

TANDEM SIKLISASI-HIDROGENASI SITRONELAL BERKATALIS ZrO_2 -MONTMORILLONIT DENGAN VARIASI METODE REAKSI

Is Fatimah, Septian Perwira Yudha, Dwiarso Rubiyanto, Thorikul Huda

Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Islam Indonesia
Kampus Terpadu UII, Jl. Kaliurang Km 14, Sleman, Yogyakarta 55581
e-mail: isfatimah@uii.ac.id

Abstrak

Telah dilakukan reaksi tandem hidrogenasi-siklisasi menuju menthol dari citronellal secara satu tahap dengan variasi metode berkatalis ZrO_2 montmorillonite (Zr-MMT). Tujuan penelitian adalah untuk menentukan keefektifan katalis Zr-MMT dengan dua metode: metode dengan sistem flow terhadap campuran sitronellal-katalis setelah refluks dengan tekanan H_2 sebesar 3 kPa dan metode yang lain sistem flow terhadap campuran sitronellal-katalis pada $200^\circ C$ dengan tekanan H_2 2kPa. Hasil reaksi dianalisis menggunakan GC-MS dengan menentukan total konversi dan rendemen mentol. Hasil menunjukkan bahwa metode yang berbeda memberikan mekanisme reaksi yang signifikan. Metode pertama memberikan konversi sebesar 99% dengan produk utama isomenthon dan isopulegol sedangkan metode ke dua memberikan nilai konversi 5,18% dengan selektifitas sebesar 0,39% terhadap menthol. Dibandingkan dengan montmorillonit alam, kedua proses memberikan nilai konversi lebih besar dimana konversi menggunakan montmorillonit kurang dari 5%. Ketercukupan laju H_2 sebagai reaktan adalah faktor penting dalam menentukan mekanisme.

Kata kunci: *siklisasi, hidrogenasi, sitronelal, mentol, montmorillonit, pilarisasi, ZrO_2*

Abstract

Tandem cyclization reaction towards menthol-citronellal hydrogenation reactions through one-step reaction with a variety of methods using pillared montmorillonite catalyst ZrO_2 (Zr-MMT) have been done. The research aimed to determine the effectiveness of Zr-MMT catalyst in the reaction process with two different methods; first method comprises reacting flow system to citronellal - catalyst mixture after reflux with pressure and flow H_2 of 3 kPa, and the other method consists of a flow system to the citronellal -catalyst mixture at the temperature of $200^\circ C$ with H_2 flow pressure of 2 kPa. Reaction products were analyzed using GC-MS to determine the total conversion and product yield of menthol. The results showed that the different methods give different reaction mechanisms significantly. The first method gives almost to 99% conversion of citronellal with major products of isomenthone and isopulegol while the second method give the conversion of 5.18% with 0.39% selectivity to menthol products. Compared with natural montmorillonite, both processes showed higher conversion in which the conversion of citronellal over montmorillonite give the conversion less than 5%. The adequacy of H_2 flow rate as a reactant is an important factor affection the mechanism is discussed in this paper.

Keywords: *cyclization, hydrogenation, citronellal, menthol, montmorillonite, pilarization, ZrO_2*

PENDAHULUAN

Di dalam industri fragrance, (-)-menthol merupakan salah satu bahan penting sebagai perisa makanan, kosmetik, dan beberapa toiletries. (-)-Menthol dapat diisolasi dari bahan alam tanaman *Mentha arvensis* or *Mentha piperita*. Oleh karena konsumsi dan kebutuhan dunia yang sangat besar akan (-)-menthol ini, isolasi saja tidak cukup sehingga teknologi sintesis atau konversi dari bahan alam lain merupakan upaya yang banyak dilakukan. Secara kimia, menthol dapat disintesis dari beberapa terpenoid seperti (+)-sitronelal, citral, (+)-pulegone, (+)-limonene, (+)- β -pinene, dan (+)- δ -2-carene. Sitronelal yang merupakan komponen utama minyak daun sereh dan berlatar belakang potensi sumber daya alam yang tinggi seperti dikemukakan di depan cepat menjadi salah satu bahan utama konversi dalam industri menthol melalui reaksi siklisasi dan hidrogenasi sitronelal.

