

ESTERIFIKASI 2-ISOPROPIL-5-METILSIKLOHEKSANOL (*l*-MENTOL) MENGUNAKAN ASAM PROPIONAT

Friska Devi Mella Nurita, Rurini Retnowati *, Suratmo

Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Brawijaya
Jl. Veteran Malang 65145

*Alamat korespondensi, Tel : +62-341-575838, Fax : +62-341-575835
Email: rretnowati@ub.ac.id

ABSTRAK

Mentol merupakan salah satu komponen minyak peppermint (*Mentha piperita*). Senyawa tersebut dapat diubah menjadi senyawa ester yang mempunyai aroma lebih tajam dibandingkan senyawa alkoholnya. Penelitian ini bertujuan untuk melakukan esterifikasi terhadap *l*-mentol menggunakan asam propionat dan mengetahui pengaruh rasio mol reaktan terhadap produk ester yang dihasilkan. Esterifikasi dilakukan dengan mereaksikan senyawa *l*-mentol, asam propionat dan katalis asam sulfat dalam pelarut dietil eter dengan refluks selama 1 jam. Rasio mol *l*-mentol dan asam propionat yang digunakan adalah 1:1, 1:2, 1:3, 1:4. Senyawa hasil esterifikasi dikarakterisasi berdasarkan sifat fisik yaitu warna, bau dan analisis menggunakan Kromatografi Lapis Tipis (KLT), Kromatografi Gas (KG), Kromatografi Gas-Spektrometer Massa (KG-SM) dan Spektrofotometri FT-IR. Hasil karakterisasi menunjukkan bahwa hasil sintesis berupa campuran *l*-mentol dan *l*-mentil propionat berwarna kuning serta berbau harum lebih tajam daripada *l*-mentol. Rendemen tertinggi yaitu 22,5 % diperoleh pada rasio mol *l*-mentol:asam propionat 1:1.

Kata kunci: esterifikasi, *l*-mentil propionat, rasio mol

ABSTRACT

Menthol is one of peppermint oil components (*Mentha piperita*). It can be converted into menthyl propionate that have stronger aroma than alcohol compounds. The aims of this research were to synthesize ester *l*-menthyl propionate using *l*-menthol and propionate acid and study on the influence of mole ratio of reactants to esters product. The esterifications were carried out by reacting *l*-menthol and propionate acid in ether solvents and sulfuric acid as catalyst. The mixture was refluxed for 1 hour. The ratio of *l*-menthol and propionate acid were set at 1:1, 1:2, 1:3, 1:4. The products of esterification were characterized based on physical properties (color and odor) and analyzed by TLC, GC, GC-MS and FT-IR Spectrophotometry. The result of characterization showed that the products are a mixture of *l*-menthol and *l*-menthyl propionate. This products have a yellow color and stronger aroma than *l*-menthol. The results showed the highest yield of synthesis products 22.5 % was obtained at mole ratio *l*-menthol:propionate acid 1:1.

Key words: esterification, *l*-menthyl propionate, mole ratio

PENDAHULUAN

Mentol (2-isopropil-5-metilsikloheksanol) merupakan alkohol monoterpen siklik mempunyai 8 isomer optis aktif dengan sifat organoleptik yang berbeda. Konfigurasi mentol yang sering digunakan adalah *l*-mentol karena mempunyai aroma lebih segar daripada isomer lainnya. *l*-mentol dapat ditemukan pada minyak atsiri dari daun *Mentha canadensis L.* dan *Mentha. x piperita L.* Senyawa tersebut digunakan sebagai penambah aroma pada industri makanan, kosmetik dan farmasi [1]. Aroma senyawa alkohol kurang tajam jika dibandingkan

dengan aroma senyawa ester sehingga untuk mempertajam aroma senyawa alkohol dapat dimodifikasi menjadi senyawa ester.

