MODIFIKASI ZEOLIT ALAM DAN UJI AKTIVITAS KATALITIK PADA REAKSI ASETILASI 1,3-DIHIDROKSIBENZENA

skripsi

disajikan sebagai salah satu syarat
untuk memperoleh gelar Sarjana Sains
Program Studi Kimia

oleh

Anis Wahyu Fadhilah
4311411023

JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

2015

PERNYATAAN

Saya menyatakan bahwa skripsi ini bebas plagiat, dan apabila dikemudian hari terbukti terdapat plagiat dalam skripsi ini, maka saya bersedia menerima sanksi sesuai peraturan perundang undangan.

Semarang , 7 September 2015

METERAI TEMPEL
C7E1CADF344969919
6000
ENAM RIBU RUPIAH

Anis Wahyu Fadhilah

4311411023

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

PENGESAHAN

Skripsi yang berjudul

Modifikasi Zeolit Alam dan Uji Aktivitas Katalitik pada Reaksi Asetilasi 1,3-Dihidroksibenzena

disusun oleh

Anis Wahyu Fadhilah

4311411023

telah dipertahankan di hadapan Sidang Panitia Ujian Skripsi Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Negeri Semarang pada tanggal 21 September 2015

Panitia Ujian:

Ketua

Prof. Dr. Wiyanto, M.Si
NIP. 196310121988031001

Sekretaris

Dra. Woro Sumarni, M.Si
NIP. 196507231993032001

Ketua Penguji

Samuel Budi Wardana K., S.Si, M.Si
NIP. 198204182006041002

Anggota Penguji/Pembimbing I

Prof. Dr. Edy Cahyono, M.Si
NIP. 196412051990021001

Anggota Penguji/ Pembimbing II

Drs.Subiyanto Hadisaputro, M.Si
NIP. 195104211975011002

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

MOTTO DAN PERSEMBAHAN

MOTTO

Sesungguhnya sesudah kesulitan itu ada kemudahan (QS. Al insyirah :6)

Only Allah can make us from zero to hero, from nothing to something, from nobody to somebody, so keep praying Allah is always with us.

PERSEMBAHAN

Ibuku tercinta, Sri Wahyuni

Ayahku tercinta, Sumarman

Adikku tersayang, Amalia

Beasiswa Bidikmisi Indonesia

Almamater tercinta, Unnes

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

PRAKATA

Alhamdulillah, segala puji dan syukur penulis panjatkan kehadirat Allah SWT atas segala rahmat dan karunia-Nya, sehingga penulis mampu menyelesaikan skripsi dengan judul "Modifikasi Zeolit Alam dan Uji Aktivitas Katalitik Pada Reaksi Asetilasi 1,3-Dihidroksibenzena" .

Selama proses penelitian dan penyusunan skripsi ini, penulis mengucapkan terimakasih dan penghargaan yang tulus atas bantuan, saran dan bimbingan dari berbagai pihak. Ucapan terima kasih penulis sampaikan kepada:

1. Dekan Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Semarang,
2. Ketua Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Semarang,
3. Prof. Dr. Edy Cahyono, M.Si dosen pembimbing I yang telah memberikan ilmu, petunjuk, memberikan bantuan baik material-spiritual, dan bimbingan dengan penuh kesabaran sehingga Skripsi ini dapat terselesaikan,
4. Drs.Subiyanto Hadisaputro, M.Si dosen pembimbing II yang telah memberikan ilmu, motivasi, bimbingan, pengarahan, dan bantuan baik material-spiritual sehingga Skripsi ini menjadi lebih baik.
5. Samuel Budi Wardana K., S.Si, M.Si dosen penguji utama yang telah memberikan masukan, pengarahan, dan motivasi dalam penyusunan Skripsi ini,
6. Bapak dan Ibu Dosen Jurusan Kimia FMIPA UNNES yang memberikan bekal ilmu kepada penulis,

7. Segenap staff dan asisten laboratorium Kimia FMIPA UNNES yang telah membantu penulis selama penelitian,
8. Ayahku Bapak Sumarman dan Ibuku Sri Wahyuni atas doa, kasih sayang, motivasi, dan finansial yang telah diberikan sehingga Skripsi ini berjalan lancar,
9. Adikku Amalia Febriani yang selalu memberikan semangat dan doa.
10. Kholis, Mega, Fransiska, Ella, Amanda, Rizki, Yeni, Okky, Titul, selli, mas Faisal dan Udin yang telah memotivasi dan membantu dalam penyelesaian Skripsi,
11. Teman-teman Kimia angkatan 2011 yang telah memberikan motivasi dan membantu dalam penyelesaian Skripsi,
12. Semua pihak yang tidak dapat penulis sebutkan satu persatu, yang telah membantu dalam penyusunan skripsi ini.

Demikian ucapan terima kasih dari penulis, semoga skripsi ini dapat bermanfaat dan memberikan kontribusi positif bagi khazanah perkembangan ilmu pengetahuan.

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

Semarang, 7 September 2015

Penulis

ABSTRAK

Fadhilah, Anis W. 2015. *Modifikasi Zeolit Alam dan Uji Aktivitas Katalitik pada Reaksi Asetilasi 1,3-Dihidroksibenzena*. Skripsi, Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Negeri Semarang. Pembimbing Utama Prof. Dr. Edy Cahyono, M.Si. dan Pembimbing Pendamping Drs.Subiyanto Hadisaputro, M.Si

Kata Kunci: Modifikasi zeolit, H-zeolit Alam, Zr^{4+}- zeolit alam, Asetilasi, 1,3-Dihidroksibenzena, 2,4-Dihidroksiasetofenon

Penelitian mengenai aktivitas katalitik zeolit alam dilakukan sebagai upaya meningkatkan nilai guna zeolit alam Indonesia. Pengaruh waktu dan karakteristik katalis zeolit alam termodifikasi pada reaksi asetilasi 1,3-dihidroksibenzena telah dianalisis. Zeolit alam yang berasal dari Malang diaktivasi dengan perlakuan asam dan garam menjadi katalis H-zeolit alam. Preparasi katalis Zr^{4+}-zeolit alam dilakukan dengan metode pertukaran ion. Karakterisasi katalis meliputi kristalinitas katalis menggunakan metode difraksi sinar-X, morfologi dan komposisi komponen logam dengan *scanning electron microscopy*, dan keasaman katalis dengan metode spektroskopi IR piridin. Proses reaksi asetilasi menggunakan reaktor batch dengan variasi waktu reaksi 6, 8, dan 10 jam. Analisis produk menggunakan *high performance liquid chromatography* untuk mengetahui kadar dan jumlah senyawa. Aktivitas terbaik dihasilkan pada reaksi asetilasi 1,3-dihidroksibenzana menggunakan katalis Zr^{4+}-zeolit alam selama 8 jam yang menghasilkan senyawa target yaitu 2,4-dihidroksiasetofenon sebanyak 35,03%.

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

ABSTRAK

Fadhilah, Anis W. 2015. *Modification of Natural Zeolite and Catalytic Activity Test in the acetylation of 1,3-Dihidroksibenzena*. Undergraduate Thesis, Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Semarang State University. Primary Supervisor: Prof. Dr. Edy Cahyono, M.Si., supervising Companion: Drs. Subiyanto HS, M.Si.

