Produksi Isopulegol dengan Siklisasi Citronellal Menggunakan Katalis Heterogen $\text{ZnBr}_2/\text{SiO}_2$ untuk Aplikasi *Green Medicine*

(Production of isopulegol with cyclization of citronellal using heterogenous catalyst $\text{ZnBr}_2/\text{SiO}_2$ for green medicine application)

Nuryanti*, Rahayu Wijayanti, & Masdikoh

Fakultas Farmasi, Universitas 17 Agustus 1945 Jakarta, Sunter Agung, Tj. Priok, Kota Jakarta Utara, Daerah Khusus Ibukota Jakarta 14350, Indonesia

ABSTRACT: Isopulegol is important as an intermediate compound in the manufacturing of menthol which has the characteristic of peppermint and widely use in the pharmaceutical industries, soap and toothpaste. Isopulegol is very expensive because it widely used in green medicine. The purpose of this research was to production of Isopulegol with reaction cyclization of citronellal using heterogenous catalyst $\text{ZnBr}_2/\text{SiO}_2$. Firstly, heterogenous catalyst $\text{ZnBr}_2/\text{SiO}_2$ was prepared then fraction of citronellal obtained from isolation of citronella oil by vacuum fractionation distillation at the pressure of 33 mBarr. Cyclization reaction of citronellal oil was prepared to production of Isopulegol. Several techniques such as Fourier Transform Infra Red (FTIR) dan Scanning Electron Microscopy Energy Dispersive X-Ray Analysis (SEM-EDX) were used to characterize of catalyst. Gas Chromatography Mass Spectroscopy (GC-MS) was used to analyze the production of Isopulegol. The reaction showed that catalyst was selective for the product namely isopulegol with catalyst activity of 95.63 % and selectivity to isopulegol of 95.35 %. Regeneration of catalyst shows good yield for product with activity of 94.38 %.

Keywords: citronellal; isopulegol; heterogenous catalyst $\text{ZnBr}_2/\text{SiO}_2$; green medicine.

ABSTRAK: Isopulegol penting sebagai senyawa *intermediate* dalam pembuatan menthol ($\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$) yang mempunyai karakteristik bau *peppermint* dan digunakan secara luas dalam industri farmasi, industri sabun dan pasta gigi. Isopulegol sangat mahal karena banyak digunakan di dunia *green medicine*. Penelitian ini bertujuan untuk menghasilkan Isopulegol dengan reaksi siklisasi citronellal menggunakan katalis heterogen $\text{ZnBr}_2/\text{SiO}_2$. Awalnya dilakukan pembuatan katalis heterogen $\text{ZnBr}_2/\text{SiO}_2$ selanjutnya dilakukan pemisahan fraksi citronellal dari *citronella oil* dengan destilasi fraksinasi *vacuum*. Fraksi citronellal yang digunakan diperoleh dari hasil isolasi *citronella oil* pada tekanan 33 mBarr. Dilakukan reaksi siklisasi citronellal untuk menghasilkan isopulegol. Beberapa teknik seperti *Fourier Transform Infra Red* (FTIR) dan *Scanning Electron Microscopy Energy Dispersive X-Ray Analysis* (SEM-EDX) digunakan untuk karakterisasi katalis. *Gas Chromatography Mass Spectroscopy* (GC-MS) digunakan untuk analisis produksi isopulegol. Reaksi yang dilakukan menunjukkan bahwa katalis sangat selektif terhadap produk yang dihasilkan yaitu isopulegol dengan aktifitas katalis sebesar 95.63 % dan selektifitas terhadap isopulegol sebesar 94.35 %. Regenerasi katalis juga menunjukkan hasil yang baik terhadap produk yang dihasilkan dengan aktifitas sebesar 94.38 %.

Kata kunci: citronellal; isopulegol; katalis heterogen $\text{ZnBr}_2/\text{SiO}_2$; *green medicine*.