Proses konversi berlangsung dengan keberadaan asam. Dalam kerangka kimia hijau (*Green Chemistry*) teknik konversi yang ramah lingkungan dan hemat energi merupakan teknologi yang saat ini menjadi fokus pengembangan. Mengacu pada prinsip-prinsip dalam kimia hijau, teknologi konversi menggunakan katalis heterogen merupakan teknologi baru (*novel technology*) dan dilaporkan banyak memberikan ke-

untungan terutama kepraktisan pemisahan produk dan katalis dapat digunakan berulang kali (Kozhevnikov, 2010). Katalis oksida Zr (ZrO_2) adalah katalis yang eksklusif pada reaksi ini berdasar keasaman, kestabilan serta aktivitas dan selektivitas yang besar pada konversi sitronelal menjadi isopulegol. Laju reaksi dan spesifisitas produk dapat ditingkatkan melalui pengembangan pada padatan pendukung (*solid support*) (Nie *et al.*, 2007; Reddy *et al.*, 2005)

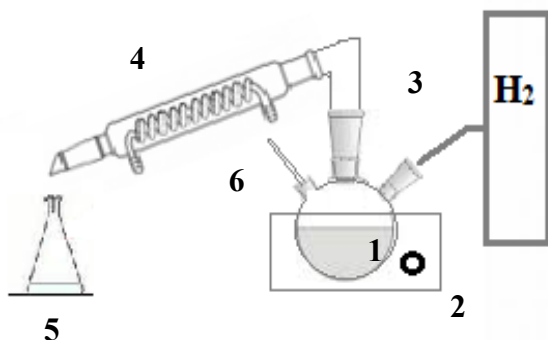
Di sisi lain, montmorillonit atau lebih dikenal dengan instilah bentonit adalah salah satu potensi sumber daya mineral karakteristik di Indonesia. Berdasar struktur kimianya dan kecenderungan penelitian sebelumnya yang telah dilakukan montmorillonit dapat dijadikan sebagai pengembangan oksida logam katalis, termasuk ZrO_2 (Chaabene *et al.*, 2010; Fatimah, 2013). Berdasarkan telaah literatur konversi menthol secara katalitik yang menuju kepada *green synthesis* dan tetap menjaga selektifitas produk, teknik tandem siklisasi-hidrogenasi terhadap sitronelal. Dengan teknik tersebut, pemisahan intermediate dari reaksi yakni isopulegol tidak diperlukan sehingga merupakan teknologi baru yang dinilai efisien. Dalam penelitian ini, konversi langsung sitronelal menuju diupayakan melalui konversi dengan katalis ZrO_2 -montmorillonit menuju produk yang lebih diminati pasar

termasuk menthol. Dalam rangka optimasi metode, dalam penelitian ini konversi dilakukan dengan membandingkan aktivitas montmorillonit awal berupa montmorillonit alam dan membandingkan dua skema metode reaksi melalui penentuan aktivitas, konversi dan selektifitas katalis.

Penelitian bertujuan mempelajari pengaruh modifikasi montmorillonit dengan ZrO_2 serta metode konversi sitronelal terhadap hasil reaksi. Hasil penelitian yang optimal selanjutnya dapat dikembangkan untuk konversi menthol dari sitronelal yang terdapat pada minyak atsiri daun serih.

METODE PENELITIAN

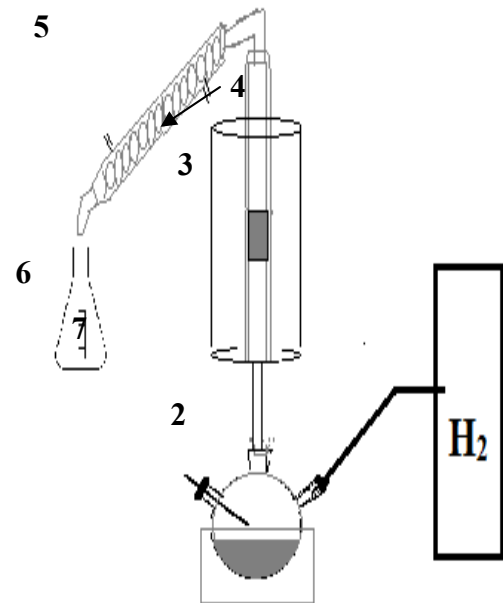
Alat yang digunakan dalam penelitian ini terdiri dari seperangkat alat refluks, regulator gas dan kolom furnace temperatur tinggi. Skema alat untuk dua metode reaksi disajikan pada Gambar 1 dan Gambar 2.