Keywords: Modified zeolite, H-natural zeolite, Zr^{4+}-natural zeolite , Acetylation, 1,3-Dihydroxybenzene, 2,4-Dihydroxyacetophenone

Research of catalyst natural zeolite activities has been carried out as part of efforts to increase the value of Indonesia's natural zeolite. Effect of time and natural zeolite modified characteristics as cataliyst in acetylation of 1,3-dihidroksibenzena were analyzed. Natural zeolite from Malang activated by treatment with acid and salt as H-natural zeolite catalyst. Preparation of Zr^{4+}-natural zeolit catalyst using ion exchange method. Characterization of catalysts include crystallinity using X-ray diffraction, morphology and composition of the metal components using scanning electron microscopy, and the acidity of the catalyst using pyridine IR spectroscopy method. Acetylation reaction process using a batch reactor with reaction time variations 6, 8, and 10 hours. Product analysis using high performance liquid chromatography to determine the concentration and amount of the compounds. Best activity result is 1.3-dihidroksibenzana acetylation reaction using catalysts Zr^{4+}-natural zeolit for 8 hours yielding the target compound, namely 2,4-dihidroksiasetofenon as much as 35.03%.

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

DAFTAR ISI

Halaman

HALAMAN JUDUL i

PERNYATAAN KEASLIAN TULISAN ii

HALAMAN PENGESAHAN iii

MOTTO DAN PERSEMBAHAN iv

PRAKATA.....v

ABSTRAK vii

DAFTAR ISI ix

DAFTAR TABEL xi

DAFTAR GAMBAR xii

DAFTAR LAMPIRAN.....xiv

BAB

1. PENDAHULUAN

   1.1. Latar Belakang 1

   1.2. Rumusan Masalah 5

   1.3. Tujuan 5

   1.4. Manfaat 6

2. TINJAUAN PUSTAKA

   2.1. Asetofenon sebagai senyawa antara (*intermediete*) 7

   2.2. Asetilasi Friedel-Crafts 8

   2.3. Regioselektivitas Asetilasi 1,3-Dihidroksibenzena 10

   2.4. Katalis dan Selektivitasnya 12

2.5 Zeolit Alam termodifikasi sebagai Katalis pada reaksi Asetilasi 1,3-dihidroksibenzena 14

3 METODE PENELITIAN

3.1. Variabel Penelitian 21

3.2. Alat dan Bahan 22

3.3. Prosedur penelitian 22

4 HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1. Preparasi Katalis 26

4.2 Karakterisasi Katalis 31

4.3. Uji aktivitas katalis 39

4.4. Hubungan karakteristik katalis dengan hasil reaksi 50

5. SIMPULAN DAN SARAN

5.1 Simpulan 52

5.2 Saran 53

DAFTAR PUSTAKA 54

LAMPIRAN 57

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

DAFTAR TABEL

Tabel Halaman

2.1 Karakteristik zikonium.....13

4.1 Interpretasi Harga *d* dan 2θ puncak-puncak terkuat dari difraktogram 33

4.2 Perbandingan intensitas difraktogram zeolit alam, katalis H-zeolit alam , dan Zr^{4+}-zeolit alam 33

4.3 Komposisi H-zeolit alam dan Zr^{4+}-zeolit alam.....36

4.4 Jumlah situs asam berdasarkan adsorpsi piridin 38

4.5 Pengamatan fisik hasil reaksi asetilasi 1,3-dihidroksibenzena dengan katalis Zr^{4+}-zeolit alam 39

4.6 Interpretasi kromatogram hasil reaksi asetilasi dengan katalis Zr^{4+}-zeolit alam dan waktu reaksi 6 jam.....44

4.7 Interpretasi kromatogram hasil reaksi asetilasi dengan katalis Zr^{4+}-zeolit alam dan waktu reaksi 8 jam.....45

4.8 Interpretasi kromatogram hasil reaksi asetilasi dengan katalis Zr^{4+}-zeolit alam dan waktu reaksi 10 jam.....47

4.9 Perbandingan kadar senyawa target 2,4-dihidroksiasetofenon.....50

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

DAFTAR GAMBAR

Gambar Halaman

2.1 Asetilasi 1,3-dihidroksibenzena (resorsinol) menggunakan katalis $AlCl_3$ 7

2.2 Reaksi umum asetilasi cincin benzena.....8

2.3 Kemungkinan hasil reaksi asetilasi 1,3-dihidroksibenzena 11

4.1 Zeolit alam Malang Jawa Timur (a) dan zeolit alam setelah perlakuan awal (b).....27

4.2 Katalis H-zeolit alam (a) dan katalis Zr^{4+}-zeolit alam (b) 30

4.3 Difraktogram dari katalis Zr^{4+}-zeolit alam (Zr^{4+}-ZA) dan H-zeolit alam (H-ZA) dibandingkan dengan zeolit alam tanpa modifikasi (ZA) dan standart zeolit mordernit (std.MOR) 32

4.4 Mikrograf (a) katalis H-zeolit alam dan (b) Zr^{4+}-zeolit alam 35

4.5 Spektra IR adsorpsi uap piridin.....37

4.6 Spektra IR 1,3-dihidroksibenzena (a) dan hasil reaksi dengan katalis Zr^{4+}-zeolit alam selama 6 jam(b) 41

4.7 Kromatogram standart 1,3-dihidroksibenzena (a) dan 2,4-dihidroksiasetofenon (b) 42

4.8 Kromatogram hasil reaksi asetilasi dengan katalis Zr^{4+}-zeolit alam dan waktu reaksi 6 jam 43

4.9 Kromatogram hasil reaksi asetilasi dengan katalis Zr^{4+}-zeolit alam dan waktu reaksi 8 jam 44

4.10 Kromatogram hasil reaksi asetilasi dengan katalis Zr^{4+}-zeolit alam dan waktu reaksi 10 jam 46

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

4.11 Penggambaran konsentrasi produk hasil reaksi dengan katalis Zr^{4+}-zeolit alam 48

4.12 Kromatogram hasil reaksi asetilasi dengan katalis H-zeolit alam dan waktu reaksi 6 jam (a), 8jam (b), dan 10 jam (c) 49

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran Halaman

1. Skema kerja.....57

2. Perhitungan pembuatan larutan.....60

3. Data standart mordernit Treacy and Higgins 62

4. Data analisis XRD.....64

5. Data analisis SEM.....78

6. Data uji keasaman katalis.....82

7. Hasil IR 1,3-dihidroksibenzena dan hasil reaksi dengan Zr^{4+}-zeolit alam 6 jam 85

8. Data HPLC standart 1,3-dihidroksibenzena 95

9. Data HPLC standart 2,4-dihidroksiasetofenon 97

10. Data HPLC hasil reaksi asetilasi dengan katalis Zr^{4+}-zeolit alam 98

11. Data HPLC hasil reaksi asetilasi dengan katalis H-zeolit alam 99

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

BAB 1

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang Masalah

Senyawa-senyawa aromatik keton merupakan senyawa antara *(intermediate)* yang penting dan banyak digunakan dalam industri farmasi, *fragrance*, agrokimia, dan lain-lain. Menurut Tetsuro *et al.* (2012) beberapa derivat senyawa aromatik keton dapat diisolasi dari bahan alam. Senyawa aromatik keton yang diperoleh dari bahan alam merupakan metabolit sekunder, sehingga jumlahnya sangat sedikit dan sulit diperoleh dalam keadaan murni. Untuk memenuhi kebutuhan senyawa aromatik keton diberbagai bidang diperlukan perkembangan metode sintesis dengan memanfaatkan bahan awal yang mudah diperoleh dan ekonomis.

