

**SINTESIS SITRONELIL FORMIAT MELALUI REAKSI ESTERIFIKASI
FISCHER ANTARA ASAM FORMIAT DAN SITRONELOL HASIL
REDUKSI SITRONELOL**

**SYNTHESIS OF CITRONELLYL FORMATE THROUGH *FISCHER*
ESTERIFICATION REACTION BETWEEN FORMIC ACID AND
CITRONELOL FROM REDUCTION PRODUCT OF CITRONELOL**

Prashinta Nita Damayanti, Cornelia Budimarwanti

Jurusan Pendidikan Kimia, FMIPA Universitas Negeri Yogyakarta

cornelia_budimarwanti@uny.ac.id

Abstrak

Penelitian ini bertujuan untuk mensintesis senyawa sitronelol dari reduksi sitronelel menggunakan NaBH_4 serta mensintesis senyawa sitronelil formiat melalui reaksi esterifikasi *Fischer* antara asam formiat dan sitronelol hasil reduksi sitronelel.

Penelitian diawali dengan mereduksi sitronelel menjadi sitronelol menggunakan reduktor NaBH_4 pada suhu 76°C . Kemudian, hasil reduksi sitronelel direaksikan dengan asam formiat melalui reaksi esterifikasi *Fischer* menggunakan katalis asam sulfat pekat pada suhu 46°C selama 2 jam. Senyawa hasil reduksi sitronelel dan hasil esterifikasi *Fischer* diidentifikasi menggunakan KLT, spektrometer IR, dan spektrometer GC-MS.

Hasil penelitian menunjukkan bahwa reduksi sitronelel menghasilkan sitronelol berupa cairan jernih tak berwarna dengan kemurnian 94,38 % dan rendemen 83,45%. Hasil reaksi esterifikasi *Fischer* antara asam formiat dengan sitronelol menghasilkan sitronelil formiat berupa cairan jernih tak berwarna dengan kemurnian 81,43% dan rendemen 25,09%.

Kata kunci : reduksi, sitronelol, esterifikasi *Fischer*, sitronelil formiat.

Abstract

The purpose of the experiment was to synthesis citronellol from reduction citronellal using NaBH_4 and synthesis citronellyl formate through *Fischer* esterification reaction between formic acid and citronellol from reduction product of citronellal.

This research was started by reducing citronellal to citronellol using NaBH_4 reductor at temperature 76°C . Then, the reduction product of citronellal

reacted with formic acid through *Fischer* esterification reaction using concentrated H_2SO_4 at $46^\circ C$ for 2 hours. The product of reduction of citronellal and *Fischer* esterification was characterized by TLC, IR spectrometer, and GC-MS spectrometer.

The result of this research shows that reduction of citronellal produced citronellol as clear solution with 94.38 % purity with 83.45% randemen. The result of *Fischer* esterification reaction between formic acid and citronellol produce citronellyl formate as clear solution with 81.43% purity and 25, 09% randemen.

Key words: reduction, citronellol, *Fischer* esterification, citronellyl formate.

PENDAHULUAN

Kandungan utama dari minyak sereh yaitu sitronelal, sitronelol dan geraniol [1]. Senyawa- senyawa kimia tersebut memiliki nilai ekonomis yang besar untuk kepentingan bahan baku industri *fragrance* dan industri farmasi. Namun, fokus pengembangan industri minyak sereh di Indonesia masih terbatas pada produksi minyak sereh, belum terolah dan masih merupakan bahan baku (*raw material*) pada produksi selanjutnya sebagai produk ekspor [2].

Sitronelal merupakan isolat dengan kadar terbesar dalam minyak sereh yang kandungannya mencapai 32-45 % [3]. Senyawa tersebut merupakan metabolit golongan monoterpen dengan rumus molekul $C_{10}H_{18}O$ (3,7-dimetil-6-okten-1-al)

yang berwarna kekuningan dan mudah menguap pada suhu kamar [4]. Perubahan sitronelal akan meningkatkan nilai ekonomis minyak sereh tersebut. Sastrohamidjojo [5] telah melakukan perubahan sitronelal menjadi berbagai senyawa, salah satunya adalah mengubah sitronelal menjadi sitronelol melalui reaksi reduksi.