Sintesis alkohol menjadi ester dapat dilakukan melalui reaksi esterifikasi menggunakan asam karboksilat dengan alkohol. Faktor-faktor yang mempengaruhi reaksi esterifikasi yaitu katalis, waktu reaksi [2] dan rasio mol yang digunakan [3]. Reaksi esterifikasi yang dilakukan tanpa menggunakan katalis berlangsung sangat lambat dan memerlukan waktu beberapa hari untuk memperoleh produk. Katalis yang dapat digunakan berupa asam, basa dan enzim [2].

Penelitian reaksi esterifikasi mentol dengan asam karboksilat selama ini dilakukan menggunakan katalis enzim [4,5]. Katalis enzim digunakan karena mentol mempunyai 8 stereoisomer sehingga selektif terhadap salah satu enansiomer untuk memperoleh hasil sintesis dengan enantiomer tertentu [6]. Zhongxian *et al.* [5] telah melakukan esterifikasi *dl*-mentol dengan asam propionat menggunakan katalis enzim lipase dari *Candida cylindracea* dan mempelajari pengaruh temperatur, waktu dan pH larutan buffer terhadap rendemen mentil propionat. Rentang temperatur yang diteliti yaitu 30-55 °C dengan waktu reaksi 1 sampai 22 hari. Hasil penelitian menunjukkan bahwa rendemen mentil propionat terbesar yaitu 31,8 % pada temperatur 45 °C dan waktu reaksi 20 hari [5].

Selain itu, pengaruh rasio mol terhadap produk esterifikasi asam karboksilat dengan alkohol telah diteliti oleh Nada *et al.* [3]. Pada penelitiannya etanol direaksikan dengan asam asetat menggunakan katalis asam sulfat dengan rasio mol etanol:asam asetat 10:1, 30:1 dan 50:1. Hasil optimum ester diperoleh sebesar 80 % pada rasio mol 10:1 dengan temperatur 60 °C selama 40 menit. Berdasarkan penelitian tersebut menunjukkan bahwa peningkatan mol alkohol akan menurunkan ester yang diperoleh [3].

Penelitian tentang sintesis mentil ester melalui reaksi esterifikasi Fischer dengan stereoisomer *l*-mentol dan asam propionat tanpa katalis enzim belum pernah dilakukan, demikian juga pengaruh rasio mol reaktan terhadap produk mentil ester belum diketahui. Reaksi esterifikasi Fischer merupakan reaksi alkohol dengan asam karboksilat menggunakan katalis asam [6]. Oleh karena itu pada penelitian ini dilakukan esterifikasi *l*-mentol dan asam propionat menggunakan katalis asam sulfat dengan variasi rasio mol *l*-mentol:asam propionat 1:1, 1:2, 1:3 dan 1:4. Reaksi dilakukan pada temperatur 60 °C seperti penelitian oleh Nada *et al.* [3] dan waktu reaksi selama 1 jam. Senyawa hasil sintesis dikarakterisasi berdasarkan penentuan sifat fisik meliputi warna dan bau serta dianalisis dengan KLT, KG, KG-SM, dan FT-IR.

METODE PENELITIAN

Bahan dan Alat

Bahan penelitian yang digunakan yaitu mentol (RRT/Xinjing China), asam propionat (Schuchardt), H_2SO_4 98 %, dietil eter, NaHCO_3 , magnesium heptahidrat ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) dan plat KLT silika GF_{254} . Semua bahan kimia tersebut mempunyai derajat *pro analysis*.

Alat yang digunakan yaitu seperangkat alat refluks, corong pisah dan KLT. Instrumen yang digunakan yaitu KG Hewlett Packard-5890 dilengkapi dengan detektor FID dan kolom HP-5 (panjang kolom 30 m, ketebalan 0,25 μm , diameter 0,32 mm) berisi fasa diam 5% fenil/ 95% metilpolisiloksan, KG-SM Shimadzu QP2010S dilengkapi dengan kolom Restex Rtx-5 MS (panjang kolom 30 m, ketebalan 0,25 μm , diameter 0,25 mm) dengan fasa diam 5% difenil/ 95% dimetilpolisiloksan dan spektrofotometer FT-IR Shimadzu 8400S.

