

SYNTHESIS OF MENTHOL FROM PULEGOL CATALYZED BY Ni/ γ -Al₂O₃

Síntesis Mentol dari Pulegol Dikatalisis Ni/ γ -Al₂O₃

Jamaludin Al Anshori^{1*}, Muchalal², and Sutarno²

¹Chemistry Department, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Padjadjaran University, Jl. Singaperbangsa No 2 Bandung 40133 West Java, Indonesia

²Chemistry Department, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Gadjah Mada University, Yogyakarta 55281, Indonesia

Received August 14, 2008; Accepted October 24, 2008

ABSTRACT

Synthesis of menthol using Ni/ γ -Al₂O₃ 15% has been carried out started from pulegol as precursor. Structure elucidation of the products was achieved by GC-FID, GC-MS, FTIR, and ¹H-NMR evidences. Isomers identification and their stability were determined by computational simulation. All experimental results were compared to the available literature. Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst was prepared by wet impregnation with precursor of Ni(NO₃)₂, followed by calcinations and reduction respectively. Characterization of the catalyst was performed by XRD and AAS. Synthesis was started by mixing pulegols with catalyst and then swirled it with hydrogen gas. Reaction temperature and duration were varied in order to obtain high yield with good selectivity. The results showed that the optimum condition of Ni/ γ -Al₂O₃ catalytic hydrogenation of pulegol was achieved at 180 °C for 8 hours. The conversion of pulegol to menthol was 89% with stereo selectivity of 71% to (-)-menthol.

Keywords: menthol, pulegol, hydrogenation, Ni/ γ -Al₂O₃, impregnation

PENDAHULUAN

Indonesia tahun 2002 mengeksport 173.294 ton minyak serah wangi ke Eropa, Amerika, Jepang, India, Taiwan, Singapura dan Timur Tengah. Komoditi ini senilai US\$ 1.150.393. Nilai ekspor tertinggi pada tahun 1975-1980 mencapai 57% dari total volume minyak serah wangi yang diperdagangkan di dunia (4000 ton/tahun) [1].

Menurut Sastrohamidjojo, Indonesia belum mampu mengolah minyak atsiri sebagai bahan mentah menjadi bahan yang langsung digunakan dalam industri kosmetika [2]. Akibatnya Indonesia hanya menjadi pengimpor hasil olahan minyak atsiri yang harganya jauh lebih mahal. Minyak serah wangi tipe Jawa mengandung sembilan komponen yang telah diidentifikasi dengan kromatografi gas spektroskopi massa, spektrofotometer inframerah, dan resonansi magnetik inti proton, yaitu: α -pinena, limonene, linalool, sitronelal, sitronelol, geraniol, sitronelil asetat, β -kariofilena, dan elamol [3].

Turunan senyawa sitronelal dan geraniol seperti hidroksi sitronelal, mentol sintesis, ester geraniol dan ester sitronelol banyak dibutuhkan industri formulasi parfum berkualitas tinggi, *flavor*, *fragrance*, obat-obatan, *repellent*, di samping itu minyak serah wangi secara langsung juga dipakai sebagai *Top/middle Note* pada produk *home care* dan *personal care* karena bermanfaat

menenangkan, antiseptik, tolak nyamuk, membantu melemaskan otot, dan bau harumnya membangkitkan gairah. Di Indonesia digunakan untuk krim detergen dan produk pembersih rumah tangga [4].

