

SINTESIS OKTILEUGENILOKSI ETANOAT DARI EUGENOL

Retno Ariadi Lusiana¹, Dwi Siswanta²

¹Laboratorium Kimia Analitik Jurusan Kimia FMIPA UNDIP 50275

²Jurusan Kimia FMIPA UGM Yogyakarta

ABSTRAKS

Telah disintesis senyawa ester oktil eugeniloksi etanoat dari bahan dasar eugenol dengan metode Furnish. Analisis struktur dilakukan secara fisiko-kimia, seperti kromatografi gas, ¹H-NMR, infra merah dan GC-MS. Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa senyawa oktil eugeniloksi etanoat berhasil didapatkan melalui reaksi esterifikasi.

(Kata kunci : eugenol, oktil eugeniloksi etanoat)

ABSTRACT

Ester Octyl eugeniloxo ethanoate have been synthesized from eugenol with Furnish method. Structure analyzed has been formed using fisico-chemistry method, like Gas Chromatography, ¹H-NMR, Infra red spectroscopy and GC-MS. Results of study showed that octyl eugeniloxo ethanoate can be isolated with esterification method.

(Key words : eugenol, octyl eugeniloxo ethanoate)

PENDAHULUAN

Indonesia dengan sumber daya alam yang melimpah kaya dengan senyawa bahan alam yang belum dimanfaatkan secara maksimal. Sebagai negara penghasil minyak atsiri utama di dunia, yang salah satunya adalah minyak daun cengkeh, Indonesia memenuhi hampir separuh dari kebutuhan minyak daun cengkeh dunia pada awal tahun delapan puluhan (Anwar, 1994). Pemanfaatan minyak ini di Indonesia masih sangat terbatas, hanya digunakan untuk penghilang rasa (penawar) sakit gigi. Sebagian besar lainnya adalah untuk komoditas ekspor. Minyak daun cengkeh mengandung dua komponen utama yaitu senyawa fenolik eugenol dan seskuiterpen kariofilena. Kandungan eugenol dari minyak daun cengkeh sekitar 80-90% berat (Guether, 1948). Eugenol banyak digunakan sebagai bahan awal untuk pembuatan senyawa lain yang mempunyai nilai ekonomis lebih tinggi (Eugster). Diantaranya adalah pembuatan vanilin, digunakan sebagai penyedap makanan, dan metil eugenol digunakan dalam dunia industri. Eugenol dapat digunakan sebagai bahan awal sintesis suatu senyawa karena adanya tiga gugus fungsional yang terikat padanya yaitu gugus allil, hidroksi dan metoksi.

Terobosan baru dilakukan oleh Selamat (1999) yang berhasil mensintesis amileugenol, yang selanjutnya dimanfaatkan sebagai suatu *plasticizer* membran polimer cair elektroda selektif ion (ESI). Kadidae (2000) berhasil mensintesis benzileugenol yang dimanfaatkan

sebagai komponen membran ESI. Dengan memperhatikan struktur kimia dari eugenol serta keberhasilan Selamat(1999) dan Kadidae(2000) dalam membuat turunan eugenol, maka sebagai salah satu usaha untuk meningkatkan nilai ekonomis eugenol, dalam penelitian ini akan dilakukan sintesis butil eugeniloksi etanoat melalui suatu reaksi esterifikasi eugenol. Dengan demikian apabila penelitian ini dapat berhasil dengan baik diharapkan akan dapat meningkatkan nilai ekonomis eugenol, khususnya untuk pengembangan industri kimia nasional.

Dalam penelitian ini telah berhasil disintesis senyawa oktil eugeniloksi etanoat yang merupakan turunan dari eugenol melalui suatu reaksi esterifikasi dengan menggunakan metode Furnish.

METODA PENELITIAN

Bahan-bahan kimia dan peralatan yang digunakan :

Bahan Kimia

Bahan-bahan Kimia yang digunakan dalam penelitian ini mempunyai derajat kemurnian pro-analisis, kecuali bila disebutkan lain. Bahan-bahan untuk sintesis terdiri dari eugenol (PT Indesso), asam klorida (E.Merck), dietil eter (Analar), gas N₂, tionil klorida (E.Merck), butanol (E.Merck), oktanol (E.Merck), natrium hidroksida (E. Merck), asam kloro asetat (E. Merck), natrium sulfat nirhidrat (E. Merck), kloroform (Analar), akuades, dan akuabides.

