

BAB IV

PEMBAHASAN

4.1 Reaksi sitronelal dengan etilen glikol

Reaksi diawali dengan metode refluks untuk meningkatkan efisiensi reaksi dan menghasilkan hasil yang lebih baik. Refluks melibatkan pemanasan campuran reaktan dalam pelarut sikloheksana di dalam labu reaksi yang dilengkapi dengan kondensor pendingin. Uap yang terbentuk dari reaksi kemudian dikondensasikan kembali menjadi cairan dan kembali ke dalam labu reaksi, menjaga reaktan tetap dalam larutan dan mencegah kehilangan zat-zat reaktif. Tak hanya itu, pada saat refluks, energi termal ditambahkan ke campuran reaktan, sehingga meningkatkan kecepatan reaksi. Proses reaksi yang mungkin lambat pada suhu kamar, dapat berjalan lebih efisien dan cepat selama refluks (Nagendrappa, G., & Chowreddy, R. R. (2021).

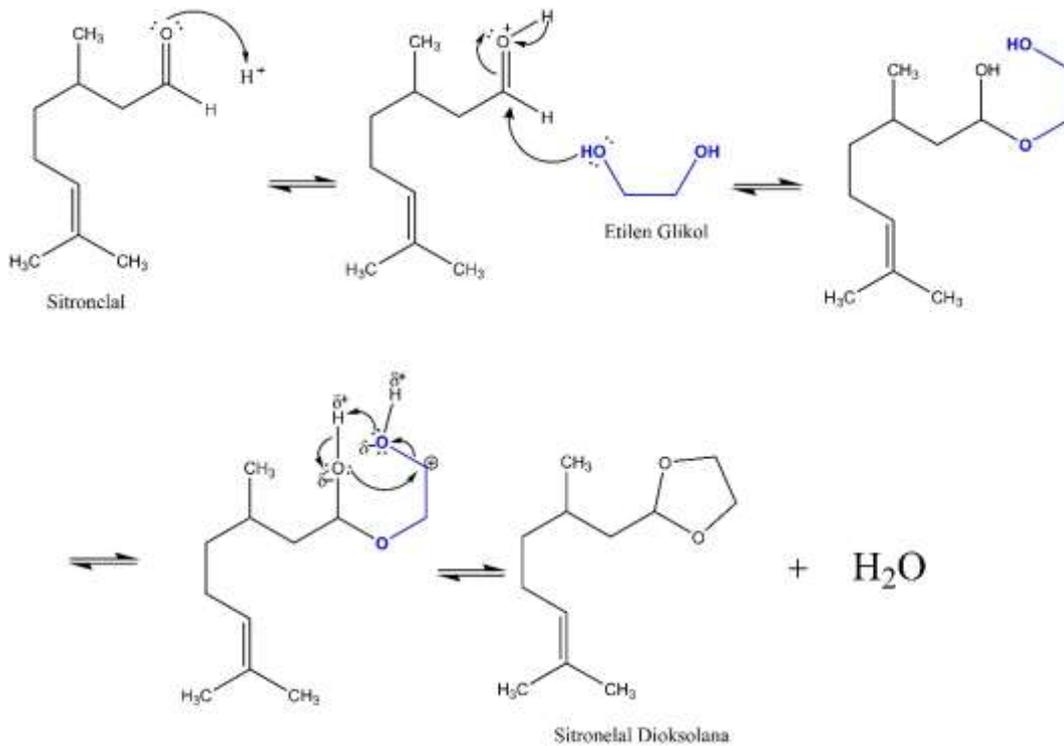
Refluks yang dilakukan pada reaksi ini dilengkapi dengan Dean-Stark. Dean-Stark diperlukan karena reaksi antara etilen glikol dan sitronelal mengandung sedikit air sebagai produk samping. Kehadiran air ini bisa mempengaruhi reaksi atau menghasilkan produk samping lain yang tidak diinginkan. Tetapi dengan menggunakan Dean-Stark, air dari campuran reaktan dapat dikumpulkan dan dipisahkan selama reaksi berlangsung, sehingga dapat membantu meningkatkan efisiensi reaksi dan mengurangi dampak air pada hasil akhir (Makarouni, D. *et al.*, 2023).

Reaksi sitronelal dan etilen glikol menggunakan katalis asam sulfat. Katalis asam sulfat dipilih karena H_2SO_4 biasanya lebih reaktif sehingga reaksi asetalisasi menggunakan H_2SO_4 dapat berjalan lebih cepat dan menghasilkan produk lebih efisien dalam waktu singkat. (Liu, W. *et al.*, 2022). Selain itu, H_2SO_4 juga lebih mudah diakses dan lebih terjangkau daripada para-toluensulfonat yang digunakan pada penelitian yang pernah dilakukan sebelumnya.

Reaksi yang terjadi antara sitronelal dan etilen glikol adalah reaksi asetalisasi. Reaksi asetalisasi adalah reaksi yang melibatkan pembentukan senyawa asetal dari suatu senyawa aldehida dengan alkohol dan katalis asam (Alali *et al.*, 2022).

Senyawa asetal adalah turunan dari aldehida, di mana gugus karbonil ($C=O$) terlindungi oleh gugus alkoksil ($-OR$). Reaksi ini dapat digunakan untuk melindungi gugus karbonil dalam aldehida dari reaksi selanjutnya atau oksidasi yang tidak diinginkan. Penggunaan katalis asam dapat membantu mempercepat reaksi dengan memfasilitasi pembentukan ion oksonium yang reaktif.

