

SINTESIS ASAM SITRONELAT MELALUI REAKSI OKSIDASI SITRONELAL MENGGUNAKAN OKSIDATOR ASAM KROMAT DENGAN KATALIS TRANSFER FASA TWEEN 20

SYNTHESIS OF CITRONELLIC ACID THROUGH THE CITRONELLAL OXIDATION BY CHROMIC ACID AS OXIDATOR WITH TWEEN 20 AS PHASE TRANSFER CATALYST

Oleh: Eka Purnama dan C. Budimarwanti
Jurusan Pendidikan Kimia Fmipa Universitas Negeri Yogyakarta
email: cbudimarwanti@uny.ac.id

ABSTRAK

Tujuan penelitian ini untuk mensintesis senyawa asam sitronelat melalui reaksi oksidasi sitronelal menggunakan oksidator asam kromat dengan katalis transfer fasa tween 20. Penelitian ini menggunakan oksidator asam kromat yang diperoleh dengan melarutkan CrO_3 dalam air. Reaksi oksidasi sitronelal dilakukan pada suhu 35°C dengan variasi waktu, yaitu 45 menit, 2 jam, 5 jam, dan 6 jam. Senyawa hasil reaksi oksidasi sitronelal diidentifikasi menggunakan KLT, spektrofotometer FTIR, dan GC-MS. Hasil penelitian ini adalah didapatkan produk berwujud cairan bening berwarna kuning yang memiliki massa molekul 241 g/mol dengan R_t $27,343 \text{ cm}^{-1}$. Karakter dari produk ini berdasarkan spektrum IR adalah memiliki gugus $\text{C}=\text{O}$ pada $1700,08 \text{ cm}^{-1}$, C-H aldehida pada daerah $2958,06 \text{ cm}^{-1}$ dan $2873,40 \text{ cm}^{-1}$, serta gugus OH air pada daerah $3512,97 \text{ cm}^{-1}$.

Kata kunci: Sitronelal, oksidasi, asam kromat, asam sitronelat

ABSTRACT

The purpose of this research was to synthesize citronelic acid compounds through citronellal oxidation reaction using chromic acid oxidator with tween 20 phase transfer catalyst. This research used a chromic acid oxidizer obtained by dissolving CrO_3 in water. The citronellal oxidation reaction was performed at 35°C in various time, 45 minutes, 2 hours, 5 hours, and 6 hours. The product was identified by TLC, FTIR spectrophotometer, and GC-MS. The results of this research is a clear yellow liquid having molecular mass of 241 g/mol with R_t $27,343$. The character of this compound based on IR spectra is having $\text{C}=\text{O}$ group at $1700,08 \text{ cm}^{-1}$, C-H aldehyde at $2958,06 \text{ cm}^{-1}$ and $2873,40 \text{ cm}^{-1}$, and OH group from water at $3512,97 \text{ cm}^{-1}$.

Keyword: citronellal, oxidation, chromic acid, citronellic acid

PENDAHULUAN

Indonesia merupakan negara agraris dengan hasil sumber daya alam yang berlimpah ruah. Salah satu hasil kekayaan sumber daya alam Indonesia adalah minyak atsiri. Indonesia memiliki beraneka ragam minyak atsiri seperti minyak sereh, minyak kayu putih, minyak cengkeh dan lain-lain, dimana masing-masing

memiliki kandungan senyawa berbeda antara satu dengan lainnya. Namun, ketersediaan sumber daya alam yang berlimpah tidak diiringi dengan kemampuan negara Indonesia dalam mengolah minyak atsiri dalam bentuk bahan mentah menjadi bahan yang langsung dapat digunakan di industri [1]. Indonesia mengeksport minyak atsiri dalam bentuk bahan mentah dan

hasil olahan minyak atsiri diimpor ke Indonesia dengan harga yang lebih mahal [2].

