

SINTESIS ESTER SELULOSA ALAMI BERBASIS MINYAK ESENSIAL ALDEHID TAKJENUH- α , β

Samuel Budi Wardhana Kusuma¹, Eko Budi Susatyo¹
Jurusan Kimia, FMIPA, Universitas Negeri Semarang
email: samuelbudi@mail.unnes.ac.id

Abstrak

Bioplastik berbasis selulosa memiliki potensi besar karena bersifat termoplastik, biodegradable dan memiliki sifat mekanik yang baik. Untuk memutuskan ketergantungan terhadap minyak bumi, diperlukan upaya untuk mengembangkan metode baru dalam memproduksi material polimer termoplastik yang berbasis karbon netral. Modifikasi selulosa dengan menggunakan substituen rantai hidrokarbon panjang dari minyak nabati dapat meningkatkan sifat termoplastik sehingga memungkinkan untuk diproses menggunakan teknik injection molding menjadi bioplastik. Salah satu metode modifikasi selulosa yang dikembangkan adalah melalui reaksi esterifikasi oksidatif menggunakan bahan alami dari minyak esensial golongan aldehid tak jenuh- α , β dalam cairan ionik. Cairan ionik berperan untuk melarutkan selulosa sekaligus sebagai katalis dalam reaksi esterifikasi oksidatif selulosa. Penggunaan cairan ionik yaitu 1-etil-3-methylimidazolium 2-pyridinolat merupakan pendekatan yang ramah lingkungan untuk memecahkan masalah akibat kontaminasi struktur produk polimer yang disebabkan oleh efek dari anion pada cairan ionik. Reaksi esterifikasi oksidatif yang teroptimasi dapat digunakan sebagai metode yang handal untuk mensintesis berbagai ester selulosa dengan menggunakan berbagai variasi minyak alami. Reaksi sintesis ester selulosa dengan metode ini juga memiliki atom ekonomi yang tinggi dan ramah lingkungan dimana tidak digunakan katalis luar dan senyawa pengaktif lainnya.

Kata Kunci: aldehid, *injection molding*, plastik, selulosa

A. PENDAHULUAN

Kehidupan masyarakat modern sangat bergantung pada material plastik di hampir semua aspek mulai dari perangkat elektronik peralatan makan dan rumah tangga, hingga peralatan olah raga. Industri pembuatan plastik konvensional menggunakan sumber bahan baku dari minyak bumi yang tidak terbarukan yang meningkatkan emisi karbon dioksida ke atmosfer. Plastik konvensional berbasis dari minyak bumi sukar terurai di lingkungan dan memicu berbagai permasalahan lingkungan, ancaman bagi fauna dan berpotensi menghasilkan polutan baru yaitu mikroplastik. Saat ini telah digalakan gerakan global untuk mengurangi penggunaan plastik konvensional khususnya yang berasal dari minyak bumi. Namun demikian, kemudahan dan efektifitas dari material plastik dalam kehidupan modern sulit untuk bisa tergantikan oleh material lain.

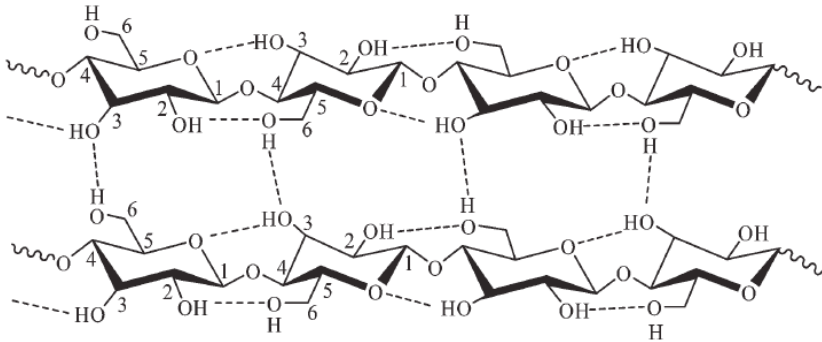
Untuk mengubah situasi ini, perlu dilakukan peralihan dari plastik berbasis minyak bumi ke material berbasis biomassa yang terbarui. Biomassa diproduksi dari fotosintesis menggunakan air dan karbon dioksida sebagai sumber karbon dengan bantuan cahaya matahari. Dengan memanfaatkan limbah biomassa khususnya selulosa sebagai bahan baku untuk material plastik akan berkontribusi mengurangi karbon dioksida dari atmosfer sehingga bersifat karbon negatif. Bioplastik adalah alternatif yang lebih ramah lingkungan yang diharapkan dapat menggantikan plastik konvensional serta menjaga kelestarian (sustainability) dari produksi material plastik.

Berbagai material bioplastik yang telah banyak dikembangkan diantaranya *polylactic acid* (PLA), *polyhydroxybutyric acid* (PHB) yang berasal dari fermentasi karbohidrat. Walaupun PLA memiliki komponen bahan alami yang tinggi, namun pada kenyataannya proses pembuatan PLA cukup kompleks dimana membutuhkan setidaknya 3 tahap yaitu fermentasi asam laktat, sintesis laktida dan reaksi polimerisasi dengan menggunakan katalis "tin octoate" yang berbahaya (Vispute, 2010). Di sisi lain, bioplastik berbasis tepung pati

dari kentang, jagung atau umbi juga diminati, namun karena bahan baku berasal merupakan bahan pangan akan menimbulkan kompetisi dengan ketersediaan sumber pangan. Pada saat ini, sintesis plastik komersial dari 1,3-propanediol, epiklorohidrin, isosorbida, yaitu sebagai monomer pada pembuatan polyester, polikarbonat, dan polymer lainnya telah banyak diproduksi yang semula dibuat berbahan baku minyak bumi. Namun proses sintesis dari bahan tersebut dibuat secara tidak langsung dan memerlukan banyak tahapan sintesis. Dengan demikian metode sintesis material plastik yang sepenuhnya alami dengan proses yang efisien dan limbah yang minimal sangat penting untuk dikembangkan.

Selulosa merupakan biopolimer yang paling melimpah di bumi sehingga memiliki potensi besar untuk ditransformasi menjadi material bernilai tambah seperti bioplastik. Dengan menggunakan bahan dasar yang dapat diperbarui akan dapat meningkatkan kelestarian (sustainability) dari pembuatan bioplastik. Selulosa dari limbah biomassa merupakan "secondary feedstock" yang bukan merupakan bahan pangan (Rinaldi, 2014) sehingga pemanfaatannya sebagai bioplastik tidak akan mengganggu sektor pangan. Selulosa sendiri dapat diperoleh dari kapas, pulp kayu, dan sumber lainnya.

Selulosa terdiri dari unit selobiosa yaitu 2 monomer glukosa yang terikat melalui ikatan glikosida. Pada selulosa terdapat tiga gugus hidroksil disetiap unit glukosanya yang dapat diubah atau dimodifikasi secara kimiawi menjadi turunan selulosa sehingga memiliki sifat dan karakteristik yang baru. Adanya ikatan ikatan hidrogen intramolekul dan intermolekular antar gugus hidroksi dari unit glukosa dalam struktur selulosa menyebabkan selulosa memiliki sifat mekanik yang baik, keras dan kaku (Gandini, 2008). Namun demikian ikatan hidrogen yang stabil dan kuat ini menyebabkan selulosa tidak larut dalam air maupun pelarut organik umum lainnya. Selain itu selulosa tidak memiliki sifat termoplastik sehingga tidak dapat diproses secara langsung melalui *injection molding* karena *glass transition temperature* (T_g) selulosa berada diatas titik dekomposisi.

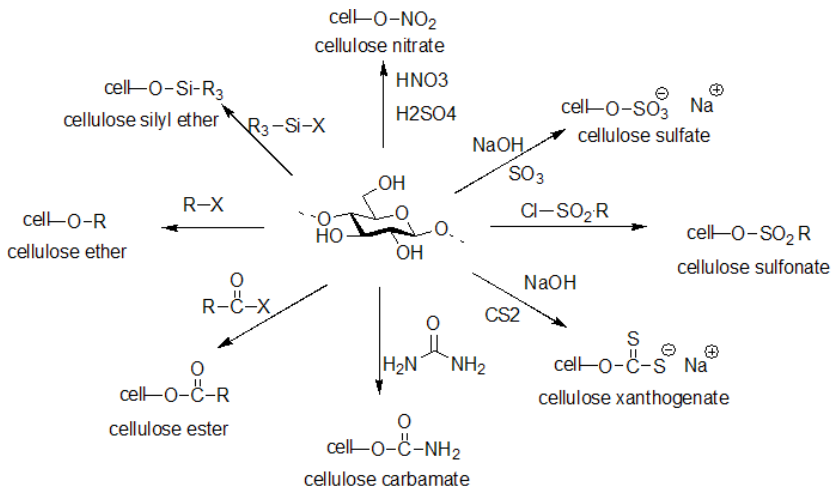


Gambar 7.1. Struktur Model dari Selulosa yang terdapat Ikatan Hidrogen Intramolecular antara C2- OH dengan C6-OH dan C3-OH serta ikatan hidrogen intermolecular antara C3-OH dengan C6-OH

Untuk mengubah selulosa menjadi bersifat termoplastik, maka ikatan hidrogen tersebut harus dipatahkan dengan cara mengubah/ menderivatisasi gugus hidroksi dengan substituen lain. Dengan demikian sangat penting untuk merancang suatu metode modifikasi selulosa dengan bahan alami untuk menghasilkan bioplastik atau biopolimer. Artikel ini berfokus pada pembuatan material termoplastik yang sepenuhnya berbahan alami (*full biobased*) dari selulosa dan minyak alami dalam cairan ionik dengan metode yang efisien dan ramah lingkungan.

B. MODIFIKASI SELULOSA MENJADI ESTER SELULOSA

Kereaktifan dan sifat kimia dari selulosa ditentukan oleh ketiga gugus hidroksinya pada masing masing unit anhidroglukosa. Gugus hidroksil primer pada C-6 memiliki halangan sterik yang lebih rendah daripada gugus hidroksil sekunder pada C-2 dan C-3 sehingga lebih reaktif. Kereaktifan dan sifat kimia dari selulosa mirip dengan senyawa alkohol yang disebabkan oleh gugus fungsi hidroksilnya. Senyawa turunan selulosa diperoleh dengan mengubah gugus hidroksi dengan gugus substituen lain. Berbagai reaksi kimia dari selulosa ditunjukkan pada Gambar 7.2.



Gambar 7.2. Reaksi Kimia pada Selulosa

Ketiga gugus hidroksi pada masing masing unit anhidroglukosa memiliki banyak kemungkinan variasi untuk modifikasi kimia. Derajat substitusi (DS) mengukur jumlah rata-rata substituen yang menggantikan gugus hidroksil pada masing masing unit anhidroglukosa (AGU). modifikasi selulosa yang paling umum dan mudah dilakukan adalah melalui esterifikasi dan eterifikasi. Senyawa turunan selulosa memiliki sifat yang menarik yang berbeda dari senyawa awalnya sehingga memiliki aplikasi yang berbeda. Salah satu sifat fisik yang penting dari ester selulosa dan selulosa eter adalah bersifat termoplastik.

Berbagai produk ester selulosa pada material termoplastik umumnya dilakukan melalui reaksi esterifikasi selulosa. Asetilasi selulosa menjadi selulosa asetat telah sejak lama digunakan sebagai film kamera, bingkai kaca, filter rokok. Dalam selulosa asetat komersial (DS = 2,1) kandungan komponen alami yang berasal dari tanaman hanya sekitar 67% (Tsuji, 2005). Selulosa asetat merupakan plastik alami yang dibuat dari modifikasi selulosa. Selulosa asetat juga memiliki kelarutan yang baik pada beberapa pelarut organik seperti aseton dan kloroform, sehingga dapat diproses menggunakan teknik *injection molding* menjadi berbagai produk.



Gambar 7.3. Alikasi dari Selulosa Asetat

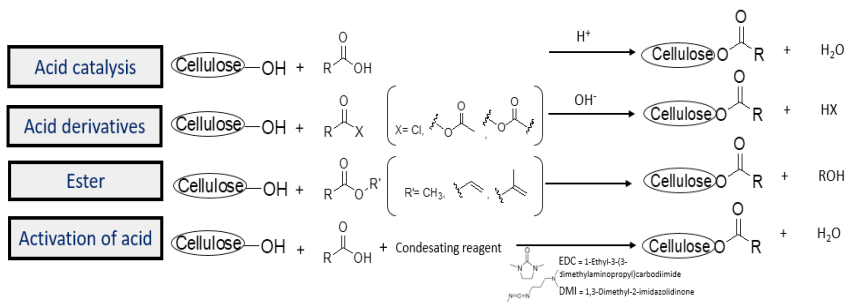
C. METODE SINTESIS ESTER SELULOSA

Berbagai ester selulosa telah berhasil disintesis dan memiliki karakteristik yang menarik untuk berbagai aplikasi dalam kehidupan modern. Dalam sintesis ester selulosa terdapat tiga komponen penting yaitu selulosa, pendonor gugus asil dan media pelarut. Berbagai jenis pendonor gugus asil yang digunakan untuk mensintesis ester selulosa meliputi turunan asam karboksilat seperti asil anhidrida, asil klorida dan asil ester. Esterifikasi selulosa dapat dilakukan dengan menggunakan pendonor gugus asil yang lain seperti asam karboksilat, asil klorida maupun bromida, anhidrida asam, dan asam karboksilat teraktifkan (Gambar 7.4).