Salah satu senyawa aromatik keton yang menjadi senyawa intermediet pada industri farmasi adalah 2,4-dihidroksi asetofenon dari asetilasi senyawa 1,3-dihidroksibenzena pada sintesis derivat benzopiran. Menurut Gill *et al.* (2012) senyawa 2,2-dimetil-7-metoksi-6-nitro-3,4-dihidro-2H-1-benzopiran-4-on dapat disintesis dari 1,3-dihidroksibenzena dengan beberapa tahap, yaitu asetilasi, aldol kondensasi, metoksilasi, dan reduksi.

Salah satu tahap penting dalam sintesis 2,2-dimetil-7-metoksi-6-nitro-3,4-dihidro-2H-1-benzopiran-4-on yang dilakukan oleh Gill *et al*. (2012) adalah

asetilasi Friedel-Crafts 1,3-dihidroksibenzena dengan agen pengasetilasi anhidrida asetat menggunakan katalis homogen asam Lewis $AlCl_3$. Senyawa 1,3-dihidroksibenzena adalah senyawa turunan benzena dengan dua gugus hidroksi pada posisi meta. Harga bahan senyawa 1,3-dihidroksibenzena relatif murah sehingga dapat digunakan sebagai bahan dasar sintesis beberapa senyawa organik. Sedangkan anhidrida asetat berfungsi sebagai penyedia gugus asil. Asetilasi Friedel-Crafts merupakan reaksi terikatnya gugus fungsi asil pada cincin aromatik 1,3-dihidroksibenzena sehingga menghasilkan senyawa 2,4-dihidroksi asetofenon.

2,4-Dihidroksi asetofenon merupakan suatu senyawa aromatik keton turunan dari asetofenon. Asetofenon termasuk dalam golongan aromatik keton alifatik yang biasanya disebut dengan keton campuran atau keton tak sejenis. (Sumardjo,2008)

Katalis $AlCl_3$ merupakan katalis homogen yang memiliki sifat asam Lewis yang kuat. Katalis ini biasanya digunakan untuk reaksi Friedel-Crafts, dan juga dikombinasikan dengan ko-katalis asam Brønsted untuk reaksi transalkilasi dan isomerisasi. Tetapi penggunaan $AlCl_3$ sebagai katalis memberikan beberapa masalah, yaitu toksisitas, berbahaya dalam penanganannya, dan susah mengisolasi produk. (Purbaningtias,2011)

Procházková *et al.* (2012) menyatakan bahwa katalis heterogen dapat digunakan untuk menggantikan $AlCl_3$. Katalis heterogen yang paling sering digunakan untuk reaksi asilasi adalah zeolit, saringan molekul mesopori, tanah

liat, sulfat zirkonia, heteropoli, dan Nafion. Katalis berbasis zeolit merupakan kelompok katalis yang paling menjanjikan untuk reaksi asilasi. Zeolit dapat digunakan sebagai katalis yang menunjukkan beberapa sifat penting yang tidak ditemukan pada katalis amorf tradisional.

Posisi strategis Indonesia yang terletak pada daerah jalur pegunungan vulkanik memberikan kekayaan sumber daya alam mineral yang beragam, termasuk banyaknya lokasi sumber zeolit alam. Menurut Lestari (2010), zeolit alam adalah zeolit yang ditambang langsung dari alam. Dengan demikian harganya jauh lebih murah daripada zeolit sintetis. Zeolit alam merupakan mineral yang jumlahnya banyak tetapi distribusinya tidak merata, seperti klinoptilolit, mordenit, phillipsit, chabazit dan laumontit. Zeolit alam banyak ditemukan di alam dan bercampur dengan materi pengotor, baik yang bersifat kristalin maupun amorpus, sehingga diperlukan proses aktivasi. Zeolit memiliki karakter-karakter yang perlu dimodifikasi dan salah satu karakter tersebut adalah keasaman dari zeolit.

Menurut Hegedus (1987) logam-logam yang diembankan ke dalam zeolit akan menyebabkan luas permukaan relatif besar, yang pada akhirnya akan memperbesar luas kontak antara katalis dengan reaktan, sehingga reaksi berjalan cepat. Didukung dengan pernyataan Trisunaryati *et al.* (2005) bahwa logam transisi yang memiliki orbital *d* belum terisi penuh akan mensubtitusi ion hidrogen pada permukaan zeolit. Pengembanan logam-logam tersebut pada zeolit akan mendistribusikannya secara merata pada permukaan zeolit, sehingga menambah luas permukaan spesifik sistem katalis secara keseluruhan. Logam

yang mensubtitusi ion H^+ pada zeolit alam dapat meningkatkan situs asam Lewis dan menurunkan situs asam Brønsted.

Menurut Sugiyanto (2010) Logam zirkonium merupakan unsur logam transisi yang banyak digunakan dalam proses katalitik pada katalis sebagai pendukung dan promotor. Yongzhong *et al*. (2005) melaporkan bahwa zirkonium dapat dimasukkan ke dalam zeolit hingga 2,4%. Penelitian mengenai reaksi asetilasi dengan katalis zeolit alam termodifikasi merupakan kajian yang saat ini terus dikembangkan, salah satunya adalah penelitian yang dilakukan oleh Cahyono *et al.* (2014) dengan menggunakan zeolit alam malang termodifikasi Fe^{3+} dan Zn^{2+} untuk reaksi siklisasi-asetilasi (R)-(+)-sitronelal

Situs asam Lewis pada zeolit alam termodifikasi Zr^{4+} diharapkan memiliki aktivitas dan selektivitas yang baik seperti katalis asam Lewis homogen $AlCl_3$. Pada penelitian ini akan digunakan zeolit alam teraktivasi asam dan zeolit alam termodifikasi ion Zr^{4+} sebagai katalis asam Lewis heterogen pada reaksi asetilasi 1,3-dihidroksibenzena.

Penelitian yang dilakukan merupakan upaya untuk mengembangkan pengetahuan tentang zeolit alam termodifikasi dan aplikasinya pada asetilasi Friedel-Crafts senyawa 1,3-dihidroksibenzena menjadi senyawa aromatik keton yang diharapkan yaitu 2,4-dihidroksi asetofenon. Serta sebagai upaya untuk memanfaatkan dan memberi nilai tambah pada potensi zeolit alam Indonesia yang murah dan melimpah.

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

1.2 Rumusan Masalah

Pada penelitian ini dilakukan modifikasi zeolit alam dengan aktivasi asam dan pengembanan ion Zr^{4+} dan uji katalitiknya terhadap reaksi asetilasi 1,3-dihidroksibenzena. Dari reaksi asetilasi yang dilakukan, akan diketahui apakah katalis tersebut mempengaruhi hasil reaksi asetilasi 1,3-dihidroksibenzena. Pada penelitian ini akan diberikan perbedaan perlakuan terhadap jenis katalis dan waktu reaksi.

Rumusan masalah dalam penelitian ini adalah:

1. Bagaimana karakteristik H-zeolit alam dan Zr^{4+}-zeolit alam yang akan digunakan pada reaksi asetilasi senyawa 1,3-dihidroksibenzena ?
2. Bagaimana pengaruh waktu reaksi terhadap hasil reaksi asetilasi senyawa 1,3-dihidroksibenzena terkatalisis H-zeolit alam dan Zr^{4+}-zeolit alam ?
3. Bagaimana pengaruh karakteristik katalis terhadap hasil reaksi asetilasi senyawa 1,3-dihidroksibenzena terkatalisis H-zeolit alam dan Zr^{4+}-zeolit alam?