Mekanisme reaksi sitronelal dengan etilen glikol ditunjukkan pada **Gambar 4.1**



Gambar 4.1 Mekanisme Reaksi Sitronelal dengan Etilen Glikol

Pada langkah pertama, sitronelal akan mengalami protonasi oleh asam sulfat (H_2SO_4), yang menghasilkan ion oksonium pada gugus karbonil aldehida. Ini membuat gugus aldehida menjadi lebih elektrofilik dan lebih mudah diserang oleh nukleofil. Selanjutnya, etilen glikol yang berperan sebagai nukleofil, dapat menyerang karbon elektrofilik dalam ion oksonium yang terbentuk. Sehingga, salah satu OH pada etilen glikol akan berikatan dengan gugus aldehid.

Langkah selanjutnya adalah pembentukan siklik, dua gugus OH yang berdekatan akan saling berikatan membentuk siklik asetal. Salah satu gugus OH memberikan proton (H^+) kepada oksigen yang berikatan pada gugus OH pada etilen glikol. Ini menghasilkan pembentukan molekul air (H_2O) yang dilepaskan.

Dalam reaksi ini, sikloheksana dipilih sebagai pelarut karena cenderung lebih aman digunakan dibanding benzena yang digunakan oleh Clark dan Taylor pada penelitian mereka. Sikloheksana cenderung lebih aman digunakan daripada benzena karena memiliki ambang batas peledakan yang lebih tinggi. Benzena adalah senyawa yang mudah menguap dan memiliki ambang batas peledakan yang lebih rendah, sehingga risiko kebakaran atau ledakan lebih tinggi ketika menggunakan benzena sebagai pelarut. Penggunaan sikloheksana juga dapat mengurangi resiko terpapar benzena yang bersifat karsinogen. Tidak hanya itu saja, sikloheksana juga lebih mudah diakses dan lebih terjangkau dibandingkan benzena.

Sikloheksana yang dipakai dalam eksperimen ini berperan sebagai zat yang memfasilitasi dalam memisahkan air hasil sintesis (Franke, M. B., 2016). Ketika campuran sikloheksana dan air dipanaskan hingga mendidih, uap yang terbentuk terdiri dari campuran tetap antara uap sikloheksan dan uap air, yang juga dikenal sebagai azeotrope yang akan dikumpulkan di dalam Dean-Stark. Ketika campuran ini didinginkan, sikloheksana dan air terpisah menjadi dua fase karena keduanya tidak dapat bercampur pada suhu ruangan. Air terletak di bagian bawah karena massa jenisnya lebih besar daripada sikloheksan. Dalam metode refluks menggunakan alat Dean-Stark, sikloheksan yang menguap dapat dikondensasi dan kembali ke dalam campuran reaksi, sementara air yang masuk ke alat Dean-Stark dapat dipisahkan dari campuran tersebut dan ditampung di Dean-Stark.

Setelah proses refluks, senyawa yang terdapat di dalam labu diambil untuk prosedur penetralan berikutnya. Penetralan perlu dilakukan karena penggunaan H_2SO_4 selama refluks mengindikasikan bahwa larutan dapat mengandung residu asam yang belum terlibat dalam reaksi. Jika suatu proses melibatkan H_2SO_4 atau asam jenis lain, residu asam tersebut mungkin tersisa di fasa organik setelah refluks. NaOH, yang dikenal sebagai basa lemah, digunakan untuk menetralkan residu asam ini (Manjunathan, P., et al, 2015). Interaksi kimia antara NaOH dan H_2SO_4 akan menghasilkan pembentukan garam berserta air. Umumnya, garam tersebut larut di dalam fasa air dan dapat disisihkan dari fasa organik. Penetralan residu asam serta kontaminan asam lain meningkatkan kualitas serta kemurnian senyawa yang diperoleh, suatu aspek krusial apabila senyawa dimanfaatkan untuk reaksi berikutnya atau analisis mendalam.

Jihan Nurafifah Hernawan, 2023

REAKSI SITRONELAL DENGAN ETILENA GLIKOL MENGGUNAKAN KATALIS ASAM SULFAT
Universitas Pendidikan Indonesia | repository.upi.edu | perpustakaan.upi.edu