Secara teori, ester selulosa dibentuk dari reaksi antara alkohol dengan asam karboksilat dengan menggunakan asam kuat seperti asam sulfat sebagai katalis. Namun metode ini biasanya disertai dengan degradasi selulosa akibat dari reaksi hidrolisis. Metode yang paling umum untuk esterifikasi selulosa adalah dengan menggunakan turunan asam klorida dan asam anhidrida yang reaktif. Keunggulan dari metode ini adalah laju reaksi yang cepat, namun pendonor gugus asil jenis ini bersifat korosif sehingga menyebabkan degradasi sebagian dari kerangka selulosa dan menghasilkan produk samping asam karboksilat. Jika digunakan asam klorida, dibutuhkan penangkap asam untuk

menetralkan asam klorida yang terbentuk dari reaksi. Sedangkan jika digunakan asam anhidrida seperti anhidrida asetat akan membentuk produk samping yaitu asam asetat. Selain itu asam anhidrida terbatas untuk struktur asam anhidrida yang kecil dan simetris seperti anhidrida asetat (untuk asetilasi). Secara umum, esterifikasi dengan turunan asam karboksilat tidak memiliki atom ekonomi yang baik karena hanya setengah dari atom-atom substrat yang bergabung membentuk molekul produk, dan sisanya membentuk produk samping.

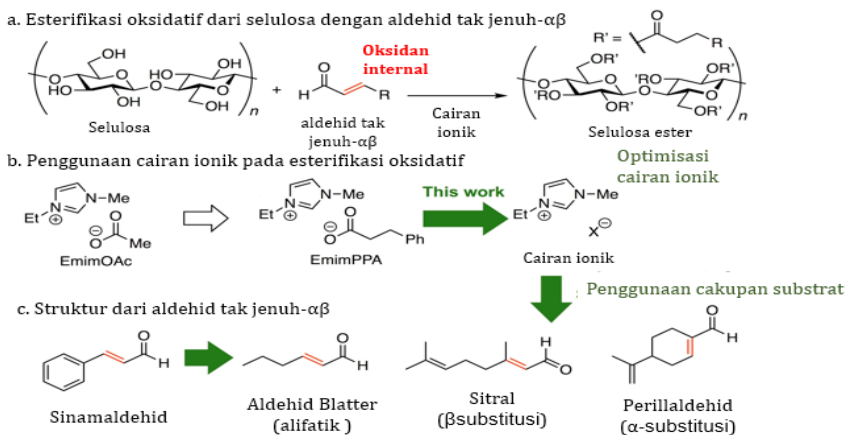
Metode lain yang lebih lunak dalam membuat ester selulosa adalah melalui transesterifikasi menggunakan vinil ester, isopropenil, alil ester, metil ester yang memiliki reaktivitas rendah. Metode ini berguna untuk menghindari penggunaan pendonor gugus asil yang reaktif. Reaksi transesterifikasi menghasilkan produk samping yang relatif tidak berbahaya yaitu etanal, aseton, asetaldehid, dan metanol secara berturut-turut. Perlu diperhatikan bahwa reaksi transesterifikasi merupakan reaksi kesetimbangan, sehingga reaktan dalam jumlah berlebih harus digunakan untuk menggeser kesetimbangan ke arah produk. Disamping itu reaksi laju transesterifikasi juga lebih rendah sehingga reaksi berlangsung dalam waktu yang lebih lama untuk menghasilkan produk dengan nilai DS yang diinginkan. Metode sintesis ester selulosa lain adalah dengan menggunakan reagen pengkondensasi seperti 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl) carbodiimide (EDC), 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinone (DMI). Namun metode ini menghasilkan limbah sisa reaksi yang berasal dari aktivator tersebut (Iwata, 2015; Dube, 2014; Anastas, 2010).



Gambar 7.4. Esterifikasi Selulosa dengan Berbagai Jenis Pendonor Gugus Asil.

D. REAKSI ESTERIFIKASI OKSIDATIF

Metode sintesis bioplastik yang sepenuhnya berbahan alami (*full biobased*) menggunakan selulosa dengan minyak kayu manis dalam *cairan ionik* menjadi selulosa fenilpropionat melalui reaksi esterifikasi oksidatif tanpa menggunakan katalis luar telah berhasil dikembangkan (Gambar 7.5) (Kopetz, 2013). Reaksi ini memiliki keunggulan yaitu bersifat karbon netral karena semua komponennya berasal dari alam, dan juga memiliki atom ekonomi yang sempurna dimana semua atom reaktan bergabung menjadi molekul produk. Selain itu prosesnya sangat mudah hanya dengan mencampurkan reaktan tanpa menggunakan katalis luar, reagen pengkondensasi dan proses sintesis tidak langsung lainnya.



Gambar 7.5. Skema Reaksi Esterifikasi Oksidatif dari Selulosa dengan Aldehid Tak Jenuh- α,β

Berbagai transformasi melalui esterifikasi oksidatif telah banyak diteliti dan dikembangkan. N-heterocyclic carbene (NHC) dapat mengkatalis reaksi esterifikasi oksidatif antara alkohol dengan aldehid menjadi ester (Rockstorm, 2017). Berbagai senyawa heterosiklik dan cairan ionik dapat membentuk spesi NHC dengan menggunakan basa luar. Berbagai jenis oksidator eksternal seperti mangan dioksida, TEMPO (2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxy) dan reagen organik

pada reaksi esterifikasi oksidatif digunakan untuk tahap oksidasi aldehid (Luyssaert, 2008). Penambahan oksidator eksternal tentu akan menimbulkan limbah dari oksidator tersebut setelah terpakai. Namun ternyata oksidator internal seperti ikatan C=C pada posisi C- α dari senyawa aldehid juga dapat digunakan dalam reaksi esterifikasi oksidatif sehingga menjadi lebih ramah lingkungan. Salah satu senyawa aldehid potensial yang mengandung ikatan α,β -tak jenuh adalah sinamaldehyd dari minyak kayu manis.

Ester Selulosa Berbahan Alami Dengan Menggunakan Sinamaldehyd

Dalam konteks kimia hijau, pemanfaatan bahan baku yang terburukan sangat penting. Dalam upaya mengeksplorasi sumber kekayaan alam untuk ditransformasi menjadi material yang bernilai guna maka perlu dilakukan penelitian yang bertujuan untuk merancang suatu metode pembuatan bioplastik yang sepenuhnya alami (*full biobased*) dari selulosa dan minyak nabati alami. Bioplastik *full biobased* sendiri berarti semua komponennya adalah bahan alami yang berasal tanaman sehingga meningkatkan kelestarian (sustainability) dari pembuatan plastik.

Untuk meningkatkan sifat termoplastik dari ester selulosa dapat dicapai melalui esterifikasi dengan substituen hidrokarbon rantai panjang $>C_6$ (selulosa heksanoat) seperti asam lemak nabati atau minyak alami. Sejauh ini telah dilakukan modifikasi selulosa secara heterogen dengan menggunakan minyak nabati seperti minyak kedelai, rapeseed, zaitun, kelapa dan bunga matahari dalam aseton dan etanol. *Long/short chain mixed cellulose esters* (MCE) berhasil dibuat dengan menggunakan 3-pentadesilfenoksi asetil (PA) dari minyak cardanol yang diekstrak dari kulit kacang mente. Metode esterifikasi melalui penggunaan minyak nabati seperti minyak cardanol meningkatkan kandungan komponen alami menjadi 73% (Onwukamike, 2019).

Sinamaldehyd merupakan produk bahan alam yang berasal dari kayu manis yang memiliki nilai ekonomi tinggi. Sinamaldehyd digunakan sebagai bumbu masak dan bahan baku parfum. Dari literatur

didapati bahwa selulosa fenilpropionat, yang memiliki struktur yang mirip dengan sinamaldehyd, menunjukkan sifat termoplastik yang baik dan berpotensi digunakan sebagai bioplastik (Nakajima, 2017). Modifikasi selulosa dengan menggunakan minyak kayu manis telah berhasil dilakukan melalui metode esterifikasi oksidatif dalam cairan ionik (Zachariah, 2006; Singh, 2007; Chan, 2005; Sohn, 2005; Knappe, 2012) tanpa menggunakan katalis eksternal (Gambar 7.5a) (Hirose, 2019). Reaksi ini hanya menggunakan bahan baku yang semuanya berasal dari tanaman (yaitu selulosa dan sinamaldehyd) dan memiliki atom ekonomi yang sempurna. Disamping sinamaldehyd juga digunakan minyak esensial lainnya yang termasuk ke dalam golongan aldehid tak jenuh- α , β seperti sitral (Gambar 7.5c), aldehid Blatter, dan perillaldehyd (Tisserand, 2014; Degenhardt, 2014; Clarke, 2008).

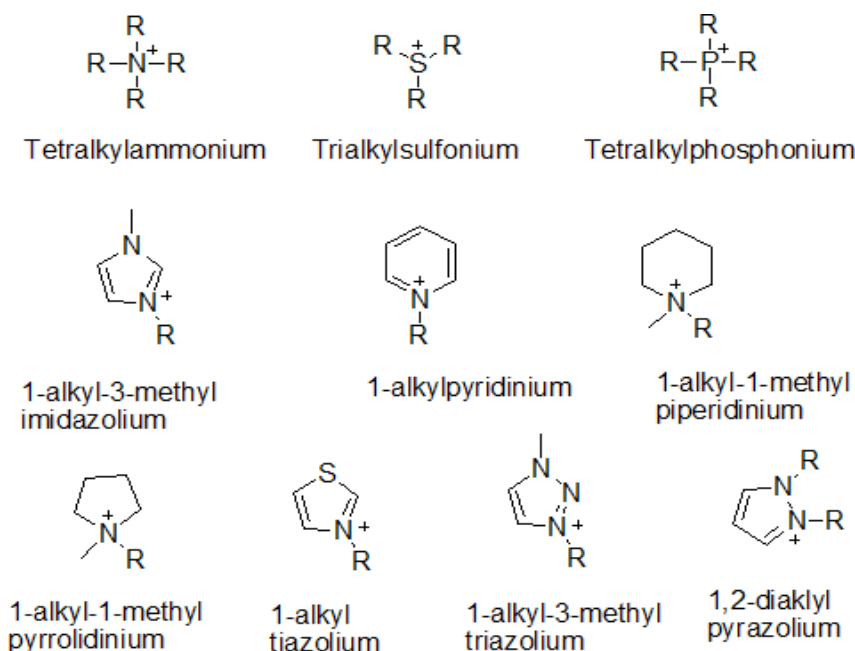
E. CAIRAN IONIK SEBAGAI PELARUT SELULOSA

Cairan ionik adalah garam organik yang tersusun dari ion sepenuhnya yang berwujud cair pada suhu dibawah 100°C. Cairan ionik memiliki berbagai sifat yang unik yang disebabkan oleh karakter ionik meliputi tekanan uap yang rendah, tidak mudah terbakar, termostabil, kemampuan untuk melarutkan berbagai senyawa organik, inorganik maupun material polimer, dan konduktivitas ion yang tinggi. Cairan ionik telah menarik perhatian kalangan akademisi dan aplikasinya terus meningkat. Cairan ionik disebut sebagai pelarut yang ramah lingkungan dibanding dengan pelarut organik konvensional karena memiliki beberapa keunggulan yaitu tekanan uap yang rendah, dapat didaur ulang, toksisitas rendah dan memiliki aktivitas katalitik. Cairan ionik dapat didaur ulang beberapa kali tanpa mengalami penurunan aktivitas. Namun kendala dalam aplikasi cairan ionik yaitu viskositas yang tinggi, harganya yang masih sangat mahal dan dampak terhadap lingkungan masih belum sepenuhnya diketahui.

Cairan ionik umumnya terdiri dari kation organik yang berasosiasi dengan anion organik maupun anorganik membentuk struktur kristal dengan energi kisi yang rendah sehingga berada dalam wujud cair pada

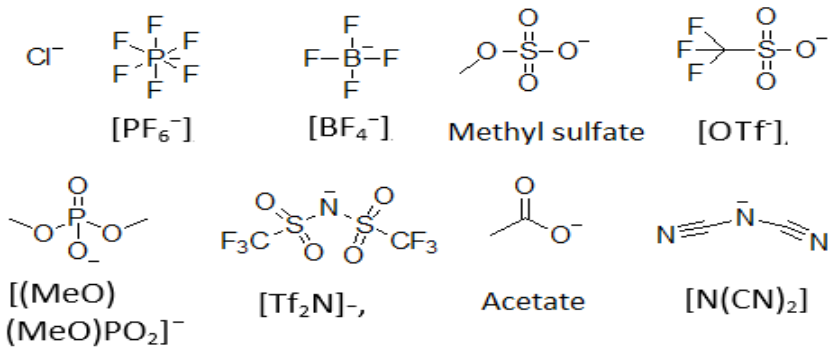
suhu ruangan. Terdapat jutaan kemungkinan dari kombinasi kation dan anion pada cairan ionik sehingga memungkinkan untuk dirancang agar dapat mengoptimasi sifat fisikokimianya seperti viskositas, titik leleh, kelarutan, selektivitas, stabilitas termal dan lain sebagainya. Kemampuan cairan ionik untuk dirancang agar diperoleh sifat yang diinginkan merupakan faktor penting dari luasnya aplikasi cairan ionik.