Prosedur

Karakterisasi Senyawa *Starting Material l-mentol*

l-mentol dikarakterisasi berdasarkan penentuan sifat fisik dan analisis dengan KLT, KG-SM dan FT-IR. *l*-mentol dikarakterisasi menggunakan plat KLT silika GF_{254} dan dilusi dengan eluen n-heksana:etil asetat 9:1 dengan larutan penampak noda H_2SO_4 5 % dalam metanol. Kemudian plat dikeringkan dan dipanaskan di atas *hotplate* hingga tampak noda berwarna kuning. Karakterisasi gugus fungsi *l*-mentol menggunakan spektrofotometer FT-IR dengan melapiskan sampel pada lempeng NaCl. Selanjutnya lempeng NaCl diletakkan diantara dua celah *cell holder* yang dilewati berkas sinar dan spektrum IR-nya diatur pada rentang bilangan gelombang 4000-400 cm^{-1} . Analisis tingkat kemurnian *l*-mentol dilakukan dengan KG-SM. Sebanyak 0,05 μL *l*-mentol diinjeksikan menggunakan *syringe* pada instrument KG-SM. Temperatur kolom diatur pada 70 °C dengan kenaikan 10 °C/menit dan kecepatan aliran gas diatur konstan pada 20,9 mL/menit.

Sintesis Mentil Propionat Melalui Reaksi Esterifikasi

Sebanyak 3,9 g (0,025 mol) *l*-mentol dan 1,85 mL (0,025 mol) asam propionat dimasukkan ke dalam labu leher tiga yang berisi 10 mL dietil eter. Selanjutnya sebanyak 0,12 g (0,001 mol) katalis H_2SO_4 ditambahkan dalam campuran dan direfluks selama 1 jam pada temperatur 60 °C. Hasil refluks berupa campuran berwarna kuning, dimasukkan ke dalam corong pisah dan ditambah dengan 10 mL larutan 10 % NaHCO_3 . Kemudian campuran tersebut

dikocok selama 5 menit dan didiamkan hingga fasa organik dan fasa air terpisah. Perlakuan tersebut dilakukan berulang-ulang sampai pH netral. Selanjutnya fasa organik dipisahkan dari fasa air dan ditambah dengan MgSO₄ anhidrat sedikit demi sedikit hingga air dalam fasa organik terikat dengan MgSO₄. Hasil sintesis yang diperoleh ditimbang dan dimasukkan dalam *vial* berkapasitas 5 mL serta dialiri gas N₂ untuk menguapkan pelarut. Kemudian ditutup rapat dan disimpan dalam lemari pendingin. Prosedur yang sama dilakukan untuk rasio mol *l*-mentol:asam propionat 1:2 (E₂), 1:3 (E₃) dan 1:4 (E₄). Karakterisasi hasil sintesis dilakukan berdasarkan penentuan sifat fisik meliputi warna dan bau serta dianalisis dengan KLT, KG, KG-SM dan FT-IR.

Rasio mentil propionat terhadap campuran hasil sintesis ditentukan dengan data luas area kromatogram hasil analisis KG yang dihitung dengan Persamaan (1) sebagai berikut:

$$\text{Rasio mentil propionat} = \frac{\% \text{ area mentil propionat}}{\% \text{ area senyawa penyusun hasil sintesis}} \times 100 \% \quad (1)$$