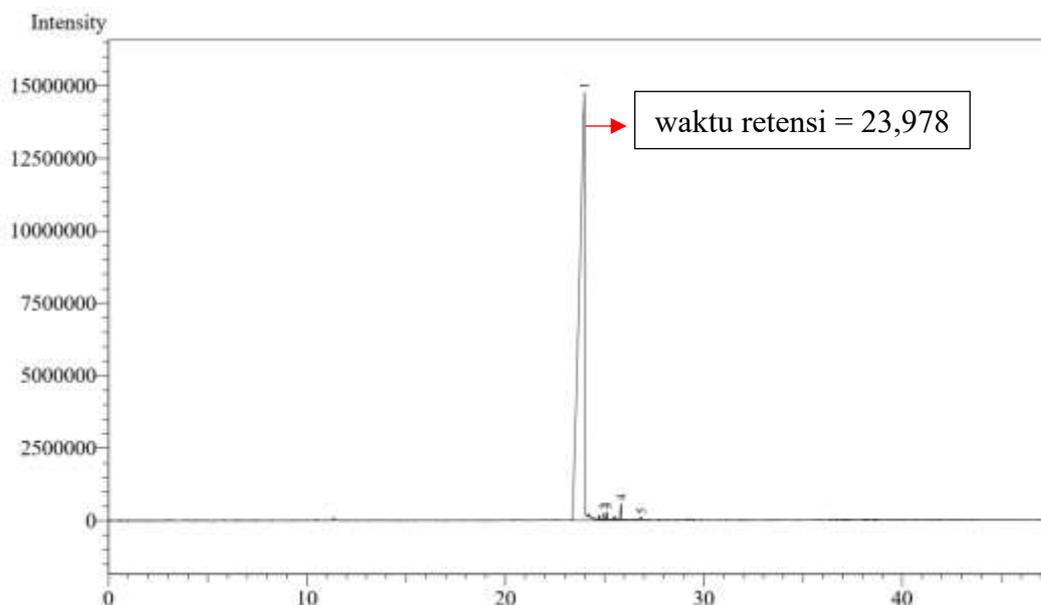
Selanjutnya, dilakukan proses pencucian dengan air. Garam Na_2SO_4 yang terbentuk akibat penetralan dengan NaOH, yang cenderung larut di dalam air, dapat dihilangkan dari fasa organik dengan mencucinya menggunakan air. Selain itu, walaupun NaOH telah digunakan, kemungkinan adanya residu NaOH yang belum bereaksi tetap ada. Proses pencucian dengan air bertujuan untuk mengeliminasi residu NaOH tersebut. Selain itu, air berfungsi untuk memisahkan kontaminan berpolaritas tinggi, misalnya residu etilen glikol yang kemungkinan ada di fasa organik. Kontaminan-kontaminan ini akan dipisahkan dari fasa organik selama prosedur pencucian. Oleh karena itu, pencucian ini memastikan bahwa fasa organik yang akan digunakan di langkah berikutnya bebas dari kontaminan, garam, serta residu basa atau asam, yang esensial untuk mendapatkan hasil yang optimal.

Fase organik setelahnya dikeringkan dengan menambahkan Na_2SO_4 anhidrat. Na_2SO_4 anhidrat, dengan sifatnya sebagai agen pengering, efisien dalam menyerap air. Ketika ditambahkan ke fasa organik yang mengandung air dari pencucian sebelumnya, Na_2SO_4 akan menyerap air tersebut, lalu akan mengeringkan fasa organik. Pengeringan ini mengurangi potensi terjadinya reaksi samping yang mungkin disebabkan oleh keberadaan air. Selain itu, agen pengering ini meningkatkan kemurnian senyawa dan menghindari reaksi yang tidak diharapkan di langkah selanjutnya. Lebih lanjut, penambahan Na_2SO_4 diperlukan untuk memudahkan proses destilasi berikutnya.

Prosedur berikutnya adalah destilasi fraksinasi, yang bertujuan untuk mengeliminasi residu sikloheksana dari produk reaksi. (Azkaar, M. *et al*, 2019) Kehadiran sikloheksana dalam campuran dapat menimbulkan kontaminasi pada produk akhir jika tidak dikeluarkan dengan tepat. Dengan destilasi fraksinasi, dipastikan produk yang diperoleh terbebas dari kontaminasi sikloheksana.

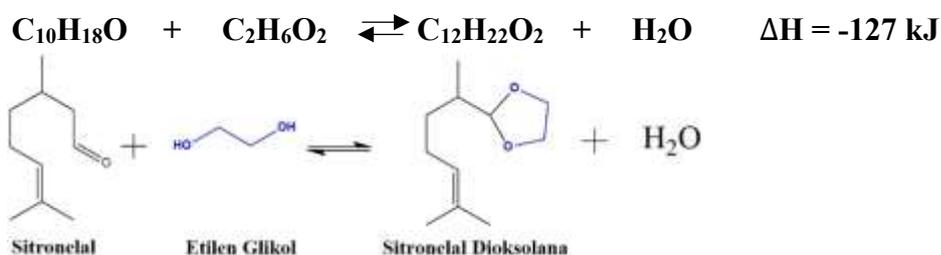
Pada tahap akhir dilakukan destilasi sederhana vakum untuk diambil senyawa hasil reaksi. Pada tekanan vakum, titik didih senyawa cenderung lebih rendah daripada pada tekanan atmosfer (Do, D. N. *et al*, 2021). Dengan menggunakan destilasi vakum, kerusakan atau dekomposisi produk yang disebabkan oleh suhu yang tinggi dapat dihindari.

Hasil reaksi dianalisis menggunakan instrumen GC-FID, kemudian dibandingkan waktu retensi sampel dengan waktu retensi bahan sitronelal. Kromatogram bahan sitronelal ditunjukkan pada waktu retensi 23,978. Sitronelal akan terkonversi menjadi sitronelal dioksolana, sehingga semakin banyak sitronelal yang terkonversi, sitronelal akan berkurang. Kromatogram hasil analisis bahan sitronelal menggunakan instrument GC-FID ditunjukkan pada **Gambar 4.2**



Gambar 4.2 Kromatogram GC Sitronelal

Reaksi kimia antara sitronelal dengan etilen glikol memiliki perubahan entalpi sebesar -127 kJ dengan persamaan kimia yang dapat dilihat pada **Gambar 4.3**