Minyak atsiri merupakan minyak yang bersifat sangat mudah menguap pada suhu kamar dan memiliki aroma sesuai dengan tanaman penghasilnya. Aroma yang spesifik tersebut dikarenakan komponen penyusun masing-masing minyak atsiri berbeda-beda. Komposisi komponen kimia minyak atsiri tersebut merupakan dasar dalam menentukan aroma dan kegunaannya [1].

Salah satu minyak atsiri yang menempatkan Indonesia sebagai salah satu produsen terbesar di dunia ialah minyak sereh. Minyak sereh merupakan minyak atsiri yang didapatkan dari daun tanaman sereh *Cymbopogon Winterianus*. Tiga komponen utama penyusun minyak sereh yaitu senyawa sitronelal, sitronelol, dan geraniol [1].

Sitronelal merupakan salah satu komponen utama minyak sereh, yang memiliki tergolong senyawa aldehida. Senyawa sitronelal murni berwujud cairan dengan aroma yang menyegarkan, seperti balsam mint. Penggunaan senyawa ini terbatas sebagai pewangi sabun dan detergen [3].

Agen pereduksi yang dapat digunakan dalam reaksi reduksi gugus aldehida dari sitronelal, seperti hidrida logam. Salah satu senyawa yang sering digunakan sebagai reduktor adalah natrium borohidrida [4]. Hasil reduksi sitronelal menghasilkan sitronelol yang memiliki bau seperti bunga mawar dan

digunakan sebagai salah satu komponen parfum, kosmetik, dan sabun [1].

Menurut Sastrohamidjojo sitronelal dapat dikonversikan menjadi isopulegol karena adanya pengaruh asam dan apabila dihidrogenasi akan diperoleh mentol. Sitronelal dapat direaksikan dengan reagen Grignard sehingga diperoleh turunan senyawa alkil alkohol yang disebut alkil sitronelol yang berbau harum dengan wujud cairan. Jenis alkil sitronelol ini dapat dimanfaatkan dalam kosmetika dan parfum [1]. Selain itu, sitronelal juga dapat mengalami oksidasi menjadi senyawa 6,7-dihidroksi-3,7-dimetil-oktanal dan 7-hidroksi-3,7-dimetil-6-on-oktanal. Produk tersebut terbentuk dari reaksi oksidasi ikatan C=C rangkap dari sitronelal dengan oksidator KMnO_4 dalam suasana basa disertai katalis transfer fasa CTAB [5].

Penelitian mengenai penggunaan oksidator asam kromat dalam mengoksidasi senyawa aldehida berupa senyawa sinamaldehida telah dilakukan oleh Suryana, dkk.. Pada penelitian ini telah berhasil dilakukan oksidasi sinamaldehida dengan asam kromat sebagai oksidator pada suhu 35°C selama 6 jam [6]. Hasil penelitian tersebut menunjukkan bahwa oksidasi senyawa sinamaldehida dengan asam kromat menghasilkan suatu senyawa karboksilat yaitu asam sinamat. Reaksi oksidasi senyawa aldehida dengan oksidator asam kromat tersebut dilakukan dengan penambahan tween

20. Tween 20 dalam reaksi oksidasi tersebut berperan sebagai katalis transfer fasa.

Katalis transfer fasa adalah suatu senyawa yang ditambahkan pada sistem dua fasa (fasa air-organik) yang membantu mentransfer ion reaktan larut air melintasi antar muka menuju fasa organik dimana reaksi homogen dapat terjadi. Katalis transfer fasa diperlukan dalam reaksi oksidasi. Reaksi oksidasi yang dilakukan tanpa penambahan katalis transfer fasa tidak dapat berlangsung. Penelitian yang telah dilakukan Triwiningtyas menunjukkan bahwa reaksi oksidasi veratraldehida dengan kalium dikromat tanpa adanya katalis transfer belum berlangsung. Hal tersebut ditandai dengan produk yang diperoleh masih berupa senyawa veratraldehida [7].