Gambar 1. Skema Alat Metode 1

Keterangan:

- 1: campuran sitronelal-katalis
- 2: *heating mantel*
- 3: kondensor
- 4: pendingin ulir
- 5: penampung hasil
- 6: termometer



Gambar 2. Skema Alat Metode 2

Keterangan:

- 1: campuran sitronelal-katalis
- 2: *heating mantel*
- 3: furnace
- 4: katalis
- 5: pendingin ulir
- 6: penampung hasil
- 7: termometer

Bahan yang digunakan terdiri dari sitronelal p.a(Sigma-Aldrich), isopulegol p.a(Sigma-Aldrich), zirkonium oksid klorida, n-butil amina dan asam sitrat diperoleh dari Merck-Millipore. Bahan dasar berupa mont-

morillonit alam diperoleh dari PT.Tunas Inti Makmur Semarang.

METODE PENELITIAN

Preparasi ZrO_2 /montmorillonit dilakukan melalui mekanisme pilarisasi. Montmorillonit dibuat dalam bentuk suspensi dengan aquadest pada konsentrasi 10% kemudian diteteskan ke dalamnya larutan prekursor ZrO_2 yang diperoleh dari $ZrOCl_2$ sehingga konsentrasi teoritis Zr adalah sebesar 20%. Selanjutnya campuran diaduk selama 24 jam pada temperatur kamar dan direfluks selama 6 jam sebelum kemudian disaring untuk mendapatkan padatannya. Padatan dikeringkan dalam oven selama semalam kemudian dikalsinasi pada temperatur $600^\circ C$ selama 4 jam. Material yang diperoleh dari tahap-tahap tersebut adalah ZrO_2 /montmorillonit dan selanjutnya disebut Zr/MMT. Material hasil preparasi dikarakterisasi menggunakan analisis Energy Dispersive x-Ray (EDX), X-ray diffraction (XRD), analisis luas permukaan spesifik dan volume pori menggunakan metode BET *surface area analyzer* serta analisis keasaman padatan dengan metode serapan n-butilamina.

Uji aktivitas dilakukan dengan dua metode. Pada metode 1, campuran sitronelal dengan katalis Zr-MMT (0,2 g dalam 2mL) dipanaskan pada temperatur $80^\circ C$ tanpa aliran gas H_2 selama 15 menit kemudian

dilanjutkan dengan pengaliran gas H_2 dengan tekanan 3kPa hingga diperoleh cairan dari pendingin ulir. Metode 2 menggunakan rangkaian alat yang hampir mirip dengan metode 1 namun pada bagian atas labu ditempatkan reaktor berisi katalis 0,1 g pada temperatur $200^\circ C$. campuran sitronelal dengan katalis Zr-MMT dengan perbandingan yang sama dipanaskan pada temperatur $40-50^\circ C$ dibawah aliran gas H_2 2 kPa. Distilat yang diperoleh merupakan distilat hasil reaksi dua tahap yakni tahap 1 pada labu leher tiga dan tahap 2 pada bagian reaktor bertemperatur $200^\circ C$.

HASIL DAN PEMBAHASAN

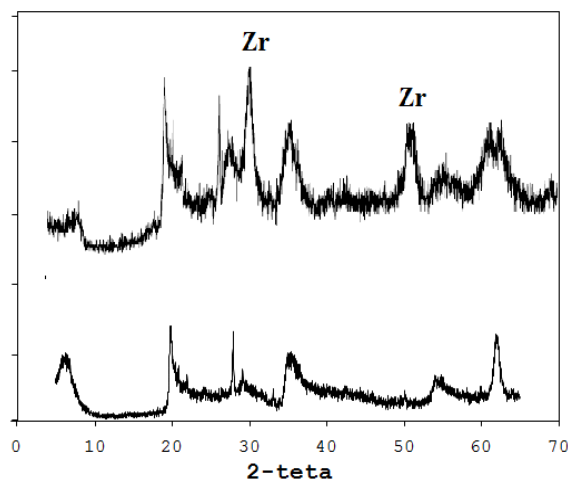
Hasil analisis EDX material katalis yang dipreparasi dalam penelitian ini disajikan pada Tabel 1.