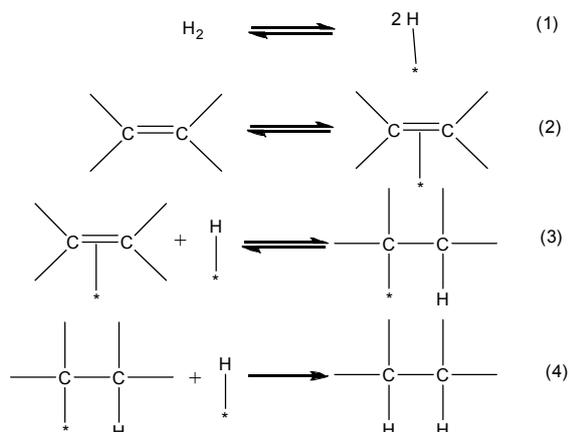
Tingginya kebutuhan turunan senyawa sitronelal dan geraniol tersebut mendorong para ilmuwan mengembangkan metode sintesis yang bersifat stereoselektif. Dalam penelitian ini akan dilakukan konversi sitronelal menjadi mentol melalui hidrogenasi pulegol menjadi mentol dikatalisis Ni/ γ -Al₂O₃. Variabel temperatur dan durasi reaksinya divariasikan dan dipilih yang memberi hasil konversi dan stereoselektivitas yang baik.

Siklisasi intramolekular sitronelal dapat terjadi dengan cara mereaksikan sitronelal dengan HCl, H₂SO₄, asam asetat anhidrida, Al₂O₃ aktif bersifat asam, zeolit, bentonit, maupun lempung aktif. Reaksi tersebut menghasilkan isopulegol yang merupakan senyawa prekursor pembentukan mentol melalui hidrogenasi katalitik Raney-Ni [3, 5].

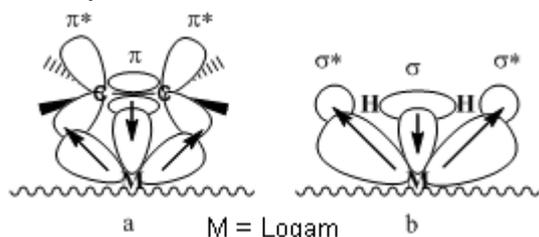
Menurut Iftitah [6] katalis Zn/ γ -Al₂O₃ dalam pelarut metanol dapat digunakan untuk mensintesis senyawa yang sama dari sitronelal. Hasil yang diperoleh konversinya mencapai 95,48% dan stereoselektivitas terhadap (-)-isopulegol 63,87%.

Maki-Arvela, *et al.* [7] menyatakan bahwa zeolit dan bahan-bahan mesopori sangat baik digunakan untuk siklisasi sitronelal menjadi isopulegol pada atmos

* Corresponding author. Tel/Fax : +62-22-2507874
Email address : jamaludin@unpad.ac.id



Gambar 1. Mekanisme hidrogenasi alkena model Horiuti-Polanyi



Gambar 2. Adsorpsi alkena dan hidrogen di atas permukaan logam aktif model Chatt-Dewar-Duncanson

fer nitrogen dan dalam pelarut sikloheksan, dimana stereoselektivitas terhadap isomer isopulegolnya tidak dipengaruhi oleh konsentrasi asam Bronsted dan asam Lewis. Hasil penelitian ini didukung dengan perhitungan komputasi yang membuktikan bahwa kestabilan senyawa intermediet isopulegol terprotonasi berbanding lurus dengan stereoselektivitasnya.

Katalis $Ni/\gamma-Al_2O_3$ termasuk jenis katalis hidrogenasi heterogen yang dibuat dengan cara mengimpregnasikan atau mendispersikan agen aktif nikel ke dalam pengemban $\gamma-Al_2O_3$ yang dilanjutkan dengan proses kalsinasi dan reduksi. $\gamma-Al_2O_3$ merupakan pengemban katalis yang paling umum digunakan yang berasal dari alumina transisi yang dapat diperoleh dengan cara memanaskan ψ boehmite. Luas permukaan $\gamma-Al_2O_3$ antara 150-300 m^2/g , volume pori 0,5-1 cm^3/g dan diameter pori 3-12 nm [8].

Jika dikaji mekanisme reaksi hidrogenasinya, kemudahan hidrogenasi katalitik ditentukan oleh kemampuan ikatan rangkap untuk menjadi planar paralel di atas permukaan katalitik tanpa ada halangan sterik oleh akibat kepadatan substituen di sekitar ikatan rangkap [9]. Berdasarkan model mekanisme hidrogenasi Horiuti-Polanyi yang dikutip Augustine [8] ada empat tahapan mekanisme hidrogenasi alkena (Gambar 1). Adsorpsi awan elektron π pada permukaan katalis dan serangan hidrogen pada ikatan rangkap ditentukan oleh halangan sterik di sekitar ikatan rangkap, sehingga

kemampuan menjadi planar paralel ikatan rangkap di atas permukaan katalis menjadi sangat penting. Melemahnya atau putusya ikatan π alkena dapat dijelaskan oleh mekanisme klasik Chatt-Dewar-Duncanson (Gambar 2).