Kation dari cairan ionik umumnya adalah senyawa organik yang tidak simetris dan mengandung atom nitrogen atau fosfor yang bermuatan positif. Rendahnya kesimetrisan struktur dari kation ini adalah faktor utama dari rendahnya titik leleh dari cairan ionik karena molekul tidak dapat menata diri secara teratur. Beberapa jenis kation yang umum adalah amonium, sulfonium, fosfonium, imidazolium, piridinium, piperidinium, pirolidinium, tiazolium, triazolium atau pirazolium (Gambar 7.6). Dengan memodifikasi struktur dari kation, memungkinkan untuk mengubah sifat fisikokimia seperti titik leleh, rentang fasa cair, kelarutan dengan pelarut lain. Titik leleh dan kerapatan biasanya menurun dengan meningkatnya ukuran kation.



Gambar 7.6. Struktur Molekul dari Kation pada Cairan Ionik

Anion dari cairan ionik biasanya adalah senyawa organik atau anorganik berbasis lemah yang memiliki muatan negatif yang tersebar. Berbagai macam anion yang digunakan seperti anion klorida [Cl]⁻, asetat, heksafluorofosfat [PF₆]⁻, tetrafluoroborat [BF₄]⁻, metil sulfat, trifluorometansulfonat [CF₃SO₃]⁻ yang disingkat [OTf]⁻, dimetilfosfat [(MeO)(MeO)PO₂]⁻, bis [(trifluorometil) sulfonil] amide [N(SO₂CF₃)₂]⁻ yang disingkat [Tf₂N]⁻, asetat [CH₃COO]⁻, disianamida [N(CN)₂]⁻ (Gambar 7.7).

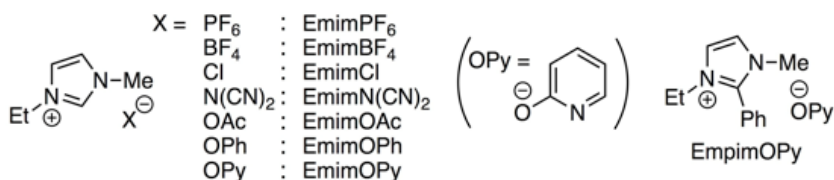


Gambar 7.7. Struktur Molekul dan Singkatan dari Anion pada Cairan Ionik (Llevot, 2016)

Rogers pertama kali menemukan bahwa cairan ionik dapat melarutkan selulosa (Welton, 1999; Huddleston, 2001; Rogers, 2003; Hallet, 2011; Swatoski, 2002; Sun, 2009) sejak penemuan tersebut, peran cairan ionik sebagai pelarut untuk modifikasi selulosa (Wu, 2004; Heinze, 2005; Barthel, 2006) dan produksi bio-fuel meningkat drastis dan banyak diteliti (Seoud, 2007; Pinkert, 2009; Wang, 2012; Farran, 2015; Zhang, 2017). Cairan ionik secara khusus menarik perhatian untuk digunakan pada modifikasi selulosa dan produksi bioplastik turunan selulosa. Modifikasi selulosa menjadi polimer berguna dalam berbagai aplikasi seperti mengontrol interaksi antarmuka pada material komposit (Chen, 2017; Matsumoto, 2017; Pande, 2017). Cairan ionik dengan anion seperti klorida, karboksilat alkilfosfat dan

alkil fosfonat biasanya digunakan sebagai pelarut selulosa dan anion tetrafluoroborat juga secara luas digunakan karena memiliki sifat yang kompetitif dan harga yang murah.

Cairan ionik komersial seperti 1-etil-3-metil imidazolium asetat (EmimOAc) dapat membentuk spesi NHC tanpa menggunakan basa luar yang disebabkan anion asetat sendiri bertindak sebagai basa. Selain itu, EmimOAc dapat melarutkan selulosa hingga 15% berat dan dikenal dengan pelarut yang ramah lingkungan (Mascal, 2019). Namun jika digunakan cairan ionik EmimOAc, anion dari cairan ionik tersebut akan turut bereaksi dengan selulosa sehingga menghasilkan produk yang terkontaminasi dengan substituen asetat (Hinner, 2016; Hirose, 2019; Hirose, 2019; Kohler, 2007). Masalah tersebut dapat teratasi dengan menggunakan cairan ionik Emim phenylpropionate (EmimPPA) dimana anion memiliki struktur yang sama dengan substituen hasil reaksi dengan sinamaldehyd. Namun demikian, kontaminasi tidak terhindarkan bila digunakan minyak aldehyd tak jenuh- α,β yang lain. Selain itu nilai derajat substitusi (DS) dari produk hanya mencapai 2. Hal ini menunjukkan bahwa cairan ionik dapat meningkatkan baik kereaktifan dan ruang lingkup dari substrat (Gambar 5b) (Hirose, 2019). Dalam rangka mempelajari peran dari cairan ionik pada reaksi esterifikasi oksidatif selulosa dengan aldehyd tak jenuh, digunakan beberapa jenis cairan ionik dengan anion yang bervariasi. Struktur dari cairan ionik yang digunakan terdapat pada Gambar 7.8.



Gambar 7.8. Struktur Kimia dari Cairan Ionik

F. METODE SINTESIS ESTER SELULOSA

Sintesis 1-etil-3-metilimidazolium 2-piridinolat

Pembuatan cairan ionik secara umum dibuat dari reaksi antara KOH (4.94 g, 75.0 mmol) dan 1-etil-3-metilimidazolium klorida (EmimCl; 10 g, 68.2 mmol) dengan perbandingan molar 1.1 di dalam 2-propanol (340 mL) pada suhu -60°C , diikuti dengan filtrasi dua kali pada suhu -60°C untuk menghilangkan endapan KCl dan sisa KOH. 1-etil-3-metilimidazolium hidoksida (EmimOH) diperoleh sebagai larutan dalam 2-propanol, dan konsentrasinya ditentukan melalui titrasi dengan asam benzoat dan indikator phenolphthalein. 1-etil-3-metilimidazolium 2-piridinolat (EmimOPy) dibuat melalui reaksi netralisasi dari larutan EmimOH dalam 2-propanol (60 mL) dengan 2-hidroksipiridin (1.16 g, 12.0 mmol). Diikuti dengan filtrasi memakai glass fiber (Advantec, GA-55, 21 mm), evaporasi 2-propanol, dan pengeringan vakum pada suhu ruang.

Sintesis 1-metil-2-fenil-3-etil imidazolium 2-piridinolat

1-Metil-2-fenil-3-etil imidazolium 2-piridinolat diperoleh melalui pertukaran anion dari 1-Metil-2-fenil-3-etil imidazolium bromida (2.3 g, 8.1 mmol) dengan 2-hidroksi piridin (5.5 g, 58.3 mmol). Selanjutnya evaporasi metanol dan pengeringan vakum pada suhu ruang.

Prosedur Reaksi Esterifikasi Oksidatif

Secara umum untuk pembuatan 100 mg ester selulosa dilakukan dengan melarutkan sebanyak 120 mg serbuk mikroselulosa (Avicel PH101) dalam 38 mg EmimOAc dan 3 mL DMSO dan diaduk pada suhu 80°C selama 2 jam sampai diperoleh larutan homogen. Ke dalam larutan tersebut ditambahkan 0,3 mL minyak alami dengan kecepatan 0.5 mL/jam menggunakan injektor pada suhu 60°C selama 18 jam. Produk ester selulosa diperoleh melalui presipitasi di dalam 200 mL metanol diikuti penyaringan. Produk dicuci dengan metanol sebanyak 3

kali dan dikeringkan di dalam vacuum oven dengan suhu 50°C selama 24 jam. Produk ester selulosa yang sudah kering kemudian dianalisis dengan menggunakan FTIR, 1H-NMR untuk mengkarakterisasi struktur dan menentukan nilai derajat substitusi (DS).

Perhitungan Nilai Derajat Substitusi (Ds) Ester Selulosa

Derajat substitusi (DS) dari ester selulosa ditentukan menggunakan 1H NMR dengan menggunakan pelarut CDCl₃, DMSO-d₆, atau aseton-d₆, tergantung dari kelarutan produk dan tumpang tindih puncak target dengan pelarut. Untuk DS rendah (Tabel 2, percobaan 7 and 8), penentuan DS dilakukan setelah melalui proses perasetilasi. Secara umum, nilai DS dari produk yang diinginkan (DS_{main}) dihitung menggunakan persamaan berikut ini (1):

$$DS_{\text{main}} = (I_{\text{main}}/X)/(I_{\text{AGU}}/7) \quad (1)$$

Nilai DS_{main} dari selulosa fenilpropionat (Tabel 2, percobaan 1), heksanoat (percobaan 4), nonanoat (percobaan 5), nonenoat (percobaan 6), dimetiloktenoat (percobaan 7), 4-(propenil)sikloheksane karboksilat (percobaan 8), dan benziloktanoat (percobaan 9) dihitung dari integral puncak (I_{main}) pada 7.5–6.5 ppm (X = 5), 1.0–0.7 ppm (X = 3), 1.0–0.7 ppm (X = 3), 1.0–0.7 ppm (X = 3), 1.7–1.5 ppm (X = 6), 2.4–1.0 ppm (X = 13), dan 0.9–0.6 ppm (X = 3), berturut turut, dan puncak unit anhidroglukosa (AGU) (I_{AGU}) pada 5.5–3.0 ppm.

Umumnya, nilai DS yang berasal dari substituen yang tidak diinginkan (DS_{side}) dihitung dengan persamaan berikut (2):

$$DS_{\text{side}} = (I_{\text{side}}/X)/(I_{\text{AGU}}/7) \quad (2)$$

Nilai DS_{side} dari ester selulosa dari Emim asetat dihitung dari integral puncak (I_{side}) pada 2.1–1.7 ppm ($X = 3$) yang berasal dari gugus metil dan puncak AGU (IAGU) pada 5.5–3.0 ppm.

Prosedur Reaksi Perasetilasi Ester Selulosa D_s Rendah

Sampel ester selulosa ($DS < 2.0$) (50 mg) dicampur dengan 1.0 mL N,N-dimethylacetamide pada suhu ruang. Setelah sampel larut, asam asetat berlebih (108 μ L), 1-(3-dimetilaminopropil)-3-etilkarbodiimida hidroklorida (108 mg) dan N,N-dimethylaminopyridine (23 mg) dimasukkan. Campuran diaduk pada suhu ruangan selama 24 jam dalam gas Ar (Hirose, 2019). Larutan yang dihasilkan dituang ke dalam MeOH. Polimer dimurnikan dengan dicuci dengan MeOH berlebih.

G. HASIL KARAKTERISASI ESTER SELULOSA

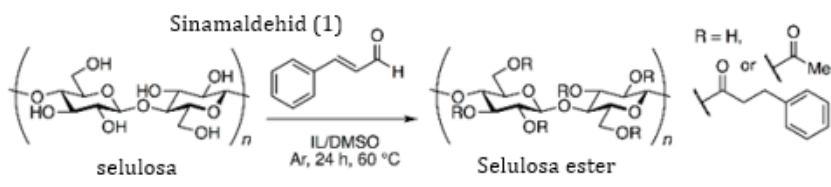
Dari reaksi mikroselulosa (Avicel PH101) dalam 38 mg EmimOAc dan 3 mL DMSO dan diaduk pada suhu 80 oC selama 2 jam diperoleh sampel dengan berat 122 mg. Hasil karakterisasi produk ester selulosa dengan FTIR dan ¹H NMR menunjukkan adanya gugus ester yang menunjukkan terbentuknya ester selulosa. Secara umum analisis dari Gambar 9 menunjukkan bahwa ester selulosa menunjukkan puncak karbonil ester pada vibrasi 1720 cm⁻¹. Puncak vibrasi OH pada sekitar 3300 cm⁻¹ masih tampak, hal ini mengindikasikan bahwa ester selulosa masih memiliki gugus OH bebas yang belum tersubstitusi, yang berarti DS kurang dari 3.

Efek Dari Cairan Ionik Terhadap Nilai DS

Untuk mempelajari pengaruh cairan ionik terhadap produk reaksi esterifikasi oksidatif, beberapa jenis cairan ionik dengan variasi anion diujicobakan (Tabel 7.1). Dalam percobaan tersebut, sinamaldehyd dengan jumlah yang equimolar terhadap gugus hidroksi pada selulosa ditambahkan ke dalam larutan IL/DMSO = 1/20 (ratio molar).

sebelumnya sistem IL/DMSO = 1/20 dengan menggunakan EmimOAc sudah diuji dan mampu melarutkan selulosa secara sempurna dengan kelarutan sekitar 20% berat sehingga dapat direaksikan secara homogen (Gericke, 2011). Campuran dipanaskan pada suhu 60 °C dalam Ar gas selama 24 jam.

