonil. Hal ini ditunjukkan oleh menurunnya intensitas serapan rentangan gugus C=O (aldehida) di 1720,50 cm⁻¹ pada asetal hasil isolasi dibandingkan produk kasarnya. Pengurangan intensitas serapan juga terjadi di 2723,49 cm⁻¹ dari rentangan C-H (aldehida). Serapan di 2924,09 cm⁻¹ menunjukkan adanya rentangan C-H (*sp*³) yang berasal dari gugus alkil. Intensitas serapan tersebut meningkat dengan terbentuknya gugus metil asetal yang ditunjukkan pula oleh serapan di 1381,03 cm⁻¹. Serapan di 1126,43 dan 1050,99 cm⁻¹ menunjukkan adanya rentangan C-O (eter)

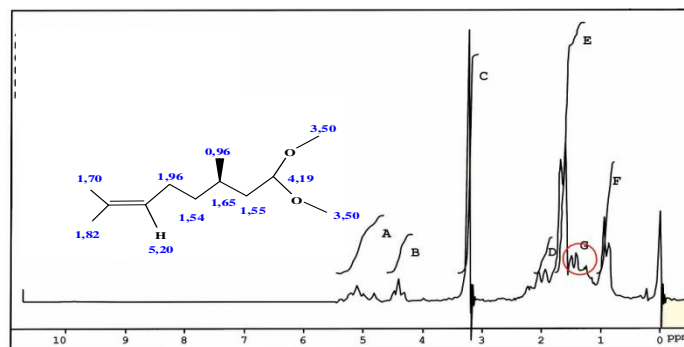
yang lebih besar intensitasnya pada hasil distilasi fraksinasi.

Spektrum $^1\text{H-NMR}$ dimetil asetal hasil distilasi fraksinasi pada Gambar 7 memperlihatkan adanya enam kelompok proton. Puncak triplet di $\delta = 5,20$ ppm (puncak A) adalah satu proton di C_6 . Puncak triplet di $\delta = 4,30$ ppm (puncak B) adalah satu proton di C_1 . Puncak singlet di $\delta = 3,20$ ppm (puncak C) adalah enam proton dari dua gugus metoksi. Puncak-puncak multiplet di δ sekitar 1,90

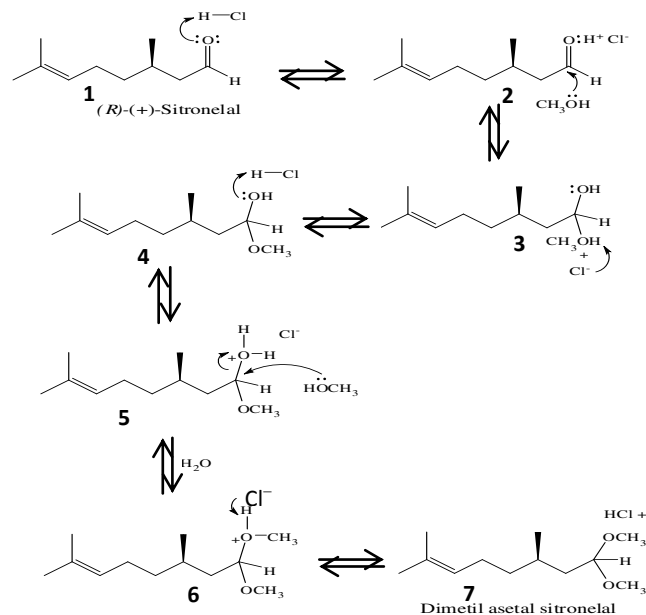
ppm (puncak D) dan 1,5 ppm (tidak teranalisis, disebut puncak G) adalah proton-proton pada $\text{C}_2\text{-C}_6$. Dua puncak singlet di δ sekitar 1,6 – 1,8 ppm (puncak E) adalah enam proton dua gugus metil di C_8 dan C_9 yang memiliki geseran kimia sedikit berbeda karena orientasi dua gugus metil tersebut dalam molekul dimetil asetal sitronelal. Puncak duplet di $\delta = 0,9$ ppm adalah tiga proton metil di C_{10} . Puncak-puncak yang ditunjukkan sesuai dengan geseran kimia hasil perhitungan teoretis.