Pada sintesis senyawa asam sitronelat, kondisi waktu refluks perlu diperhatikan. Menurut Dwi Wahyuni, reaksi oksidasi senyawa aldehida selama 45 menit dengan suhu refluks pada 35°C menghasilkan rendemen sebesar 55,45% [8]. Penelitian lain tentang oksidasi senyawa aldehida selama 6 jam pada suhu refluks 35°C menghasilkan produk dengan rendemen 42,62% [6]. Kedua penelitian tersebut, berhasil mengoksidasi gugus aldehida menjadi karboksilat.

Berdasarkan uraian di atas merupakan dasar perlu adanya variasi waktu refluks pada sintesis asam sitronelat melalui reaksi oksidasi sitronelal menggunakan oksidator asam kromat. Oksidasi senyawa sitronelal dengan variasi waktu refluks berdasarkan rentang waktu 45

menit hingga 6 jam. Penelitian ini dilakukan pada waktu, yaitu 45 menit, 2 jam, 5 jam, dan 6 jam.

Penggunaan asam kromat pada penelitian ini, didasarkan pada struktur senyawa sitronelal dan sinamaldehida yang sama-sama memiliki gugus aldehida dan alkena. Penelitian Suryana, dkk., [6] telah berhasil mengoksidasi gugus aldehida dari sinamaldehida tanpa mengoksidasi pada gugus alkenanya. Pada penelitian ini, sintesis asam sitronelat dilakukan dengan katalis transfer fasa tween 20. Penelitian ini bertujuan untuk mensintesis asam sitronelat melalui reaksi oksidasi gugus aldehida menggunakan oksidator asam kromat dalam pelarut dietil eter serta penambahan katalis transfer fasa tween 20.

METODE PENELITIAN

Alat

Rangkaian alat refluks, peralatan gelas, *hot plate*, pengaduk magnet, termometer, spektrofotometer FTIR (Nicolet Avatar 360 IR), dan GC-MS (QP2010S Shimadzu).

Bahan

Sitronelal (p.a Merck), dietil eter (p.a Merck), akuades, kromium trioksida (CrO₃), tween 20 (p.a Merck), n-heksana (p.a Merck), kloroform (p.a Merck), dan natrium sulfat anhidrat.

Prosedur

Sintesis asam sitronelat dilakukan dengan melarutkan 2,3 mL (0,0125 mol) senyawa sitronelal dalam 25 mL dietil eter di dalam labu leher tiga yang sudah terpasang pada

rangkaian alat refluks. Kemudian ditambahkan 1 tetes tween 20 dan 3 gram (0,0175 mol) kristal kromium trioksida yang telah dilarutkan dalam 25 mL akuades ke dalam campuran tersebut. Campuran tersebut direfluks pada suhu 35°C selama 45 menit. Campuran hasil refluks didinginkan pada suhu 4-5 °C selama 15 menit dengan penangas es lalu dibiarkan hingga mencapai suhu kamar. Setelah itu dilakukan ekstraksi untuk memisahkan endapan CrO₂ dari asam sitronelat. Filtrat ditambahkan dengan dietil eter (3x15 mL) dan didiamkan hingga terbentuk dua fasa (fasa organik-fasa air) yang selanjutnya dipisahkan dengan corong pisah. Fasa organik yang diperoleh dari reaksi oksidasi sitronelal ini diuapkan agar sisa pelarut

Identifikasi Produk Hasil Oksidasi Sitronelal Menggunakan KLT

Identifikasi dengan kromatografi lapis tipis (KLT) digunakan untuk mengetahui suatu reaksi berlangsung atau tidak dengan menginterpretasikan perbedaan noda dan harga R_f dari senyawa sitronelal terhadap senyawa hasil oksidasi. Eluen yang digunakan pada identifikasi dengan KLT yaitu, kloroform : n-heksana (1:2). Pemilihan dan penentuan perbandingan eluen ini dilakukan dengan *trial and error*. Eluen yang digunakan dalam KLT adalah eluen yang memiliki tingkat polaritas serendah mungkin dengan tujuan untuk mengurangi serapan dari setiap komponen yang terkandung dalam campuran pelarut sehingga sampel lebih terikat pada fasa diam daripada fasa gerak.