Sitronelal dapat mengalami reaksi reduksi menjadi sitronelol dengan menggunakan pereduksi hidrida logam [6]. Untuk mereduksi suatu aldehida atau keton, dipilih $NaBH_4$ karena kemampuan selektivitasnya serta tidak reaktif dalam air sehingga reaksinya dapat dilakukan dalam air atau alkohol berair sebagai pelarut [1]. Sitronelol merupakan alkohol tak jenuh primer berantai panjang dengan satu gugus –

OH yang dapat digunakan untuk reaksi pembentukan ester. Salah satu ester turunan dari minyak sereh ini adalah sitronelil formiat yang banyak digunakan sebagai bahan pengharum ruangan, tisu, sabun, dan kosmetik karena memiliki aroma seperti lavender dan madu [7].

Tidak dijumpainya ester sitronelil formiat pada tumbuhan menyebabkan munculnya pemikiran untuk memperoleh sitronelil formiat secara efektif dan efisien dengan jalan mensintesis sitronelil formiat secara laboratorium. Reaksi esterifikasi yang melibatkan asam karboksilat atau asil klorida dan alkohol dengan bantuan katalis asam yang menghasilkan ester dan air disebut sebagai esterifikasi *Fischer*[8] .

Penelitian ini dilakukan untuk mensintesis dan mengkarakterisasi senyawa sitronelol melalui reaksi reduksi sitronelal dengan natrium borohidrida serta senyawa sitronelil formiat melalui reaksi esterifikasi *Fischer* antara asam formiat dengan sitronelol hasil reduksi sitronelal dengan bantuan katalis asam.

METODE PENELITIAN

Alat

Peralatan gelas, satu set alat refluks, pH-meter, satu set alat KLT, FTIR NICOLET AVATAR 360 IR, GC/MS QP SHIMADZU.

Bahan

Sitronelal p.a Merck, Asam formiat p.a Merck, Etanol p.a Merck, HCl 20% p.a Merck, NaBH₄ p.a Merck, H₂SO₄ pekat p.a Merck, Kloroform p.a Merck, n- heksana p.a Merck, akuades.

Prosedur Kerja Reaksi Reduksi

Prosedur reaksi reduksi diadaptasi dari reduksi yang dilakukan oleh Mustikowati [9]. Reduksi sitronelal dilakukan dengan cara memasukkan 1,26 gram (0,033 mol) NaBH₄ dan 14 mL etanol sebagai pelarut ke dalam labu leher tiga yang telah dilengkapi seperangkat alat refluks. Campuran diaduk, kemudian ditambahkan 10,3 gram (0,067) sitronelal. Perbandingan sitronelal dan NaBH₄ yang dimasukkan sebesar 2:1 (perbandingan mol). Dilakukan refluks selama 1 jam pada suhu 76°C. Setelah refluks selesai, campuran didinginkan dan ditambahkan akuades

sebanyak 14 mL, kemudian diaduk selama 30 menit. Selanjutnya ditambahkan HCl 20% hingga pH 2. Campuran reaksi diaduk pada suhu kamar selama 15 menit. Hasil reaksi dimasukkan dalam corong pisah untuk memisahkan fasa organik dengan fasa airnya, kemudian ditambahkan Na₂SO₄ anhidrat dan disaring. Hasilnya dianalisis menggunakan, KLT, IR dan GC-MS.