Gambar 4.3 Persamaan Termokimia Reaksi Sitronelal dan Etilen Glikol

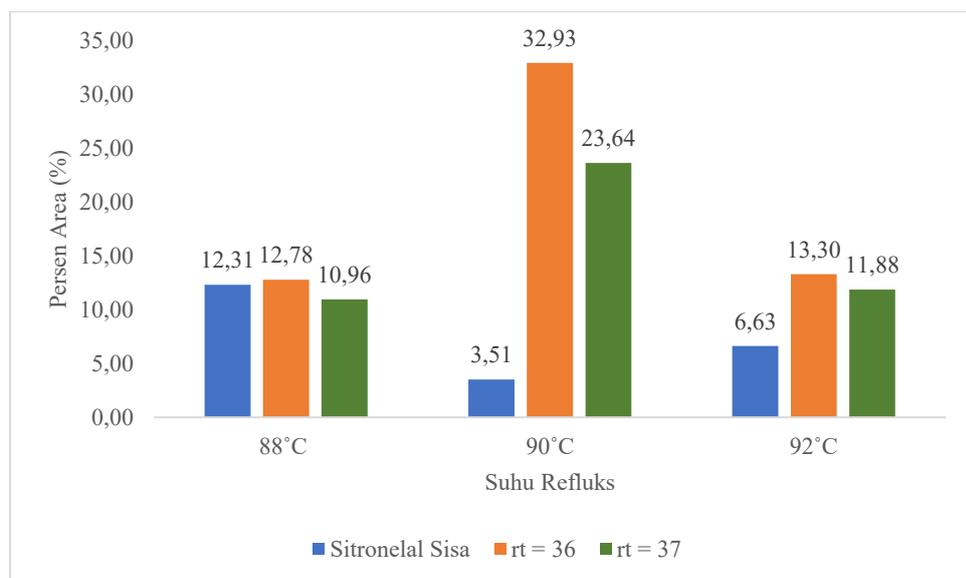
Nilai ΔH yang diberikan (-127 kJ) menunjukkan bahwa reaksi ini melepaskan energi dalam bentuk panas dan bersifat eksotermik. Nilai negatif pada perubahan entalpi menunjukkan bahwa energi yang dihasilkan lebih besar daripada energi

yang diperlukan untuk memulai reaksi. Reaksi pembentukan senyawa sitronelal dioksolana merupakan reaksi yang berlangsung secara *reversible* (bolak-balik) dimana produk dan reaktan berada dalam kesetimbangan.

4.2 Pengaruh suhu refluks dan jumlah katalis terhadap hasil reaksi asetalisasi

4.2.1 Pengaruh suhu refluks

Perbedaan suhu dalam reaksi dapat mempengaruhi kesetimbangan reaksi dan arah reaksi kimia. Maka dari itu, penggunaan berbagai variasi suhu ini ditujukan untuk mendorong pembentukan produk sitronelal dioksolana dengan lebih efisien. Selain itu, memvariasikan suhu dapat mempengaruhi kemampuan pelarut untuk membentuk azeotrop dengan komponen lain dan mempengaruhi efisiensi pemisahan produk. Adapun pada penelitian ini direaksikan sitronelal dengan etilen glikol pada variasi suhu 88°C, 90°C, 92°C. Pengaruh suhu terhadap hasil konversi sitronelal dapat dilihat pada **Gambar 4.4**.



Gambar 4.4 Pengaruh Suhu terhadap Hasil Konversi Sitronelal

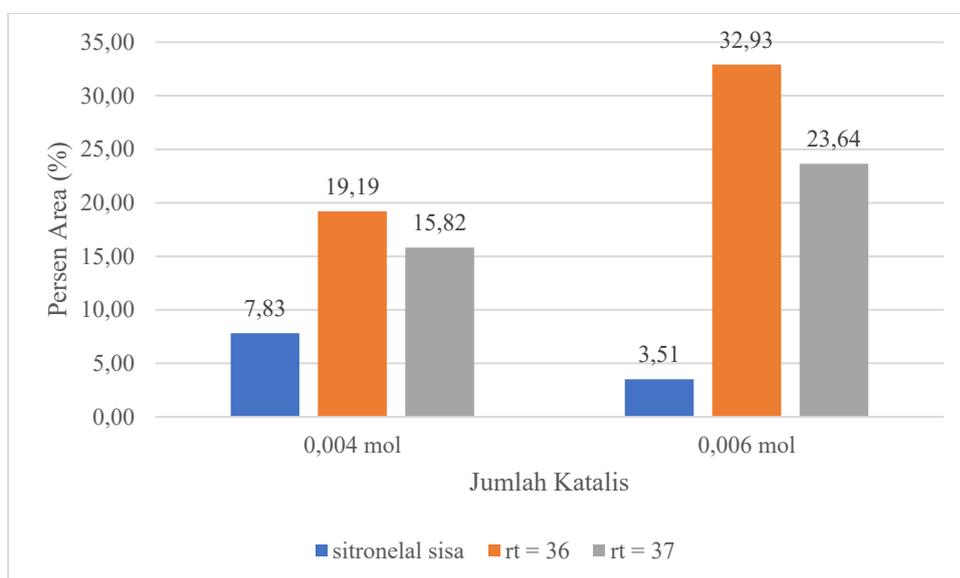
Terdapat bahan sitronelal yang belum habis bereaksi sebesar 12,31% pada percobaan suhu refluks 88°C, sedangkan pada suhu 90°C dan 92°C berturut-turut sebesar 3,5% dan 6,63%. Bahan yang tersisa ini dapat dilihat pada sitronelal daerah waktu retensi 23 yang belum bergeser.