1.3 Tujuan

Berdasarkan rumusan masalah yang telah dijelaskan maka dapat dirumuskan tujuan sebagai berikut :

1. Mengetahui karakteristik H-zeolit alam dan Zr^{4+}-zeolit alam yang akan digunakan pada reaksi asetilasi senyawa 1,3-dihidroksibenzena.
2. Mengetahui pengaruh waktu reaksi terhadap hasil reaksi asetilasi senyawa 1,3-dihidroksibenzena terkatalisis H-zeolit alam dan Zr^{4+}-zeolit alam.

3. Mengetahui pengaruh karakteristik katalis terhadap hasil reaksi asetilasi senyawa 1,3-dihidroksibenzena terkatalisis H-zeolit alam dan Zr^{4+}-zeolit alam

1.4. Manfaat

Manfaat yang yang ingin dicapai dalam penelitian ini diantaranya:

1. Memberi informasi mengenai penggunaan zeolit alam teraktivasi asam dan zeolit alam termodifikasi ion Zr^{4+} sebagai katalis pada reaksi asetilasi membentuk suatu senyawa aromatik keton.
2. Hasil penelitian dapat menjadi acuan untuk memanfaatkan dan memberi nilai tambah zeolit alam teraktivasi asam dan zeolit termodifikasi ion Zr^{4+} sebagai katalis pada reaksi asetilasi membentuk suatu senyawa aromatik keton.

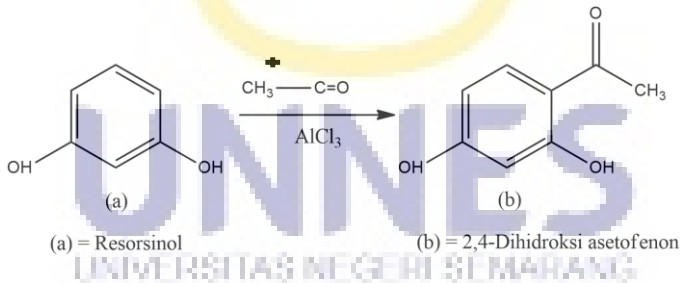
UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Asetofenon sebagai sanyawa antara (intermediate)

Senyawa 2,2-dimetil-7-metoksi-6-nitro-3,4-dihidro-2H-1-benzopiran-4-on dapat disintesis dari 1,3-dihidroksibenzena dengan beberapa tahap, diantaranya adalah asetilasi, aldol kondensasi, metoksilasi, dan reduksi. Salah satu tahap penting dalam sintesis 2,2-dimetil-7-metoksi-6-nitro-3,4-dihidro-2H-1-benzopiran-4-on yang dilakukan oleh Gill, *et al.* (2012) adalah asetilasi Friedel-Crafts 1,3-dihidroksibenzena dengan penambahan anhidrida asetat dan katalis $AlCl_3$ menghasilkan senyawa 2,4-dihidroksi asetofenon. Persamaan reaksi tahap asetilasi Friedel-Crafts 1,3-dihidroksibenzena dituliskan sebagai berikut



Gambar 2.1. Asetilasi 1,3-dihidroksibenzena (resorsinol) menggunakan katalis $AlCl_3$

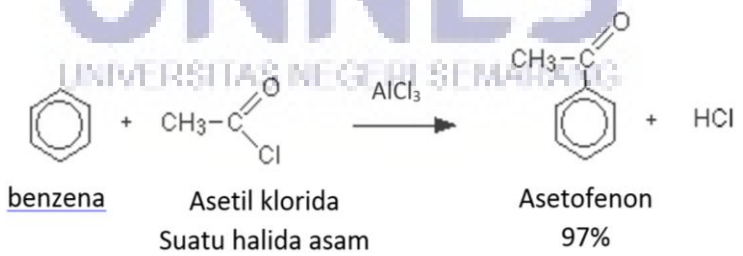
2,4-Dihidroksi asetofenon merupakan suatu senyawa aromatik keton turunan dari asetofenon. Asetofenon termasuk dalam golongan aromatik keton alifatik yang biasanya disebut dengan keton campuran atau keton tak sejenis. (Sumardjo,2008)

Asetofenon adalah senyawa organik dengan rumus $C_6H_5C(O)CH_3$ merupakan aromatik keton sederhana. Senyawa-senyawa aromatik keton merupakan senyawa intermediet yang penting dan banyak digunakan dalam industri farmasi, *fragrance*, agrokimia, dan lain-lain. Misalnya Senyawa hidroksi asetofenon merupakan senyawa yang banyak digunakan dalam industri farmasi. Asetofenon juga telah banyak digunakan sebagai senyawa intermediet dalam sintesis flavon (Futwembun, 2001; dan Lee, 2004).

Sinonim asetofenon adalah asetilbenzen atau fenil metil keton. Dalam industri, asetofenon diperoleh dari hasil samping oksidasi etilbenzen. Senyawa ini dapat juga disintesis dari senyawa fenil ester melalui reaksi penataulangan Fries. (Wulansari,2010)

2.2. Asetilasi Friedel- Crafts

Asetilasi Friedel-Crafts merupakan reaksi pada cincin aromatik dengan asil klorida menggunakan katalis asam Lewis kuat. Asetilasi Friedel-Crafts dapat terjadi dengan asam anhidrida.



Gambar 2.2. Reaksi umum asetilasi cincin benzena

Kondisi reaksi asetilasi Friedel-Crafts sama dengan Alkilasi Friedel-Crafts. Reaksi ini memiliki beberapa keuntungan dari reaksi alkilasi. Efek

penarikan elektron dari gugus karbonil, hasil keton selalu kurang efektif dari reaktan, oleh karena itu asetilasi berganda tidak terjadi. Selain itu juga tidak terjadi penataan ulang karbokation karena ion karbonium distabilkan oleh struktur resonansi dengan muatan positif pada oksigen.

Substitusi aromatik elektrofilik memungkinkan sintesis produk monoasetilasi dari reaksi antara asil klorida dan anhidrida. Jika senyawa organik bereaksi dengan asil klorida dan diberi $AlCl_3$ (seperti halnya alkilasi) maka gugus asil ($R\text{-}C^+{=}O$) akan terikat pada ring, misalnya bila benzen direaksikan dengan asetil klorida maka akan terbentuk suatu keton yakni asetofenon.

Reaksi asetilasi Friedel-Craft ini sama dengan reaksi substitusi elektrofilik aromatik. Elektrofiliknya ialah ion asilium, $R\text{-}C^+{=}O$, yang terbentuk atas bantuan $AlCl_3$. Setelah terbentuk ion asilium maka terjadilah reaksi substitusi elektrofilik.