Tabel 1. Hasil Analisis EDX Material Katalis

Sampel	Na_2O	MgO	SiO_2	Al_2O_3	ZrO_2
MMT	8,33	2,82	59,80	27,33	nd
Zr-MMT	1,07	1,04	39,71	11,04	17,03

Hasil analisis menunjukkan bahwa komponen utama MMT terdiri dari SiO_2 dan Al_2O_3 dengan perbandingan $Si/Al \cong 2,2$ sesuai dengan karakteristik material montmorillonit Berdasarkan data pada Tabel 1 dapat disimpulkan bahwa pengembangan ZrO_2 dengan kadar teoritis 20% memberikan hasil kadar sebesar 17,03%. Hal ini

dimungkinkan karena dalam proses preparasi dan terutama netralisasi setelah penyaringan padatan Zr yang tidak berada pada posisi menukarkan ion-ion antar lapis struktur turut terlepas dari dalam sistem padatan. Keberadaan ZrO_2 dalam material hasil preparasi ditunjukkan dengan munculnya puncak refleksi berkaitan dengan ZrO_2 pada analisis menggunakan XRD (Gambar 3).



Gambar 3. Difraktogram MMT dan Zr-MMT

Difraktogram montmorillonit memperlihatkan adanya puncak-puncak refleksi karakteristik yang menunjukkan struktur montmorillonit, yaitu pada $2\theta = 6,30^\circ$ ($d_{001} = 14,47 \text{ \AA}$) dan $2\theta = 19,89^\circ$ ($d_{002} = 4,46 \text{ \AA}$). Pada umumnya mineral *clay* menunjukkan jarak d_{001} pada kisaran 30 \AA dan 3 \AA yang bersesuaian dengan sudut 2θ antara 2° dan 30° (Hutson *et al.*, 1999 dan Kloprogge *et*

al., 2005). Munculnya ZrO_2 fase tetrahedral amorf pada Zr/MMT ditunjukkan dengan refleksi pada $2\theta = 30^\circ$ dan 50° berturut-turut bersesuaian dengan refleksi [111] dan [220]. Hal ini sesuai dengan hasil penelitian yang bersesuaian dan telah dilaporkan sebelumnya (Fatimah *et al.*, 2013, Ahmad *et al.*, 2013).

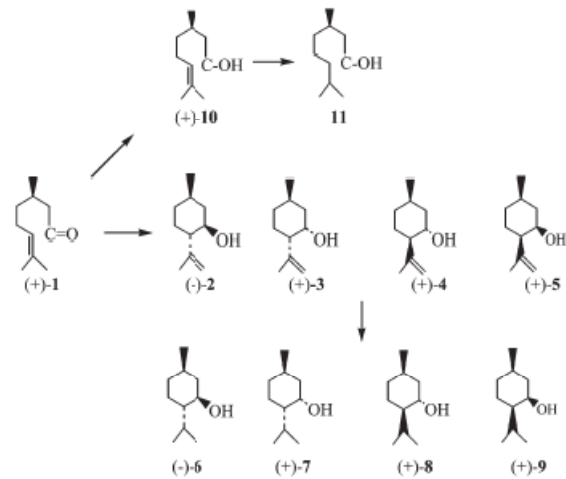
Adanya ZrO_2 pada struktur Zr-MMT berperan meningkatkan keasaman total padatan serta luas permukaan spesifik padatan. Keasaman padatan timbul dari adanya orbital kosong yang dimiliki oleh Zr berupa asam Lewis serta munculnya H^+ sebagai hasil samping proses kalsinasi polihidroksi Zr dari prekursornya ketika membentuk ZrO_2 . Nilai keasaman total padatan ditentukan dengan metode serapan n-butilamina dan ditentukan dengan cara titrasi balik menggunakan larutan standard asam sitrat. Hasil perhitungan keasaman padatan serta luas permukaan spesifik dan volume pori material disajikan melalui Tabel 2.