Untuk senyawa hasil reaksi, pada suhu 88°C terdapat hasil sebesar 12,78% di waktu retensi 36,6 dan 10,96% di waktu retensi 37,2. Hasil terbaik didapatkan pada suhu refluks 90°C dengan hasil sebesar 32,93% pada waktu retensi 36,7 dan 23,64% pada waktu retensi 37,3. Sedangkan untuk variabel suhu 92°C terdapat hasil sebesar 13,30% di waktu retensi 36,6 dan 11,88% di waktu retensi 37,2. Jadi, dapat disimpulkan bahwa suhu optimum berada pada suhu refluks 90°C.

4.2.2 Pengaruh jumlah katalis

Jumlah katalis yang digunakan dapat mempengaruhi laju suatu reaksi kimia. Tujuan dibuat variasi jumlah katalis asam pada penelitian ini untuk mengatur seberapa cepat reaksi berlangsung. Peningkatan jumlah katalis umumnya meningkatkan laju reaksi. (Yahya, A. *et al*, 2021)

Dalam sintesis, jumlah katalis dapat mengatur sejauh mana reaktan dikonversi menjadi produk. Pengaturan jumlah katalis dengan hati-hati dapat membantu mencapai konversi yang diinginkan dan menghindari konversi berlebih yang dapat menyebabkan pembentukan produk samping. Pengaruh jumlah katalis terhadap hasil konversi sitronelal ditunjukkan pada **Gambar 4.5**



Gambar 4.5 Pengaruh Jumlah Katalis terhadap Hasil Konversi Sitronelal

Terdapat bahan sitronelal yang belum habis bereaksi sebesar 7,83% pada percobaan variasi jumlah katalis sebesar 0,004 mol, sedangkan pada jumlah katalis

sebesar 0,006 mol sisa sitronelalnya sebanyak 3,51%. Bahan yang tersisa ini dapat dilihat pada sitronelal daerah waktu retensi 23 yang belum bergeser.

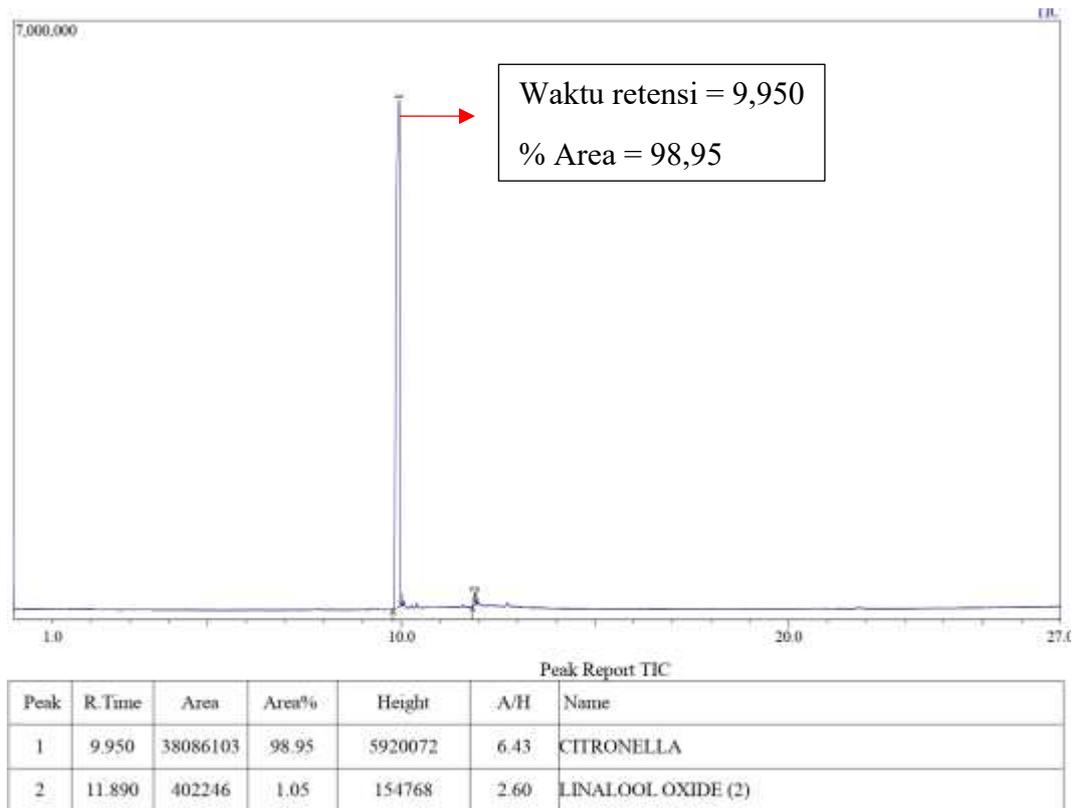
Untuk senyawa hasil reaksi, saat ditambahkan 0,004 mol katalis asam sulfat terdapat hasil sebesar 19,19% di waktu retensi 36,6 dan 15,82% di waktu retensi 37,2. Hasil lebih baik didapatkan saat ditambahkan katalis asam sulfat sebanyak 0,006 mol dengan hasil sebesar 32,93% pada waktu retensi 36,7 dan 23,64% pada waktu retensi 37,3.