Pendahuluan

Citronella oil (minyak sereh wangi) merupakan salah satu minyak atsiri komersial Indonesia yang mempunyai nilai ekonomis tinggi dan penting dalam dunia industri. Indonesia merupakan produsen minyak sereh wangi nomor dua terbesar di dunia setelah Cina [1]. Industri minyak sereh di Indonesia sebagian besar masih berupa industri hulu yang fokus pengembangannya masih terbatas pada minyak kasar (belum terolah) langsung ekspor, sedangkan industri hilirnya yang digunakan untuk bahan baku industri *fragrance* dan farmasi masih menggunakan

bahan-bahan impor. Indonesia mengimpor minyak sereh wangi dalam bentuk "pure oil" dengan harga yang jauh lebih mahal dibandingkan minyak kasar yang diekspor.

Komposisi minyak sereh wangi terdiri dari macam-macam terpen (fraksi dengan titik didih rendah), citronellal, campuran citronellol dan geraniol (rhodinol), macam-macam ester, alkohol, sesquiterpen serta sesquiterpen alkohol namun komponen yang terpenting adalah citronellal dan geraniol [2]. Kedua komponen tersebut memiliki

Article history

Received: 10 Nov 2018

Accepted: 03 Jul 2019

Published: 20 Agust 2019

Access this article

*Corresponding Author: Nuryanti

Fakultas Farmasi Universitas 17 Agustus 1945 Jakarta, Sunter Agung, Tj. Priok, Jakarta Utara, Daerah Khusus Ibukota Jakarta, 14350 | Email: nury.yanti014@gmail.com

nilai ekonomis yang besar untuk kepentingan bahan baku industri *fragrance* dan industri farmasi. Pengubahan citronellal menjadi bahan setengah jadi atau bahan jadi akan meningkatkan nilai ekonomis minyak serah. Hal ini dapat dilakukan melalui konversi citronellal menjadi isopulegol. Isopulegol sangat mahal karena banyak digunakan di dunia *green medicine*. Isopulegol penting sebagai senyawa *intermediate* dalam pembuatan menthols ($C_{10}H_{20}O$) yang mempunyai karakteristik bau *peppermint* dan digunakan secara luas dalam industri farmasi, industri sabun dan pasta gigi [3].

Proses konversi citronellal menjadi isopulegol berlangsung dalam suasana asam (Gambar 1). Peranan asam dalam mekanisme reaksi adalah sebagai katalisator dan peranan tersebut dapat berupa katalis homogen maupun heterogen. Katalis homogen dan heterogen telah ditemukan aktif dalam reaksi siklisasi. Asam lewis heterogen seperti $ZnCl_2$, $ZnBr_2$, $AlCl_3$, $SbCl_3$, $SnCl_4$, dan $TiCl_4$ menawarkan pemisahan yang mudah dan mengkatalis pembentukan utama (–)-isopulegol [4, 5]. $ZnBr_2$, secara khusus telah ditemukan lebih efisien dengan 70% yield dan selektivitas tinggi 94% pada (–)-isopulegol.

Beberapa katalis heterogen telah dilaporkan pada reaksi siklisasi citronellal diantaranya zirconium ion-montmorillonite dengan selektivitas 90%, dan dapat digunakan kembali sampai lima kali dengan aktifitas yang sama [7]. $Zn(II)$ -loading katalis yang diimpregnasi *amorphous silica* dengan larutan $ZnBr_2$, diikuti oleh pengeringan, dan katalis ditemukan memiliki 86% diastereoselektivitas [8]. Berdasarkan penemuan di atas, $Zn(II)$ merupakan yang paling aktif untuk siklisasi, namun penyerapan fisik $ZnBr_2$ mensyaratkan pencapaian diastereoselektivitas

tinggi. Sehingga, ini mudah untuk mempertimbangkan bahwa katalis dengan diastereoselektif lebih aktif dan lebih tinggi dapat dicapai jika material support menutup baik garam $ZnBr_2$ pada permukaannya. Beberapa tahun ini, banyak *mesoporous* material yang telah dikembangkan seperti silika, aluminosilikat, dan alumina. Secara umum, *mesoporous* material yang memiliki mesopori seragam dan luas permukaan spesifik tinggi telah dipersiapkan dengan adanya *template agent* yang tepat melalui proses sol–gel [9].