menguap. Selanjutnya fasa organik ditambahkan Na₂SO₄ anhidrat dan dipisahkan kembali sehingga diperoleh produk bebas air. Prosedur di atas dilakukan juga untuk reaksi oksidasi sitronelal pada variasi waktu, yaitu 2 jam, 5 jam, dan 6 jam. Senyawa hasil yang diperoleh diidentifikasi dengan KLT, spektrofotometer FTIR, dan GCMS.

HASIL DAN DISKUSI

Oksidasi senyawa sitronelal dengan oksidator asam kromat pada berbagai kondisi waktu reaksi menunjukkan bahwa produk oksidasi 45 menit (sampel 1) dan oksidasi 6 jam (sampel 4) saja yang dapat membentuk dua fasa. Produk hasil oksidasi selanjutnya diidentifikasi dengan KLT dan spektrofotometer FTIR.

Berdasarkan identifikasi dengan KLT menunjukkan bahwa noda sitronelal memiliki R_f 0,70 dan noda hasil oksidasi sitronelal yang melalui refluks selama 45 menit (sampel 1) memiliki R_f sebesar 0,75. Identifikasi KLT kedua menunjukkan bahwa senyawa sitronelal memiliki R_f sebesar 0,72 dan hasil oksidasi sitronelal yang melalui refluks 6 jam (sampel 4) memiliki R_f sebesar 0,43. Hal ini menunjukkan bahwa produk sampel 1 bersifat lebih non polar sedangkan produk sampel 4 lebih polar dibandingkan senyawa sitronelal. Menurut teori bahwa senyawa asam karboksilat lebih polar dibandingkan senyawa aldehida sehingga jarak rambatnya lebih pendek. Selanjutnya dilakukan identifikasi menggunakan spektrofotometer FTIR untuk mengetahui gugus fungsi yang terdapat pada senyawa hasil oksidasi. Data

produk hasil oksidasi sitronelat dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Data produk hasil sintesis

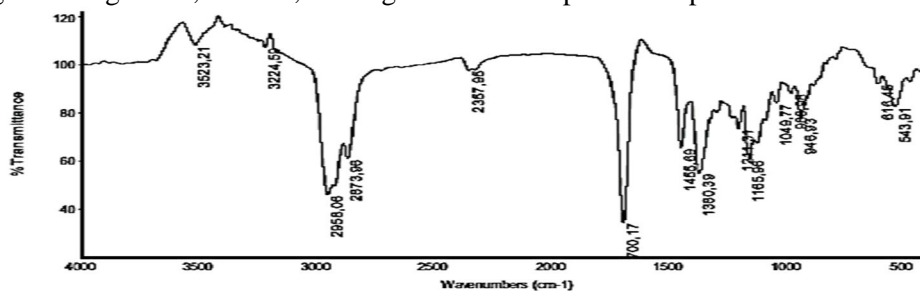
Parameter	Hasil Pengamatan			
	Sampel 1 (45 menit)*	Sampel 2 (2 jam)	Sampel 3 (5 jam)	Sampel 4 (6 jam)*
Wujud	Cair	Cair	Cair	Cair
Warna	Bening tak berwarna	Coklat kemerahan	Coklat kemerahan	Bening kekuningan
Massa	0,101 gram	(tidak terbentuk dua fasa)	(tidak terbentuk dua fasa)	0,059 gram
Bau	Wangi seperti bunga mawar	Dietil eter	Dietil eter	Wangi (floral)
Harga Rf	0,75	Tidak dilakukan uji KLT	Tidak dilakukan uji KLT	0,43