4.3 Karakterisasi Hasil Reaksi Sitronelal dengan Etilena Glikol

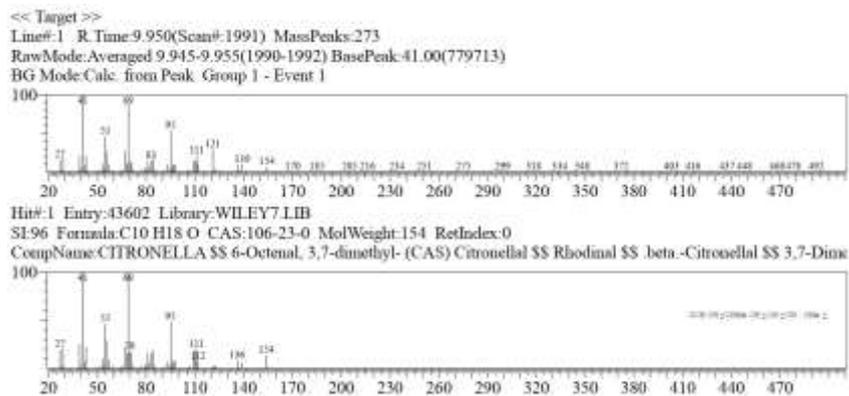
4.3.1 Karakterisasi Menggunakan GC-MS

GC-MS dapat digunakan untuk mengidentifikasi produk reaksi. GC-MS akan membantu memastikan bahwa bahan yang dipakai dan produk yang diharapkan terbentuk adalah benar. Dengan membandingkan spektrum massa produk dengan spektrum massa standar yang diketahui, GC-MS dapat mengonfirmasi bahwa produk yang dihasilkan adalah yang diinginkan.

Hasil analisis GC-MS bahan sitronelal yang digunakan dalam reaksi ditunjukkan pada **Gambar 4.6 (a) dan (b)**



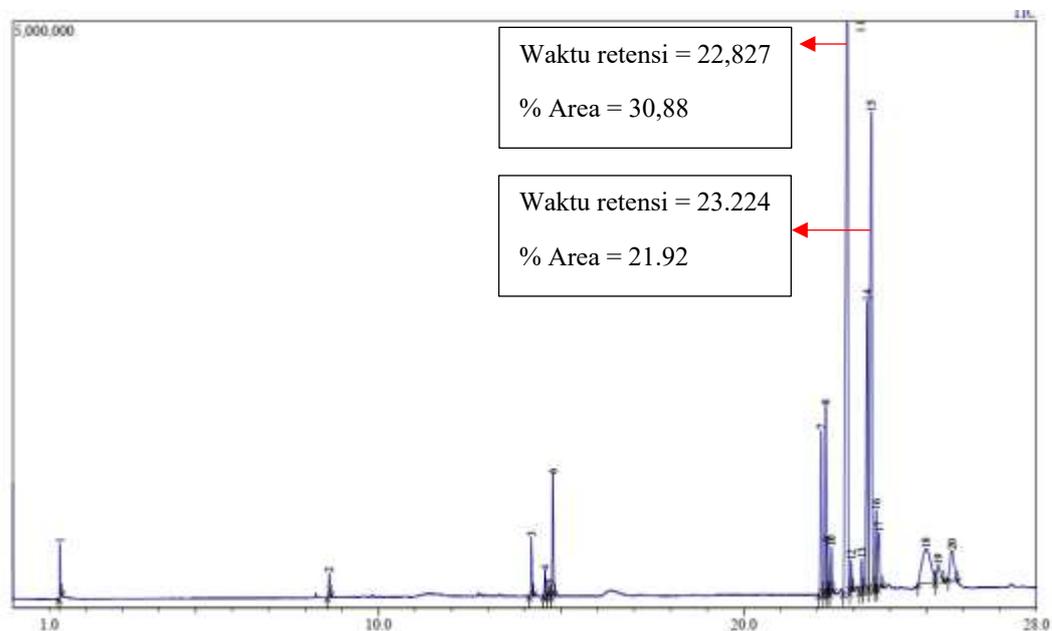
Gambar 4.6 (a). Kromatogram GC-MS Sitronelal



(b). Spektrum Massa Sitronelal

Dari hasil analisis GC-MS tersebut dapat dipastikan bahwa senyawa yang digunakan untuk direaksikan dengan etilen glikol merupakan sitronelal karena memiliki *similarity index* (SI) sebesar 96. Setelah direaksikan dengan etilen glikol menggunakan katalis H_2SO_4 , dilakukan analisis GC-MS untuk mengetahui

terbentuk atau tidaknya senyawa sitronelal dioksolana. Pada **Gambar 4.7** ditunjukkan hasil analisis GC-MS senyawa hasil reaksi.



Gambar 4.7 Kromatogram GC-MS Senyawa Hasil Reaksi Sitronelal dengan Etilen Glikol

Telah terjadi pergeseran waktu retensi GC-MS dari 9,950 ke 22,827 dan 23,224 sehingga dapat dipastikan sitronelal telah bereaksi dan membentuk senyawa baru. Akan tetapi, karena terbatasnya *library* MS, senyawa sitronelal dioksolana tidak dapat terdeteksi oleh alat instrument GC-MS. **Tabel 4.1** menunjukkan pembacaan spektrum massa dan prediksi senyawa yang didapat.