Senyawa-senyawa pulegol dan mentol adalah jenis senyawa organik cincin 6 sederhana. Untuk menentukan besaran fisik senyawa tersebut metode semiempiris sudah cukup memadai. Metode semiempirik PM3 dapat digunakan karena dirancang untuk memproduksi panas pembentukan dan struktur geometri dari sejumlah besar molekul organik. Kesalahan mutlaknya lebih kecil dibanding metode AM1 dan MNDO.

Menurut penelitian Priatmoko [5], mentol dapat disintesis dari sitronelal melalui pembentukan senyawa prekursor isopulegol menggunakan katalis zeolit aktif yang dilanjutkan dengan hidrogenasi katalitik (Raney-Ni) pada temperatur 75-100 °C sekitar 6 jam. Konversi isopulegolnya mencapai 93,20% dan konversinya mencapai 83,13%.

Yuntong, *et al.* [10] telah berhasil mensintesis mentol dari sitronelal dengan menggunakan katalis bifungsional Ni/Zr-Beta dan Zr-beta/Ni-MCM-41, dimana diastereoselektivitasnya mencapai 90-94% terhadap (\pm)-mentol (konversinya 86-97%). Pembentukan mentol paling efektif menggunakan katalis Ni 3-5% (b/b) terimpregnasi pada permukaan Zr-beta. Selektivitas maksimal terhadap mentol dihasilkan dengan katalis 4% Ni/Zr-beta.

Produk utama hidrogenasi isopulegol adalah mentol, $C_{10}H_{20}O$ (massa molekul 156,26), titik leleh 36-38 °C (jika campuran rasemik), 42-45 °C (jika (-)-mentol), dan titik didih 212 °C. Bentuknya padatan kristal putih atau tak berwarna. Adanya tiga atom C khiral menyebabkan mentol memiliki 8 stereoisomer [11].

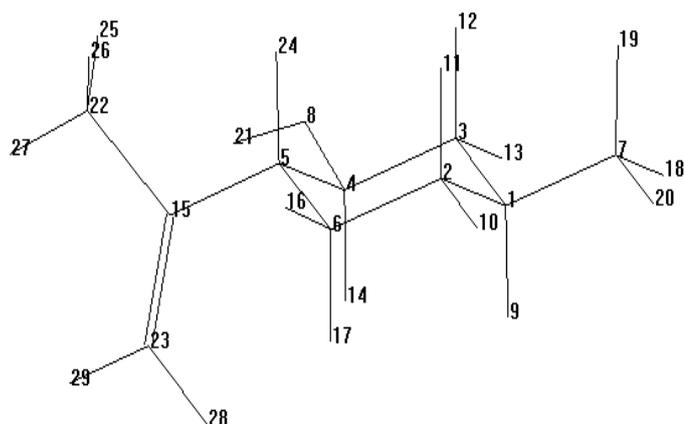
METODE PENELITIAN

Bahan

Nikel nitrat ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), γ -alumina ($\gamma-Al_2O_3$) dan dietil eter (semua bahan tersebut dari *E-Merck*), metanol redestilasi, gas nitrogen teknis, gas hidrogen HP (*High Pure Grade*), *crude pulegol*, pulegol 76,86%.