Tabel 7.1. Efek dari Cairan Ionik pada Reaksi Esterifikasi Oksidatif Selulosa.



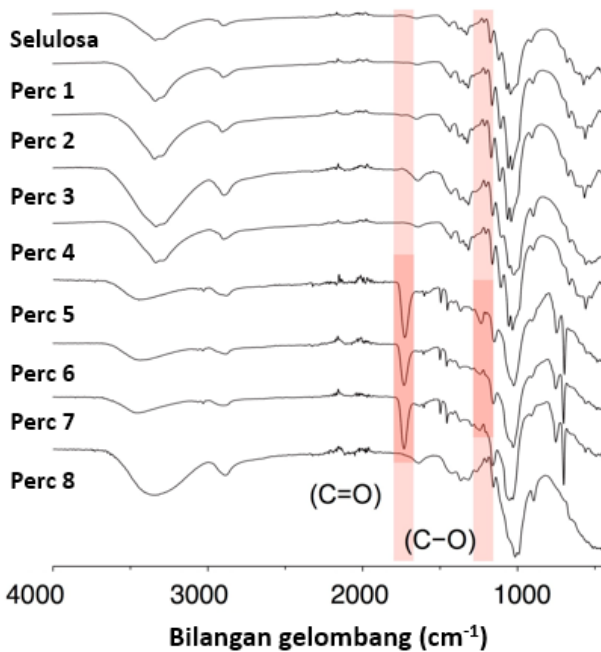
Perc	IL	Kondisi larutan	DS _{main}
1	EmimPF ₆	heterogen	n.d. ^b
2	EmimBF ₄	heterogen	n.d. ^b
3	EmimCl	heterogen	n.d. ^b
4	EmimN(CN) ₂	heterogen	n.d. ^b
5	EmimOPy	homogen	1.36
6 ^d	EmimOAc	homogen	1.04 (0.14) ^c
7 ^d	EmimPPA	homogen	0.96
8	EmpimOPy	homogen	n.d. ^b

^akondisi reaksi: [ROH]/[1]/[IL]/[DMSO] = 1/1/1/20 (rasio molar), 24 h, 60 °C, Ar gas.

^bBerdasarkan puncak serapan IR pada 1730 cm⁻¹ yang berasal dari vibrasi regangan C=O (Fig. 2). ^c Nilai DS_{side} berasal dari anion asetat.

Sebagai uji kontrol, jika reaksi esterifikasi oksidatif dilakukan hanya dengan menggunakan DMSO tanpa cairan ionik, reaksi tidak berlangsung. Ketika digunakan Emim heksafluorofosfat (PF₆), tetrafluoroborat (BF₄), atau klorida (Cl) (Gambar 7.8), selulosa tidak dapat larut secara sempurna, dan produk polimer yang terbentuk diperoleh lewat proses pengendapan dalam metanol tidak menunjukkan puncak regangan ester pada sekitar bilangan gelombang 1730 cm⁻¹ pada spektrum FTIR (Gambar 7.9, percobaan 1–3), yang berarti reaksi

esterifikasi tidak berlangsung. Jika digunakan Emim disianamida ($N(CN)_2$), yaitu cairan ionik yang dikenal dapat bertindak sebagai katalis untuk reaksi esterifikasi oksidatif, reaksi berlangsung secara heterogen, dan spektrum IR tidak menunjukkan adanya gugus ester (Gambar 7.9, percobaan 4) (Yu, 2013). Hasil ini menunjukkan bahwa cairan ionik tidak hanya memiliki aktivitas katalitik, tapi juga bertindak sebagai pelarut dalam reaksi esterifikasi oksidatif pada selulosa.

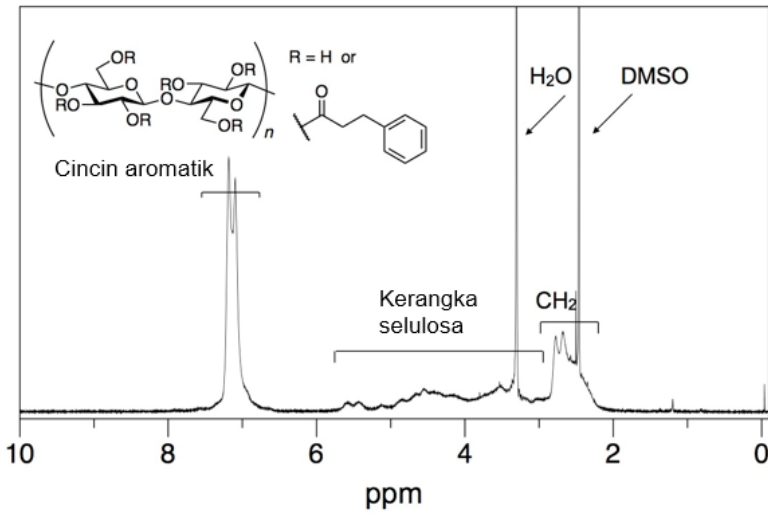


Gambar 7.9. Spektra FT-IR dengan ATR-mode dari Selulosa dan Turunan Selulosa menggunakan Cairan Ionik pada Tabel 1.

Untuk meningkatkan kelarutan dari selulosa, digunakan cairan ionik Emim fenoksida (OPh), yang anionnya lebih bersifat basa sehingga memiliki kemampuan yang lebih baik untuk menerima ikatan hidrogen. Namun ternyata stabilitas dari cairan ionik sangat rendah, sehingga sulit untuk memperoleh hasil yang reproducibile dan produk yang murni (Gimeno, 2013; Shah, 2015). Untuk meningkatkan

kestabilan muatan negatif pada anion, suatu heteroatom ditambahkan ke dalam anion fenolat. Emim 2-piridinolat (OPy) memiliki atom nitrogen pada posisi 2 yang analog dengan EmimOAc (Breugst, 2010; Luo, 2014). Emim 2-piridinolat (OPy) memiliki kemampuan melarutkan selulosa yang cukup tinggi yaitu 60 mg/mL pada suhu 60 °C. Dengan menggunakan cairan ionik ini, maka proses modifikasi selulosa dapat berlangsung secara homogen (Gambar 7.9, percobaan 5).

Dari hasil pengukuran IR produk turunan selulosa menunjukkan pita serapan pada 1731 cm^{-1} (regangan C=O) yang berasal dari gugus ester, mengindikasikan bahwa reaksi esterifikasi antara selulosa dan sinamaldehyd berlangsung (Gambar 7.9, percobaan 5). Dari spektrum ^1H NMR produk dalam DMSO- d_6 (Gambar 7.10) menunjukkan puncak proton pada 3.0–6.0 ppm berasal dari kerangka selulosa, puncak pada 6.5–7.5 ppm berasal dari cincin aromatik sinamaldehyd, dan puncak pada 2.0–3.0 ppm berasal dari dua unit metilen dari struktur sinamaldehyd yang tereduksi sesuai dengan publikasi sebelumnya (Hirose, 2019). Hal ini mengindikasikan bahwa produk yang dihasilkan adalah selulosa fenilpropionat. Perlu dicatat bahwa tidak ada puncak pada spektra ^1H NMR pada 8.0 ppm, yang berasal dari kontaminasi anion dari cairan ionik baik bentuk eter maupun ester. Sebelumnya telah diketahui bahwa kontaminasi dari anion cairan ionik pada ester selulosa disebabkan oleh pembentukan asam anhidrida campuran dari intermediet asil imidazolium dan serangan nukleofilik gugus hidroksi dari selulosa kedalam anhidrida (Skema 2) (Shiina, 2002; Hirose, 2019; Kohler, 2017; Hinner, 2016). Asam anhidrida campuran tidak terbentuk jika menggunakan cairan ionik yang bersifat basa dan anion selain karboksilat. Produk yang terbentuk adalah hanya ester teraktifkan, dan struktur ester yang berasal dari aldehyd masuk ke dalam selulosa, bahkan jika anion non-karboksilat bereaksi dengan garam asilimidazolium (Chan, 2005; Carpino, 1993; El-Faham, 2011).



Gambar 7.10. Spektrum ^1H NMR dari Selulosa Fenilpropionat dalam DMSO-d_6 pada Suhu 55°C (Tabel 7.1, percobaan 5).

Untuk menghitung nilai DS diperoleh dari spektra ^1H NMR. Dalam menentukan nilai DS, dengan mempertimbangkan kelarutan produk dalam aseton- d_6 untuk menghindari tumpang tindih antara puncak sampel dan pelarut, produk ester selulosa yang memiliki DS rendah (< 2.0) harus diasetilasi dengan reagen pengkondensasi. Dari rasio integrasi puncak dari selulosa dan cincin aromatik pada spektra ^1H NMR dalam aseton- d_6 , nilai DS dari gugus fenilpropionat (DS_{main}) adalah 1.36 dengan menggunakan EmimOPy, dimana hasil ini lebih tinggi daripada menggunakan EmimOAc ($\text{DS}_{\text{main}} = 1.04$, $\text{DS}_{\text{side}} = 0.14$ yang berasal dari gugus asetil) dan EmimPPA ($\text{DS}_{\text{main}} = 0.96$) pada publikasi terdahulu (Gambar 7.9, percobaan 6 and 7) (Hirose, 2019). Dengan demikian reaksi dipengaruhi oleh struktur anion dari cairan ionik, yaitu aktivitas katalitik dan fungsinya sebagai pelarut (Wang, 1996; Carpino, 2000; Fischer, 2005; Breugst, 2010).

Deprotonasi pada posisi C2 dari cairan ionik imidazolium diperlukan untuk membentuk intermediet Breslow (Liu, 2012). Dalam rangka mempelajari pengaruh deprotonasi pada posisi C2, dilakukan percobaan dengan cairan ionik lain yaitu 1-metil-2-fenil-3-etil

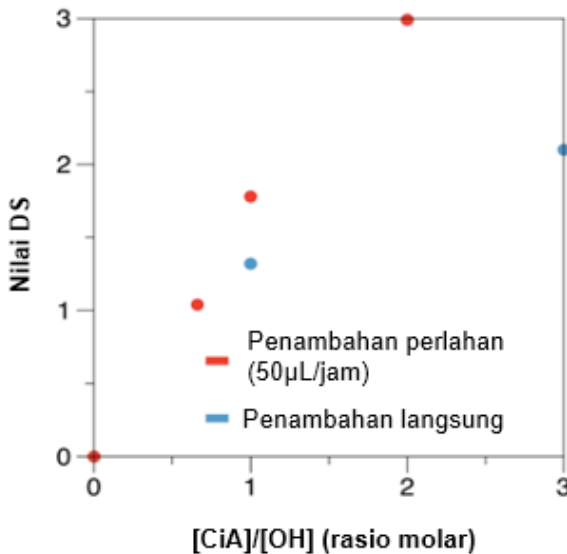
imidazolium 2-piridinolat (Empim)OPy, dimana posisi C2 tidak terdapat proton karena ditempati oleh substituen fenil. Dengan menggunakan cairan ionik ini reaksi esterifikasi oksidatif yang diharapkan tidak berlangsung, meskipun selulosa dapat larut sempurna (Gambar 7.9, percobaan 8). Jadi, agar reaksi dapat berlangsung, harus digunakan cairan ionik imidazolium yang memiliki proton pada posisi C2, anion basa selain jenis karboksilat, dan memiliki kemampuan untuk melarutkan selulosa.

Kondisi Reaksi Optimum

Untuk memperoleh nilai DS_{main} yang maksimal dilakukan percobaan dengan menggunakan variasi konsentrasi dari reagen. Seperti yang sudah dijelaskan, jika konsentrasi dari aldehid tak jenuh- α,β terlalu tinggi, maka akan terbentuk kondensasi benzoin dan pembentukan lakton dari intermediet Breslow yang dihasilkan dari garam imidazolium dan aldehid tak jenuh- α,β (Sohn, 2005; Liu, 2012). Ada kemungkinan bahwa intermediet Breslow yang berasal dari sinamaldehid bereaksi dengan molekul sinamaldehid yang lain sebelum menghasilkan intermediet asilimidazolium melalui proses intramolekuler redox, dan proses dimerisasi ini menurunkan nilai DS_{main} .