Prosedur Kerja Reaksi Esterifikasi

Reaksi esterifikasi *Fischer* yang dilakukan diadaptasi dari penelitian Yulindha [10]. Reaksi esterifikasi dilakukan dengan cara memasukkan 0,5053 g (0,0109 mol) asam formiat ke dalam labu leher tiga yang dilengkapi dengan pendingin balik, termometer, pengaduk magnet yang diputar dengan kecepatan konstan dan penangas air. Sebanyak 1 tetes asam sulfat pekat ditambahkan ke dalam labu leher tiga. Campuran diaduk selama 15 menit. Selama pengadukan tersebut, ditambahkan 1,656 g hasil reduksi sitronelal (kemurnian sitronelol 94,38% sehingga dalam hasil reduksi sitronelal tersebut terdapat sitronelol

sebanyak 1,5627 gram = 0,01 mol). Hasil reaksi tersebut dikeringkan dengan Na₂SO₄ anhidrat, ditimbang lalu dikarakterisasi dengan KLT, spektroskopi IR, dan GC-MS.

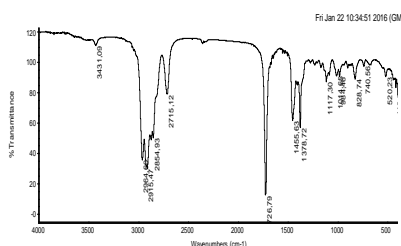
HASIL DAN DISKUSI

Reduksi Sitronelal

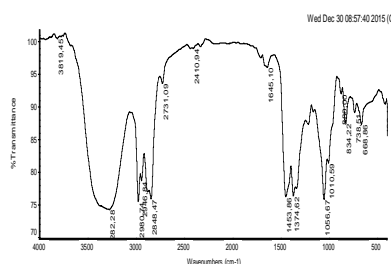
Reaksi reduksi sitronelal menggunakan NaBH₄ sebagai reduktor. Perbandingan mol antara sitronelal dengan NaBH₄ sebesar 2:1. Senyawa hasil reduksi diidentifikasi menggunakan KLT untuk mengetahui berlangsungnya proses reduksi dengan memperoleh perbedaan noda dan faktor retensi (Rf) dari bahan dasar (sitronelal) dan senyawa hasil reduksi. KLT dilakukan dengan plat silika dan eluen kloroform : n-heksana (1:2).

Dari hasil pengamatan di bawah lampu UV, diketahui bahwa sitronelal memiliki Rf sebesar 0,78 dan senyawa hasil reduksi sitronelal memiliki Rf sebesar 0,42. Senyawa hasil reduksi sitronelal memiliki tingkat kepolaran lebih tinggi dibandingkan dengan sitronelal sehingga senyawa hasil reduksi sitronelal memiliki harga Rf lebih rendah.

Selanjutnya identifikasi menggunakan spektroskopi IR untuk mengetahui adanya gugus-gugus fungsional pada suatu senyawa yang dianalisis yang hasilnya ditunjukkan pada Gambar 1 dan 2.



Gambar 1. Spektrum IR Senyawa Citronelal

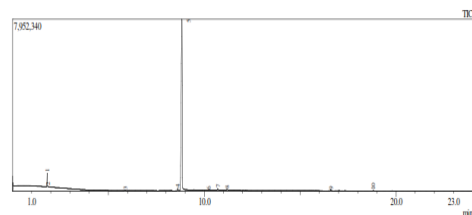


Gambar 2. Spektrum IR Senyawa Hasil Reduksi Citronelal

Berdasarkan spektrum IR dari senyawa citronelal dan senyawa reduksi citronelal dapat diketahui adanya perbedaan serapan gugus fungsi yang muncul pada kedua spektrum tersebut yang menunjukkan telah terbentuknya suatu senyawa alkohol dengan hilangnya serapan gugus fungsi C=O aldehida ($1726,79\text{ cm}^{-1}$) dan C-H aldehida ($2715,12\text{ cm}^{-1}$ dan $2854,93\text{ cm}^{-1}$) pada spektrum

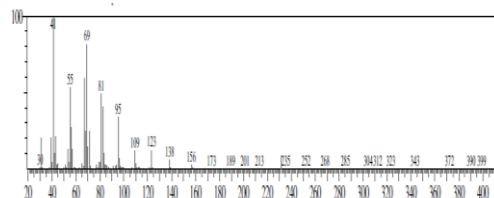
sitronelal. Sedangkan pada spektrum hasil reduksi citronelal terdapat serapan gugus fungsi -OH ($3282,28\text{ cm}^{-1}$) dan gugus C-H alifatik pada daerah serapan $2980,74\text{ cm}^{-1}$.