Alat

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah seperangkat kalsinator desain Muchalal, reaktor hidrogenasi desain Muchalal, kromatografi gas-FID (*Hewlett Packard 5890 Series II*), kromatografi gas-spektrometer massa (*Shimadzu QP 2010*), spektrofotometer inframerah (*Shimadzu FTIR 8201 PC*),



Gambar 3. Arah putaran sudut torsi dalam pencarian konformasi untuk mendekati harga minimum global

spektrometer $^1\text{H-NMR}$ (*JNM PMX 50 NMR*), XRD (*Shimadzu XRD 6000*), spektrofotometer serapan atom (*Shimadzu AA 65015*), *hot plate magnetic stirrer* (*Cimarec 2 Termolyne*), alat sentrifugasi (*Fischer Scientific*), alat-alat gelas dan seperangkat komputer dilengkapi dengan perangkat lunak komputasi.

Prosedur Kerja

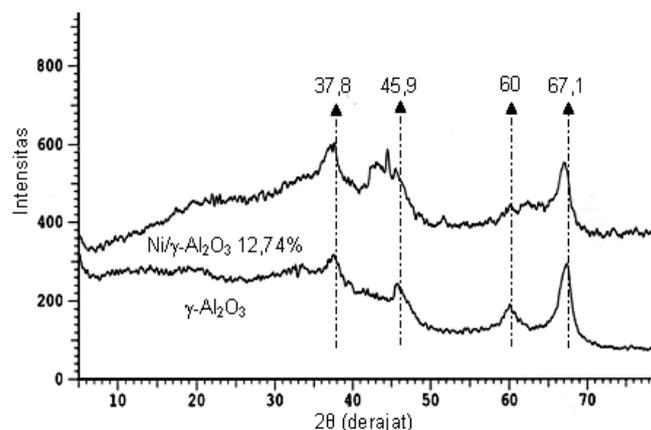
Preparasi katalis hidrogenasi $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Katalis $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ disiapkan dengan cara (1) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 7,41 g dilarutkan dalam 100 mL metanol (labu bulat 250 mL), kemudian 8,54 g $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ditambahkan ke dalam larutan $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ dalam metanol dan diaduk pada temperatur kamar selama 3x24 jam. (2) Metanol diuapkan (3) kalsinasi pada $\pm 500^\circ\text{C}$ sambil dialiri gas nitrogen selama ± 4 jam, (4) reduksi katalis dengan gas hidrogen pada $\pm 500^\circ\text{C}$ selama ± 4 jam. Identifikasi katalis dilakukan dengan menggunakan AAS dan XRD.

Hidrogenasi katalitik

Hidrogenasi dilakukan dalam kolom gelas desain Muchalal dilengkapi pipa kapiler untuk mengalirkan gas hidrogen dan pendingin. Produk hasil hidrolisis sebanyak 3 mL dan 0,5 g katalis $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dimasukkan ke dalam alat hidrogenasi, dan dipanaskan (penangas minyak) sambil dialiri gas hidrogen. Hidrogenasi dilakukan selama 6 jam. Setelah hidrogenasi selesai, produk reaksinya dilarutkan dalam dietil eter dan dipisahkan dari katalis. Hasilnya diuji secara organoleptis dan dianalisis dengan FTIR, GC-FID, GC-MS, dan $^1\text{H-NMR}$.

Hidrogenasi dilakukan lagi pada temperatur yang berbeda (100, 160, 180, dan 200°C). Hidrogenasi juga dilakukan terhadap sampel hasil pemurnian dari produk hidrolisis pada kondisi temperatur yang menghasilkan konversi terbaik dengan memperlama durasi reaksi.



Gambar 4. Spektra XRD $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dan $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Tabel 1. Puncak Ni° pada spektra XRD katalis $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Parameter	Puncak Ni°		
$\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 12,74%	44,7	51,8	73,5
Standar [12]	44,9	51,9	73,5