Peralatan

Neraca analitik merk Mettler AE 200, pengaduk gelas, pengaduk magnet, seperangkat alat destilasi fraksinasi, seperangkat alat refluks, evaporator Buchi, kromatografi gas merk Hewlett Packard 5890 series II, spektrometer inframerah merk Shimadzu FTIR-8201 PC, spektrometer $^1\text{H-NMR}$ merk JEOLMY-60, kromatografi gas-spektrometer massa (GC MS) merk Shimadzu QP-5000, alat-alat gelas merk Pyrex, kertas pH universal, kertas saring.

Eksperimen

Metoda penelitian yang digunakan sesuai dengan metoda yang digunakan oleh Furnish dkk., 1978.

1. Sintesis eugeniloksi asetat (EOA)

Sebanyak 0,01 mol eugenol dimasukkan ke dalam labu didih, lalu ditambahkan larutan NaOH 33%. Selanjutnya campuran diaduk dan ditambahkan larutan asam kloroasetat 50% sambil terus diaduk. Setelah penambahan selesai, campuran dipanaskan pada penangas air mendidih selama kurang lebih 2 jam. Campuran didinginkan, kemudian ditambahkan air dan diasamkan dengan HCl sampai pH 1. Selanjutnya campuran diekstraksi dengan dietil eter. Hasil ekstraksi dicuci dengan air, kemudian diekstraksi kembali dengan natrium karbonat 5% dan selanjutnya diasamkan kembali dengan asam klorida sampai pH 1. Hasil ekstraksi yang diperoleh kemudian dikristalisasi. Kristal yang terbentuk selanjutnya disaring, dikeringkan dalam desikator. Sebagian dari kristal dilarutkan dalam kloroform yang selanjutnya dianalisis dengan GC, IR, $^1\text{H-NMR}$, GC-MS.

2. Sintesis oktil eugeniloksi etanoat (OEE)

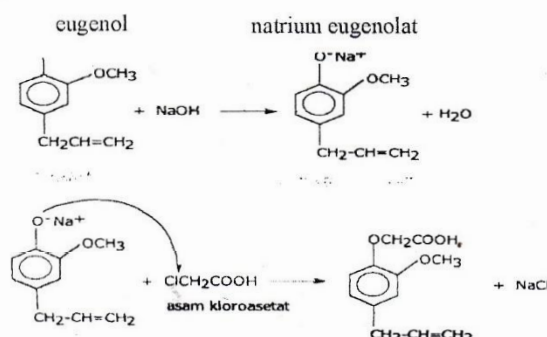
Sebanyak 0,01 mol asam eugeniloksi asetat dimasukkan ke dalam labu leher tiga dengan peralatan tambahan (corong penambah, refluks) serta dihubungkan dengan gas N_2 pada leher labu lainnya. Asam EOA tersebut lalu ditambahkan tionil klorida dalam corong penambah selama ± 30 menit. Kemudian campuran direfluks selama 90 menit dalam penangas air hangat (40°C) dan dibiarkan dingin. Selanjutnya kedalam campuran ditambahkan 0,01 mol oktanol dalam corong penetes selama 30 menit dan direfluks kembali dalam penangas air hangat (40°C) selama 60 menit. Setelah dingin hasil yang didapat dicuci dengan air, natrium klorit dan kloroform. Hasil ekstraksi dikeringkan dengan natrium sulfat anhidrat disaring kemudian dievaporasi

untuk menghilangkan pelarut yang tersisa. Pemurnian dilakukan dengan destilasi fraksinasi pengurangan tekanan, selanjutnya hasil yang didapat dianalisis dengan GC, IR, $^1\text{H-NMR}$ dan GC-MS.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil Sintesis Asam Eugenil Oksi Asetat (EOA)

