



TRANSFORMASI EUGENOL MENJADI ISOEUGENOL ASETAT MELALUI ISOMERISASI DAN ASETILASI

Priyosetyoko*) Sudarmin dan Edy Cahyono

Jurusan Kimia FMIPA Universitas Negeri Semarang

Gedung D6 Kampus Sekaran Gunungpati Telp. (024)8508112 Semarang 50229

Info Artikel

Sejarah Artikel:
Diterima September 2014
Disetujui Oktober 2014
Dipublikasikan November 2014

Kata kunci:
eugenol transformasi
isomerisasi asetilasi

Abstrak

Eugenol merupakan komponen utama dalam minyak cengkeh. Telah dilakukan transformasi terhadap eugenol menjadi isoeugenol asetat melalui isomerisasi eugenol dengan memindahkan ikatan rangkap dua alil ke posisi konjugasi pada cincin benzena yang dilanjutkan asetilasi terhadap gugus hidroksil. Isomerisasi eugenol dilakukan dengan katalis KOH dalam pelarut etilen glikol selama 6 jam temperatur 150°C menghasilkan isoeugenol dengan kemurnian 84,85%. Asetilasi dilakukan menggunakan anhidrida asetat dengan katalis natrium asetat tanpa pelarut dan pelarut diklorometana pada temperatur 135°C masing-masing divariasi waktu reaksi 4, 6, dan 8 jam. Waktu yang optimum untuk reaksi asetilasi tanpa pelarut adalah 6 jam menghasilkan isoeugenol asetat dengan kemurnian 70%. Waktu yang optimum untuk asetilasi isoeugenol dalam pelarut diklorometana adalah 8 jam menghasilkan isoeugenol asetat dengan kemurnian 81,60%.

Abstract

Eugenol is the main component in clove oil. Transformation of eugenol into isoeugenol acetate has been produced through delocalized the allyl double bond to conjugation position on the benzene ring, followed by acetylation of the hydroxyl groups. Isomerization of eugenol using catalyst KOH in ethylene glycol for 6 hours with a temperature of 150°C produced with isoeugenol purity of 84.85%. Acetylation carried out using acetic anhydride with sodium acetate catalyst without solvent and solvent dichloromethane at a temperature of 135°C, respectively varied reaction time 4, 6, and 8 hours. Optimum time acetylation isoeugenol without solvent is 6 hours to yield isoeugenol acetate with purity of 70%. Optimum time acetylation isoeugenol in solvent dichloromethane is 8 hours to yield isoeugenol acetate with purity of 81.60%

Pendahuluan

Di bidang tanaman obat negara Indonesia dikenal sebagai salah satu dari 7 negara yang keaneragaman hayatinya terbesar kedua setelah Brazil, tentu sangat potensial dalam mengembangkan obat herbal yang berbasis pada tanaman obat (Radji; 2005). Macam-macam senyawa metabolit sekunder yang paling sering dikembangkan dalam bidang obat analgetik dan anti-inflamasi meliputi golongan: alkaloid, steroid, flavonoid dan terpenoid (Calixto, *et al.*; 2000). Indonesia merupakan produsen utama minyak cengkeh (Rusli; 2010). Salah satu pemanfaatan minyak cengkeh yang paling pesat adalah sebagai komoditi ekspor adalah sebagai minyak atsiri (Mangkusiwi, *et al.*; 2012).

Komponen minyak cengkeh yaitu eugenol, β -kariofilen, α -humulen, metil eugenol, dan eugenol asetat (Kegley, *et al.*; 2008). Hasil penelitian Muryeti (2011) menunjukkan bahwa isoeugenol mempunyai potensi bioaktivitas yang lebih tinggi dibandingkan dengan eugenol. Potensi bioaktivitas isoeugenol pada penelitian tersebut yaitu terhadap sel kanker leukemia. Isoeugenol asetat sendiri banyak digunakan pada industri parfum, sabun, dan deterjen. Hildago, *et al.* (2009) menyatakan bahwa isoeugenol asetat mempunyai aktifitas sebagai antioksidan dan antiinflamasi. Isomerisasi eugenol dapat dilakukan dengan mereaksikan eugenol dengan KOH dalam pelarut etilen glikol. Kondisi temperatur pada penelitian tersebut 160°C selama 5 jam (Carrasco, *et al.*; 2008).