Hasil reduksi kemudian diuji menggunakan GC-MS untuk mengetahui kemurnian, massa molekul, dan fragmentasi senyawa hasil reduksi citronelal. Kromatogram GC senyawa hasil reduksi citronelal dapat dilihat pada Gambar 3.

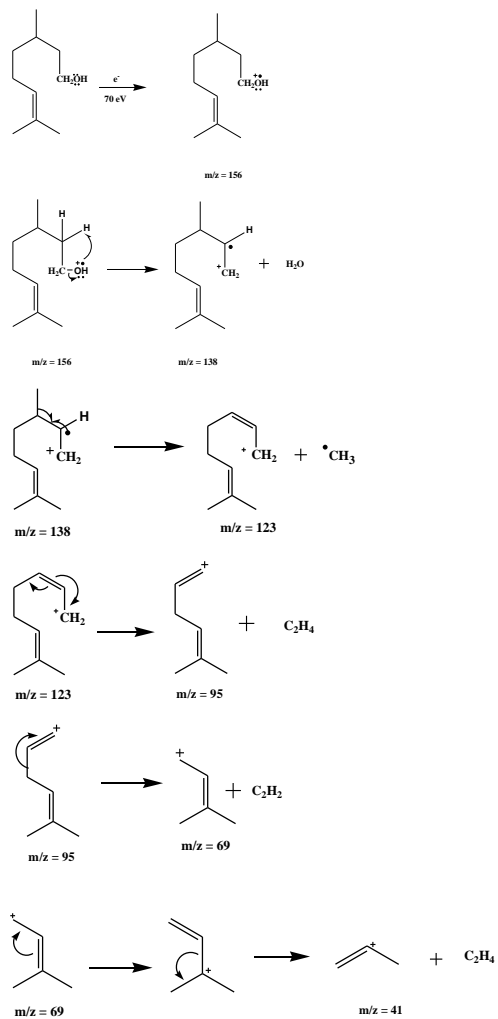


Gambar 3. Kromatogram GC Senyawa Hasil Reduksi Citronelal

Berdasarkan Gambar 3, didapatkan persentase tertinggi pada waktu retensi 8,837 dengan kemurnian 94,38%. Spektrum massa dan fragmentasinya dilihat pada Gambar 4 dan 5.



Gambar 4. Spektrum Massa Hasil Reaksi Reduksi Citronelal



Gambar 5. Fragmentasi Senyawa Sitronelol

Secara teoritis, sitronelol yang dihasilkan adalah 0,067 mol (10, 47 gram). Namun pada penelitian ini hanya mendapatkan massa hasil reduksi sebanyak 9, 2584 gram. Sehingga rendemen yang dihasilkan dalam penelitian ini adalah 83, 45 %.

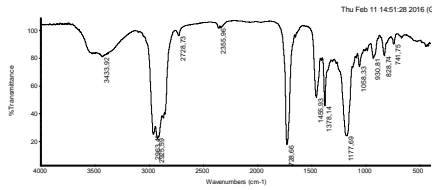
Sintesis Esterifikasi Sitronelil Formiat

Sintesis senyawa sitronelil formiat dari asam formiat dan

sitronelol hasil reduksi sitronelal melalui reaksi *Fischer* menggunakan katalisator asam sulfat pekat. Perbandingan mol antara sitronelol dengan asam formiat sebesar 1:1. Senyawa hasil esterifikasi diidentifikasi menggunakan KLT untuk mengetahui berlangsungnya proses esterifikasi dengan memperoleh perbedaan noda dan faktor retensi (R_f) dari bahan dasar (sitronelal) dan senyawa hasil reduksi. KLT dilakukan dengan eluen kloroform : n-heksana (1:2).