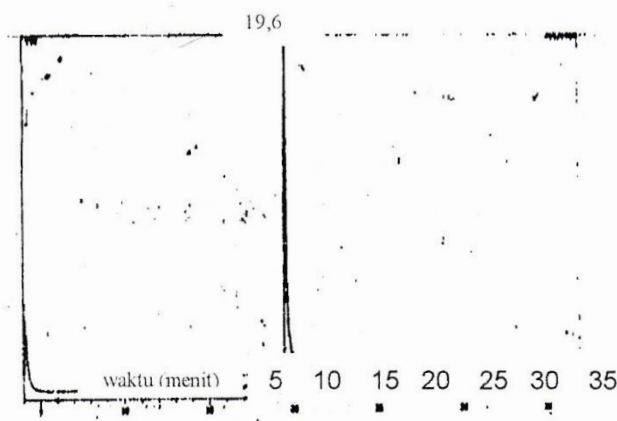
Sintesis asam eugenil oksi asetat merupakan tahap awal untuk mensintesis senyawa ester. Reaksi pembentukan asam ini dilakukan dengan merefluks campuran eugenol, NaOH dan asam kloroasetat selama 2 jam. Reaksi yang terjadi dapat dilihat pada gambar 1.



Gambar 1 Reaksi eugenol dengan NaOH dan asam kloroasetat.

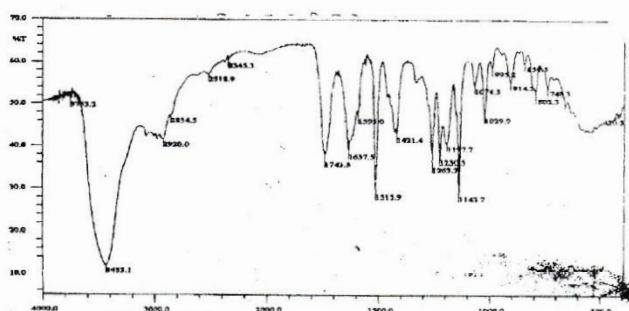
Asam yang terbentuk berupa kristal putih, berbentuk jarum dengan titik leleh $85-89^\circ\text{C}$, hasil yang diperoleh sebesar 85%. Selanjutnya asam hasil sintesis dianalisis dengan kromatografi gas, spektrometri infra merah, kromatografi gas-spektrometri massa dan spektrometri $^1\text{H-NMR}$.

Hasil kromatogram kromatografi gas dari asam eugeniloksi asetat diperlihatkan pada gambar 2 dimana kromatogram terdiri atas 1 puncak dengan kemurnian 100% dan waktu retensi 19,6 menit.