Purwono, *et al.* (2003) telah berhasil melakukan reaksi asetilasi isoeugenol dengan mereaksikan isoeugenol dengan anhidrida asam asetat dengan katalis natrium asetat anhidrat menggunakan pelarut dietil eter. Kondisi temperatur pada penelitian tersebut yaitu pada temperatur kamar dengan waktu asetilasi selama satu hari. Isoeugenol asetat yang dihasilkan pada penelitian tersebut menghasilkan rendemen reaksi 79,85% isoeugenol asetat. Selain itu hasil penelitian Hildago, *et al.* (2009) menunjukkan asetilasi isoeugenol juga dapat dilakukan menggunakan pelarut diklorometana pada temperatur kamar. Santos, *et al.* (2009) telah berhasil mensintesis eugenol asetat melalui asetilasi dengan anhidrida asam asetat menggunakan katalis natrium asetat pada temperatur 135°C menghasilkan eugenol asetat dengan kemurnian 98%.

Penelitian ini dilakukan dengan tujuan: (a) mengetahui bagaimana pengaruh waktu reaksi

terhadap reaksi asetilasi isoeugenol menjadi isoeugenol asetat pada temperatur 135°C dan mengetahui pengaruh penggunaan pelarut diklorometana terhadap asetilasi isoeugenol menjadi isoeugenol asetat pada temperatur 135°C

Metode Penelitian

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah: seperangkat alat destilasi sederhana, alat refluks dilengkapi dengan pendingin spiral logam tembaga, *hot plate*, spektrofotometer inframerah merek Shimadzu FT-IR-8201 PC, kromatografi gas merek Agilent seri 6820 dan kromatografi gas-spektrometri massa merek Shimadzu QP 2010S. Bahan-bahan yang digunakan adalah: senyawa eugenol dari PT. Indesso Aroma Purwokerto dengan kode USP 926, padatan KOH, HCl, anhidrida asam asetat, natrium asetat anhidrat, diklorometana, etilen glikol, kloroform, dietil eter, Na_2SO_4 anhidrat, NaHCO_3 (semuanya mempunyai *grade pro analyst* buatan Merck), gas nitrogen, es batu dan akuades.

Isomerisasi eugenol dilakukan dengan memasukkan 127 mL etilen glikol pada labu leher dua 500 mL lalu ditambahkan 31,914 g KOH, panaskan dan diaduk dengan pengaduk magnet sampai KOH larut setelah KOH larut ditambah 30 g eugenol. Didestilasi sederhana pada 125°C pada tekanan 75 mmHg, campuran kemudian direfluks pada temperatur 150°C selama 6 jam. Hasil refluks didinginkan kemudian diencerkan dengan 250 mL akuades kemudian ditambahkan HCl 25% sampai pH = 2-3. Hasil penetralan diekstraksi dengan dietil eter. Fase dietil eter ditambahkan Na_2SO_4 anhidrat kemudian didiamkan satu malam untuk mengikat sisa air. Selanjutnya penguapan pelarut menggunakan gas nitrogen.

Asetilasi isoeugenol tanpa pelarut dilakukan dengan memasukkan 1 g padatan natrium asetat anhidrat kedalam labu leher tiga, kemudian tambahkan dalam 9,75 mL anhidrida asam asetat dan 2 mL isoeugenol. Campuran kemudian direfluks yang dilengkapi dengan pendingin es dan spiral logam tembaga masing-masing pada temperatur 135°C selama 4, 6, dan 8 jam. Hasil refluks didinginkan sampai temperatur kamar kemudian ditambahkan 10 mL akuades, disentrifuse dan didiamkan selama 30 menit. Hasil penambahan air terbentuk dua lapisan. Lapisan bawah (organik) yang terbentuk diekstraksi menggunakan kloroform. Fase kloroform dinetralkan dengan 5% NaHCO_3 , kemudian fase kloroform ditambah-

kan Na_2SO_4 anhidrat dan dievaporasi dengan gas nitrogen.