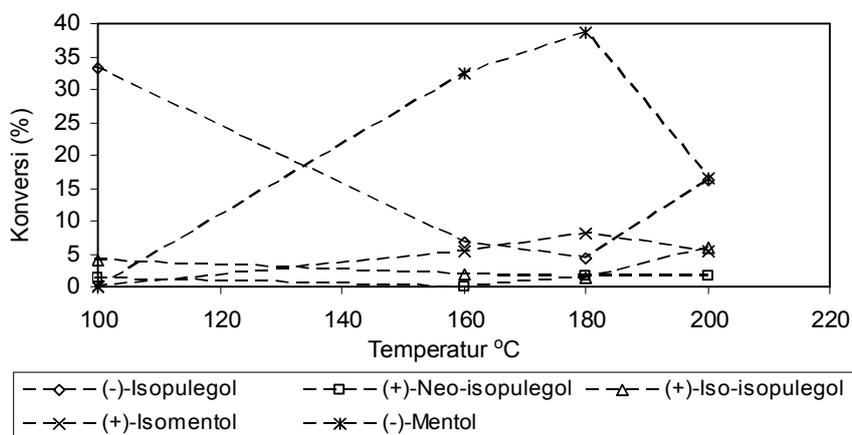
Kimia komputasi untuk menentukan stereokimia reaksi

Perhitungan optimasi geometri molekul dilakukan dengan metode semiempirik PM3. Penentuan struktur yang paling stabil dilakukan dengan cara *systematical searching* yaitu mempertimbangkan konformasi berdasarkan sudut torsinya, yaitu memutar sudut torsi ikatan $\text{C}_{22}\text{-C}_{15}\text{-C}_5\text{-C}_6$ sebesar 10° kemudian 20° sampai 1 putaran penuh 36 kali (Gambar 3). Setiap konformasi yang terbentuk dioptimasi hingga diperoleh konformasi dengan energi minimum. Struktur teroptimasi yang diperoleh disimulasi dengan MD pada temperatur 100, 160, 180, dan 200°C , untuk meninjau pengaruh temperatur terhadap konformasi molekul tersebut.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Preparasi Katalis Hidrogenasi Katalitik $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Katalis $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dibuat dari prekursor $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ dan $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Ni}:\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 15:85 b/b). Berdasarkan hasil analisis spektrofotometer serapan atom kadar nikel total yang terimpregnasi di permukaan $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ adalah 12,74% (efisiensi impregnasi 85,47%). Turunnya kadar Ni yang teremban dari kadar awal mungkin disebabkan oleh berkurangnya situs basa lewis pada $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ yang berperan mengikat nikel. Menurut Li, *et al.* [12] setelah $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ direduksi muncul puncak Ni° pada $2\theta=44,9^\circ$, $51,9^\circ$, dan $73,5^\circ$ (Tabel 1). Penurunan intensitas puncak $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pada $2\theta=37,8^\circ$, $45,9^\circ$, 60° , dan $67,1^\circ$ (Gambar 4) karena ada penurunan luas permukaan, vo



Gambar 5. Hubungan temperatur dengan persen konversi produk hidrogenasi durasi 6 jam

Tabel 2. Energi total pembentukan dan dipol molekul pulegol hasil simulasi perhitungan komputasi metode dinamika molekular

Temperatur (°C)	Pulegol	Energi (kkal/mol)	Dipol (Debyes)
100	(-)-Isopulegol	-40497,611	1,618
	(+)-Neo-isopulegol	-40493,844	1,906
	(+)-Iso-isopulegol	-40494,616	1,270
160	(-)-Isopulegol	-40499,201	1,440
	(+)-Neo-isopulegol	-40490,811	1,621
	(+)-Iso-isopulegol	-40486,439	1,332
180	(-)-Isopulegol	-40501,004	1,479
	(+)-Neo-isopulegol	-40487,215	1,695
	(+)-Iso-isopulegol	-40488,611	1,453
200	(-)-Isopulegol	-40501,134	1,531
	(+)-Neo-isopulegol	-40485,162	1,899
	(+)-Iso-isopulegol	-40489,420	1,342

lume pori, serta pergeseran distribusi diameter pori γ - Al_2O_3 yang diperkirakan ada logam Ni yang menutupi permukannya.