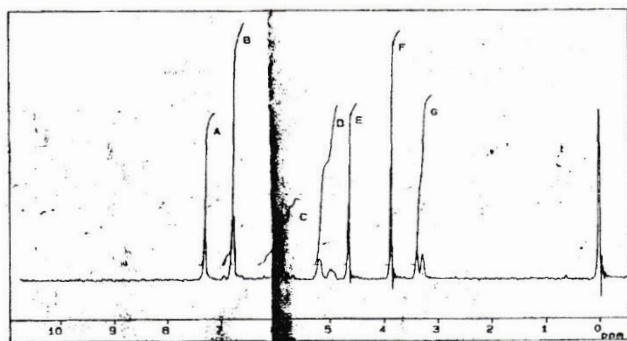


Gambar 2 Kromatogram kromatografi gas asam OEA

Analisis asam hasil sintesis dengan spektrometer inframerah memberikan data seperti pada gambar 3. Pita serapan lebar pada $3433,1\text{cm}^{-1}$ menunjukkan adanya gugus -OH. Serapan pada daerah $1300-1000\text{cm}^{-1}$ menunjukkan adanya gugus eter (-C-O). Keberadaan senyawa aromatis ditunjukkan oleh pita-pita serapan $1515,9\text{cm}^{-1}$ dan $1595,0\text{cm}^{-1}$. Pita-pita serapan yang muncul pada daerah $900-800\text{cm}^{-1}$ menunjukkan bahwa senyawa aromatis tersubstitusi 1,2,4. Pita serapan pada $1637,5\text{cm}^{-1}$ merupakan serapan karakteristik untuk rentangan -C=C-. Serapan yang muncul pada $1743,5\text{cm}^{-1}$ menunjukkan adanya ikatan karbonil -C=O dari asam karboksilat. Pita-pita serapan pada daerah $995,2\text{cm}^{-1}$ dan $914,2\text{cm}^{-1}$ merupakan gugus tak jenuh yang berupa vinil (-C=CH₂). Pita serapan pada daerah $3000-2800\text{cm}^{-1}$ menunjukkan vibrasi rentangan (-CH₃) dan serapan metilena (-CH₂) ditunjukkan oleh serapan pada $1421,4\text{cm}^{-1}$. Berdasarkan data spektra IR yang diperoleh, dapat disimpulkan bahwa senyawa hasil sintesis mengandung inti aromatis tersubstitusi 1,2, dan 4; gugus eter (-C-O-C); gugus -OH; gugus karbonil -C=O; metilen -CH₂, gugus vinil-C=C.



Gambar 3 Spektra inframerah asam eugenil oksasi etanoat
 Analisis asam dengan spektrometer ¹H-NMR dapat dilihat pada gambar 4. Dari gambar tersebut didapat data tentang pergeseran kimia dan interpretasi kedudukan proton sebagaimana terlihat pada tabel 1



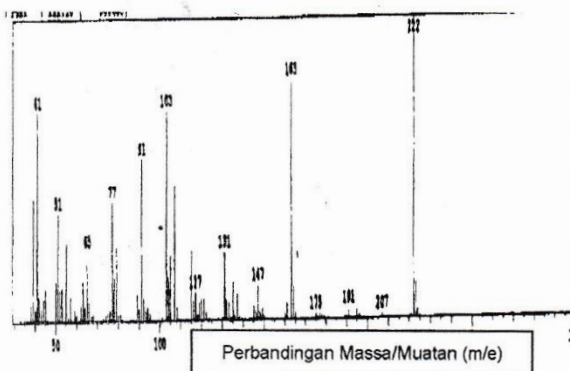
Gambar 4 Spektra ¹H-NMR dari asam EOA

Tabel 1 Data hasil analisis dengan spektrometer ¹H-NMR

Puncak	Pergeseran Kimia	Kenampakan	Jumlah dan Kedudukan Atom H
A	7,5 - 7,0	Singlet	2H dari benzena
B	7,0 - 6,5	Singlet	1H dari benzena
C	6,5 - 5,5	Multiplet	1H dari -C=C-
D	5,4 - 4,8	Doblet	2H dari =CH
E	4,7 - 4,5	Singlet	2H dari O-CH ₂ -C
F	4,0 - 3,8	Singlet	3H dari O-CH ₃
G	3,5 - 3,2	Doblet	2H dari Ph-CH ₂

Pelarut : CDCl₃; standar : TMS, 60 MHz

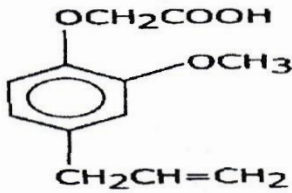
Analisis senyawa dengan spektrometer massa (SM) memberikan informasi berupa limpahan relatif ion-ion molekuler, ion-ion pecahan dan ion-ion radikal pecahan Spektrum massa adalah gambar antara limpahan relatif versus perbandingan massa/muatan (m/e) (Sastrohamidjojo, 1991). Hasil analisis dengan MS menunjukkan senyawa hasil sintesis mempunyai massa molekul relatif=222 gram/mol, sesuai dengan massa molekul relatif teoritis EOA yaitu 222 (gambar 5)



Gambar 5 Spektra kromatografi gas-spektrometri massa dari asam EOA

Puncak ion molekuler asam aromatik cukup besar/menonjol. Puncak ion lemah pada m/e 207 karena lepasnya -CH₃. Kemudian disusul pemutusan ikatan R-O yang memunculkan puncak pada m/e 191. Puncak menonjol pada 163 terbentuk karena lepasnya gugus -CH₂CO₂H. Pemutusan ion -O menimbulkan puncak pada m/e 147, kemudian disusul pemutusan ikatan metilena pada puncak m/e 131. Putusnya gugus -CH₂-CH₃ membentuk puncak menonjol pada m/e 103. Suatu puncak menonjol pada m/e 91 (C₆H₅CH₂⁺) menyatakan adanya cincin benzena terganti gugus alkil. Monoalkil benzena muncul pada m/e 77 (C₆H₅⁺). Puncak menonjol pada m/e 41 berkaitan dengan pembukaan cincin dengan rumus C_nH_{2n-1} dengan n = 3.