Dalam hal menggunakan cairan ionik EmimOAc, penambahan sinamaldehid secara perlahan dengan injektor secara efektif menurunkan konsentrasi sinamaldehid dalam reaksi sehingga membentuk produk ester selulosa dengan nilai DS_{main} yang lebih tinggi (Hirose, 2019). Efek dari konsentrasi sinamaldehid baik melalui penambahan langsung maupun dengan injektor dalam sistem EmimOPy juga dipelajari (Gambar 7.11a). Jika dilakukan penambahan langsung, peningkatan konsentrasi sinamaldehid juga akan meningkatkan nilai DS_{main} pada mulanya, namun nilai DS_{main} mencapai puncak pada sekitar 2.0 jika digunakan konsentrasi 3 equivalen dari gugus hidroksil pada selulosa. Hasil ini dapat dijelaskan melalui terbentuknya dimerisasi sinamaldehid sebagai reaksi samping jika digunakan konsentrasi sinamaldehid yang tinggi. Jika penambahan sinamaldehid dilakukan secara perlahan

menggunakan injektor dengan kecepatan 50 μL (0.37 mmol) /jam, nilai DS_{main} akan lebih tinggi dibanding dengan penambahan secara langsung, dan selulosa fenilpropionat yang tersubsitusi sepenuhnya ($\text{DS}_{\text{main}} > 2.9$) berhasil dicapai menggunakan sinamaldehyd 2 equivalen. Sebelumnya, nilai DS_{main} hanya sekitar 2.0 jika digunakan injektor dan menggunakan cairan ionik EmimPPA. hasil ini menunjukkan bahwa pemilihan cairan ionik yang tepat sangat penting untuk menghasilkan ester selulosa dengan nilai DS_{main} yang tinggi mendekati 3.0 melalui reaksi esterifikasi oksidatif.



Gambar 7.11. Efek dari Rasio Molar Sinamaldehyd (1) terhadap gugus hidroksi dengan menggunakan dan tanpa menggunakan penambahan perlahan dengan injektor (50 μL /jam). Kondisi reaksi: $[\text{OH}]/[\text{EmimOPy}]/[\text{DMSO}] = 1/1/20$ (rasio molar), 24 h, 60 $^{\circ}\text{C}$, Ar gas.

Pada spektra IR dari produk selulosa fenilpropionat yang tersubsitusi sepenuhnya ($\text{DS}_{\text{main}} > 2.9$), terdapat pita serapan pada pada 1740 dan 1140 cm^{-1} yang berasal dari ikatan $\text{C}=\text{O}$ dan $\text{C}-\text{O}$ pada ester secara berturut turut. Tidak terdapat pita serapan pada 3430 cm^{-1} yang berasal dari gugus hidroksi, mengindikasikan bahwa gugus hidroksil hampir seluruhnya tersubstitusi dalam reaksi esterifikasi oksidatif ini

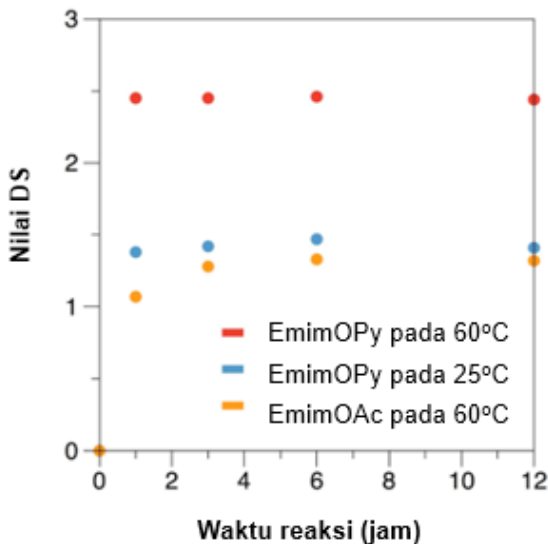
(Gambar 7.12). Pada spektra ^1H NMR, terdapat puncak proton antara 3.0–6.0 ppm dari kerangka unit anhidroglukosa (AGU), puncak pada 6.5–7.5 ppm berasal dari cincin aromatik sinamaldehyd, dan puncak pada 2.0–3.0 ppm berasal dari dua unit metilen dari struktur sinamaldehyd. Spektra ^1H NMR juga dengan jelas menunjukkan bahwa reaksi yang terjadi adalah esterifikasi oksidatif dan bukan reaksi samping lainnya. Hal ini ditunjukkan dengan tidak adanya puncak proton dari aldehyd pada geseran kimia sekitar 9.0 ppm, yang berasal dari adisi oksi-Michael pada produk ester selulosa (Gambar 7.13) (Kano, 2007; Phillips, 2010). Lebih lanjut, puncak yang berasal dari gugus $\text{C}=\text{C}$ pada 5.5–6.5 ppm, yang secara tentatif terbentuk dari reaksi asetalisasi (Leonard, 2002; Kuroiwa, 2010) antara unit diol pada selulosa dan gugus aldehyd dari sinamaldehyd juga tidak teramati.

Untuk memastikan bahwa produk yang dihasilkan benar-benar selulosa fenilpropionat, dilakukan perbandingan spektra IR dan ^1H NMR antara produk selulosa fenilpropionat yang tersubstitusi sepenuhnya dari hasil esterifikasi oksidatif dengan selulosa fenilpropionat yang disintesis dengan metode konvensional dengan nilai DS_{main} yang sama ($\text{DS}_{\text{main}} > 2.9$) (Hirose, 2019) dari selulosa dengan asam kloridanya. Tidak terdapat perbedaan yang berarti pada kedua spektra ^1H NMR, ^{13}C NMR, dan IR yang menunjukkan bahwa produk selulosa fenilpropionat yang diperoleh dari kedua metode adalah identik (Gambar 7. 14).

Profil Kinetik Sintesis Ester Selulosa

Profil kinetika dari reaksi esterifikasi oksidatif ditunjukkan pada Gambar 7.15. Pada grafik tersebut menunjukkan perubahan nilai DS_{main} terhadap waktu pada selulosa fenilpropionat jika digunakan 2 ekuivalen sinamaldehyd dalam EmimOPy dan EmimOAc pada suhu 60 °C dan suhu kamar. Pada percobaan ini, sinamaldehyd ditambahkan secara langsung tanpa injektor. Mirip dengan hasil pada pembahasan

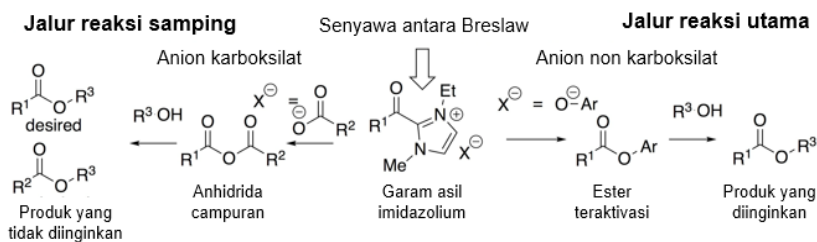
sebelumnya, EmimOPy menghasilkan ester selulosa dengan nilai DSmain yang lebih tinggi (ca. 2.4) dibandingkan dengan EmimOAc (ca. 1.3). Disamping itu, pada suhu 60 °C, waktu yang dibutuhkan untuk mencapai nilai DSmain maksimal adalah kurang dari 1 jam dalam EmimOPy dan dibutuhkan 6 jam dalam EmimOAc. Hasil ini membuktikan bahwa efisiensi reaksi dengan menggunakan cairan ionik EmimOPy lebih baik daripada cairan ionik komersial EmimOAc ditunjukkan dengan kinetika reaksi lebih cepat dan nilai DSmain produk yang lebih tinggi. Selain reaksi berlangsung dengan cepat, reaksi juga tetap terjadi meskipun pada konsentrasi sinamaldehyd yang relatif rendah (jika penambahan dilakukan secara perlahan menggunakan injektor). Jika reaksi dilakukan menggunakan EmimOPy pada suhu ruang, nilai DSmain juga mencapai maksimal kurang dari 1 jam. Namun nilai DSmain pada suhu ruang lebih rendah daripada reaksi dengan suhu 60 °C (ca. 1.5), yang disebabkan oleh percepatan pembentukan dimerisasi sebagai reaksi samping.



Gambar 7.15. Grafik Waktu Pengaruh Lamanya Waktu Reaksi terhadap nilai DS pada sintesis selulosa fenilpropionat dengan penambahan langsung sinamaldehyd. Kondisi reaksi: $[OH]/[1]/[EmimOPy]/[DMSO] = 1/1/1/20$ (rasio molar), Ar gas.

Mekanisme Reaksi

Berdasarkan data dari percobaan yang diperoleh dari percobaan diatas, dapat dirancang mekanisme reaksi esterifikasi oksidatif dengan ilustrasi pada Gambar 16. Cairan ionik bertindak sebagai sumber NHC dan bereaksi dengan minyak aldehyd tak jenuh- $\alpha\beta$ membentuk senyawa antara Breslaw. Jika dalam kondisi sinamaldehyd berlebih, senyawa antara Breslaw bereaksi dengan aldehyd tak jenuh- $\alpha\beta$ tersebut menghasilkan produk dimerisasi. Dengan membatasi konsentrasi sinamaldehyd agar tetap rendah dengan penambahan perlahan menggunakan injektor, senyawa antara Breslaw akan menjalani protonasi diikuti dengan tautomerisasi menghasilkan spesi karboksilat teraktifkan yang dapat bereaksi dengan gugus OH dari selulosa menghasilkan produk yang diinginkan yaitu selulosa fenilpropionat. Namun dalam kasus digunakan cairan ionik dengan anion karboksilat seperti EmimOAc akan dihasilkan senyawa anhidrida campuran dari senyawa antara Breslaw yang kemudian bereaksi dengan gugus OH dari selulosa menghasilkan produk samping yang tidak diinginkan beserta produk selulosa fenilpropionat.



Gambar 7.16. Mekanisme Reaksi Esterifikasi Oksidatif Jalur Utama dan Jalur Samping.

Ruang Lingkup

Cakupan dari substrat pendonor asil pada reaksi esterifikasi oksidatif dipelajari dengan menggunakan berbagai minyak atsiri dari golongan aldehyd tak jenuh- $\alpha\beta$. Variasi jenis dari aldehyd tak jenuh- $\alpha\beta$ yang digunakan sebagai substrat ditunjukkan pada tabel 7.2. Tabel

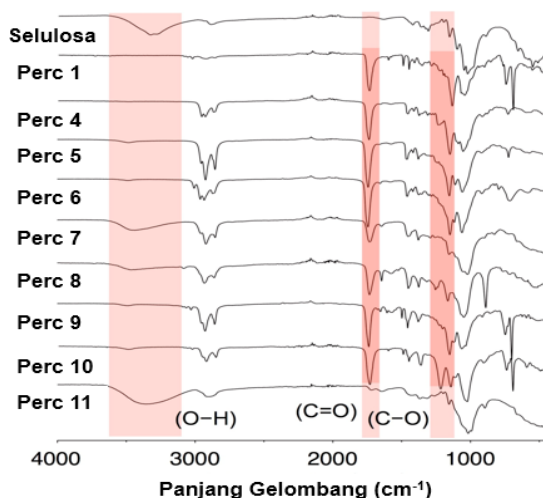
7.2 menunjukkan produk ester selulosa dengan nilai DS menengah hingga tinggi. Hal ini menunjukkan bahwa metode reaksi esterifikasi oksidatif dapat diaplikasikan pada berbagai produk minyak aldehid tak jenuh- $\alpha\beta$. Reaksi dilakukan dengan menggunakan kondisi paling optimal yaitu 2 ekuivalen aldehid yang ditambahkan dengan kecepatan 50 μL (0.37 mmol)/jam selama 12 jam menggunakan injektor ke dalam larutan selulosa yang dilarutkan dengan EmimOPy/DMSO (1/20 molar ratio) dan diaduk selama 24 jam pada suhu 60 °C dalam udara Argon.

Tabel 7.2. Cakupan dari Substrat Aldehid tak Jenuh- $\alpha\beta$ pada Reaksi Esterifikasi Oksidatif Selulosa dalam EmimOPy/DMSO.

Percobaan	Aldehid tak jenuh	Selulosa ester	DS _{main}
1		R' =	> 2.9
2		R' =	> 2.9
3		R' =	> 2.9
4		R' =	> 2.9
5		R' =	2.82
6		R' =	2.68
7		R' =	0.90
8		R' =	>1.06 ^b
9		R' =	2.36
10		R' =	1.15 (1.15) ^f
11			Sangat kecil

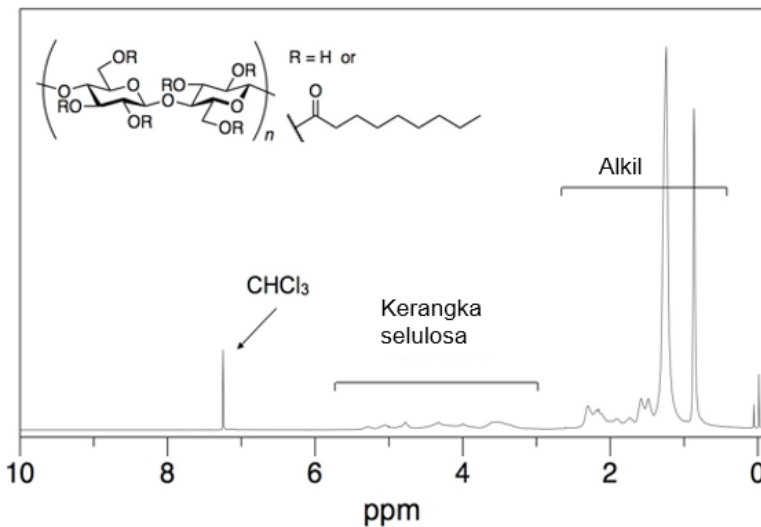
Pada Tabel 7.2 percobaan 1 menunjukkan hasil selulosa fenilpropionat yang tersubsitusi sepenuhnya ($DS_{main} > 2.9$) dari esterifikasi oksidatif dengan sinamaldehyd. Untuk menguji reproduibilitas, reaksi dilakukan kembali pada skala yang lebih tinggi yaitu menggunakan selulosa = 1.20 g, $[OH] = 22.2$ mmol (Tabel 7.2, percobaan 2), dan dihasilkan sebanyak 2.82 g selulosa fenilpropionat ($DS_{main} > 2.9$). Reaksi berlangsung dengan reproduibilitas yang baik dan dihasilkan produk dengan rendemen 68%. Reaksi juga menunjukkan hasil yang sama jika DMSO digantikan dengan DMF sebagai co-solvent (Tabel 7.2, percobaan 3).