*) Produk yang diidentifikasi dengan FTIR

Identifikasi Spektrum IR Senyawa Sitronelat dan Hasil Oksidasi Sitronelat

Berdasarkan interpretasi spektrum IR menunjukkan bahwa senyawa hasil oksidasi sitronelat (sampel 1) memiliki kemiripan dengan spektrum IR senyawa sitronelat sebagai bahan awal, namun terdapat perbedaan pada serapan gugus fungsi C=O. Pada spektrum senyawa sitronelat terdapat serapan gugus fungsi C=O pada pita gelombang $1700,17\text{ cm}^{-1}$, sedangkan

pada senyawa hasil oksidasi sitronelat (sampel 1) terdapat gugus fungsi C=O pada daerah serapan $1725,34\text{ cm}^{-1}$. Pada bilangan gelombang sekitar $2500\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ tidak ditemukan adanya serapan gugus -OH dari karboksilat yang memiliki intensitas kuat dan melebar. Oleh karena itu, hasil oksidasi sitronelat (sampel 1) tidak diidentifikasi lebih lanjut. Spektrum IR senyawa hasil oksidasi sitronelat (sampel 1) dapat dilihat pada Gambar 1.

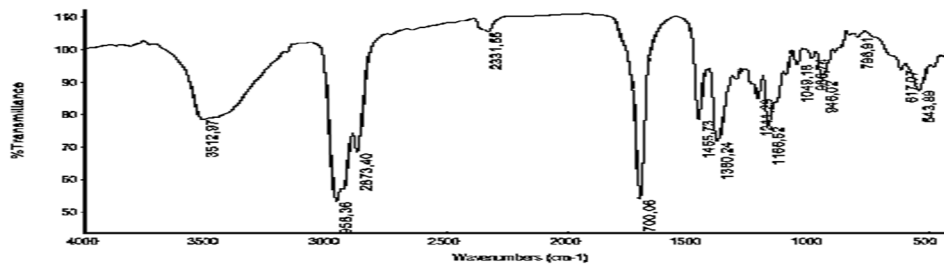


Gambar 1. Spektrum IR senyawa hasil oksidasi sitronelat (sampel 1)

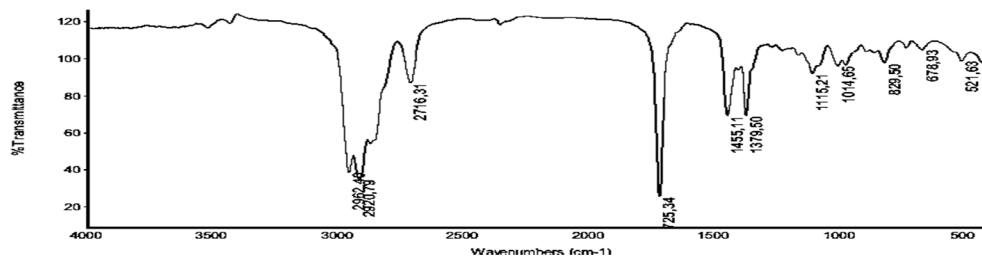
Pada spektrum IR senyawa hasil oksidasi sitronelat (sampel 4), terdapat serapan gugus fungsi C=O pada $1700,08\text{ cm}^{-1}$ yang

merupakan ciri khas C=O. Selain itu terdapat serapan pada daerah $3512,97\text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan adanya gugus hidroksi (-OH).

Namun, puncak tersebut tidak melebar pada rentang 2500-3500 cm^{-1} sehingga gugus tersebut bukanlah OH karboksilat. Serapan gugus OH tersebut dapat terjadi karena adanya air. Spektrum IR senyawa oksidasi sitronelal (sampel 4) dapat dilihat pada Gambar 2 dan



Gambar 2. Spektrum IR senyawa hasil oksidasi sitronelal (sampel 4)