Di Indonesia, kesulitan yang banyak dihadapi industri diantaranya proses konversi katalitik yang harus dilalui untuk menghasilkan produk *intermediate* isopulegol. Praktek industrial siklisasi citronellal sekarang ini mensyaratkan sejumlah besar katalis homogen, selain suplai bahan kimia sangat tergantung pada produk impor, katalis homogen hanya dapat dipakai satu kali (*non reused*) dan menyebabkan masalah lingkungan dengan terbentuknya sejumlah besar produk buangan selama pemisahan katalis. Penggunaan katalis heterogen untuk reaksi ini akan menjadi solusi dan pilihan yang tepat terutama yang berkenaan dengan masalah pencemaran lingkungan dimana akumulasi logam-logam transisi dan ligan organik yang bersifat toksik ke lingkungan sekitar dapat dikurangi dan dapat dipakai ulang untuk beberapa kali reaksi sehingga lebih menguntungkan secara ekonomi [10]. Katalis padat berbasis mineral silika-alumina banyak dilaporkan berpotensi sebagai katalis heterogen untuk reaksi ini [11]. Dalam penelitian ini akan dilakukan siklisasi citronellal menggunakan katalis $ZnBr_2$ yang diimobilisasi pada permukaan SiO_2 yang telah dimodifikasi dengan anilin (dalam toluene) dan $AlCl_3$.

Gambar 1. Siklisasi Citronellal menghasilkan Isopulegol [6]

Metode Penelitian

Alat

Instrumentasi untuk analisis terdiri dari *Fourier Transform Infra Red* (FT-IR) Bruker Tensor 37, *Scanning Electron Microscopy Energy Dispersive X-Ray Analysis* (SEM-EDAX) Simadzu SSX-550, *Gas Chromatography Mass Spectroscopy* (GC-MS) Agilent Technologies 6890.

Bahan

Bahan utama dalam penelitian ini adalah *citronella oil* diperoleh dari BRATACO Chemica. Bahan-bahan kimia berkualitas pro analyst diperoleh dari Merck meliputi Silika gel (SiO_2), ZnBr_2 , anilin, toluene, AlCl_3 , sikloheksana, methanol, n-heksana dan etil asetat. Plat KLT, alumunium foil, kertas saring whatman no. 42 dan plastik wrap.

Prosedur Kerja

a. Pembuatan Katalis Heterogen $\text{ZnBr}_2/\text{SiO}_2$

Pembuatan katalis dilakukan dalam dua tahapan seperti yang telah dilaporkan sebelumnya [12] yaitu modifikasi katalis dengan anilin (dalam toluene), AlCl_3 sehingga dihasilkan silika modifikasi. Selanjutnya dilakukan immobilisasi ZnBr_2 pada permukaan silika modifikasi sehingga dihasilkan katalis silika modifikasi/ Zn selanjutnya katalis yang telah dihasilkan dianalisa dengan FTIR dan SEM-EDX.

b. Siklisasi Citronellal Membentuk Isopulegol

Reaksi siklisasi dilakukan berdasarkan skema yang telah dilakukan oleh Imachi, et al (2007) [13] dengan beberapa modifikasi. Sebelum dilakukan siklisasi citronellal, terlebih dahulu dilakukan isolasi citronellal dari minyak

sereh wangi (*citronella oil*) dengan cara destilasi fraksinasi *vacuum*. Fraksi yang diambil adalah fraksi berwarna jernih kemudian dianalisa dengan kromatografi lapis tipis (KLT) dan GC-MS. Katalis dicampur dengan citronellal dengan pelarut sikloheksana dalam labu leher tiga selanjutnya direaksikan dengan cara refluks pada tekanan ruang disertai pengadukan selama 5 jam. Produk reaksi disaring dengan kertas saring Whatman 42 dan cairan dianalisis kandungannya menggunakan GC-MS.

c. Regenerasi Katalis pada Reaksi Siklisasi Citronellal Membentuk Isopulegol

Katalis yang telah digunakan satu kali pemakaian dipisahkan dari campuran reaksi dengan filtrasi, dicuci dengan sikloheksana agar dapat digunakan kembali untuk proses siklisasi citronellal kemudian dikeringkan dan dimasukkan dalam desikator. Katalis dikarakterisasi dengan FTIR dan digunakan kembali pada reaksi siklisasi. Produk yang terbentuk dianalisa dengan GC-MS.