Pada penggunaan aldehid tak jenuh- α,β 2-heksenal (2), yang dikenal dengan nama aldehid Blatter yang merupakan komponen aromatik dari rumput, daun dan serangga, setelah proses pembersihan dihasilkan polimer produk (Tabel 7.2, percobaan 4). Dari spektrum IR terdapat pita absorpsi pada 1742 cm^{-1} yang berasal dari vibrasi regangan $C=O$ pada gugus ester, sedangkan pita serapan pada 3430 cm^{-1} yang berasal dari gugus hidroksil tidak muncul (Gambar 7.17, percobaan 4).



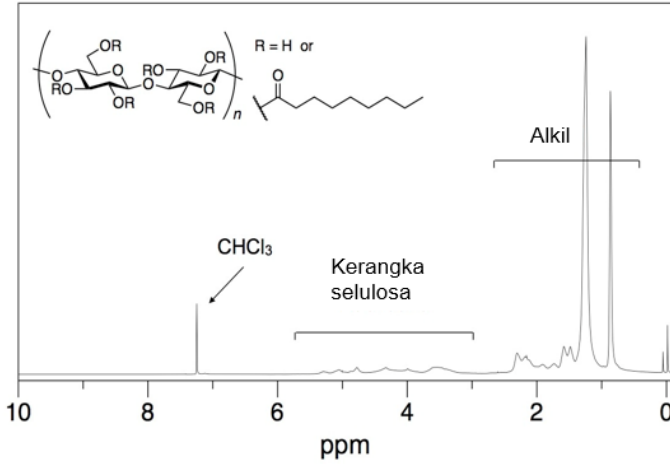
Gambar 7.17. Spektra FT-IR dari Ester selulosa pada Tabel 2

Pada spektra ^1H NMR dari produk tersebut diukur dalam aseton- d_6 (Gambar 18), terdapat puncak proton pada 3.0–5.5 ppm berasal dari kerangka selulosa dan pada 0.8–0.9 ppm berasal dari gugus metil dari 2-heksenal. Dengan demikian produk selulosa heksanoat berhasil disintesis dari aldehid tak jenuh $-\alpha,\beta$ alifatik. Tidak teramati puncak pada 6.0–9.0 ppm dari cincin aromatik, mengindikasikan bahwa tidak terjadi kontaminasi dari anion OPy. Dari rasio integrasi antara kerangka selulosa dengan gugus metil pada spektrum ^1H NMR, nilai DS_{main} dari gugus heksanoat diperkirakan > 2.9 (i.e., tersubstitusi sepenuhnya).



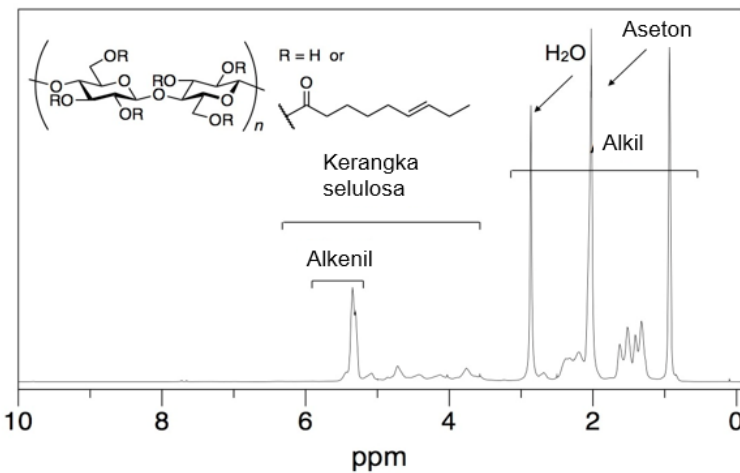
Gambar 7.18. Spektra ^1H NMR dari Selulosa Heksanoat dalam CDCl_3 pada suhu 55°C (Tabel 7.2, percobaan 4)

Jika reaksi digunakan 2-nonenal (3), yang dikenal dengan aroma dari sorgum, bir (Clarke, 2008; Santos, 2003; Haze, 2001; Janes, 2009) berhasil diperoleh selulosa nonanoat yang tersubstitusi cukup tinggi dengan DS_{main} = 2.82 (Tabel 7.2, percobaan 5). Spektra ^1H NMR dari produk tersebut diukur dalam CDCl_3 pada Gambar 7.19.



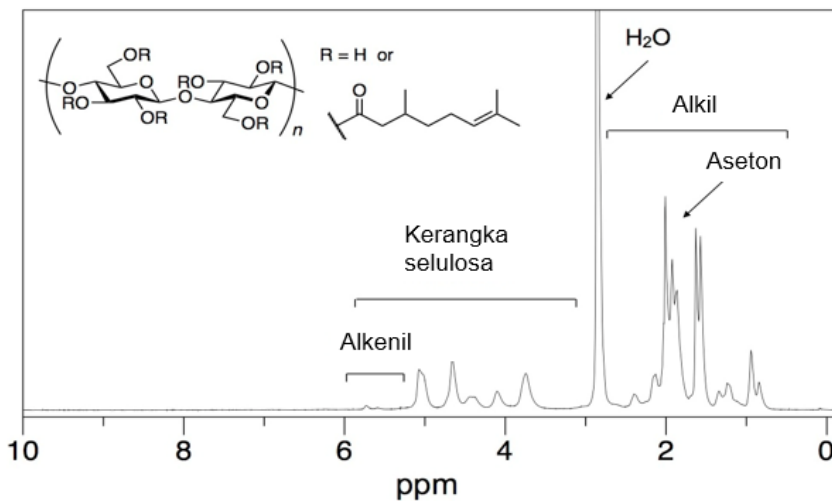
Gambar 7.19. Spektra 1H NMR dari Selulosa Nonanoat dalam CDCl₃ pada suhu 55°C (Tabel 2, percobaan 5)

Selanjutnya, jika digunakan 2,6-nonadienal (4) (Schieberle, 1990), dimana mengandung gugus C=C yang terdapat dalam ketimun, menghasilkan produk selulosa nonanoat dengan $DS_{main} = 2.68$ (Tabel 7.2, percobaan 6). Hal ini dikonfirmasi dari puncak pada 5.2–5.4 ppm di spektra 1H NMR yang berasal dari gugus alkena (Gambar 7.20). Gugus C=C pada rantai samping juga dapat menjalani fungsionalisasi setelah selesai bereaksi, seperti reaksi thiol-ene (Hoyle, 2010)



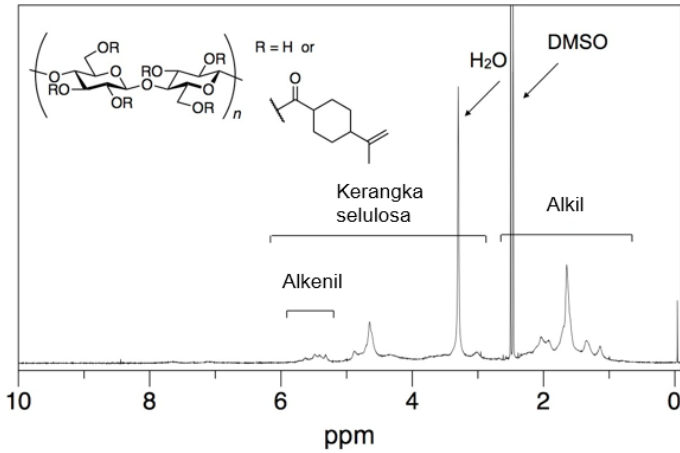
Gambar 7.20. Spektra 1H NMR dari Selulosa Nonenoat dalam Acetone-d₆ pada suhu 50°C (Tabel 7.2, percobaan 6)

Sitral (5) adalah senyawa aldehid tak jenuh- α,β yang tersubstitusi di posisi β yang merupakan minyak esensial dari serai (Tisserand, 2014; Degenhardt, 2014; Clarke, 2008). Baik spektra ^1H NMR dan IR dari produk dengan menggunakan sitral menunjukkan adanya gugus ester pada produk. Namun produk selulosa dimetiloktenoat memiliki nilai $\text{DS}_{\text{main}} = 0.90$ (Tabel 7.2, percobaan 7) lebih rendah dibandingkan dengan aldehid tak jenuh- α,β yang tidak tersubstitusi. Spektra ^1H NMR dari produk tersebut diukur dalam aseton- d_6 pada Gambar 7.21.



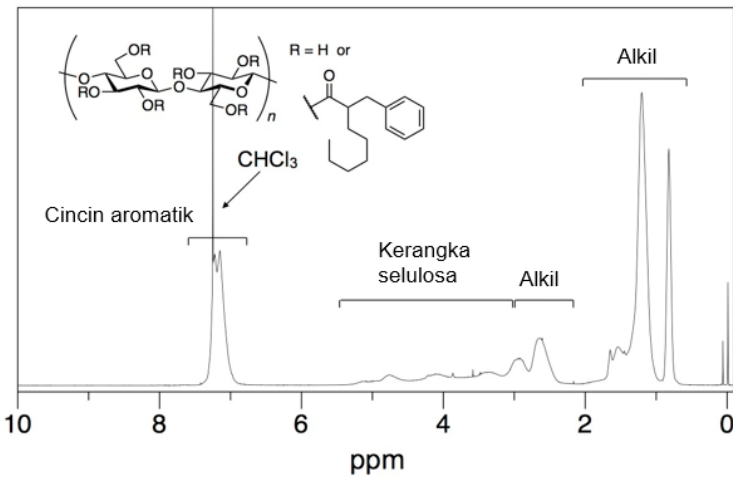
Gambar 7.21. Spektra ^1H NMR dari Selulosa Dimetiloktenoat dalam Aseton- d_6 pada 50°C (Tabel 2, percobaan 7).

Selanjutnya dengan menggunakan aldehid tak jenuh- α,β yang tersubstitusi di posisi- α , reaksi sulit berlangsung jika digunakan katalis NHC biasa (Yatham, 2016). Untuk perillaldehid (6), yang terdapat pada minyak esensial dari daun Shiso (Chang, 2014), spektrum IR dan ^1H NMR menunjukkan terbentuknya produk selulosa 4-(propenil) sikloheksana karboksilat dengan $\text{DS}_{\text{main}} > 1.06$ (Tabel 7.2, percobaan 8). Namun demikian, perhitungan DS secara akurat tidak bisa dilakukan, dikarenakan terjadi tumpang tindih antara puncak kerangka selulosa dengan air pada spektrum ^1H NMR (Gambar 7.22).



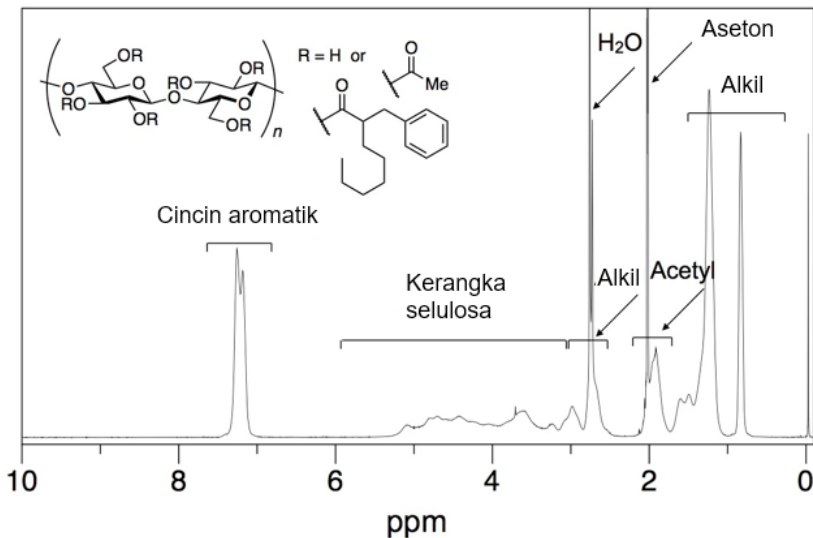
Gambar 7.22. Spektra ^1H NMR dari Selulosa 4-(propenil)sikloheksane karboksilat dalam DMSO-d₆ pada suhu 55°C (Tabel 7.2, percobaan 8)

Selanjutnya, jika digunakan α -heksilsinnamaldehyd yang terdapat pada minyak esensial dari chamomile (Morris, 1979), menghasilkan produk selulosa benziloktanoat, dan menunjukkan reaktivitas yang tinggi dengan perillaldehyde dengan DS_{main} = 2.36 (Tabel 7.2, percobaan 9). Spektra ^1H NMR dari produk tersebut diukur dalam CDCl₃ pada Gambar 7.23.