Selain itu, massa dan rendemen mentil propionat hasil penelitian ditentukan dengan KG berdasarkan data kromatogram hasil analisis KG yang dihitung dengan menggunakan Persamaan (2) dan (3) sebagai berikut:

$$\text{Massa} = \frac{\% \text{ area mentil propionat}}{\% \text{ area senyawa penyusun hasil sintesis}} \times \text{massa hasil sintesis} \quad (2)$$

$$\text{Rendemen} = \frac{\text{massa mentil propionat penelitian}}{\text{massa mentil propionat teoritis}} \times 100 \% \quad (3)$$

HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil karakterisasi sifat fisik *l*-mentol menunjukkan bahwa padatan *l*-mentol mempunyai bau segar dan berwarna putih. Hasil analisis *l*-mentol dengan KLT diperoleh 1 noda berwarna kuning kecoklatan dengan nilai R_f 0,42. Nilai R_f tersebut telah mendekati nilai R_f mentol pada ekstrak daun peppermint (*Mentha piperita*) dan spearmint (*Mentha spicata*) yaitu sebesar 0,35-0,40 yang menggunakan eluen etil asetat 10 % dalam n-heksana pada penelitian Pelter *et al.* [7]. Sedangkan hasil karakterisasi *l*-mentol dengan FT-IR menunjukkan adanya serapan –OH alkohol pada bilangan gelombang 3261,4 cm⁻¹, serapan C-O ulur alkohol sekunder pada bilangan gelombang 1045,35 cm⁻¹ dan C-H ulur pada bilangan gelombang 2956,67-2927,74 cm⁻¹. Hasil analisis KG-SM terhadap *l*-mentol diperoleh TIC yang menunjukkan puncak pada waktu retensi (t_R) 17,02 menit dengan area sebesar 99,04 %. Puncak tersebut menghasilkan spektrum massa

senyawa yang sama dengan spektrum massa mentol dalam pustaka WILEY7. Hasil analisis KG-SM tersebut menunjukkan *l*-mentol yang digunakan mempunyai kemurnian tinggi.

Untuk memonitoring terbentuknya mentil ester pada hasil sintesis maka dilakukan analisis dengan KLT. Analisis hasil KLT E₁-E₄ menunjukkan hasil sintesis berupa campuran karena diperoleh 2 noda berwarna kuning kecoklatan dimana noda I mempunyai nilai R_f sama dengan nilai R_f mentol yaitu 0,42. Sedangkan noda II dengan nilai R_f 0,88 adalah produk hasil esterifikasi yaitu mentil ester. Berikut disajikan data nilai R_f KLT hasil sintesis E₁-E₄.

Tabel 1. Data nilai R_f KLT hasil sintesis E₁-E₄

Kromatogram*	Nilai R_f Noda I*	Nilai R_f Noda II*
E ₁	0,41	0,88
E ₂	0,40	0,88
E ₃	0,40	0,88
E ₄	0,42	0,86

*) E₁= rasio mol *l*-mentol:asam propionat 1:1 ; E₂ = 1:2 ; E₃ = 1:3 ; E₄ = 1:4. Noda I = mentol ; Noda II= mentil ester

Berdasarkan Tabel 1 menunjukkan bahwa semua hasil esterifikasi belum bereaksi sempurna menghasilkan ester. Hasil sintesis berupa cairan kental berbau harum tajam dan hasil esterifikasi E₁ berwarna kuning dan E₂-E₄ berwarna kuning kecoklatan. Warna yang semakin coklat dari E₂-E₄ mengindikasikan produk mengalami oksidasi karena peningkatan jumlah asam propionat yang digunakan. Hasil sintesis E₁, E₂, E₃, E₄ mempunyai berat berturut-turut 2,64, 2,42, 1,93 dan 2,35 g.