Tabel 2. Hasil Perhitungan Keasaman Padatan serta Luas Permukaan Spesifik dan Volume Pori Material

Sampel	Keasaman (meq/g)	Luas Permukaan Spesifik (m^2/g)	Volume Pori (cc/g)
MMT	0,65	56,45	6,40
Zr-MMT	1,485	127,09	24,37

Adanya peningkatan luas permukaan spesifik dan volume pori diakibatkan adanya pembentukan pilar ZrO_2 pada antar lapis struktur silikat. Hal ini secara teoritis akan mendukung mekanisme adsorpsi reaktan yang menentukan kinetika reaksi katalisis heterogen. Selanjutnya, material hasil preparasi diuji aktivitasnya dalam reaksi tandem siklisasi-hidrogenasi dengan dua metode sebagaimana skema alat penelitian dari kedua metode. Reaksi siklisasi (\pm)-sitronelal **1** memberikan empat stereoisomer dimana satu dengan yang lain adalah enantiomer: (\pm)-isopulegol **2**, (\pm)-neo-isopulegol **3**, (\pm)-iso-isopulegol **4**, dan neo-iso-isopulegol **5** (reaksi 1). Tahap selanjutnya adalah hidrogenasi dari isopulegol ini membentuk enantiomer menthol yakni (\pm)-menthol **6**, (\pm)-neomenthol **7**, (\pm)-isomenthol **8**, dan (\pm)-neoisomenthol **9**. Di antara enantiomer menthol yang terbentuk, hanya (-)-menthol saja yang memberikan aroma dan rasa segar dan diaplikasikan luas sebagai flavorant. Dari mekanisme tersebut juga kemungkinan akan dihasilkan introduksi awal H_2 dalam tahap reaksi menghasilkan citronellol **10** dan 3,7- dimethyloctanol **11**(Gambar 4).

Secara ekonomis, konversi tersebut diarahkan langsung menuju menthol memberikan nilai tambah produk dan lebih diterima pasar. Secara konvensional berdasar-



Gambar 4. Mekanisme Reaksi Konversi Sitronelal

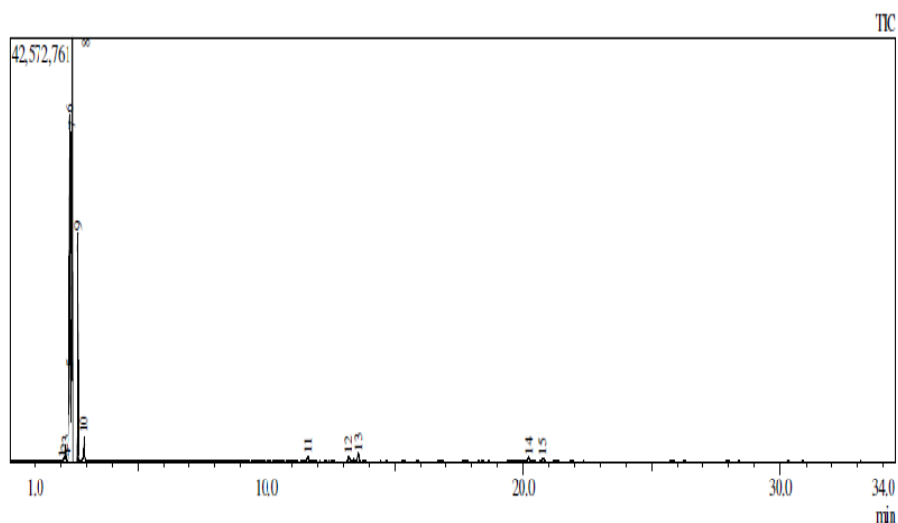
kan mekanisme tersebut, reaksi berlangsung dalam dua tahap, yakni siklisasi sitronelal membentuk isopulegol sebagai intermediate, dan isopulegol menjadi menthol melalui hidrogenasi. Kedua tahap reaksi berlangsung dengan katalis asam. Asam homogen seperti asam klorida dan asam sulfat dapat digunakan dalam konversi sitronelal menjadi isopulegol. Namun, penggunaan asam homogen memberikan kelemahan selain produk tidak stereospesifik membentuk salah satu isomer, juga tidak ramah lingkungan serta memberikan efek kesulitan memisahkan sisa reaktan dan produk dari katalisnya sehingga katalis bersifat tidak dapat digunakan berulang. Selain itu, mekanisme ke dua yang merupakan reaksi hidrogenasi, memerlukan karakteristik katalis yang berbeda dari katalis pada mekanisme pertama. Perkem