Asetilasi isoeugenol dengan pelarut diklorometana dilakukan sama seperti asetilasi tanpa pelarut hanya saja ditambah pelarut diklorometana dan dietileter diganti dengan diklorometana.

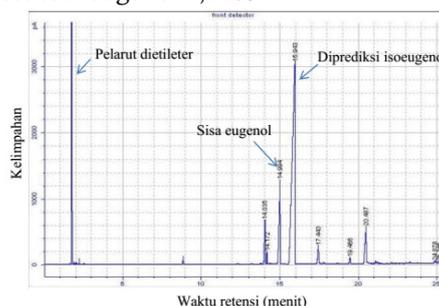
Hasil dan Pembahasan

Hasil uji sifat fisik terhadap bahan awal eugenol sebagai bahan awal penelitian telah sesuai dengan sifat fisik secara kasar eugenol dalam minyak cengkeh yang telah ditetapkan dalam SNI 06-2387-2006 yaitu wujud cair, warna kuning muda dan aroma khas minyak cengkeh. Analisis menggunakan kromatografi gas terdapat dua puncak dengan puncak tertinggi pada waktu retensi 14,794 menit merupakan puncak yang paling dominan dengan prosentase sebesar 99,93%. Puncak tersebut diprediksi sebagai puncak dari senyawa eugenol. Sedangkan sisanya 0,07% pada waktu retensi 15,847 menit adalah senyawa kariofilen.

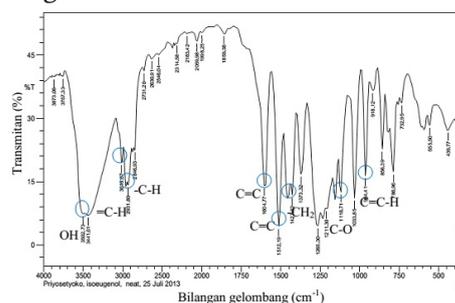
Hasil pengujian dengan spektrofotometer infra merah menunjukkan serapan tajam pada bilangan gelombang $3510,45\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya vibrasi uluran OH sesuai dengan pendapat Anderson, *et al.* (2004). Menurut Harned dan Regents (2009), serapan pada bilangan gelombang $3070,68\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya vibrasi uluran $=\text{C-H}$ aromatis. Serapan bilangan gelombang $2908,65\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya C-H alifatik. Serapan alkena $\text{C}=\text{C}$ muncul dari $1660\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ (Sastrohamidjojo; 1992). Bilangan gelombang $1604,77\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan ikatan rangkap $\text{C}=\text{C}$ alkena. Serapan pada bilangan gelombang $1512,19\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan vibrasi $\text{C}=\text{C}$ aromatis benzena. Bilangan gelombang $1118,71\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan vibrasi uluran C-O dari alkohol (fenol). Uluran tersebut antara 1300 cm^{-1} sampai 1000 cm^{-1} (Stuart; 2004). Bilangan gelombang 1033 cm^{-1} adalah vibrasi uluran C-O dari metoksi. Harned dan Regents (2009) menyatakan bahwa bilangan gelombang 910 cm^{-1} pada daerah sidik jari menunjukkan adanya $\text{C}=\text{C-H}$ tidak terkonjugasi.

Hasil analisis fisik terhadap produk isomerisasi eugenol diketahui bahwa produk yang dihasilkan mempunyai bau yang lebih wangi khas lebih wangi dan berbeda dengan bahan awal eugenol. Selain itu warna produk isomerisasi juga berbeda yaitu kuning kecoklatan. Untuk mengidentifikasi kemurnian produk hasil isomerisasi dilakukan dengan menggunakan alat kromatografi gas yang meng-

hasilkan produk isomerisasi sebesar 72,82% dan sisa sebesar eugenol 9,41% .