Selanjutnya campuran hasil sintesis dikarakterisasi dengan KG untuk mengetahui rasio, massa, dan rendemen *l*-mentil propionat. Pada kromatogram KG terlihat 2 puncak yang menunjukkan 2 komponen dengan t_R =8,22 menit dan 11,45 menit berturut-turut diduga *l*-mentol dan *l*-mentil propionat. Puncak *l*-mentil propionat lebih lambat karena bersifat kurang polar dibandingkan dengan *l*-mentol. Jenis kolom HP-5 bersifat non polar sehingga senyawa yang bersifat kurang polar seperti *l*-mentil propionat akan cenderung tertahan dalam fasa diam dan terelusi lebih lambat. Hasil perhitungan rasio *l*-mentil propionat terhadap campuran hasil sintesis, massa, dan rendemen berturut-turut digunakan Persamaan (1), (2) dan (3) disajikan pada Tabel 2:

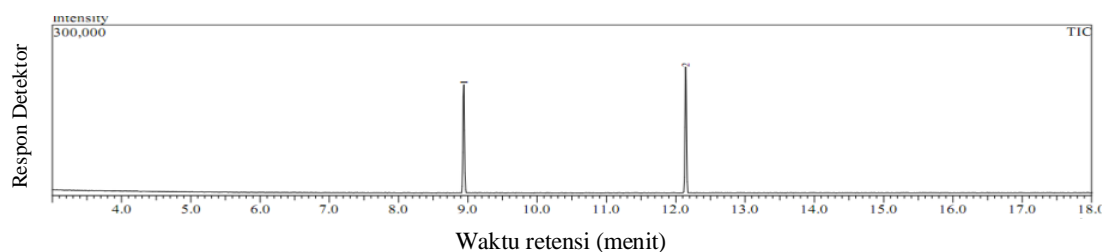
Tabel 2. Data hasil perhitungan analisis kromatogram KG

Hasil Sintesis	%Area M*	%Area MP*	Rasio MP (%)	Rendemen MP (%)
E ₁	27,24	22,53	22,53	22,5
E ₂	56,85	27,13	27,13	14,7
E ₃	23,81	7,27	7,27	8,5
E ₄	50,73	3,46	3,46	2,8

*) M = *l*-mentol ; MP = *l*-mentil propionat

Berdasarkan Tabel 2, rasio *l*-mentil propionat tertinggi yaitu 22,53 % pada hasil sintesis E₁. Hal ini menunjukkan konversi *l*-mentol menjadi mentil propionat optimum pada rasio mol *l*-mentol:asam propionat 1:1. Selain itu, rendemen tertinggi mentil propionat sebesar 22,5 % diperoleh pada rasio mol reaktan 1:1 dan peningkatan mol asam propionat menurunkan rendemen *l*-mentil propionat. Penurunan rendemen *l*-mentil propionat dari E₁ hingga E₄ disebabkan karena peningkatan mol asam propionat tidak sebanding dengan peningkatan mol katalis asam sulfat yang digunakan. Hal ini dapat dijelaskan bahwa jumlah asam propionat yang terprotonasi oleh katalis asam sulfat tidak maksimal sehingga adisi nukleofilik mentol terprotonasi ke gugus karbonil asam juga tidak maksimal. Faktor lainnya karena waktu reaksi esterifikasi selama 1 jam kurang lama sehingga tumbukan antar molekulnya kurang sempurna.

Selanjutnya campuran hasil sintesis dikarakterisasi dengan KG-SM untuk mengetahui profil komponen hasil sintesis digunakan data TIC KG-SM dan spektrum massa. TIC keempat campuran hasil sintesis mempunyai jumlah puncak dan t_R yang sama. Berikut disajikan TIC KG-SM campuran hasil sintesis E₁ pada Gambar 1.