bangun dunia katalisis memberikan solusi konversi langsung dari sitronelal menjadi menthol melalui reaksi tandem siklisasi-hidrogenasi dengan satu jenis katalis. Katalis dalam tipe proses ini adalah katalis heterogen dengan karakter keasaman yang tinggi serta memberikan spesifisitas produk. Penelitian-penelitian terdahulu mengungkapkan spesifisitas logam Zr dalam reaksi konversi sitronelal menjadi isopulegol. Analog dengan reaksi-reaksi lain, pengembangan oksida logam ke dalam matriks anorganik akan memberikan keuntungan secara ekonomis yakni katalis lebih murah dengan aktivitas yang meningkat oleh adanya dukungan luas permukaan spesifik material yang juga meningkat.

Hasil yang diperoleh dari setiap metode dianalisis menggunakan GCMS memberikan data disajikan pada Gambar 5. Data GCMS hasil dari metode 1 memberikan

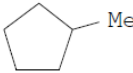

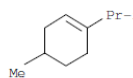
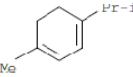
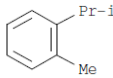
hasil berupa senyawa-senyawa hasil konversi sitronelal disajikan pada Tabel 3.

Senyawa-senyawa yang ditunjukkan pada Tabel 3 memberikan informasi bahwa dengan metode 1 senyawa sitronellal telah terkonversi menjadi senyawa-senyawa melalui mekanisme siklisasi dan tidak nampak adanya senyawa sitronellal sisa. Hal ini menunjukkan bahwa katalis Zr-MMT berperan dalam siklisasi sitronelal. Adanya produk isomenthon memberikan dan tidak diperolehnya menthol sebagaimana diharapkan dalam mekanisme reaksi menunjukkan bahwa keberadaan hidrogen tidak cukup untuk dapat memutuskan ikatan rangkap hasil oksidasi yang telah terlebih dahulu diperoleh dari konversi para menthen, para mentha-1,3-diena dan o-isopropil toluena yang dibuktikan keberadaannya dalam produk. Rendahnya aktivitas hidrogenasi dimungkinkan oleh keberadaan oksida



Gambar 5. GC-MS Produk Konversi Sitronelal Berkatalis Zr-MMT Menggunakan Metode 1

Tabel 3. Identifikasi Komponen Hasil Reaksi Menggunakan Metode 1

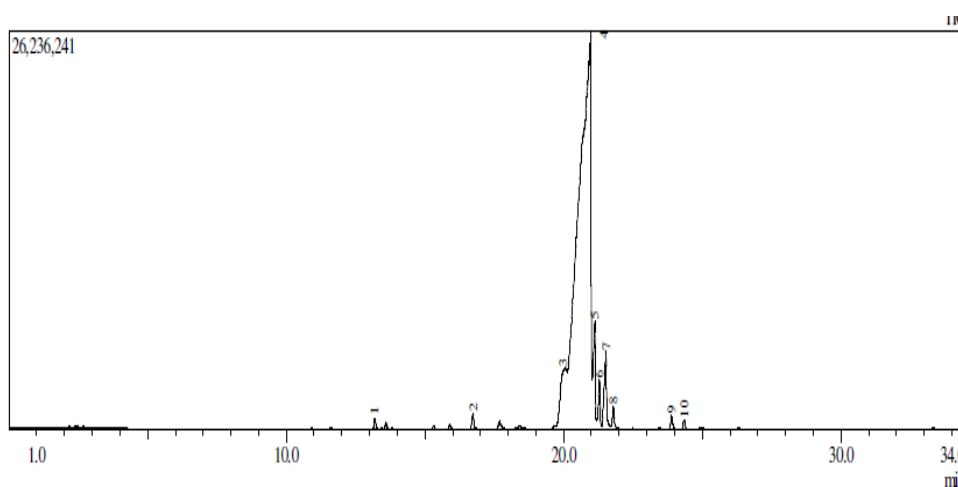
No	Puncak Nomor	Waktu Retensi	Identifikasi	Struktur
1	9	2.665	Metil siklopentana	
2	10	2.910	Sikloheksana	
3	11	11.615	Para menthena	
4	12	13,139	para-mentha-1,3-diene	
5	13	13,595	o-Isopropyltoluene	

ZrO₂ sebagai pilar oksida logam montmorillonit yang lebih memerankan oksidasi dibandingkan adsorpsi hidrogen dalam mekanisme sebagaimana dilaporkan pada konversi sitronelal menjadi isomenthon oleh lempung terpillar Al/Fe (Cramarosa *et al.*, 2001).