Hasil dan Diskusi

Penelitian ini dilakukan dalam beberapa tahapan yaitu pertama dilakukan pembuatan katalis heterogen $\text{ZnBr}_2/\text{SiO}_2$ selanjutnya dilakukan pemisahan fraksi citronellal dari *citronella oil* dengan destilasi fraksinasi *vacuum*, reaksi siklisasi citronellal untuk menghasilkan isopulegol dan regenerasi katalis untuk melihat pengaruh katalis terhadap isopulegol yang dihasilkan setelah beberapa kali reaksi. Pada pembuatan katalis $\text{ZnBr}_2/\text{SiO}_2$ dilakukan analisa FTIR dan SEM-EDX. Hasil analisis FTIR dari silika modifikasi dan silika modifikasi/ Zn [14] ditunjukkan oleh Gambar 2. sesuai dengan laporan sebelumnya [12].

Gambar 2. Spektrum FTIR silika modifikasi dan silika modifikasi/ Zn [12]

Hasil analisis EDX material katalis yang menunjukkan kandungan unsur pada silika modifikasi dan silika modifikasi/Zn dapat dilihat pada [Gambar 3](#). Hasil analisis menunjukkan bahwa terjadi penurunan unsur Si dan O dari silika modifikasi dan silika modifikasi/Zn serta adanya unsur Zn pada silika modifikasi/Zn yang sebelumnya tidak ada pada silika modifikasi. Adanya distribusi unsur Zn pada katalis silika modifikasi/Zn sebesar 5.32 % mengindikasikan bahwa logam Zn telah berhasil masuk ke lapisan pori silika modifikasi. Posisi unsur Zn dalam katalis adalah Zn^{2+} , hal ini diperkuat oleh penelitian yang telah dilakukan oleh Milone, Perri dan Pistone (2002) [8], dimana katalis berbasis $ZnBr_2$ selalu dalam bentuk Zn^{2+} karena sulit mengalami dekomposisi menjadi $Zn(0)$, selain itu $ZnBr_2$ pada pengembangan katalis dapat meningkatkan

laju pembentukan produk isopulegol. Adanya Zn^{2+} berperan sebagai asam Lewis (akseptor pasangan elektron). Penelitian sebelumnya juga pernah dilakukan oleh Nuryanti, et.al (2011) [15] dengan material template yang sama yaitu telah berhasil dilakukan immobilisasi logam Ni dan Mn pada permukaan silika modifikasi.

Hasil analisa SEM ditunjukkan oleh [Gambar 4](#). Terjadi perubahan tekstur atau morfologi permukaan pada silika modifikasi setelah diimmobilisasi dengan Zn. Permukaan dari amobilat terlihat tidak teratur mengindikasikan bahwa silika lebih cenderung membentuk pola granular yang merupakan sifat alamiah silika. Morfologi dan tekstur berupa partikel-partikel dengan ukuran yang tidak sama menunjukkan bahwa silika bersifat amorf.

Gambar 3. Perbandingan distribusi unsur sebelum dan sesudah diimmobilisasi

Gambar 4. Foto SEM dari silika modifikasi pada perbesaran 10.000 kali (a), 25.000 (b) kali, 50.000 (c) kali dan katalis silika modifikasi/Zn pada perbesaran 10.000 kali (d), 25.000 kali (e), 50.000 kali (f)

Sebelum melakukan reaksi siklisasi maka terlebih dahulu dilakukan destilasi fraksinasi *vacuum* untuk memisahkan citronellal dari campuran komponen lainnya yang terdapat pada *citronella oil*. Hasil destilasi ditampung pada labu kedua dimana terjadi perubahan yang dapat diamati secara visual dari warna kuning pucat menjadi bening. Destilat yang diperoleh dianalisa dengan kromatografi lapis tipis (KLT). Perbandingan eluen toluena : etil asetat (12:1) menghasilkan satu spot yang paling jelas dengan nilai $R_f = 0.8$ ([Gambar 5](#)) yang termasuk dalam rentang nilai R_f citronellal yaitu 0.7-0.8 [16]. Noda yang tampak dideteksi dengan menggunakan larutan vanillin dan asam asetat.