Substitusi aromatik elektrofilik yang pertama benzena mengalami halogenasi, efek isotop, nitrasi, Alkilasi, Asilasi dan Sulfonasi. Pada Substitusi Kedua ditentukan oleh gugus yang telah berada pada cincin. Kebanyakan pengarah *orto* dan *para* merupakan gugus aktifasi. Subtituen pelepas elektron merupakan suatu pengarah –*o, p* yang mengaktifkan cincin terhadap elektrofilik sedangkan subtituen halogen pengarah -*o, p* mendeaktifkan cincin terhadap elektrofilik. Subtituen penarik elektron merupakan pengarah *meta* (seperti NO_2

atau CO_2H) dan berperan mendeaktifkan cincin terhadap elektrofilik. (Fessenden, 1999)

Substitusi Ketiga terjadi apabila sebuah cincin benzena telah memiliki dua subtituen. Maka subtituen ketiga akan menuju pada suatu posisi menurut aturan umum sebagai berikut:

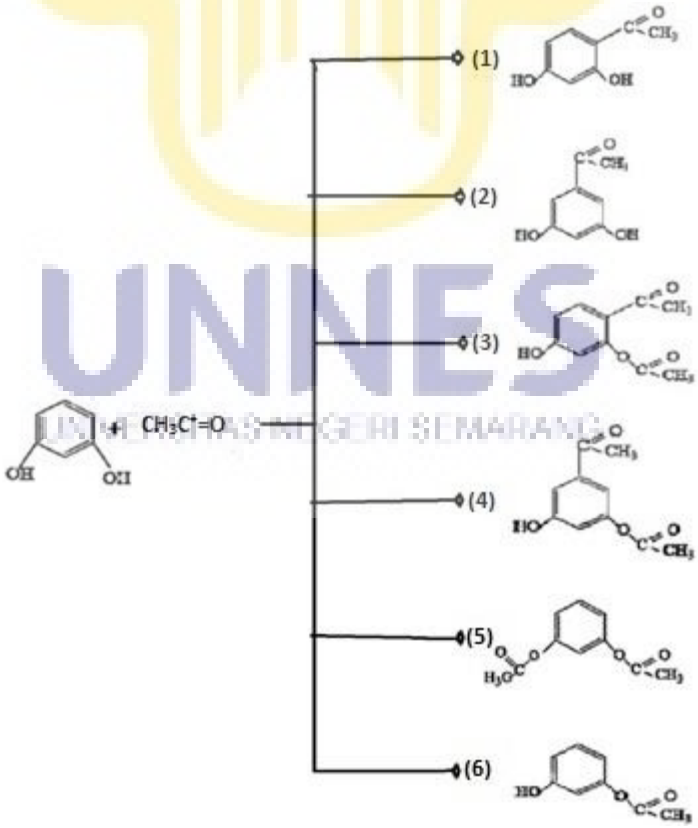
a. Jika subtituen itu mengarahkan suatu gugus masuk ke satu posisi,maka posisi ini merupakan posisi utama (dari) subtitusi ketiga.
b. Jika dua gugus bertentangan dalam efek-efek pengarahan mereka, maka aktifator yang lebih kuat akan lebih diturut pengarahnya
c. Jika dua gugus deaktifasi berada pada cincin, terlepas dari dimana posisi mereka, dapat menyukarkan subtitusi ketiga
d. Jika dua gugus pada cincin berposisi *meta* satu sama lain, biasanya cincin itu tidak menjalani subtitusi pada posisi yang mereka apit,meskipun mungkin cincin itu terakifkan (pada posisi itu). Tidak reaktifnya posisi ini agaknya disebabkan oleh rintangan sterik. (Fessenden, 1999)

2.3. Regioselektivitas Asetilasi 1,3-Dihidroksibenzena

Regioselektivitas (kontrol murni) merupakan susunan suatu isomer konstitusional sebagai produk utama pada dua atau lebih isomer konstitusional yang ada. Beberapa reaksi kimia mempunyai kemampuan untuk menghasilkan lebih dari satu produk. Jumlah relatif dari produk yang dihasilkan lebih sering tergantung pada kondisi reaksi saat reaksi berlangsung. Perubahan pada jumlah

reaktan, waktu, temperatur, dan kondisi yang lain dapat memperngaruhi distribusi pembentukan produk dari reaksi kimia tersebut.

Pada penelitian yang akan dilaksanakan menggunakan reaktan 1,3-dihidroksibenzena, senyawa tersebut mempunyai dua gugus hidroksil pada cincin benzena sehingga masuknya gugus asil sebagai subtituen ketiga mengacu pada aturan umum. Senyawa 2,4-dihidroksiasetofenon sangat berpotensi terbentuk karena gugus asetil yang masuk pada pengarah orto dan para dipengaruhi adanya gugus OH. Selain itu menurut Zhou *et al.* (2013) H-ikatan antara gugus hidroksil dan anion mampu mengaktifkan asetilasi dari gugus hidroksil. Maka dapat diperkirakan hasil reaksi asetilasi 1,3-dihidroksibenzena lebih dari dua isomer konstitusional antara lain adalah pada Gambar 2.3



Gambar 2.3. Kemungkinan hasil reaksi asetilasi 1,3-dihidroksibenzena

2.4. Katalis dan Selektivitasnya

2.4.1 Definisi Katalis

Katalis merupakan sejumlah kecil materi yang ditambahkan kepada suatu reaksi kimia yang berjalan sangat lambat dengan tujuan agar reaksi tersebut dapat berjalan lebih cepat. Katalis menurunkan energi aktivasi yang menyebabkan laju reaksi semakin cepat (Triyono, 2002).

Katalis meningkatkan selektivitas dan aktivitas. Katalis yang digunakan pada penelitian ini merupakan katalis heterogen dan berbentuk *powder*. Penggunaan katalis heterogen dikarenakan katalis heterogen memiliki beberapa macam kelebihan, antara lain mudah dipisahkan dari reaktan, proses preparasi dan kontrol katalis yang mudah, dan kualitas produk yang dihasilkan pun baik (Triyono, 2002).

Katalis tidak mengalami perubahan pada akhir reaksi, karena itu tidak memberikan energi ke dalam sistem, tetapi katalis akan memberikan mekanisme reaksi alternatif dengan energi pengaktifan yang lebih rendah dibandingkan dengan reaksi tanpa katalis, sehingga adanya katalis akan meningkatkan laju reaksi. Entalpi reaksi kedua jenis mekanisme tersebut tidaklah berbeda karena keadaan awal dan keadaan akhir reaksi dengan atau tanpa katalis adalah sama.(Widjajanti, 2005)

Menurut Istadi dalam Kinantiningsih, 2012. Laju energi menggunakan katalisator bergantung pada aktivitas kataliknya. Makin tinggi katalitiknya, maka laju reaksinya makin cepat. Logam-logam transisi periode pertama dari V sampai Zn umumnya merupakan katalisator bagi reaksi kimia.

Peningkatan aktifitas katalis mempunyai beberapa keuntungan, yaitu:

a. Laju reaksi yang tinggi untuk kondisi operasi yang sama
b. Laju reaksi yang ekivalen tetapi hasil reaksi yang lebih banyak atau reaktor yang lebih kecil
c. Laju reaksi yang ekivalen pada temperatur dan tekanan yang lebih rendah dimana yield keseimbangan meningkat, operasi menjadi lebih mudah, deaktifasi menjadi lebih kurang, atau selektifitas yang lebih baik.

2.4.2. Jenis-jenis Katalis

Berdasarkan fasenya, dikenal dua jenis katalis, yaitu katalis homogen dan katalis heterogen. Katalis homogen adalah katalis yang memiliki fase yang sama dengan fase reaktan yang terlibat dalam reaksi yang dikatalisis. Katalis heterogen adalah katalis yang mempunyai fase tidak sama dengan fase reaktan. Reaksinya melibatkan lebih dari satu fase. Banyak proses kimia permukaan penting yang dikatalis oleh katalisator heterogen. Umumnya katalisator berada dalam fase padat sedangkan pereaksi atau reaktan pada fase gas atau fase cair. Logam-logam transisi periode keempat adalah contoh katalisator heterogen yang banyak digunakan dalam proses-proses kimia, logam tersebut dapat berada pada keadaan logam murni maupun oksidasinya. (Widjajanti, 2005).

Jenis katalis asam basa didasarkan pada konsep asam basa, dalam katalisator tidak terbatas pada konsep asam-basa Arrhenius, yaitu asam merupakan senyawa yang dalam pelarut air akan menghasilkan ion H^+ dan basa adalah senyawa yang dalam air memiliki ion OH^-, tetapi juga meliputi konsep asam basa Bronsted-lowry dan Lewis. Katalisis asam Lewis seperti ion logam berperan sebagai katalisator dengan cara menerima pasangan elektron.