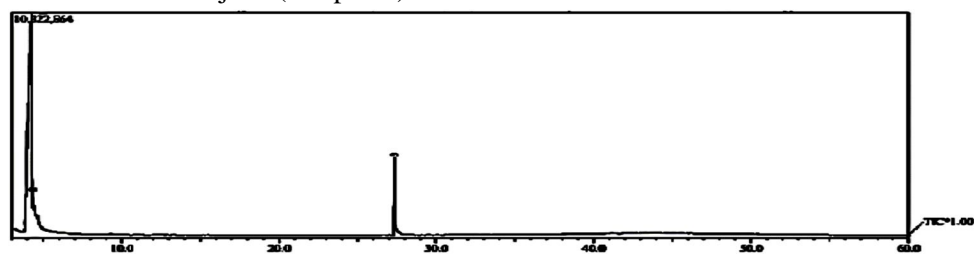
Gambar 3. Spektrum IR senyawa sitronelal

Identifikasi Kromatogram GC dan Spektrum Massa Senyawa Hasil Oksidasi Sitronelal (Sampel 4)

Hasil identifikasi dengan GCMS ditunjukkan pada Gambar 4, 5, dan 6. Berdasarkan kromatogram GC pada Gambar 4 menunjukkan bahwa produk hasil oksidasi dengan kondisi waktu reaksi 6 jam (sampel 4)

senyawa sitronelal pada Gambar 3. Namun untuk memastikan hasil sintesis ini merupakan asam sitronelat atau senyawa lainnya, maka perlu dilakukan analisis lebih lanjut dengan GCMS.

memiliki 2 puncak. Senyawa yang menunjukkan telah terjadi reaksi oksidasi pada sitronelal pada kromatogram GC diperkirakan terdapat pada puncak kedua dengan persen area 9,81% dan memiliki waktu retensi 27,343 menit. Menurut spektrum massa puncak ke-2 yang disajikan pada Gambar 6.

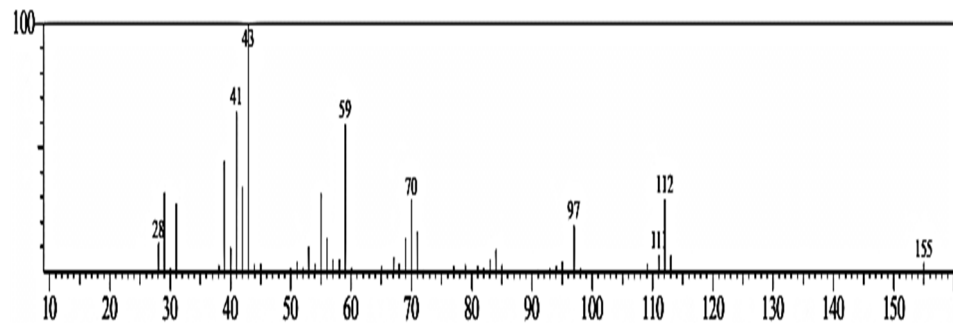


Gambar 4. Kromatogram GC senyawa hasil oksidasi sitronelal (sampel 4)

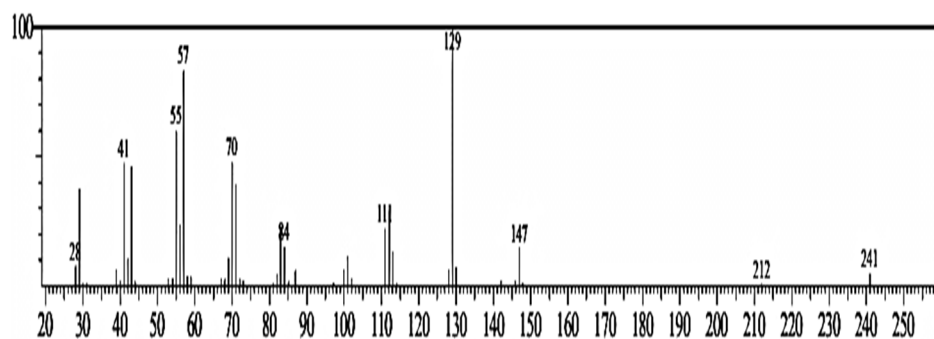
Selain itu dari spektrum massa puncak ke-2 diperoleh data *base peak* yaitu (m/z) 129. *Base peak* adalah puncak dengan intensitas tertinggi yang menunjukkan kelimpahan ion terbanyak. Semakin tinggi intensitas maka semakin banyak jumlah ionnya.