Gambar 1. TIC KG-SM campuran hasil sintesis pada E₁

Berdasarkan Gambar 1 menunjukkan adanya 2 puncak yang mengindikasikan 2 senyawa dengan t_R 8,94 menit dan 12,14 menit. Puncak pertama dengan t_R 8,94 menit menghasilkan spektrum massa senyawa dengan puncak m/z 138, 123, 109, 95, 81, 71, 67, 55 dan 41. Spektrum massa tersebut mempunyai kemiripan dengan puncak m/z dari fragmentasi senyawa mentol dalam pustaka WILEY7. Hasil analisis KG-SM terhadap *l*-mentol dan hasil sintesis menunjukkan ada perbedaan t_R antara *l*-mentol sebelum sintesis (t_R 17,02 menit) dengan *l*-mentol dalam campuran hasil sintesis (t_R 8,94 menit). Perbedaan tersebut diduga karena perbedaan kondisi operasional pada pengukuran. Sedangkan puncak kedua dengan waktu retensi 12,14 menit mempunyai m/z 138, 123, 109, 95, 81, 71 dan 67. Puncak ion molekul dari mentil propionat yaitu m/z 212 tidak muncul, tetapi yang muncul puncak dengan m/z 138 menunjukkan ion fragmen dari M-74 sebagai akibat lepasnya molekul asam propionat yang disebabkan karena

l-mentil propionat tidak stabil. Hasil sintesis masih berupa campuran yaitu mentol dan *l*-mentil propionat.

Selanjutnya untuk mengetahui gugus fungsi campuran hasil analisis dilakukan dengan FT-IR. Pada spektrum FT-IR hasil sintesis E₁-E₄ menunjukkan adanya serapan C=O ester pada bilangan gelombang 1733,89 cm⁻¹. Serapan khas ester tersebut didukung dengan adanya serapan C-O ester pada bilangan gelombang 1195,78 cm⁻¹ dan C-H ulur pada 2954,74-2923 cm⁻¹. Selain itu adanya mentol dalam hasil sintesis ditunjukkan dengan serapan -OH ulur pada bilangan gelombang 3363,62 cm⁻¹ dengan intensitas lemah.

KESIMPULAN

Reaksi esterifikasi *l*-mentol dengan asam propionat menghasilkan *l*-mentil propionat berupa cairan kental berwarna kuning, berbau tajam dan diperoleh rendemen tertinggi sebesar 22,5 % pada rasio mol *l*-mentol:asam propionat 1:1. Peningkatan mol asam propionat berpengaruh terhadap produk ester *l*-mentil propionat, dimana peningkatan mol asam propionat akan menurunkan produk mentil propionat.

DAFTAR PUSTAKA

1. Kamatou, G. P. P., I. Vermaak, A. M. Viljoen, dan B. M. Lawrence, 2013, Menthol: A simple monoterpene with remarkable biological properties, *Photochemistry*, pp. 1-11.
2. Zeng Z., Li Cui, W. Xue, J. Chen dan Y. Che, 2012, Recent developments on the mechanism and kinetics of esterification reaction promoted by various catalysts, *Chemical Kinetics*, pp. 255-282.
3. Zeki, N. S. A., M. H. Al-Hassani, dan H. A. Al-Jendeel, 2010, Kinetic study of esterification reaction, *Al-Khwarizmi Engineering Journal*, 6, pp. 33-42.
4. Kobayasi, T., T. Nagao, A. Kawashima, Y. Watanabe, dan Y. Shimada, 2004, Synthesis of polyunsaturated fatty acid *l*-menthyl ester through lipase-catalyzed esterification in an organic solvent free system, *Journal of Oleo Science*, 53, pp. 309-312.
5. Zhongxian, L., Y. Chu, Y. Han, Y. Wang, dan J.Liu, 2005, Enzymatic esterification of *dl*-menthol with propionic acid by lipase from *Candida cylindracea*, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 80, pp. 1365-1370.
6. Solomons, T. W. G., C. B. Fryhle, 2011, Organic chemistry 10th edition, John Willey and Sons Inc., New York.
7. Pelter, L. S. W., A. Amico, N. Gordon, C. Martin, D. Sandifer, dan M. W. Pelter, 2008, Analysis of peppermint leaf and spearmint leaf extracts by thin layer chromatography, *Journal of Chemical Education*, 85, pp. 133-134.