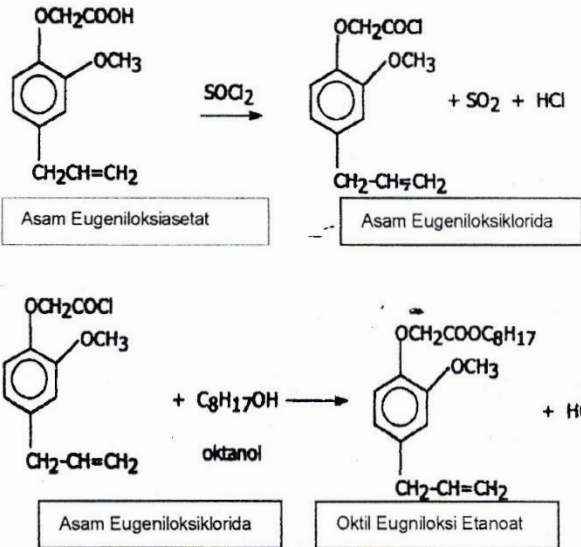
Dengan memperhatikan informasi dan data dari gambar 2, 3, 4 dan 5 maka disimpulkan bahwa struktur senyawa yang diperoleh dari hasil sintesis adalah :



Gambar 6 Struktur asam EOA

Hasil Sintesis Oktil Eugeniloksi Etanoat (OEE)

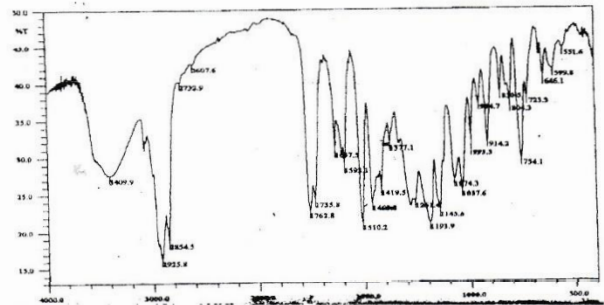
Ester oktil eugeniloksi etanoat (OEE) disintesis dari asam EOA yang direaksikan dengan oktanol dengan bantuan tionil klorida (SOCl₂) sehingga terbentuk zat antara eugeniloksi klorida. Adapun reaksinya adalah sebagai berikut :



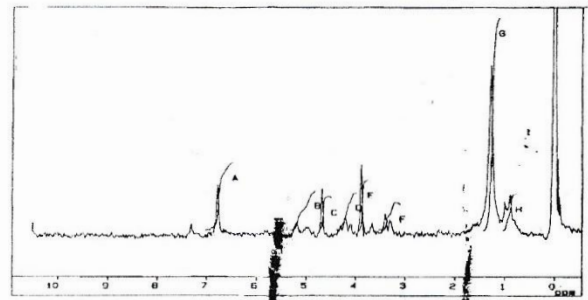
Gambar 7 Reaksi pembentukan ester oktileugeniloksi etanoat

Senyawa yang didapat berupa cairan agak kental, berwarna kecoklatan dan berbau tajam. Senyawa ini kemudian dianalisis dengan kromatografi gas, spektrometer inframerah, spektrometer ¹H-NMR.

Dari kromatogram kromatografi gas didapatkan hasil sebesar 82%. Analisis ester dengan spektrometer inframerah memberikan data yang hampir sama dengan data dari asam EOA. Pada data spektra IR muncul gugus spesifik untuk ester yaitu hilangnya serapan -OH pada 3433,1 cm⁻¹ dan munculnya serapan pada 1735,8 cm⁻¹ dan 1762,8 cm⁻¹ yang karakteristik untuk gugus ester (lihat gambar 8).