Selain senyawa target, juga teridentifikasi adanya sisa bahan (sitronelal) yang ditunjukkan pada kromatogram GC puncak kesatu. Puncak kesatu merupakan puncak paling dominan dari senyawa hasil oksidasi (sampel 4) dengan kemurnian 90,19% dan waktu retensi 4,255 menit. Puncak ini menunjukkan spektrum dengan perbandingan

massa dan muatan (m/z) yaitu 155. Diperkirakan harga m/z tersebut merupakan $M+1$ dari ion molekuler citronelal yang merupakan senyawa bahan. Hal ini dapat terjadi karena adanya pengaruh isotop atom karbon C^{13} sehingga massa atom relatif citronelal yang seharusnya sebesar 154 g/mol menjadi 155 g/mol. Senyawa citronelal muncul dengan persentase cukup tinggi disebabkan reaksi oksidasi yang terjadi belum sempurna. Fragmentasi yang terjadi dapat digunakan untuk memprediksi struktur dari senyawa citronelal. Fragmentasi yang terjadi pada senyawa citronelal disajikan pada Gambar 7.



Gambar 5. Spektrum massa puncak ke-1 senyawa hasil oksidasi citronelal dengan Rt 4,255 menit

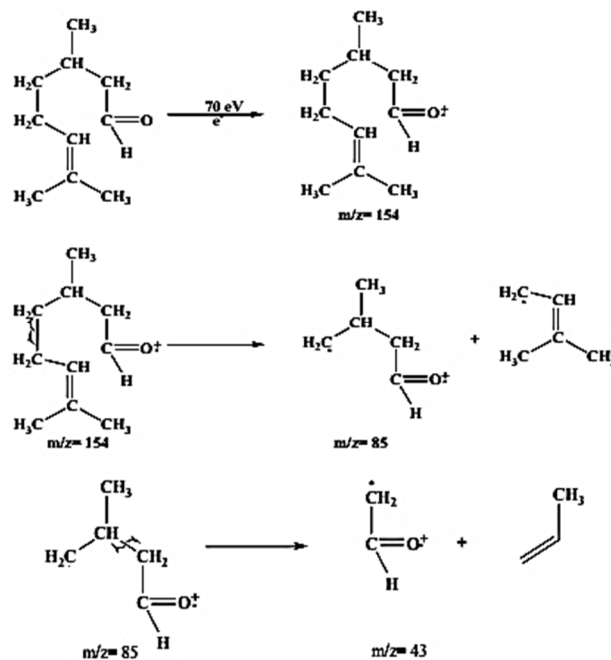


Gambar 6. Spektrum massa puncak ke-2 senyawa hasil oksidasi citronelal sampel 4 dengan Rt 27,343 menit

Reaksi Oksidasi Senyawa Sitronelal dengan Asam Kromat

Berdasarkan uraian di atas, adanya variasi waktu mempengaruhi hasil sintesis yang diperoleh dalam penelitian ini. Produk sintesis yang diperoleh dari oksidasi sampel 2 dan 3 tidak menghasilkan 2 fasa, sedangkan sampel 1 dan 4 menghasilkan 2 fasa dan dapat diidentifikasi dengan KLT serta spektrofotometer FTIR. Namun, senyawa yang terbentuk bukan berupa asam

sitronelat melainkan senyawa dengan Rt 27,343 menit dan massa molekul 241 g/mol. Faktor yang mempengaruhi tidak terbentuknya senyawa asam citronelat dapat disebabkan oleh katalis transfer fasa yang terlalu sedikit sehingga reaksi belum berlangsung secara efektif dan produk masih dominan dalam bentuk bahan dasar, yaitu senyawa citronelal.



Gambar 7. Pola Fragmentasi senyawa citronelal