Dari hasil pengamatan di bawah lampu UV, diketahui bahwa senyawa sitronelol memiliki R_f sebesar 0, 41 dan senyawa hasil esterifikasi memiliki R_f sebesar 0, 78. Senyawa hasil esterifikasi memiliki tingkat kepolaran lebih rendah dibandingkan dengan sitronelol sehingga senyawa hasil esterifikasi memiliki harga R_f lebih tinggi.

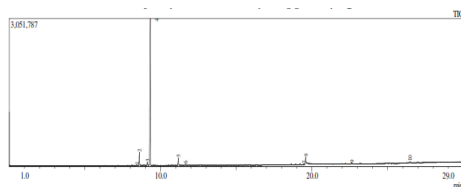
Selanjutnya identifikasi menggunakan spektroskopi IR untuk mengetahui adanya gugus- gugus fungsional pada suatu senyawa yang dianalisis yang hasilnya ditunjukkan pada Gambar 6.



Gambar 6. Spektrum IR Senyawa Hasil Esterifikasi

Spektrum IR yang diperoleh menunjukkan bahwa proses esterifikasi telah berhasil ditandai dengan adanya gugus karbonil (C=O) yang ditunjukkan dengan serapan kuat pada daerah $1728,66\text{ cm}^{-1}$, terdapat serapan C-O-C pada daerah $1177,69\text{ cm}^{-1}$, sedangkan pada daerah serapan $2925,59\text{ cm}^{-1}$ terdapat gugus C-H alkana.

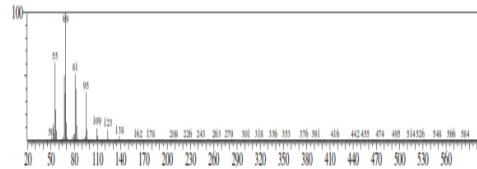
Hasil esterifikasi kemudian diuji menggunakan GC-MS untuk mengetahui kemurnian, massa molekul, dan fragmentasi senyawa hasil esterifikasi. Kromatogram GC senyawa hasil esterifikasi dapat dilihat pada Gambar 7.



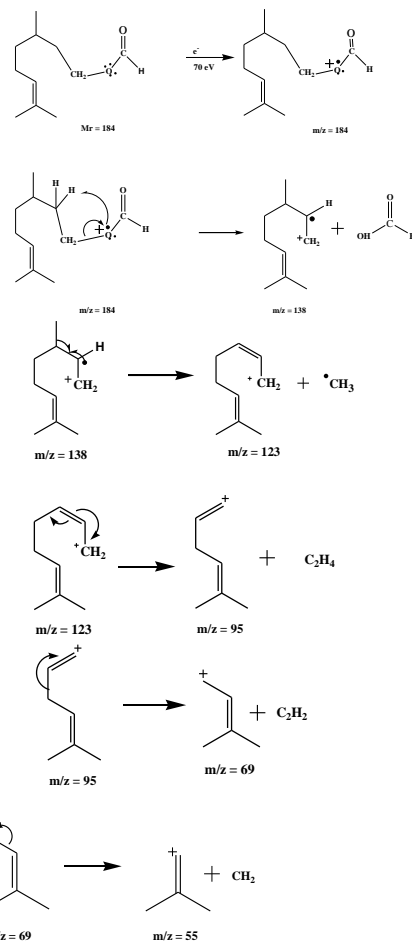
Gambar 7. Kromatogram GC Senyawa Hasil Esterifikasi

Berdasarkan Gambar 7, didapatkan persentase tertinggi pada waktu retensi 9,315 dengan

kemurnian 81,43%. Spektrum massa dan fragmentasinya dilihat pada Gambar 8 dan 9.