Gambar 7.23. Spektra ^1H NMR dari Selulosa Benziloktanoat dalam CDCl₃ pada suhu 55°C (Tabel 7.2, percobaan 9)

Jika digunakan EmimOAc alih-alih menggunakan EmimOPy, reaksi antara selulosa dengan α -heksilsinnamaldehyd juga berlangsung, walaupun reaksi samping yang memasukkan gugus asetil dari anion EmimOAc juga ikut terjadi menghasilkan produk dengan $DS_{main} = 1.15$ dan $DS_{side} = 1.15$ (Tabel 7.2, percobaan 10). Spektra 1H NMR dari produk tersebut diukur dalam aseton- d_6 pada Gambar 7.24. Oleh karena itu dapat disimpulkan bahwa aktivitas katalitik dan selektifitas dari EmimOPy sangat tinggi untuk aldehid tak jenuh- α, β yang tersubstitusi di posisi α .



Gambar 7.24. Spektra 1H NMR dari Selulosa Benziloktanoat Asetat dalam Aseton- d_6 pada suhu $55^\circ C$ (Tabel 7.2, percobaan 10)

Eksperimen kontrol (Tabel 7.2, percobaan 11) dilakukan dengan menggunakan minyak sitronellal alami (8), yang bukan merupakan suatu aldehid tak jenuh- α, β . Dari spektra IR dari campuran reaksi, tidak terdapat pita serapan dari gugus ester pada 1730 cm^{-1} (Gambar 7.17, percobaan 11). Reaksi esterifikasi masih dapat berlangsung sedikit dengan aldehid jenuh, tapi reaktivitas jelas jauh lebih rendah daripada

aldehid tak jenuh- α,β yaitu citral (5). Kemungkinan, sejumlah oksigen dalam udara lembam dari gas Ar berfungsi sebagai oksidator, karena oksigen dapat bertindak sebagai oksidator eksternal pada reaksi esterifikasi oksidatif (Sarkar, 2013; Knappe, 2012).

Kelarutan Ester Selulosa

Produk ester selulosa dengan DS > 2.0 memiliki kelarutan yang tinggi dalam berbagai pelarut organik (Tabel 7.3) (Chen, 2018).

Tabel 7.3. Uji Kelarutan (1.0 mg/mL) dari Produk Ester selulosa (Tabel 2) pada Suhu Ruangan.

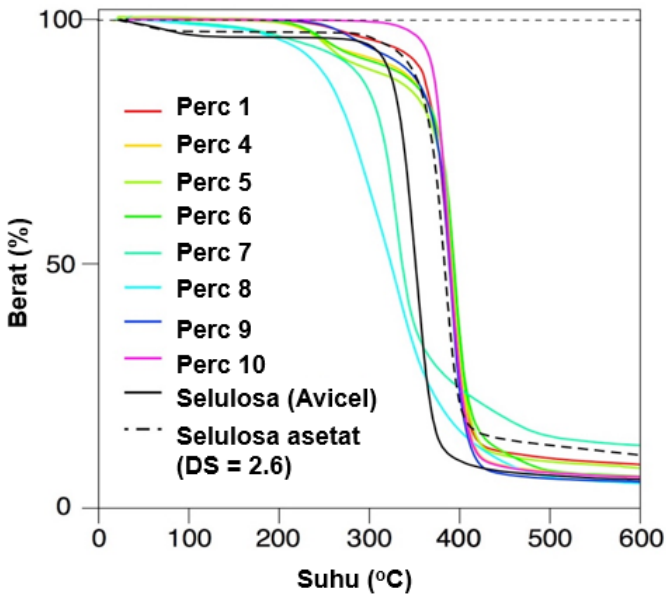
	Toluen	CHCl ₃	THF	Aseton	DMF	DMSO	MeOH	H ₂ O
Percobaan 1	○	○	○	○	○	○	X	X
Percobaan 2	○	○	○	○	○	○	X	X
Percobaan 3	○	○	○	○	○	○	X	X
Percobaan 4	○	○	○	○	○	○	X	X
Percobaan 5	○	○	○	○	X	X	X	X
Percobaan 6	○	○	○	○	X	X	X	X
Percobaan 7	X	X	X	○	○	○	X	X
Percobaan 8	X	X	X	X	○	○	X	X
Percobaan 9	○	○	○	○	○	○	X	X
Percobaan 10	○	○	○	○	○	○	X	X

○: Larut, X: Tidak larut (lebih rendah dari 1.0 mg/mL)

Sifat termoplastik dari produk ester selulosa

Analisis termogravimetri (TG) memperkuat bukti bahwa ester selulosa dengan DS yang tinggi telah berhasil diperoleh seperti ditunjukkan di Tabel 7.2. Perkecualian hanya terdapat pada ester selulosa dengan DS parsial atau DS < 2.0 (Tabel 7.2, percobaan 7 dan 8), dimana terdekomposisi pada suhu yang lebih rendah daripada

selulosa asetat komersial (DS = 2.6) yang disebabkan oleh gugus OH yang masih tersisa (Gambar 7.25).



Gambar 7.25. Kurva TG dari Ester selulosa (Tabel 2), Selulosa Komersial (avicel) dan Selulosa Asetat (CA; DS = 2.6)

Data dari *Size exclusion chromatography* (SEC) untuk selulosa (DS > 2.0) yang larut dalam THF pada tabel 2 menunjukkan berat molekul rata-rata (M_n) $1.4\text{--}3.7 \times 10^4$. Hasil ini normal untuk polimer alam berbasis karbohidrat (Tabel 7.4) (Hirose, 2019; Kakuchi, 2017). Selain itu, harga M_n dari selulosa fenilpropionat yang tersubstitusi sempurna (DS_{main} > 2.9, Tabel 7.2, percobaan 1) adalah 3.4×10^4 , nilai ini hampir sama dengan yang diperoleh dari sampel selulosa fenilpropionat yang dibuat dari metode konvensional menggunakan asam klorida yaitu ($M_n = 3.3 \times 10^4$). Dengan demikian ester selulosa yang sepenuhnya alami telah berhasil diperoleh hanya mencampurkan selulosa dengan berbagai aldehid tak jenuh- α , β dalam cairan ionik yang sesuai dan proses berjalan dengan ekonomi atom yang sempurna.

Tabel 7.4. Data Pengujian SEC dari Ester selulosa dengan Derajat Substitusi yang Tinggi (DS > 2.0) (Tabel 2)

	$M_n (10^{-4})^a$	M_w/M_n^a
Percobaan 1	3.4	2.17
Selulosa fenilpropionat disintesis dengan metode konvensional (sebagai pembanding percobaan 1)	3.3	2.35
Percobaan 4	1.4	2.13
Percobaan 5	1.5	2.56
Percobaan 6	1.6	1.94
Percobaan 9	3.7	3.52

^aDitentukan dengan SEC (eluen: THF, PSt standards).

H. SIMPULAN

Peran cairan ionik dalam reaksi esterifikasi oksidatif selulosa dipelajari dengan membandingkan berbagai cairan ionik. Cairan ionik jenis baru yaitu 1-ethyl-3-methylimidazolium 2-pyridonolate (EmimOPy), merupakan cairan ionik baru yang berhasil dikembangkan untuk proses ini karena dapat menghindarkan kontaminasi produk ester selulosa dari anion cairan ionik. Nilai derajat substitusi (DS) yang maksimal yaitu hampir 3.0 berhasil dicapai menggunakan cairan ionik EmimOPy dengan perbandingan rasio molar konsentrasi sinamaldehyd dengan selulosa 2:1. Pada proses optimum ini laju penambahan aldehyd diatur secara perlahan ke dalam sistem dengan menggunakan injektor untuk menghindari reaksi samping dimerisasi.

Laju reaksi esterifikasi oksidatif dengan menggunakan EmimOPy lebih tinggi dibandingkan dengan cairan ionik yang lain. Reaksi esterifikasi oksidatif dapat diaplikasikan pada berbagai minyak atsiri golongan aldehyd tak jenuh- $\alpha\beta$ yang menunjukkan produk dengan DS menengah hingga tinggi. Disamping untuk aldehyd tak jenuh tersubstitusi- β seperti sitral dan aldehyd Blatter, reaksi dengan kondisi yang teroptimasi juga dapat digunakan untuk aldehyd tak jenuh tersubstitusi- α seperti perillaldehyd dan α -heksilsinnamaldehyd, yang

merupakan substrat yang sulit untuk dipakai dalam reaksi esterifikasi selulosa.

Ester selulosa hasil Sintesis bersifat termoplastik sehingga dapat diubah menjadi Bioplastik. Dengan demikian proses pembuatan bioplastik berbasis selulosa melalui reaksi esterifikasi oksidatif dengan menggunakan cairan ionik memiliki keunggulan yaitu efisien, tidak melibatkan katalis eksternal dan reaktan yang berbahaya serta memiliki cakupan substrat yang luas.

UCAPAN TERIMA KASIH

Kami mengucapkan terima kasih kepada Lembaga Penelitian dan Pengabdian kepada Masyarakat yang telah memberikan pendanaan Penelitian ini melalui Daftar Isian Pelaksanaan Anggaran (DIPA) Universitas Negeri Semarang Nomor: SP DIPA-023.17.2.677507/2020, tanggal 27 Desember 2019 sesuai dengan Surat Perjanjian Penugasan Pelaksanaan Penelitian Dana DIPA UNNES Tahun 2020 Nomor: 119.23.4/UN37/PPK.3.1/2020, tanggal 23 April 2020.

Daftar Pustaka

- T. P. Vispute, H. Y. Zhang, A. Sanna, R. Xiao and G. W. Huber, 2010, 'Renewable chemical commodity feedstocks from integrated catalytic processing of pyrolysis oils', *Science*, 2010, 330, 1222-1227.
- R. Rinaldi, 2014, 'Plant biomass fractionation meets catalysis', *Angew. Chem. Int. Ed.*, 53, 8559-8560.
- A. Gandini, 2008, 'Polymers from renewable resources: a challenge for the future of macromolecular materials', *Macromolecules*, 41, 9491-9504.
- H. Tsuji, 2005, 'Poly (lactide) stereocomplexes: formation, structure, properties, degradation, and applications', *Macromol Biosci*, 5, 569-597.

- T. Iwata, 2015, 'Biodegradable and bio-based polymers: future prospects of eco-friendly plastics', *Angew. Chem. Int. Ed.*, 54, 3210-3215.
- M. A. Dube and S. Salehpour, 2014, 'Journey on greener pathways: from the use of alternate energy inputs and benign reaction media to sustainable applications of nano-catalysts in synthesis', *Macromol React Eng*, 8, 7-28.
- P. Anastas and N. Eghbali, 2010, 'Green chemistry: principles and practice', *Chem. Soc. Rev.*, 39, 301-312.
- H. Kopetz, 2013, 'Build a biomass energy market: governments must offer incentives to drive a switch to biofuels and other renewables', *Nature*, 494, 29-31.
- J. Rockstrom, O. Gaffney, J. Rogelj, M. Meinshausen, N. Nakicenovic and H. J. Schellnhuber, 2017, 'A roadmap for rapid decarbonization', *Science*, 355, 1269-1271.
- S. Luysaert, E. D. Schulze, A. Börner, A. Knohl, D. Hessenmoller, B. E. Law, P. Ciais and J. Grace, 'Old-growth forests as global carbon sinks', *Nature*, 2008, 455, 213-215.
- K. N. Onwukamike, S. Grelier, E. Grau, H. Cramail and M. A. R. Meier, 2019, 'Critical review on sustainable homogeneous cellulose modification: why renewability is not enough', *ACS Sus. Chem. Eng.*, 7, 1826-1840.
- H. Nakajima, P. Dijkstra and K. Loos, 2017, 'Biomacromolecules, Biobased and Biodegradable Polymers', *Polymers-Basel*, 9.
- M. Mascal, 2019, '5-(Chloromethyl) furfural (CMF): a platform for transforming cellulose into commercial products', *ACS Sus. Chem. Eng.*, 7, 5588-5601.
- A. Llevot, P. K. Dannecker, M. von Czapiewski, L. C. Over, Z. Soyler and M. A. R. Meier, 2016, 'Renewability is not enough: recent advances

in the sustainable synthesis of biomass-derived monomers and polymers', *Chem. Eur. J.*, 22, 11509-11520.

Z. Y. Chen, J. M. Zhang, P. Xiao, W. G. Tian and J. Zhang, 2018, 'Novel thermoplastic cellulose esters containing bulky moieties and soft segments', *ACS Sus. Chem. Eng.*, 6, 4931-4939.

T. Welton, 1999, 'Versatile Ionic Liquids as Green Solvents', *Chem. Rev.*, 99, 2071-2083.

J. G. Huddleston, A. E. Visser, W. M. Reichert, H. D. Willauer, G. A. Broker and R. D. Rogers, 2001, 'Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation', *Green. Chem.*, 3, 156-164.