Sedangkan katalis asam Bronsted-Lowry akan mendonasikan pasangan elektronnya pada atom lain selain hidrogen

2.5. Zeolit Alam termodifikasi sebagai Katalis pada Reaksi Asetilasi 1,3-dihidroksibenzena

2.5.1. Definisi zeolit

Zeolit adalah satu dari senyawa-senyawa aluminosilikat yang mempunyai mikropori. Struktur pembangun utama dari unit zeolit adalah kation yang berkoordinasi dengan oksigen membentuk struktur tetrahedral. Tetrahedral-tetrahedral ini saling berhubungan pada sudut tetrahedral yaitu pada oksigennya. Susunan-susunan tetrahedral inilah yang menentukan struktur kristal dan spesifikasi zeolit. Seperti silika pada umumnya, zeolit tersusun berdasarkan struktur tetrahedral TO_4, dimana T adalah atom aluminium atau atom silikon (fosfor pada aluminofosfat).

Zeolit didefinisikan sebagai silika-alumunium hidrat yang mempunyai struktur kerangka tiga dimensi. terbentuk oleh alumina (AlO_4^{5-}) dan silika (SiO_4^{4-}) dengan rongga-rongga di dalam yang terisi ion-ion logam, biasanya alkali atau alkali tanah dan molekul air yang dapat bergerak bebas (Handoko, 2009).

Zeolit merupakan salah satu mineral yang banyak terkandung di bumi. Pertama kali ditemukan dialam oleh Baron Axel Frederich pada tahun 1756 untuk jenis kristal dengan struktur yang berongga. Nama zeolit berasal dari kata *"zein"* yang berarti mendidih dan *"lithos"* yang artinya batuan, disebut demikian karena mineral ini mempunyai sifat mendidih atau mengembang

apabila dipanaskan. Hal ini menggambarkan perilaku mineral ini yang dengan cepat melepaskan air bila dipanaskan sehingga kelihatan seolah-olah mendidih (Ismaryata, 1999).

Kristal berongga zeolit yang terbentuk oleh jaringan silika alumina tetrahedral tiga dimensi dan mempunyai struktur yang relatif teratur dengan rongga yang di dalamnya terisi oleh logam alkali atau alkali tanah sebagai penyeimbang muatannya. Rongga-rongga tersebut merupakan suatu sistem saluran yang didalamnya terisi oleh molekul air (Ismaryata, 1999).

Sifat lain dari zeolit yang juga berpengaruh terhadap peranannya dalam katalisis adalah:

a. Komposisi kerangka dan struktur pori zeolit; komposisi kerangka zeolit mengatur muatan kerangka dan mempengaruhi stabilitas termal dan asam dari zeolit.
b. Kenaikan rasio Si/Al akan berpengaruh pada stabilitas zeolit terhadap temperatur tinggi dan lingkungan yang reaktif seperti naiknya keasaman.
c. Medan elektrostatis zeolit; keadaan ini menyebabkan anteraksi adsorbsinya dengan molekul lain berubah-ubah.
d. Kekuatan asam dari situs asam Bronsted; akan bertambah dengan naiknya rasio Si/Al penurunan konsentrasi kation dalam zeolit.
e. Perubahan struktur unit bangun sekunder dari zeolit; peran struktur pori zeolit sangat penting dalam proses katalisis karena pori inilah yang berperan

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

sebagai mikroreaktor dan darinya dimungkinkan untuk mendapatkan reaksi katalitik yang diinginkan menurut aturan selektivitas bentuk.

2.5.2. Macam-macam zeolit

Berdasarkan asalnya, Zeolit dibagi menjadi 2, yaitu zeolit sintetis dan zeolit alam

2.5.2.1. Zeolit Sintetis

Zeolit sintetis adalah suatu senyawa kimia yang mempunyai sifat fisik dan kimia yang sama dengan zeolit alam. Zeolit ini dibuat dari bahan lain dengan proses sintetis. Mineral zeolit sintetis yang dibuat tidak dapat sama persis dengan mineral zeolit alam, walaupun zeolit sintetis mempunyai sifat fisis yang jauh lebih baik. Beberapa penamaaan zeolit sintetis sama dengan nama zeolit alam dengan menambahkan kata sintetis dibelakangnya sehingga dalam dunia perdagangan muncul nama zeolit sintetis seperti zeolit A, zeolit K-C, dll (Saputra, 2006).

2.5.2.2. Zeolit Alam

Zeolit alam adalah zeolit yang ditambang langsung dari alam sehingga harganya jauh lebih murah daripada zeolit sintetis Namun zeolit alam memiliki beberapa kelemahan, di antaranya mengandung banyak pengotor serta kristalinitasnya kurang baik. di antaranya mengandung banyak pengotor serta kristalinitasnya kurang baik. Untuk memperbaiki karakter zeolit alam sehingga dapat digunakan sebagai katalis, absorben, atau aplikasi lainnya, biasanya dilakukan aktivasi dan modifikasi terlebih dahulu.

Aktivasi zeolit alam dapat dilakukan baik secara fisika maupun secara kimia. Aktivasi secara fisika dilakukan melalui pengecilan ukuran butir, pengayakan, dan pemanasan pada suhu tinggi, tujuannya untuk menghilangkan pengotor-pengotor organik, memperbesar pori, dan memperluas permukaan. Sedangkan aktivasi secara kimia dilakukan melalui pengasaman. Tujuannya untuk menghilangkan pengotor anorganik. Modifikasi zeolit alam lebih lanjut dilakukan untuk mendapatkan bentuk kation dan komposisi kerangka yang berbeda. Modifikasi ini biasanya dilakukan melalui pertukaran ion, dealuminasi, dan substisuti isomorfis. Beberapa penelitian menunjukkan bahwa zeolit alam dari Turki dan Slovenia mayoritas kandungannya klinoptilolit sedangkan zeolit alam Indonesia (Malang dan Wonosari) banyak mengandung mordenit dan klinoptilolit. (Lestari, 2010)

Menurut Laniwati (1999) kualitas zeolit alam Indonesia tergolong baik, terutama zeolit dari Malang Selatan (Jawa Timur). Namun, potensi besar ini belum dimanfaatkan secara optimal. Padahal zeolit alam mempunyai kemampuan mengkatalisis reaksi-reaksi yang perlu dikatalisis oleh asam. Zeolit alam asal Malang banyak mengandung mineral jenis mordenit (55%-85%). Mordenit tergolong sebagai zeolit yang mempunyai pori yang terbentuk melalui cincin oksigen 12 unit (pori berukuran besar) yang sekelas dengan zeolit Y.

2.5.3. Modifikasi Zeolit Alam

Tahap preparasi zeolit bertujuan untuk memperoleh ukuran produk yang sesuai dengan tujuan penggunaan. Preparasi ini terdiri dari tahap peremukan (*crushing*) sampai penggerusan (*grinding*), Setelah itu proses aktivasi zeolit dapat dilakukan dengan 2 cara yaitu secara fisis dan kimiawi. Aktivasi secara fisis berupa pemanasan zeolit dengan tujuan untuk menguapkan air yang terperangkap dalam pori-pori kristal zeolit sehingga luas permukaan pori-pori bertambah. Pemanasan dilakukan dalam oven pada suhu 120^0C selama 3 jam. Aktivasi secara kimia dilakukan dengan larutan asam HF, HCl, dan NH_4Cl dengan tujuan untuk membersihkan permukaan pori, membuang senyawa pengotor dan mengatur kembali letak atom yang dipertukarkan. Pereaksi kimia ditambahkan pada zeolit pada jangka waktu tertentu, kemudian dicuci dengan $AgNO_3$ sampai bebas Cl^- dan selanjutnya dikalsinasi pada suhu 400° C selama 3 jam dengan mengaliri gas N_2, dan kemudian memodifikasi zeolit untuk mengubah struktur kerangka zeolit, mengubah kation pengganti, meningkatkan nisbah Si/Al dan memperluas permukaan.