Selanjutnya dilakukan analisa GC-MS untuk memastikan raw material dan tingkat ketersediaan kemurnian citronellal dalam sampel agar proses reaksi

dapat berjalan dengan baik dan produk yang dihasilkan dapat lebih optimal. Hasil analisa GC-MS pada [Gambar 6](#) menunjukkan adanya kandungan senyawa citronellal sebesar 90.5 % dengan puncak tajam pada waktu retensi 19.13 menit. Citronellal yang dihasilkan selanjutnya digunakan pada reaksi cyclisasi untuk menghasilkan isopulegol.

Reaksi siklisasi citronellal dilakukan pada perbandingan mol sampel : pelarut yang berbeda yaitu 1 : 10 dan 1 : 18 dengan katalis loading sebesar 2.1 %. Pelarut yang digunakan yaitu sikloheksana. Pada katalis heterogen, adsorpsi dari reaktan dan desorpsi dari produk terjadi pada permukaan padatan penyangga katalisnya. Reaksi dilakukan dengan katalis silika modifikasi/Zn dan sebagai pembanding digunakan silika modifikasi.

Gambar 5. Hasil elusi senyawa citronellal menggunakan KLT (1) noda awal citronellal (2) noda akhir citronellal

Gambar 6. Kromatogram GC-MS citronella oil yang dihasilkan

Kromatogram GC-MS menunjukkan bahwa katalis silika modifikasi/Zn yang digunakan dapat berpengaruh baik terhadap produk yang dihasilkan dengan nilai selektifitas lebih dari 90 %. Secara keseluruhan data perbandingan hasil yang diperoleh pada katalis silika modifikasi/Zn pada perbandingan rasio mol yang berbeda dapat ditunjukkan pada [Gambar 7](#). Hasil penelitian yang telah dilakukan sebelumnya oleh Mäki-Arvela et al. (2004) [17] menjelaskan jika reaksi siklisasi citronellal dengan berbagai katalis padat dan asam Lewis menghasilkan produk stereoselektif terutama (-)-isopulegol dan (+)-neoisopulegol.

Hasil kromatogram GC-MS pada [Gambar 8](#) dan [Gambar 9](#) memperlihatkan bahwa terdapat perbedaan hasil produk isopulegol yang diperoleh pada rasio mol yang berbeda. Hasil yang baik diperoleh pada rasio 1 : 10. Siklisasi citronellal menunjukkan bahwa katalis silika

modifikasi/Zn menunjukkan aktifitas, selektifitas dan konversi yang baik terhadap isopulegol yang dihasilkan. Aktifitas katalis silika modifikasi/Zn sebesar 95.63 %, konversi terhadap reaktan dalam menghasilkan produk yaitu 96.44 %, selektifitas terhadap isopulegol yang dihasilkan sebesar 94.35 %. Dari hasil yang diperoleh dapat dilihat bahwa katalis Silika Modifikasi/Zn lebih selektif terhadap produk isopulegol dengan tidak adanya stereoisomer neoisopulegol yang terbentuk pada reaksi siklisasi. Hasil yang diperoleh juga menunjukkan bahwa katalis silika modifikasi/Zn lebih baik jika dibandingkan dengan silika modifikasi sebelum diimmobilisasi dengan Zn. Penelitian sebelumnya yang dilakukan oleh Nicolas M. Bertero, et.al (2018) [18] menunjukkan bahwa penggunaan pelarut juga berpengaruh terhadap konversi dan selektifitas produk yang dihasilkan.

Gambar 7. Perbandingan nilai aktifitas katalis, konversi total, selektifitas terhadap isopulegol yang dihasilkan pada perbedaan mol citronellal dan pelarut

Gambar 8. Kromatogram GC-MS produk yang dihasilkan dari katalis silika modifikasi/Zn pada rasio mol 1 : 10

Gambar 9. Kromatogram GC-MS produk yang dihasilkan dari katalis silika modifikasi/Zn pada rasio mol 1 : 18