Hidrogenasi Katalitik

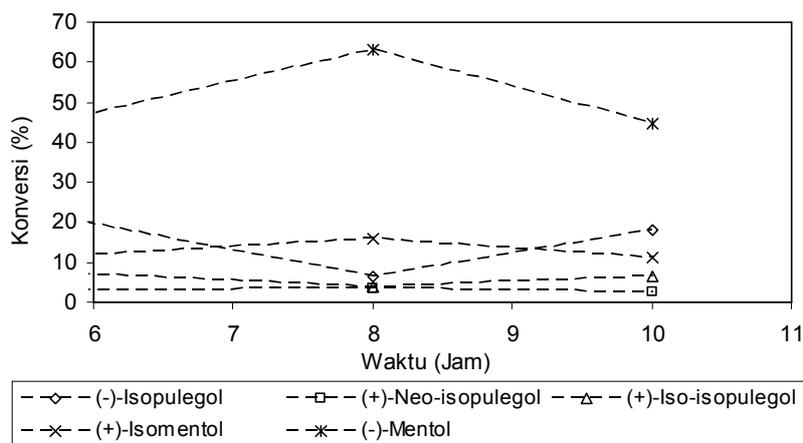
Hidrogenasi katalitik 3 mL *crude* pulegol dengan katalis 0,5 g $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dan dialiri gas hidrogen dilakukan menggunakan reaktor gelas (desain Muchalal). Temperatur reaksi adalah 100, 160, 180, dan 200 °C selama 6 jam. Hubungan reaksi konversi dengan temperatur hidrogenasi disajikan pada Gambar 5.

Hasil perhitungan komputasi menggunakan metode semiempiris PM3 memberikan penjelasan bahwa semakin tinggi temperatur reaksi, faktor sterik (-)-isopulegol akan semakin menurun, yang berakibat posisi molekul menjadi planar terhadap permukaan katalis semakin mudah. Data polaritas (-)-isopulegol (Tabel 2) menunjukkan bahwa semakin tinggi temperatur reaksi menurunkan dipol molekul, yang mengakibatkan difusi molekul ke situs aktif permukaan katalis akan semakin

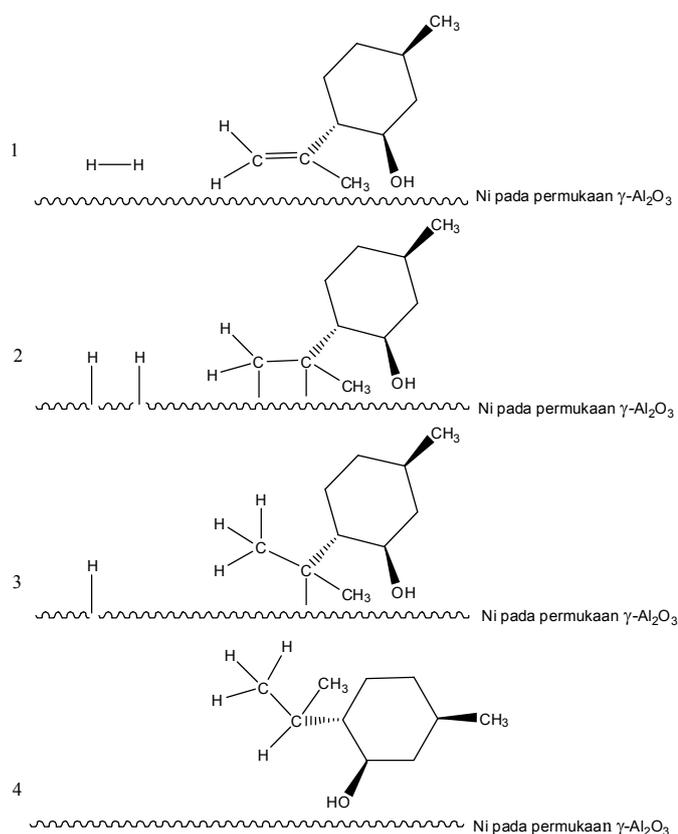
mudah. Tetapi pada 200 °C dipol molekul meningkat kembali, yang berakibat difusi molekul ke situs aktif permukaan katalis akan semakin sulit. Temperatur tinggi juga dapat menurunkan rasio molekul teradsorpsi dengan molekul terdesorpsi. Keadaan inilah yang menjadi penyebab mengapa (-)-mentol yang terbentuk pada 200 °C menurun dan banyak (-)-isopulegol yang belum terkonversi. Pada temperatur 180 °C kadar (-)-mentol yang terbentuk lebih besar dari kadar bahan baku awal (-)-isopulegol. Kemungkinan ada kontribusi dari isomer pulegol lainnya melalui penataan ulang yang terjadi pada temperatur tinggi.