Situs aktif katalis inilah yang mengadsorbsi reaktan. Ketika reaktan telah teradsorbsi pada permukaan, reaktan mampu bereaksi untuk membentuk produk. Untuk itu berlaku asumsi (Cahyono *et al.*, 2004):

a. Situs aktif pada permukaan katalis seragam dan memiliki tingkat energi yang sama,
b. Maksimum hanya satu molekul reaktan yang dapat teradsorpsi pada situs aktif,

c. Molekul-molekul reaktan yang teradsorpsi berkompetisi untuk mendapatkan situs aktif,
d. Reaksi antara terjadi setelah kedua reaktan tersebut teradsorpi pada permukaan katalis.

Menurut Hegedus (1987) logam-logam yang diembankan ke dalam zeolit akan menyebabkan luas permukaan relatif besar, yang pada akhirnya akan memperbesar luas kontak antara katalis dengan reaktan, sehingga reaksi berjalan cepat. Didukung dengan pernyataan Syamsuddin (2010) bahwa katalis yang menggunakan logam Zr mempunyai keasaman yang lebih tinggi sehingga baik digunakan dalam reaksi sintesis.

Logam-logam transisi banyak digunakan sebagai katalis. Zirkonium termasuk golongan IV B yang juga disebut golongan dalam unsur transisi yaitu unsur blok d yang konfigurasi elektronnya diakhiri oleh sub kulit d. Zirkonium dengan nomor atom 40 merupakan golongan IVB dan mempunyai orbital 4d yang belum penuh. Zirkonium dapat dijadikan sebagai katalis. Hal ini berhubungan dengan belum penuhnya pengisian elektron pada orbital d.

Sesuai aturan Hund, pada orbital 4d ini terdapat 2 elektron tidak berpasangan. Keadaan inilah yang menentukan sifat-sifat zirkonium, termasuk peranannya dalam reaksi katalitik. Oleh karena itu logam zirkonium mudah membentuk ikatan kovalen koordinat sehingga pembentukan zat antara pada permukaan katalis menjadi lebih mudah.

Logam ini sangat keras dan merupakan konduktor yang mempunyai titik didih dan titik cair yang tinggi. Zirkonium merupakan logam yang mempunyai

ketahanan korosi yang besar, baik terhadap asam maupun terhadap basa pada berbagai suhu dan konsentrasi. Selain itu logam zirkonium juga mempunyai titik lebur yang tinggi dan mempunyai sifat mudah dibentuk sehingga kegunaannya dalam industri sangat bervariasi.

Zirkonium banyak digunakan dalam proses katalitik pada katalis sebagai pendukung, dan juga sebagai promotor. Jari-jari zirkonium relatif besar sehingga sifatnya lebih tahan terhadap reduksi. Zirkonium mempunyai titik leleh yang tinggi (2700^0C) sehingga membuatnya lebih stabil terhadap panas tinggi (Sugiarto, 2010). Zirkonium juga merupakan salah satu logam yang penting karena kemungkinan adanya polarisasi yang kuat antara ikatan $SiO^{\delta-}$ ....$Zr^{\delta+}$ (Corma *et al*., 2012). Karakteristik zirkonium disajikan dalam Tabel 2.1.

Tabel 2.1. Karakteristik zirkonium (Sugiyarto, 2010)

Karakteristik	$_{40}$Zr
Kelimpahan/ppm (dalam kerak bumi)	220
Densitas/g cm^{-3}	6,52
Titik leleh/^{0}C	2700
Titik didih/^{0}C	4200
Jari-jari atomik/pm	160
Jari-jari ionik/pm	72
Potensial reduksi:E^0/V	-1,43
Konfisurasi elektron	[$_{36}$Kr] $4d^2$ $5s^2$
Elektronegatifitas	1,4

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

BAB 5

SIMPULAN DAN SARAN

5.1. Simpulan

Menurut analisis kualitatif dari data standart dan data hasil XRD, kandungan mayoritas zeolit alam asal Malang yang digunakan dalam penelitian adalah mineral mordernit. Modifikasi zeolit alam tidak merubah struktur kristal zeolit namun meningkatkan kristalinitasnya. Pengembanan logam Zr^{4+} dengan metode pertukaran ion meyebabkan peningkatan volume pori dan penurunan rasio Si/Al. Rasio Si/Al katalis H-zeolit alam sebesar 7,035 sedangkan Zr^{4+}-zeolit alam sebesar 5,850. Modifikasi zeolit alam meningkatkan keasaman permukaan zeolit sehingga meningkatkan kemampuan katalitik zeolit.

Waktu reaksi sangat mempengaruhi jumlah dan jenis produk reaksi senyawa intermediet 2,4-dihidroksiasetofenon karena memiliki kemungkinan terbentuknya senyawa lain. Volume pori dan keasaman Lewis berperan dalam aktivitas katalitik reaksi asetilasi senyawa 1,3-dihidroksibenzena menjadi senyawa target 2,4-dihidroksiasetofenon. Aktivitas terbaik dihasilkan pada reaksi asetilasi 1,3-dihidroksibenzana menggunakan katalis Zr^{4+}-zeolit alam selama 8 jam yang menghasilkan senyawa target yaitu 2,4-dihidroksiasetofenon sebanyak 35,03%.

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

5.2. Saran

Dari penelitian yang dilakukan, penulis dapat memberikan saran untuk adanya penelitian lebih lanjut mengenai waktu optimum dengan katalis Zr^{4+}-zeolit alam untuk membentuk senyawa 2,4-dihidroksiasetofenon dengan hasil terbanyak. Penelitian mengenai reusabilitas katalis juga diperlukan untuk mengembangkan zeolit alam dalam industri. Pengembanan jenis logam pada zeolit alam juga perlu dilakukan penelitian lebih lebih lanjut. Uji katalitik zeolit alam dapat dilakukan pada senyawa diol yang lain untuk mengetahui pengaruh ikatan hidrogen pada asetilasi. Sehingga diharapkan zeolit alam Indonesia dapat digunakan secara umum sebagai katalis heterogen yang universal.

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

DAFTAR PUSTAKA

Cahyono, E., Ersanghono, & Sudarmin. 2004. *Mekanisme Reaksi Siklisasi-Aromatisasi Sitronelal dari Minyak Sereh dengan Katalis Asam Lewis dalam Anhidrida Asetat*. Laporan Penelitian. Semarang: FMIPA UNNES.

Cahyono, E., M. Muchalal, T. Triyono, & Harno D. Pranowo . 2014. Catalytic Activities of Fe3+- and Zn2+-Natural Zeolite on the Direct Cyclisation-Acetylation of (R)-(+)-Citronellal. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis, 9 (2), 2014, 128-135*

Corma. A, Iborra. S., Velty A. 2007. Chemical Routes For The Transformation of Biomass Into Chemical. *Chemical Review 107(6): 2411-2502.*

D. Procházková∗,L. Kurfi˘ rtová, & J. Pavlatová. 2012. Acylation of p-xylene over zeolites. *ScienceDirect Catalysis Today 179 (2012) 78– 84*

Lestari, Dewi Y. 2010. *Kajian modifikasi dan karakterisasi zeolit alam dari berbagai negara.* Prosiding Seminar Kimia dan Pendidikan kimia 2010. Yogyakarta: Jurusan Pendidikan Kimia UNY.