Dalam penelitian ini dapat dilihat bahwa katalis silika modifikasi/Zn selektif terhadap isopulegol yang dihasilkan ($> 90\%$). Berdasarkan distribusi produk diperoleh bahwa katalis mempunyai selektifitas yang lebih besar pada stereoisomer isopulegol dibandingkan dengan stereoisomer neo-isopulegol. [Gambar 10](#) dan [Gambar 11](#) menunjukkan bahwa silika modifikasi kurang selektif terhadap isopulegol dengan terbentuknya produk lain yaitu stereoisomer neo-isopulegol. Adanya perbedaan distribusi isopulegol atau neo-isopulegol pada katalis mengindikasikan bahwa adanya efek distribusi asam Bronsted/Lewis dari katalis yang digunakan seperti yang dilaporkan pada penelitian sebelumnya oleh Trasarti et al (2007) [\[19\]](#) dan Chua et al. (2001) [\[20\]](#). Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa katalis silika modifikasi/Zn dapat secara efektif mempromosikan siklisasi citronellal membentuk isopulegol.

Spektrum FTIR katalis heterogen silika modifikasi/

Zn sebelum dan setelah regenerasi ditunjukkan oleh [Gambar 12](#). Secara keseluruhan terlihat bahwa tidak ada perubahan yang signifikan pada katalis silika modifikasi/Zn setelah diregenerasi, hal ini menunjukkan bahwa proses reaksi yang dilakukan tidak merubah struktur katalis sehingga dapat diketengahkan bahwa katalis dapat digunakan kembali (regenerasi) dalam beberapa kali reaksi.

Kromatogram GC-MS pada [Gambar 13](#) menunjukkan bahwa katalis silika modifikasi/Zn yang telah digunakan pada sekali reaksi (regenerasi) masih menunjukkan hasil yang baik terhadap produk yaitu isopulegol yang dihasilkan dengan nilai aktifitas katalis sebesar 94.38, selektifitas terhadap isopulegol yang dihasilkan sebesar 72.77 % dan selektifitas terhadap neo-isopulegol yang dihasilkan sebesar 23.43 %. Perbandingan hasil produk yang diperoleh pada katalis silika modifikasi/Zn sebelum dan sesudah diregenerasi ditunjukkan pada [Gambar 14](#).

Gambar 10. Kromatogram GC-MS produk yang dihasilkan dari katalis silika modifikasi

Gambar 11. Perbandingan hasil Katalis Silika Modifikasi/Zn dan Silika Modifikasi

Gambar 12. Spektrum FTIR Silika Modifikasi/Zn Regenerasi

Gambar 13. Kromatogram GC-MS produk yang dihasilkan dari katalis silika modifikasi/Zn regenerasi

Gambar 14. Perbandingan hasil Katalis Silika Modifikasi/Zn sebelum dan sesudah regenerasi

Kesimpulan

Siklisasi citronellal dengan katalis silika modifikasi/Zn menghasilkan produk berupa puncak tajam isopulegol dengan aktifitas katalis sebesar 95.63 %, konversi produk yang dihasilkan sebesar 96.44 %, selektifitas terhadap isopulegol sebesar 94.3577 %. Regenerasi katalis silika modifikasi/Zn juga menunjukkan hasil yang baik terhadap produk yang dihasilkan dengan aktifitas sebesar 94.88 % dan selektifitas terhadap isopulegol sebesar 72.77 %.

Ucapan Terimakasih

Ucapan terima kasih disampaikan kepada Kementerian Riset, Teknologi dan Pendidikan Tinggi, Republik Indonesia yang telah memberikan dukungan finansial melalui Hibah Penelitian Dosen Pemula.

Referensi

- [1] Boelens, M. H. Sensory of Chemical Evaluation of Tropical Graas Oil. Perfumer and Flavorist. 1994. 29-33
- [2] Guenther, E. Minyak Atsiri. UI Press. 1998
- [3] Bauer, K. Garbe, D. Suburg H. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 40 Volume Set, 7th Edition. WileyVCH. 1998
- [4] Nakatani Y. and Kawashima, K. A Highly Stereoselective Preparation of Isopulegol. Synthesis .1978. 147-148
- [5] Akutagawa. S. Organic Synthesis in Japan Past, Present and Future. Tokyo, Kagaku Dozin pp. 1992. 75-82
- [6] Kelly A. da Silva, Patricia A. Robles-Dutenhefner, Edesia M.B. Sousa, Elena F. Kozhevnikova, Ivan V.Kozhevnikov, Elena V. Gusevskaya. Cyclization of (+)-Citronellal to (-)-Isopulegol Catalyzed by H3PW12O40/SiO2. Journal of Catalysis Communications. 2004 425-429