Hidrogenasi juga dilakukan terhadap pulegol kadar 76,86% pada kondisi temperatur 180 °C, durasi reaksi diperpanjang menjadi 8 jam dan 10 jam (Gambar 6).

Gambar 6 menunjukkan bahwa waktu optimum pembentukan (-)-mentol adalah 8 jam dan kalau durasi reaksi diperpanjang terjadi penurunan persentase. Temperatur yang cukup tinggi dan durasi reaksi yang panjang dapat menurunkan perbandingan molekul ter-



Gambar 6. Hubungan durasi reaksi dengan persen konversi produk hidrogenasi pada temperatur 180 °C



Gambar 7. Perkiraan mekanisme hidrogenasi katalitik (-)-isopulegol

adsorpsi dengan molekul terdesorpsi. Akibat lainnya terjadi penataan ulang stereoisomer melalui mekanisme pemutusan homolitik, *stretching* atau *bending* ikatan molekul. Berdasarkan dua konsep mekanisme hidrogenasi di atas, hidrogenasi pulegol dan stereoisomernya diperkirakan seperti pada Gambar 7.

KESIMPULAN

Kondisi optimum hidrogenasi katalitik $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ terhadap pulegol adalah temperatur hidrogenasi 180 °C dan durasi reaksi 8 jam. Konversi pulegol menjadi mentol adalah 89% dan stereoselektivitasnya dapat mencapai 71%.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih yang sebesar-besarnya kepada Direktur dan Staf I-MHERE Universitas Padjadjaran yang telah memberikan dukungan dan bantuan dana dalam pelaksanaan penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

1. Wahyuni, S., Hobir, H., and Nuryani, Y., 2003, Perkembangan Teknologi TRO Vol. XV, No 2: Status Pemuliaan Tanaman Serai Wangi, Balitro.
2. Sastrohamidjojo, H., 2006, Produk Turunan Minyak Atsiri dan Potensi Pasar, Konferensi Nasional Minyak Atsiri 2006, Solo.
3. Sastrohamidjojo, H., 1981, *Study of Some Indonesian Essential Oil*, Disertasi S3 FMIPA UGM, Yogyakarta.
4. Sabini, D., 2006, Aplikasi Minyak Atsiri pada Produk *Home Care* dan *Personal Care*, Konferensi Nasional Minyak Atsiri 2006, Solo.
5. Priatmoko, P., 1990, *Sintesis Mentol dari Sitronelal Hasil Isolasi dari Minyak Sereh*. Tesis FMIPA UGM Jogjakarta.
6. Iftitah, E.D., 2005, *Sintesis Isopulegol dari (+)-Sitronelal Menggunakan Katalis $\text{Zn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$* , Tesis FMIPA UGM Jogjakarta.

7. Maki-Arvela, P., Kumar, N., Nieminen, V., Sjöholm, R., Salmi, T., and Yu. Murzin, D., 2004, *J. Catal.*, 225:155-169.
8. Augustine, R.L., 1996, *Heterogeneous Catalysis for The Synthetic Chemist*, Marcel Dekker Inc., New York.
9. Smith, G.V. and Notheisz, F., 1999, *Heterogeneous Catalysis in Organic Chemistry*, Academic Press, San Diego.
10. Yuntong, N., Niah, W., Jaenicke, S., and Chuah, G.K. 2007, *J. Catal.*, 248:1-10.
11. Windholz, M., 2001, *The Merck Index: An Encyclopedia of Chemicals, Drugs and Biologicals*, 3rd edition, Merck and Co., Inc. New York.
12. Li, G., Hu, L., and Hill, J.M., 2006, *Appl. Catal.*, 301:16-24.