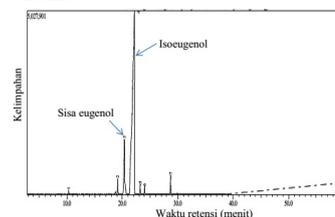


Gambar 1. Kromatogram GC produk isomerisasi eugenol



Gambar 2. Spektrum FT-IR produk isomerisasi eugenol

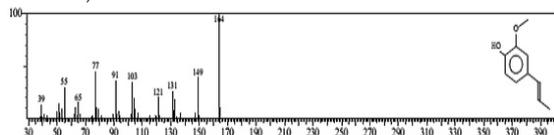
Perbedaan eugenol dan isoeugenol terletak pada ikatan rangkap dua pada ujung gugus alilnya. Eugenol mempunyai ikatan rangkap dua yang tidak terkonjugasi terhadap ikatan rangkap dari cincin benzena. Sedangkan isoeugenol mempunyai ikatan rangkap terkonjugasi terhadap ikatan rangkap dari cincin benzena. Menurut Harned dan Regents (2009) perbedaan ikatan rangkap tersebut dapat diamati dari daerah sidik jari. Sastrohamidjojo (1992) menyatakan bahwa ikatan rangkap dua trans terdeteksi pada $1000\text{-}900\text{ cm}^{-1}$. Berkurangnya serapan $\text{C}=\text{C-H}$ pada 910 cm^{-1} yang diiringi dengan munculnya serapan pada $964,41\text{ cm}^{-1}$ pada daerah sidik jari menunjukkan bahwa ikatan rangkap telah bergeser ke posisi konjugasi terhadap cincin benzena dan mempunyai bentuk trans.



Gambar 3. Spektrum GC-MS produk isomerisasi eugenol

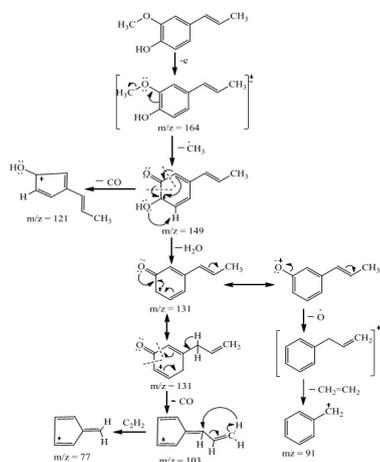
Hasil spektrum kromatogram GC-MS pada Gambar 3. diatas menunjukkan bahwa produk isomerisasi eugenol muncul pada waktu retensi 22,152 menit. Dari hasil analisis GC-MS

diketahui bahwa produk isomersasi dalam produk reaksi mempunyai kelimpahan isoeugenol 84,85%.



Gambar 4. Spektrum massa isoeugenol

Fragmentasi isoeugenol mengikuti usulan fragmentasi eugenol yang diusulkan oleh Ayoola, *et al.* (2008) yaitu diawali dengan pelepasan radikal CH_3 dan H_2O . Isoeugenol m/z 164 (puncak dasar) mempunyai 3 gugus yaitu gugus hidroksi, metoksi dan alil, sehingga dapat mengalami tahap-tahap fragmentasi yang dimulai dengan melepaskan suatu radikal $\cdot\text{CH}_3$ ($M = 15$) pada gugus metoksi yang ditandai dengan munculnya pecahan massa m/z 149 pada spektrum massa, kemudian dilanjutkan dengan melepaskan satu molekul air (H_2O) menghasilkan pecahan massa m/z 131. Mangkusiwi, *et al.* (2012) menyatakan bahwa atom O pada senyawa 6-6-metilenbis (4-alil-2-metoksi-fenol) dapat mengalami pemecahan. Pecahan massa m/z 131 melepas radikal atom O yang dilanjutkan dengan pelepasan gugus $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ menghasilkan pecahan massa m/z 91. Pecahan massa m/z 91 disebut juga ion tropylium (Mastelic, *et al.*; 2004).



Gambar 5. Fragmentasi isoeugenol

Asetilasi tanpa pelarut terhadap produk isomerisasi eugenol memberikan hasil GC seperti pada Tabel 1. dan 2. berikut.