Fessenden, J. R. & Fessenden, S. J.1990.*Kimia Organik. a.b. Aloysius* Handayana Pudjaatmaka, Ph.D, Jilid 1, edisi 3. Jakarta: Erlangga

Futwembun, A. Matsjeh, & S. Jumina. 2001. Sintesis 2'-Metoksi Flavon o-Hidroksi Asetofenon dengan Metil Salisilat. dalam Teknosains. *Volume 14. Nomor 1. 91 – 101*

Gates, B. C., J. R. Katzer, and G. C. A. Schuit. 1979. *Chemistry of Catalytic Processes*. McGraw-Hill. New York

Gill, N.S. A.Jain & T. taneja . 2012. The Synthesis of Benzopyran analogues with Variation at C-2, C-4, and C-7 Position. Malaysia: *Current Research in Chemistry 4(1):18-25,2012*

Handoko. 2009. *Kajian katalis heterogen*. Yogyakarta

Harwood, J.E., McKendrick & Whiteheat. 2009. *At a Glance Kimia Organik*. Jakarta: Erlangga.

Hegedus. 1987. *Catalyst Design. John Willey and Sons*. New York.

Huda, N. 2008. *Kajian Reaksi Siklisasi Asetilasi Sitronelal dengan Anhidrida Asam Asetat Dikatalisis $SnCl_2$ dan Sn^{2+}-Zeolit Alam*. Skripsi S1 FMIPAUNNES

Ito,Tetsuro, Hiromi Ito, Masayoshi Oyama, Toshiyuki Tanaka, Jin Murata, Dedy Darnaedi, & Munekazu Iinuma. 2012. Novel Isolation of acetophenone

derivates with spiroketalhexosefuranoside in Upuna borneensis. *Phytochemistry letters 5 (2012): 325-328*

Ismaryata. 1999. *The Study of Acidic Washing Temperature and Calcination Effects on Modification Process of Natural Zeolite as an Anion Exchanger*. Laporan Penelitian. Semarang: UNDIP.

Jayakumar a & Kuppuchamy. 2007. *Friedel-Crafts Acylation of 2-methoxynaphtalene with Acetyl Chloride using Zeolite H-Beta*. Laporan Penelitian. Universitas Teknologi Malaysia.

Kinantiningsih, A. 2012. *Reaksi Siklisasi- Asetilasi Sitronelal Menjadi Isopulegil Asetat Dengaan Katalis Zr4+ -Zeolit Beta*. Skripsi S-1. Semarang: Universitas Negeri Semarang.

Kurniasari, L., Mohammad Djaeni, & Apriliana Purbasari. 2011. Aktivasi Zeolit Alam Sebagai Adsorben Pada Alat Pengering bersuhu Rendah. *Reaktor, vol 13 No.3*

Lee, J.I, Hwa Soo Son & Hyun Park. 2004. An Efficient Síntesis of Flavons from 2-Hydroxybenzoic Acids. *dalam Bulletin Korean Chem*. Soc. *Volume 25. Nomor 12. 1945 – 1947*

Potts, PJ. 1992. *A Handbook of Silicate Rock Analysis.* UK: Springer science

Purbaningtias, Tri E., & Didik prasetyoko . 2011. *Heterogenisasi Katalis Homogen: Impregnasi $AlCl_3$ pada Alumino Silikat Mesopori.* Surabaya: FMIPA ITS

Rosdiansono, Wega Trisunaryanti, & Triyono. 2007. Pengaruh Pengembanan Logan Ni dan Nb_2O_5 pada Karakter Katalis Ni/Zeolit dan Ni/Zeolit- Nb_2O_5 . *Sains dan Terapan Kimia*, Vol 1, No.1

Rosyid, M., Endang Nawangsih, & Dewita. 2012. *Perbaikan Surface Area Analyzer NOVA-1000 (Alat penganalisis luas permukaan serbuk).* Pusat Teknologi Akselerator dan Proses Bahan. ISSN 1410-8178.

Saputra, R. 2006. Pemanfaatan *Zeolit Sintesis sebagai Alternatif Pengolahan Limbah Industri*.http://www.warmada.staff.ugm.ac.id/articles/**rodhie-zeolit.**[3 maret 2013].

Sibarani, L.K. 2012. *Preparasi, Karakterisasi, dan Uji Aktivitas Katalis Ni-Cr/ZeolitAlam Pada proes perengkahan Limbah Plastik Menjadi Fraksi Bensin*. Skripsi. Depok: Universitas Indonesia.

Sitorus, M. 2010. *Kimia Organik Umum*. Jogjakarta: Graha Ilmu.

Sugiyanto, K.H. & Suyanti, R.D. 2010. *Kimia Organik Logam*. Yogyakarta: Graha Ilmu.

Sumardjo, D. 2008. *Pengantar Kimia Buku Panduan Kuliah Mahasiswa Kedokteran*. Jakarta : EGC

Syamuddin, Y., H Husin. 2010. Pembuatan Katalis Padat ZrO_2/Al_2O_3 untuk Produksi Biodiesel dari Minyak Jarak. *Jurnal Rekayasa Kimia & Lingkungan*, Universitas Syiah Kuala, Aceh

Tanabe, K., 1981. Solid Acid and Base Catalyst in Catalysis Science and Technology. John R and Michael Boudart (eds) Vol 2, Springer LinkBerlin, 231-273

Treacy, M.M.J & J.B. Higgins. 2001. *Collections simulated XRD powder patterns for zeolites*. Elsevier

Trisunaryanti, W., E. Triwahyuni., & S.Sudiono. 2005. Preparasi, Modifikasi, dan Karakterisasi Katalis Ni-Mo/Zeolit Alam dan Mo-Ni/Zeolit Alam , TEKNOI 10 (4) ; 269-282

Triyono. 2002. *Kimia Katalis*. Yogyakarta: FMIPA UGM

Wahyuni, E. 2004. *Pemanasan Gelombang Mikro Dalam Reaksi Asetilasi Anilin dan Turunannya Di atas Alumina*. Laporan Penelitian. Bogor: Departemen FMIPA UGM

Widjajanti, E. 2005. *Pengaruh Katalisator Terhadap Laju Reaksi.* Yogyakarta: FMIPA UGM

Witanto E., Trisunaryanti, & Triyono. 2010. *Preparasi dan Karakterisasi Katalis Ni-Mo/Zeoli Alam Aktif.* SDM Teknologi Nuklir. ISSN 1978-0176

Wulansari, Fitri D. 2010. *Sintesis 2-hidroksi-3-metoksi-5-propil asetofenon dari Eugenol* . SEMINAR REKAYASA KIMIA DAN PROSES, ISSN : 1411-4216

Yongzhong, Z., N. Yungtong., S. Jaenicke & G.K Chuah. 2005. Cyclisation of Citronellel over Zirkoninium Zeolit Beta a Highly Diastereoselective catalyst to-isopulegol. *Journal of catalys*, 229: 404-413.

Zhou, Y., Martin Rahm, Bin Wu, Xiaoling Zhang, Bo Ren & Hai dong. 2013. H-Bonding Activation in Highly Regioselective Acetylation of Diols. *J.Org Chem 2013, 78, 11618-11622.* ACS Publications