Tabel 4.1 Hasil Bacaan MS dan Prediksi Senyawa

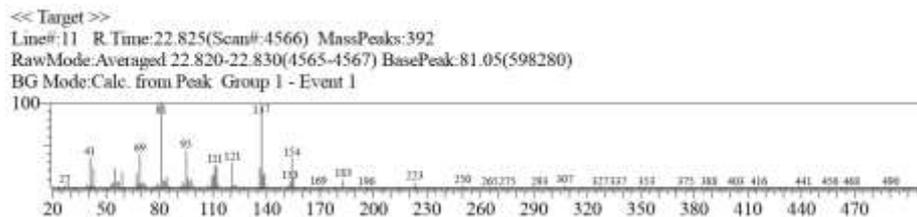
Peak	RT	% Area	Pembacaan MS	SI	Prediksi Senyawa
1	1,291	0,70	Methanol	97	Methanol
7	22,11	4,66	Neodihidrokarveol	79	Isopulegol
8	22,24	5,66	Neodihydrocarveol	80	Isopulegol
11	22,827	30,88	Sitronelal	79	Sitronelal Dioksolana
15	23,488	21,92	<i>1-N-Pentadecyl-Decahydronaphthalene</i>	78	Sitronelal Dioksolana

18	24,973	6,57	Sitronelil Asetat	77	Isopulegol
----	--------	------	-------------------	----	------------

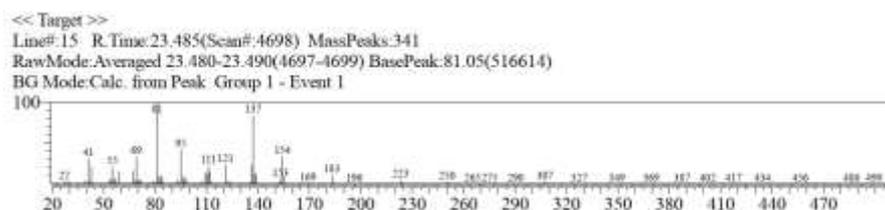
Senyawa sitronelal pada *peak* 11 dan *1-N-Pentadecyl-Decahydronaphthalene* pada *peak* 15 yang terbaca pada spektrometri massa dianggap bukan merupakan senyawa yang sesuai dengan bacaan MS, melainkan senyawa sitronelal dioksolana. Keduanya memiliki *similarity index* yang rendah yaitu 79 dan 78. Selain itu, tidak mungkin terbentuk *1-n-pentadecyl-decahydronaphthalene* (juga dikenal sebagai pentadecyldecahydronaphthalene atau PDHN) saat reaksi sitronelal dengan etilen glikol dalam kondisi reaksi asetalisasi. PDHN adalah senyawa yang memiliki struktur yang berbeda dengan sitronelal dan etilen glikol, dan reaksi yang dijelaskan sebelumnya melibatkan pembentukan siklik asetal (sitronelal dioksolan) dari sitronelal dan etilen glikol.

PDHN sendiri merupakan senyawa hidrokarbon dengan rantai alkil yang panjang dan memiliki cincin naftalena (cincin aromatik) yang terikat di dalamnya. Umumnya, pembentukan hidrokarbon seperti PDHN melibatkan reaksi hidrogenasi atau kondensasi dari prekursor senyawa naftalena dengan rantai panjang.

Dapat diprediksi bahwa sitronelal telah berubah menjadi sitronelal dioksolana berdasarkan spektrum massa pada **Gambar 4.8 (a)** dan **(b)**



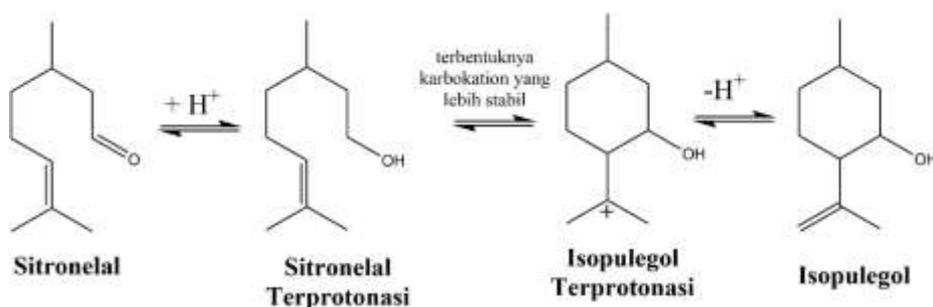
(a)



(b)