Tabel 1. Hasil GC asetilasi tanpa pelarut

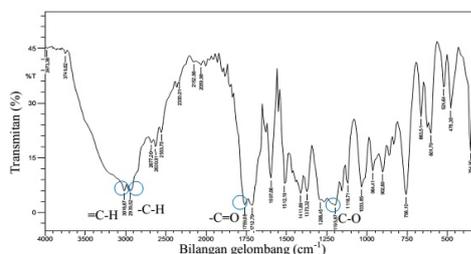
No.	Waktu reaksi	Produk asetilasi
1.	4 jam	69,63%
2.	6 jam	69,24%
3.	8 jam	69,22%

Data dari Tabel 1. dan Tabel 2. diketahui bahwa semakin lama waktu asetilasi maka produknya semakin menurun. Uji FT-IR dilaku-

kan terhadap sampel asetilasi selama 6 jam.

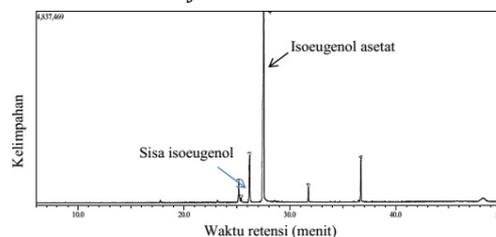
Tabel 2. Sifat fisik produk asetilasi tanpa pelarut

No.	Waktu reaksi	Wujud	Warna	Bau
1.	4 jam	Cair	Kuning bening	Aroma wangi khas isoeugenol asetat
2.	6 jam	Cair	Kuning gelap	Aroma wangi khas isoeugenol asetat tidak seharum produk 4 jam
3.	8 jam	Cair sedikit kental dan sedikit kristal	Kuning gelap	Aroma wangi khas isoeugenol asetat tidak seharum produk 6 jam

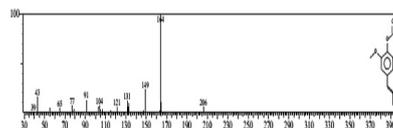


Gambar 6. Spektrum FT-IR asetilasi 6 jam tanpa pelarut terhadap produk isomerisasi eugenol

Terbentuknya senyawa ester dapat dilihat melalui hilangnya serapan gugus hidroksi (OH) pada bilangan gelombang $3502,73 \text{ cm}^{-1}$ dan diikuti dengan munculnya serapan khas gugus karbonil pada bilangan gelombang $1712,79 \text{ cm}^{-1}$ dan C-O dari ester pada $1195,87 \text{ cm}^{-1}$. Uji selanjutnya adalah uji GC-MS terhadap produk asetilasi isoeugenol 6 jam karena uji GC-MS produk sampel 4 jam tidak menunjukkan adanya isoeugenol asetat. Berikut hasil uji GC-MS produk asetilasi 6 jam.



Gambar 7. Kromatogram spektrum GC-MS produk asetilasi 6 jam tanpa pelarut



Gambar 8. Spektrum isoeugenol asetat

Fragmentasi isoeugenol asetat mengacu pada fragmentasi senyawa eugenol asetat yang diusulkan Ayoola, *et al.* (2008). Isoeugenol asetat ($M = 206$) mengalami fragmentasi yang diawali dengan pelepasan $\cdot\text{COCH}_3$ ($M = 42$) yang disertai dengan penangkapan H menghasilkan pecahan m/z 164 (puncak dasar) yang dilanjutkan dengan melepaskan radikal $\cdot\text{CH}_3$ ($M = 15$) dari metoksi cincin benzena yang ditandai dengan munculnya pecahan m/z 149, kemudian dilanjutkan dengan melepaskan satu molekul air (H_2O) menghasilkan pecahan massa

eugenol oleh Santos, *et al.* (2009) dikarenakan isoeugenol yang digunakan untuk reaksi asetilasi belum murni.

Simpulan

Waktu yang optimum untuk asetilasi isoeugenol pada temperatur 135°C tanpa pelarut adalah 8 jam dengan kemurnian isoeugenol asetat 70%. Waktu yang optimum untuk asetilasi isoeugenol pada temperatur 135°C dalam pelarut diklorometana adalah 8 jam dengan kemurnian isoeugenol asetat 81,60%. Pada kondisi yang sama penggunaan pelarut diklorometana pada asetilasi terhadap isoeugenol lebih baik daripada asetilasi tanpa penggunaan pelarut.