Gambar 6. Spektra infra merah (IR) (a) produk reaksi sitronelal dengan metanol-gas HCl pada 30°C 48 jam dan (b) fraksi II hasil distilasi fraksinasi produk



Gambar 7. Spektrum $^1\text{H NMR}$ dimetil asetal sitronelal hasil distilasi fraksinasi.



Gambar 8. Dugaan mekanisme reaksi pembentukan dimetil asetal sitronelal

Berdasar data hasil analisis dengan GC-MS, spektrofotometer infra merah dan spektrometer $^1\text{H-NMR}$ dapat dinyatakan produk dominan yang muncul dari reaksi antara sitronelal dan metanol dengan katalis gas HCl adalah satu senyawa dimetil asetal sitronelal atau 2,6-dimetil-8,8-dimetoksi-2-oktena.

Dugaan mekanisme reaksi pembentukan dimetil asetal sitronelal dijelaskan pada Gambar 8. Gas HCl atau metanol terprotonasi melepas proton pada atom O gugus karbonil menyebabkan densitas elektron pada C karbonil menjadi rendah. Metanol sebagai nukleofil menyerang C karbonil disertai adisi ikatan rangkap karbonil membentuk metil asetal terprotonkan (3), diikuti pelepasan proton oleh basa Cl^- menjadi metil asetal sitronelal (4). Protonasi gugus $-\text{OH}$ metil asetal (4) oleh HCl mempolarkan ikatan C-O sehingga memudahkan substitusi metanol ke dua. Pelepasan air dan HCl dari struktur 5 menghasilkan dimetil asetal sitronelal.

Penutup

Reaksi pembentukan dimetil asetal merupakan reaksi kesetimbangan, karena itu peningkatan jumlah CaCl_2 sebagai pengikat molekul air memperbesar hasil asetal. Kontrol penggunaan gas HCl sebagai katalis dalam metanol berlebih dapat menurunkan potensi siklisis sitronelal menjadi isopulegol.

Daftar Pustaka

- Hassner A, Bandi CR & Panchgalle S. 2012. A mild, room-temperature protection of ketones and aldehydes as 1,3-dioxolanes under basic conditions. *Synlett* 23: 2773-2776
- Hebert' J & Gravel D. 1974. o-Nitrophenylethylene Glycol: a Photosensitive Protecting Group for Aldehydes and Ketones. *Can J Chem* 52: 187-189
- Iwasaki H, Kitayama M & Onishi T. 2002. Process for producing acetals. *European Patent Specification*
- Iwata T, Yoji H, & Yoshiki O. 2002. Process for producing isopulegol. *European Patent Application*
- Leonard NM, Oswald MC, Freiberg DA, Nattier BA, Smith RC & Mohan RS. 2002. A simple and versatile method for the synthesis of acetals from aldehydes and ketones using bismuth triflate. *J Org Chem* 67: 5202-5207
- The Lipid Library. 2007. <http://lipidlibrary.aocs.org/ms/ms21/index.htm>. diakses 11 Oktober 2009
- Uemura M, Yagi K, Iwasaki M, Nomura K, Yorimitsu K & Oshima K. 2006. Pentamethylcyclopentadienide in organic synthesis: nucleophilic addition of lithium pentamethylcyclopentadienide to carbonyl compounds and carbon-carbon bond cleavage of the adducts yielding the parent carbonyl compounds. *Tetrahedron* 62: 3523-3535
- Ziyaei-Halimjani A, Azizi N & Saidi MR. 2005. Solid lithium perchlorate, a highly efficient and chemoselective catalyst for the acetalization of aldehydes. *J Sci Islamic Republic of Iran*. 16: 37-41