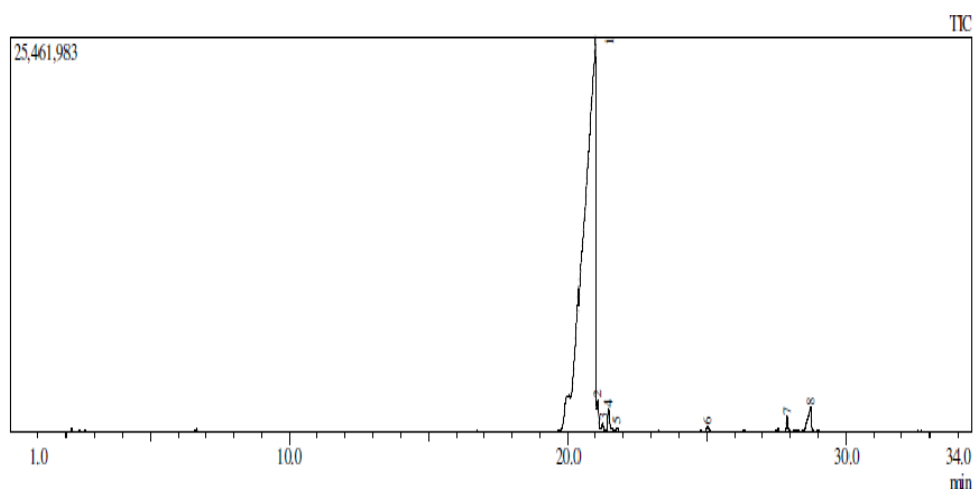
Sementara itu, hasil analisis produk dari metode 2 terdiri dari dua bagian yakni

bagian atas (distilat) dan sisa reaksi(bagian bawah). Profil GC dan identifikasi komponen pada masing-masing produk disajikan pada Gambar 6 dan Gambar 7 serta Tabel 4 dan Tabel 5.

Perbandingan hasil identifikasi komponen hasil uji menggunakan metode 2 menunjukkan bahwa isomenthon diperoleh pada distilat bagian atas sedangkan menthol



Gambar 6. GC-MS Produk Konversi Sitronelal Berkatalis Zr-MMT Menggunakan Metode 2-Distilat Bagian Atas

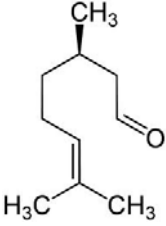
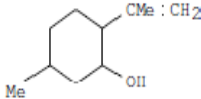
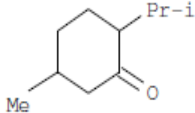
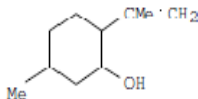
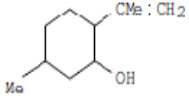
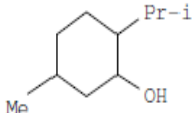


Gambar 7. GC-MS Produk Konversi Sitronelal Berkatalis Zr-MMT Menggunakan Metode 2-Distilat Bagian Bawah

Tabel 4. Identifikasi Komponen Hasil Reaksi Menggunakan Metode 2 Bagian Atas

No	Puncak Nomor	Waktu Retensi	Identifikasi	Struktur
1	3	19,955	isopulegol	
2	4	20,98	sitronelal	
3	5	21,12	isopulegol	
4	6	21,295	isomenthon	
5	7	21,525	isopulegol	

Tabel 5. Identifikasi Komponen Hasil Reaksi Menggunakan Metode 2 Bagian Bawah

No	Puncak Nomor	Waktu Retensi	Identifikasi	Struktur
1	1	21,00	sitronelal	
2	2	21,09	isopulegol	
3	3	21,27	isomenthon	
4	4	21,455	isopulegol	
5	5	21,76	isopulegol	
6	6	25,045	menthol	

terbentuk pada bagian bawah. Hal ini menunjukkan bahwa menthol diperoleh dalam suasana ketercukupan gas H₂ dalam sistem. Namun demikian, dibandingkan dengan metode 1, metode 2 memberikan nilai konversi yang jauh lebih rendah dimana citronelal sebagai reaktan masih masih dominan diperoleh dari hasil distilat

bagian bawah dengan prosentase sebesar 96,07%. Perbandingan konversi dan selektivitas produk disajikan pada Tabel 6.