Gambar 8. Spektrum Massa Hasil Reaksi Esterifikasi



Gambar 9. Fragmentasi Senyawa Sitronelil Formiat

Secara teoritis, sitronelil formiat yang dihasilkan adalah 0,01 mol (1, 84 gram). Namun reaksi esterifikasi ini

hanya mendapatkan hasil esterifikasi sebanyak 0,567 gram sehingga rendemen yang dihasilkan dalam penelitian ini adalah 25,09 %.

SIMPULAN

Reaksi reduksi sitronelal menghasilkan sitronelol berupa cairan jernih tak berwarna dengan kemurnian 94,38 % dan rendemen 83,45%. Reaksi esterifikasi Fischer antara asam formiat dengan sitronelol menghasilkan sitronelil formiat berupa cairan jernih tak berwarna dengan kemurnian 81,43% dan rendemen 25,09%.

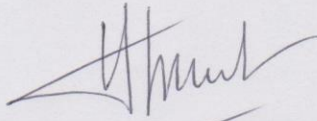
UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Ibu Cornelia Budimarwanti, M. Si selaku pembimbing penelitian.

DAFTAR PUSTAKA

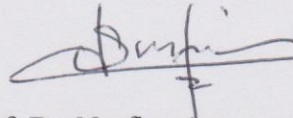
1. Endah Sayekti, Imelda H.S., Titin A. Z. (2015). Reaksi Substitusi Gugus Hidroksi Pada Sitronelol dengan Klorida Menggunakan Campuran Amonium Klorida dan Asam Sulfat. *ALCHEMY jurnal penelitian kimia*, 11(2), Hlm. 135-146
2. Is Fatimah, Dwiwarso R, dan Torikul H. (2008). Peranan Katalis TiO_2/SiO_2 -Montmorillonit Pada Reaksi Konversi Sitronelal Menjadi Isopulegol. *Reaktor*. 12. Hlm. 83-89
3. Meri Yulvianti, Rosianah M.S., Efa R.A. (2014). Pengaruh Perbandingan Campuran Pelarut N-Heksana-Etanol Terhadap Kandungan Sitronelal Hasil Ekstraksi Serai Wangi (*Cymbopogon nardus*). *Jurnal Integrasi Proses*. 5(1). Hlm. 8-14
4. Milone, C., dkk. (2000). Selective One Step Synthesis Of (-)-Mentol From (+)-Citronellal on Ru Support on Modified SiO_2 . *Applied Catalyst A: General*, 199, Hlm. 239-244.
5. Sastrohamidjojo, H. (1981). A Study of Some Indonesian Essential Oils, *Disertasi*, FMIPA UGM, Yogyakarta
6. Fessenden, R.J., and Fessenden, J.S. (1986), *Kimia Organik*. Cetakan ketiga Jilid II. Jakarta: Erlangga
7. Asep Kadarohman. (2006). Minyak Atsiri Sebagai Teaching Material Dalam Proses Pembelajaran Kimia. *Jurnal Pengajaran MIPA*, 8(2), Hlm. 58-71
8. Carey, A. Francis. (2000). *Organic Chemistry*. 4 th. ed. United States : McGraw-Hill Companies.
9. Mustikowati, Kusoro S., dan Ersanghono K. (2014). Transformasi Sitronelal menjadi Sitronelol dengan Menggunakan Reduktor $NaBH_4$ dan Hidrogenasi Terkatalis Ni/Zeolit Beta. *Indonesian Journal of Chemical Science*, 1, Hlm. 81-86
10. Yulindha Wahyu Budhiasih. (2010). Sintesis Sitronelil Asetat dari Sitronelol dengan Anhidrida Asetat. *Skripsi*. Malang: UM

Artikel ini telah disetujui untuk
diterbitkan oleh Pembimbing pada
tanggal...14 April 2016



C. Budimarwanti, M. Si
NIP. 19660330 199002 2 001

Artikel ini telah disetujui untuk
diterbitkan oleh Penguji 1 pada
tanggal...13 April 2016



Prof. Dr. Nurfina Aznam, Apt
NIP. 19561206 198103 2 002