Gambar 4.8 (a). Spektrum Massa Peak 11 (b). Spektrum Massa Peak 15

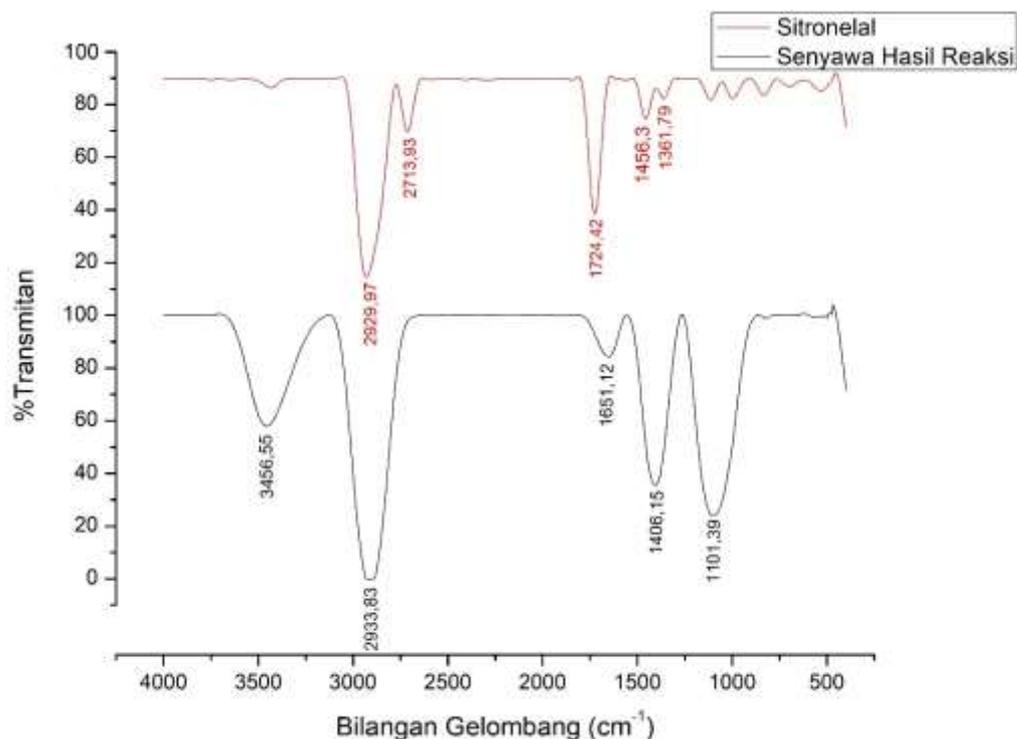
Selain sitronelal dioksolana, reaksi sitronelal dengan etilen glikol juga menghasilkan reaksi samping berupa isopulegol. Akan tetapi karena keterbatasan *library* MS, isopulegol tidak terdeteksi langsung. Neodihydrocarveol yang terdeteksi pada spektrum MS tidak mungkin terbentuk pada reaksi sitronelal dengan etilen glikol. Sedangkan isopulegol sangat mungkin terbentuk saat reaksi sitronelal dengan etilen glikol menggunakan katalis asam sulfat. Mekanisme reaksi pembentukan senyawa isopulegol dari sitronelal ditunjukkan pada **Gambar 4.9**



Gambar 4.9 Mekanisme Reaksi Sitronelal Menjadi Isopulegol

4.3.2 Karakterisasi Menggunakan FTIR

Untuk meyakinkan adanya gugus fungsi khas senyawa hasil, dilakukan analisis FTIR. Hasil analisis FTIR ditunjukkan pada gambar berikut.



Gambar 4.10 Spektrum FTIR Sitronelal vs Senyawa Hasil Reaksi

Pada sitronelal terdapat bilangan gelombang $1456,3 \text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan adanya CH_2 *bending*. Terdapat bilangan gelombang $1724,42 \text{ cm}^{-1}$ yang muncul dan menunjukkan adalah $\text{C}=\text{O}$ *stretching* karbonil. Alasan tidak terdeteksinya gugus fungsi $\text{C}=\text{C}$ pada bahan sitronelal mungkin terjadi karena tumpang tindih dengan $\text{C}=\text{O}$ karbonil yang berdekatan pada rentang $1600\text{-}1800 \text{ cm}^{-1}$. Adanya C-H *stretching* aldehyd ditunjukkan pada bilangan gelombang $2713,93 \text{ cm}^{-1}$. Adanya C-H Sp^3 ditunjukkan pada bilangan gelombang $2929,97 \text{ cm}^{-1}$.

Pada senyawa hasil reaksi, terdapat bilangan gelombang $1101,39 \text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan adanya gugus fungsi C-O *stretching*. Hal ini menunjukkan munculnya gugus C-O yang sebelumnya tidak muncul pada senyawa sitronelal. Terdapat bilangan gelombang $1456,3 \text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan adanya CH_2 *bending*. Terdapat bilangan gelombang $1651,12 \text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan adanya gugus fungsi $\text{C}=\text{C}$ *stretching*. Pada senyawa hasil reaksi $\text{C}=\text{O}$ *stretching* dan C-H aldehyd tidak terdeteksi yang menunjukkan bahwa dua gugus fungsi yang terdapat pada sitronelal tersebut telah bereaksi dan mengalami perubahan gugus fungsi. Adanya C-H Sp^3 ditunjukkan pada bilangan gelombang $2933,83 \text{ cm}^{-1}$. Muncul bilangan gelombang $3456,55 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya gugus fungsi O-H yang mungkin terdeteksi karena adanya pengotor isopulegol. Pada **Tabel 4.2** ditampilkan gugus fungsi khas senyawa bahan sitronelal dan senyawa hasil reaksi.

Tabel 4.2 Gugus Fungsi Khas Senyawa

Kelompok (Gugus Fungsi)	Bilangan gelombang (cm^{-1})	
	Sitronelal	Senyawa Hasil Reaksi
C-O <i>stretching</i>		1101,39
$-\text{CH}_2-$ <i>bending</i>	1456,3	1406,15
$\text{C}=\text{C}$ <i>stretching</i>		1651,12
$\text{C}=\text{O}$ <i>stretching</i> (karbonil)	1724,42	
C-H <i>stretching</i> aldehyd	2713,93	
C-H Sp^3	2929,97	2933,83
O-H		3456,55