Gambar 8 Spektra inframerah ester OEE



Gambar 9 Spektra ¹H-NMR OEE

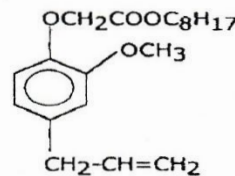
Analisis ester dengan spektrometer ¹H-NMR didapatkan gambar spektra sebagaimana disajikan pada gambar 9. Dari spektra tersebut diperoleh data-data pergeseran kimia interpretasi kedudukan proton sebagaimana terlihat pada tabel 2.

Tabel 2 Data interpretasi spektra ¹H-NMR OEE

Puncak	Pergeseran Kimia δ (ppm)	Kenampakan	Jumlah dan Kedudukan Atom H
A	6,9 – 6,8	Singlet	3H dari benzena
B	5,2 – 4,9	Doblet	1H dari =CH ₂
C	4,9 – 4,6	Singlet	2H dari -CH ₂
D	4,5 – 4,0	Triplet	2H dari COO-CH ₂
E	4,0 – 3,9	Singlet	3H dari O-CH ₃
F	3,5 – 3,2	Doblet	2H dari Ph-CH ₂
G	1,7 – 1,2	Multiplet	H dari -CH ₂ -CH ₂ -
H	1,2 – 0,8	Doblet	3H dari -C-CH ₃

Pelarut : CDCl₃ ; standar : TMS, 60 MHz

Dari informasi dan data-data yang didapat diatas dapat disimpulkan bahwa proses esterifikasi yang telah dilakukan berhasil membentuk senyawa ester OEE dengan struktur kimia seperti terlihat pada gambar 10.



Gambar 10 Struktur ester OEE

KESIMPULAN

Berdasarkan interpretasi data yang telah dihasilkan dapat disimpulkan bahwa penelitian ini telah berhasil mensintesis senyawa ester oktil eugeniloksi etanoat yang merupakan turunan dari eugenol.

UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terima kasih ditujukan kepada DIKTI selaku penyandang dana dan teman-teman yang telah membantu selama penelitian sehingga penelitian bisa berhasil.

DAFTAR PUSTAKA

1. Anwar, C., 1994, *The Conversation of Eugenol into More Valuable Substances*, Dissertation, Gadjah Mada University, Yogyakarta.
2. Eugser, R., Rozatzin, T., Rusterholz, B., Aebersold, B., Pedrozza, U., Ruegg, D., Schmid, A., Spichiger, U.E., Simon, W., 1994, *Plastizers for Liquid Polymer, Membran of Ion Selective Chemical Sensors*, Anal. Chim Acta, 284, 1- 13.
3. Furnish, B.S., Hannaford, J., Smith, P.W.G., Tat Chel, A.R., 1978, *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*, Fourth Edition, The English Language Book Society & Longman, London.
4. Guenther, E., 1948, *The Essential Oils, Individual Essential Oils of The Plant Families*, Vol. 4., D., Van Nostrand Co. Inc., New York, 436-437.
5. Kadidae, L. O., 2000, *Sintesis Benzileugenol dan Pemanfaatannya Sebagai Komponen Membran Elektroda Selektif Ion*, Tesis, Gadjah Mada, Yogya.
6. Ningsih, I., 1995, *Polimerisasi Amilisoegenol dengan Asam Sulfat Pekat*, Skripsi, FMIPA, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.
7. Sastrohamidjojo, H., 1981, *a Study of Some Indonesian Essential Oils*, Dissertation, Gadjah Mada, Yogyakarta.
8. Selamat, I.N., 1999, *Pemanfaatan Amileugenol sebagai Plasticizer Membran Polimer Cair Elektrode Selektif Ion*, Tesis, universitas Gadjah Mada, Yogya.
9. Silverstein, R.M., Bassler, G.C., Morrill, T.C., 1991, *Spectrometric Identification of Organic Compounds.*, Fifth Edition John Wiley and Sons, Inc., New York.
10. Windoliz, M., 1976, *The Merck Index*, Ninth Edition, Merck and Co Inc., Rahway.