R. D. Rogers and K. R. Seddon, 2003, 'Ionic liquids--solvents of the future?', *Science*, 302, 792-793.

J. P. Hallett and T. Welton, 2011, 'Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis', *Chem. Rev.*, 111, 3508-3576.

R. P. Swatloski, S. K. Spear, J. D. Holbrey and R. D. Rogers, 2002, 'Dissolution of cellulose with ionic liquids', *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 4974-4975.

N. Sun, M. Rahman, Y. Qin, M. L. Maxim, H. Rodriguez and R. D. Rogers, 2009, 'Complete dissolution and partial delignification of wood in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate', *Green. Chem.*, 11, 646-655.

J. Wu, J. Zhang, H. Zhang, J. S. He, Q. Ren and M. Guo, 2004, 'Homogeneous acetylation of cellulose in a new ionic liquid', *Biomacromolecules*, 5, 266-268.

T. Heinze, K. Schwikal and S. Barthel, 2005, 'Ionic liquids as reaction medium in cellulose functionalization', *Macromol Biosci*, 5, 520-525.

- S. Barthel and T. Heinze, 2006, 'Acylation and carbanilation of cellulose in ionic liquids', *Green. Chem.*, 8, 301-306.
- O. A. El Seoud, A. Koschella, L. C. Fidale, S. Dorn and T. Heinze, 2007, 'Applications of ionic liquids in carbohydrate chemistry: a window of opportunities', *Biomacromolecules*, 8, 2629-2647.
- A. Pinkert, K. N. Marsh, S. S. Pang and M. P. Staiger, 2009, 'Ionic liquids and their interaction with cellulose', *Chem. Rev.*, 109, 6712-6728.
- H. Wang, G. Gurau and R. D. Rogers, 2012, 'Ionic liquid processing of cellulose', *Chem. Soc. Rev.*, 41, 1519-1537.
- A. Farran, C. Cai, M. Sandoval, Y. M. Xu, J. Liu, M. J. Hernaiz and R. J. Linhardt, 2015, 'Green solvents in carbohydrate chemistry: From raw materials to fine chemicals', *Chem. Rev.*, 115, 6811-6853.
- Z. R. Zhang, J. L. Song and B. X. Han, 2017, 'Catalytic transformation of lignocellulose into chemicals and fuel products in ionic liquids', *Chem. Rev.*, 117, 6834-6880.
- J. Q. Chen, C. Q. Tang, Y. Y. Yue, W. C. Qiao, J. G. Hong, T. Kitaoka and Z. Yang, 2017, 'Highly translucent all wood plastics via heterogeneous esterification in ionic liquid/dimethyl sulfoxide', *Ind Crop Prod*, 108, 286-294.
- Y. Matsumoto, D. Ishii and T. Iwata, 2017, 'Synthesis and characterization of alginic acid ester derivatives', *Carbohydr. Polym.*, 171, 229-235.
- A. M. Pandele, F. E. Comanici, C. A. Carp, F. Miculescu, S. I. Voicu, V. K. Thakur and B. C. Serban, 2017, 'Synthesis and characterization of cellulose acetate-hydroxyapatite micro and nano composites membranes for water purification and biomedical applications', *Vacuum*, 146, 599-605.
- L. P. Hinner, J. L. Wissner, A. Beurer, B. A. Nebel and B. Hauer, 2016, 'Homogeneous vinyl ester-based synthesis of different cellulose derivatives in 1-ethyl-3-methyl-imidazolium acetate', *Green. Chem.*, 18, 6099-6107.

- T. J. Zachariah and N. K. Leela, in *Handbook of Herbs and Spices*, ed. K. V. Peter, Woodhead Publishing, 2006.
- G. Singh, S. Maurya, M. P. deLampasona and C. A. N. Catalan, 2007, 'A comparison of chemical, antioxidant and antimicrobial studies of cinnamon leaf and bark volatile oils, oleoresins and their constituents', *Food Chem Toxicol*, 45, 1650-1661.
- A. Chan and K. A. Scheidt, 2005, 'Conversion of α , β -unsaturated aldehydes into saturated esters: an umpolung reaction catalyzed by nucleophilic carbenes', *Org. Lett.*, 7, 905-908.
- S. S. Sohn and J. W. Bode, 2005, 'Catalytic generation of activated carboxylates from enals: a product-determining role for the base', *Org. Lett.*, 2005, 7, 3873-3876.
- C. E. I. Knappke, A. Imami and A. Jacobi von Wangelin, 2012, 'Oxidative N-Heterocyclic Carbene Catalysis', *Chemcatchem*, 4, 937-941.
- D. Hirose, S. B. W. Kusuma, D. Ina, N. Wada and K. Takahashi, 2019, 'Direct one-step synthesis of a formally fully bio-based polymer from cellulose and cinnamon flavor', *Green. Chem.*, 21, 4927-4931.
- R. Tisserand and R. Young, in *Essential Oil Safety (Second Edition)*, eds. R. Tisserand and R. Young, Churchill Livingstone, St. Louis, 2014.
- A. Degenhardt, M. Liebig, B. Kohlenberg, B. Hartmann, S. Brennecke, U. Schäfer, D. Schrader, G. Kindel, S. Trautzsch and G. E. Krammer, in *Flavour Science*, eds. V. Ferreira and R. Lopez, Academic Press, San Diego, 2014.
- S. Clarke, in *Essential Chemistry for Aromatherapy (Second Edition)*, ed. S. Clarke, Churchill Livingstone, Edinburgh, 2008.
- D. Hirose, S. B. W. Kusuma, S. Nomura, M. Yamaguchi, Y. Yasaka, R. Kakuchi and K. Takahashi, 2019, 'Direct one-step synthesis of a formally fully bio-based polymer from cellulose and cinnamon flavor', *RSC Adv.*, 9, 4048-4053.

- S. Kohler, T. Liebert, M. Schobitz, J. Schaller, F. Meister, W. Gunther and T. Heinze, 2007, 'Interactions of Ionic Liquids with Polysaccharides 1. Unexpected Acetylation of Cellulose with 1-Ethyl-3-methylimidazolium Acetate', *Macromol. Rapid Comm.*, 28, 2311-2317.
- M. Gericke, T. Liebert, O. A. El Seoud and T. Heinze, 2011, 'Tailored media for homogeneous cellulose chemistry: ionic liquid/co-solvent mixtures', *Macromol Mater Eng*, 296, 483-493.
- Y. Y. Yu, L. Hua, W. W. Zhu, Y. Shi, T. Cao, Y. X. Qiao and Z. S. Hou, 2013, 'Ionic Liquid-Catalyzed Internal Redox Esterification Reaction', *Synthetic Commun*, 43, 1287-1298.
- M. P. Gimeno, M. C. Mayoral and J. M. Andres, 2013, 'Influence of Temperature on CO₂ Absorption Rate and Capacity in Ionic Liquids', *Energ Fuel*, 27, 3928-3935.
- S. N. Shah, K. C. Lethesh, M. I. A. Mutalib and R. B. M. Pilus, 2015, 'Evaluation of thermophysical properties of imidazolium-based phenolate ionic liquids', *Ind Eng Chem Res*, 54, 3697-3705.
- M. Breugst and H. Mayr, 2010, 'Ambident reactivities of pyridone anions', *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 15380-15389.
- X. Y. Luo, Y. Guo, F. Ding, H. Q. Zhao, G. K. Cui, H. R. Li and C. M. Wang, 2014, 'Significant Improvements in CO₂ Capture by Pyridine-Containing Anion-Functionalized Ionic Liquids through Multiple-Site Cooperative Interactions', *Angew. Chem. Int. Ed.*, 53, 7053-7057.
- I. Shiina, R. Ibuka and M. Kubota, 2002, 'Synthesis of α -Alkylated (Z)- γ -Fluoro- β,γ -enoates through Organocopper Mediated Reaction of γ,γ -Difluoro- α,β -enoates: A Different Reactivity of R₃Al-Cu(I) and Me₂CuLi', *Chem. Lett.*
- L. A. Carpino, 1993, '1-Hydroxy-7-azabenzotriazole. An efficient peptide coupling additive', *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 4397-4398.

- A. El-Faham and F. Albericio, 2011, 'Peptide coupling reagents, more than a letter soup', *Chem. Rev.*, 111, 6557-6602.
- L. H. Wang and H. Zipse, 1996, 'Molecular Tweezer and Clip in Aqueous Solution: Unexpected Self-Assembly, Powerful Host-Guest Complex Formation', *Liebigs Ann-Recl*, 1501-1509.
- L. A. Carpino, H. Imazumi, B. M. Foxman, M. J. Vela, P. Henklein, A. El-Faham, J. Klose and M. Bienert, 2000, 'Comparison of the Effects of 5- and 6-HOAt on Model Peptide Coupling Reactions Relative to the Cases for the 4- and 7-Isomers', *Org. Lett.*, 2, 2253-2256.
- C. B. Fischer, H. Steininger, D. S. Stephenson and H. Zipse, 2005, 'Catalysis of aminolysis of p-nitrophenyl acetate by 2-pyridones', *J Phys Org Chem*, 18, 901-907.
- D. J. Liu, Y. T. Zhang and E. Y. X. Chen, 2012, 'Organocatalytic upgrading of the key biorefining building block by a catalytic ionic liquid and N-heterocyclic carbenes', *Green. Chem.*, 14, 2738-2746.
- T. Kano, Y. Tanaka and K. Maruoka, 2007, 'Asymmetric organocatalytic oxy-Michael addition of alcohols to α , β -unsaturated aldehydes', *Tetrahedron*, 63, 8658-8664.
- E. M. Phillips, M. Riedrich and K. A. Scheidt, 2010, 'N-Heterocyclic Carbene-Catalyzed Conjugate Additions of Alcohols', *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 13179-13181.
- N. M. Leonard, M. C. Oswald, D. A. Freiberg, B. A. Nattier, R. C. Smith and R. S. Mohan, 2002, 'A simple and versatile method for the synthesis of acetals from aldehydes and ketones using bismuth triflate', *J. Org. Chem.*, 67, 5202-5207.
- Y. Kuroiwa, M. Sekine, S. Tomono, D. Takahashi and K. Toshima, 2010, 'A novel glycosylation of inactive glycosyl donors using an ionic liquid containing a protic acid under reduced pressure conditions', *Tetrahedron Lett*, 51, 6294-6297.

- J. R. Santos, J. R. Carneiro, L. F. Guido, P. J. Almeida, J. A. Rodrigues and A. A. Barros, 2003, 'Determination of E-2-nonenal by high-performance liquid chromatography with UV detection: Assay for the evaluation of beer ageing', *Chromatogr. A*, 985, 395-402.
- S. Haze, Y. Gozu, S. Nakamura, Y. Kohno, K. Sawano, H. Ohta and K. Yamazaki, 2001, '2-Nonenal newly found in human body odor tends to increase with aging', *J Invest Dermatol*, 116, 520-524.
- D. Janes, D. Kantar, S. Kreft and H. Prosen, 2009, 'Identification of buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench) aroma compounds with GC-MS', *Food Chem*, 112, 120-124.
- P. Schieberle, S. Ofner and W. Grosch, 1990, 'Evaluation of potent odorants in cucumbers (*Cucumis sativus*) and muskmelons (*Cucumis melo*) by aroma extract dilution analysis', *J Food Sci*, 55, 193-195.
- C. E. Hoyle and C. N. Bowman, 2010, 'Thiol-ene click chemistry', *Angew. Chem. Int. Ed.*, 49, 1540-1573.
- V. R. Yatham, W. Harrying, D. Kootz, J. M. Neudorfl, N. E. Schlorer and A. Berkessel, 2016, '1, 4-Bis-Dipp/Mes-1, 2, 4-Triazolylidenes: Carbene Catalysts That Efficiently Overcome Steric Hindrance in the Redox Esterification of α - and β -Substituted α , β -Enals', *J. Am. Chem. Soc.*, 138, 2670-2677.
- X. L. Chang, Z. L. Zhao, X. L. Li, H. Xu, Y. Sun and W. H. Wang, 2014, 'Extraction and Advanced Adsorbents for the Separation of Perillaldehyde from *Perilla frutescens* (L.) Britton var. *crispa* f. *viridis* Leaves', *Food Sci Technol Res*, 20, 189-199.
- J. A. Morris, A. Khettry and E. W. Seitz, 1979, 'Antimicrobial activity of aroma chemicals and essential oils', *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 56, 595-603.
- S. De Sarkar, A. Biswas, R. C. Samanta and A. Studer, 2013, 'Catalysis with N-Heterocyclic Carbenes under Oxidative Conditions', *Chem. Eur. J.*, 19, 4664-4678.

R. Kakuchi, R. Ito, S. Nomura, H. Abroshan, K. Ninomiya, T. Ikai, K. Maeda, H. J. Kim and K. Takahashi, 2017, 'A mechanistic insight into the organocatalytic properties of imidazolium-based ionic liquids and a positive co-solvent effect on cellulose modification', RSC Adv., 7, 9423-9430.