Daftar Pustaka

- Anderson, R.J., Bendell, D.J., dan Groundwater, P.W. 2004. *Organic Spectroscopic Analysis*. Northampton. The Royal Society of Chemistry
- Ayoola, G.A., Lawore, F.M., Adelowotan, T., Aibinu, I.E., Adenipekun, E., Coker, H.A.B., dan Odugbemi, T.O. 2008. Chemical analysis and antimicrobial activity of the essential oil of *Syzygium aromaticum* (clove). *African Journal of Microbiology Research*. 14: 162-166
- Calixto, J.B., Beirith A., Ferreira J., Santos A.R.S., Filho F.C., dan Yunes, R.A. 2000. Naturally Occurring Antinociceptive Substances from Plants. *Phytotherapy Research*. 14: 401-418
- Carrasco, A.H., Espinoza, C.L., Cardile, V., Gallardo, C., Cardona, W., Lombardo, L., Catalan, M.K., Cuellar, F.M., dan Russo, A. 2008. Eugenol and its Synthetic Analogues Inhibit Cell Growth of Human Cancer Cells (Part I). *Journal Brazil Chemistry Society*. 9 (3): 543-548
- Clayden. 2012. *Chemistry Organik Chapter I. Online*. Tersedia di www.ebah.com. Diakses pada 06 Februari 2013
- Harned, A. dan Regents. 2009. *Infrared Spectroscopy*. University of Minnesota
- Hildago, M.E., Rosa, C.D.L., Carrasco, H., Cardona, W., Gallardo, C., and Espinoza, L. 2009. Antioxidant Capacity of Eugenol Derivatives. *Quim. Nova*. 32: 1467-1470
- Kegley, S., Conlisk, E., dan Moses, M. 2008. *Clove Oil (Eugenol)*. Chapter 6. Marin Municipal Water District Herbicide Risk Assessment. Berkeley. Pesticide Research Institute
- Mangkusiwi, B., K., Suwito, H., dan Kristanti, A., N., 2012. *Pengaruh Basa Terhadap Sintesis Kaliksarena*. Universitas Airlangga
- Mastelic, J., Jercovic, I., Vinkovic, M., Dzolic, Z., and Topic, D.V. 2004. Synthesis of Selected Naturally Occurring Glucosides of Volatile Compounds. Their Chromatographic and Spectroscopic Properties. *Croatia Chemica Acta*. 77: 491-500
- Muryeti. 2011. *Optimasi Dimerisasi Eugenol dan Isoeugenol Menggunakan Enzim Horadish Peroksidase Serta Uji Aktifitas Anti Kanker*. Tesis. FMIPA: UI
- Purwono, B., Sulistyowati, R.D., dan Mudasir. 2003. Kajian Reaksi Asam Lewis Pada Isoeugenol dan isoeugenol asetat. *Indonesian Journal of Chemistry*. 3: 1-6
- Radji, M. 2005. Peranan Bioteknologi dan Mikroba Endofit dalam Pengembangan Obat Herbal. *Majalah Ilmu Kefarmasian*. Vol. II, No. 3: Departemen Farmasi. FMIPA: Universitas Indonesia
- Reichardt, C. 2003. *Solvent and Solvent Effect in Organic Chemistry*. Third Edition. Wiley-VCH. Federal Republic Germany
- Rusli, M., S. 2010. *Sukses Memproduksi Minyak Atsiri*. PT. Agro Media Pustaka. Bogor
- Santos, A.L.D., Chierice, G.O., Alexander, K., dan Riga, A. 2009. Crystal Structure Determination for Eugenyl Acetate. *Journal Chem Crystallogr*. 39: 655-611
- Sastrohamidjojo, H. 1992. *Spektroskopi Inframerah*. Jogjakarta: Liberty
- Stuart, B. 2004. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. John Wiley and Sons