Nilai konversi menunjukkan prosentase citronelal yang berubah menjadi produk, sedangkan selektivitas terhadap produk tertentu menunjukkan perbandingan produk dimaksud terhadap produk-produk

Tabel 6. Perbandingan Konversi dan Selektivitas Produk Reaksi

No.	Metode	Katalis	Konversi Total (%)	Selektivitas terhadap (%)		
				Isopulegol	Isomenthon	menthol
1	1	Zr-MMT	99,99	-	5,18	-
2	2	Zr-MMT	4,83	46,05	44,78	0,39
3	1	MMT	4,2	6,7	-	-
4	2	MMT	4,3	7,8	-	-

lain dalam hasil uji. Secara umum dibandingkan dengan MMT, Zr-MMT memberikan data uji lebih baik dari besarnya konversi maupun selektivitas terhadap produk isopulegol. Hal ini menunjukkan bahwa keberadaan ZrO_2 di dalam katalis mampu menaikkan konversi menjadi isopulegol.

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian dapat disimpulkan bahwa keberadaan katalis ZrO_2 /Montmorillonit dalam sistem reaksi konversi sitronelal menunjukkan keberhasilan peningkatan aktivitas katalis. Dari variasi metode uji yang dilakukan dapat disimpulkan bahwa reaksi tandem siklisasi tergantung pada ketercukupan gas H_2 sebagai reduktor dalam sistem oleh karena kemampuan ZrO_2 yang relatif rendah dalam hidrogenasi dibandingkan isomerisasi atau oksidasi.

DAFTAR PUSTAKA

Ahmad, N., Hussain, T., Muhammad, B., Alic, N., Abbas, S.M., Ali, Z. 2013. Zr-pillared montmorillonite supported cobalt nano particles for Fischer-

Tropsch synthesis, *Progress in Natural Science: Materials International*, 23(4): 374-381.

Chaabene, S.B., Bergaoui, L., Ghorbel, A., Lambert, J.F., Grange, P. 2010. Acidic properties of a clay prepared from the reaction of zirconyl chloride solution containing sulfate ions with montmorillonite, *Applied Catalysis A: General*, 252(2): 411-419.

Cramarossa, M.R., Forti, L., Pagnoni, U.M., Vidali, M., 2001. Cyclization of citronellal to menthone and isomenthone catalyzed by Al/Fe-Pillared Clays, *Synthesis*, No. 1, 52-54.

Fatimah, I., Rubiyanto, D., Huda, T. 2013. Kinetic study on green conversion of citronellal to menthol over sulfated-zirconia/montmorillonite, *World Congress on Chemistry*, Agustus 2013, Istanbul, Turkey.

Hutson, N.D., Hoekstra, M.J. dan Yang, R.T. 1999. Control of microporosity of Al_2O_3 -pillared clays: effect of pH, calcination temperature and clay cation exchange capacity, *MicroMeso.Mat.*, 28(3):447-459.

Kloprogge, J.T., Duong dan Frost, R.L., 2005. A review of the synthesis and characterization of pillared clays and related porous materials for cracking of vegetable oils to produce biofuels, *Environ. Geol.* 47: 967-981.

- Kozhevnikov, I. 2010. *Sustainable Heterogeneous Acid Catalysis by Heteropoly Acids*, Handbook of Green Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH, Germany.
- Nie, Y., Niah, W., Jaenicke, S., Chuah, G. 2007. A tandem cyclization and hydrogenation of (\pm)-citronelal to menthol over bifunctional Ni/Zr-beta and mixed Zr-beta and Ni/MCM-41, *Journal of Catalysis*, 28(1), 1-10.
- Reddy, B., Sreekanth, Lakshmanan, P. 2007. Sulfated zirconia as an efficient catalyst for organic synthesis and transformation reactions, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 237 (2005) 93–100.