- [7] Tateiwa. J, A. Kimura, M. Tatasuka, S. Uemura. Metal Cation-Exchanged Montmorillonite (Mn+-Mont)-Catalysed Carbonyl-ene Reactions. Journal of Chemical Society. Perkin Transaction 1997 (1) 2169-2174
- [8] Milone. C, A. Perri, A. Pistone, G. Neri, S. Galvagno. Isomerisation of (+) Citronellal Over Zn (II) Supported Catalyst. Application Catalyst A : General. 2003 (233) : 251-157
- [9] Gadi Rothenberg. Catalysis : Concepts and Green Applications 1st Edition. Wiley-VCH. New York. 2008
- [10] Reddy B M., Reddy G.K, Rao K.N, Khan A, Ganesh I. Silica supported transition metal-based bimetallic catalysts for vapour phase selective hydrogenation of furfuraldehyde. Journal of Molecular Catalysis. 2006 276-282
- [11] Fuentes, M., Mag Malherbe, R., Pariente, J.P., and Corma, A. Cyclization of Citronellal to Isopulegol by Zeolite Catalysis. Applied Catalysis. 1998 47(2) : 367-374
- [12] Nuryanti, Rahayu Wijayanti. Proceeding in 1st International Conference on Chemistry, Pharmacy and Medical Sciences. 2018
- [13] Imachi. S, Owada. K, Omaka. M. Intramolecular Carbonyl-ene Reaction of Citronellal to Isopulegol Over ZnBr2-loading Mesoporous Silica Catalyst. Journal of Molecular Catalysis A : Chemical. 2007 (272) : 174-181
- [14] B. Smith. Infrared Spectral Interpretation A Systematic Approach. New York, CRC Press. 1998
- [15] Nuryanti; Syukri; Arief, S. Synthesis and Characterization of Bimetallic Catalyst Nickel Manganese Immobilized on Modified Silica. Proceeding of International Seminar on Environmental Sciences. 2011. ISBN number 978-602-18475-0-3.
- [16] Sayekti, E., A. Sapor., Fitriyanti, T.A. Zaharah. Isolasi Rhodinol dari Minyak Sereh Jawa Menggunakan Metode Kromatografi Kolom Tekan. Prosiding Semirata MIPA. Lampung : Universitas Lampung. 2013
- [17] Mäki-Arvela, P., N. Kumar, V. Nieminen, R. Sjöholm, T. Salmi, dan D.Y. Murzin. Cyclization of Citronellal over Zeolites and Mesoporous Materials for Production of Isopulegol. Journal of Catalysis 2004 225 (1): 155-69
- [18] Nicolas M.Bertero, Andres F.Trasarti, Maria C.Acevedo, Alberto J.Marchi, Carlos R.Apesteguia. Solvent Effect in Solid Acid Catalyzed Reaction : The Case of Liquid Phase Isomerization/Cyclization of Citronellal over SiO2/Al2O3. Journal of Molecular Catalysis. 2018 2468-8231

[19] A.F. Trasarti, A.J. Marchi, C.R. Apesteguía. Design of catalyst systems for the one-pot synthesis of menthols from citral. *Journal of Catalysis* 2007 (247) 155–165

[20] Chuah. G.K, S.H. Liu, S. Jaenicke. L.J. Harrison. Cyclisation of Citronellal to Isopulegol Catalysed by Hydrous Zirconia and Other Solid Acids. *Journal of Catalysis*. 2001 (200) : 352-359

Copyright © 2019 The author(s). You are free to share (copy and redistribute the material in any medium or format) and adapt (remix, transform, and build upon the material for any purpose, even commercially) under the following terms: Attribution — You must give appropriate credit, provide a link to the license, and indicate if changes were made. You may do so in any reasonable manner, but not in any way that suggests the licensor endorses you or your use; ShareAlike — If you remix, transform, or build upon the material, you must distribute your contributions under the same license as the original (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)