

SINTESIS SENYAWA TURUNAN BENZOFENON DARI METIL EUGENOL MELALUI REAKSI ASILASI FRIEDEL-CRAFTS

Devi Ratnawati

Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam,
Universitas Bengkulu, Indonesia

Email : devi72@live.com. Telp : 085228022644

ABSTRAK

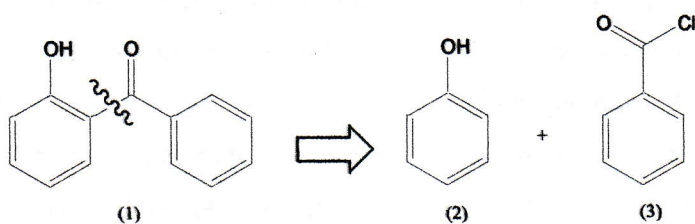
Penelitian ini bertujuan untuk mensintesis turunan benzofenon dari metil eugenol melalui asilasi Friedel-Crafts dengan menggunakan katalis asam lewis $AlCl_3$. Bahan dasar metil eugenol disintesis melalui reaksi esterifikasi antara eugenol dengan dimetil sulfat yang digunakan sekaligus sebagai pelarut. Reaksi antara metil eugenol dan benzoil klorida dilakukan secara kontinu selama 1 malam pada suhu kamar dan dilanjutkan dengan refluks selama 3 jam. Campuran dipisahkan dan lapisan organik dinetralkan dengan $NaHCO_3$ jenuh, dicuci dengan aquades, dikeringkan dengan Na_2SO_4 anhidrous, selanjutnya pelarut diuapkan. Residu yang diperoleh dianalisis dengan IR, 1H -NMR, UV-Vis dan GC-MS. Hasil analisis GC-MS menunjukkan bahwa terdapat empat puncak utama yaitu puncak pada waktu retensi (tR) = 12,45 menit (40,79%) yang merupakan metil eugenol yang tidak habis bereaksi, pada tR = 19,11 menit (2,23%) sebagai produk pertama, pada tR = 19,66 menit (42,88%) sebagai produk kedua, dan pada tR = 27,98 menit (14,10%) sebagai produk ketiga. Berdasarkan data spektroskopi disimpulkan bahwa senyawa hasil reaksi adalah (Z)-1-fenil-4-(3,4-dimetoksifenil) but-2-enon ($m/e=282$), (E)-1-fenil-4-(3,4-dimetoksifenil) but-2-enon ($m/e=282$) dan 2,3-dimetoksi-5-(4-fenil-1,3-siklobutadienil) benzofenon ($m/e=368$).

Kata kunci : benzofenon, , metil eugenol, (Z)-1-fenil-4-(3,4-dimetoksifenil) but-2-enon, (E)-1-fenil-4-(3,4-dimetoksifenil) but-2-enon dan 2,3-dimetoksi-5-(4-fenil-1,3-siklobutadienil) benzofenon

1. PENDAHULUAN

Penggunaan senyawa benzofenon sebagai turunan senyawa tabir surya organik sangat luas dan beragam, hal itu disebabkan oleh manfaat yang begitu besar sehingga kebutuhan akan senyawa tersebut semakin meningkat. Secara umum senyawa turunan benzofenon antara lain digunakan sebagai penyerap sinar ultraviolet, dalam bidang farmasi digunakan sebagai intermediet sintesis senyawa antihistamin dan hipnotik, dan dalam bidang pertanian digunakan sebagai senyawa antara pembuatan pestisida (Anonim 1, 2005).

Mengingat begitu luas manfaat senyawa turunan benzofenon, maka sangat diperlukan untuk dapat menemukan jalur dan metode yang tepat untuk sintesis senyawa turunan benzofenon. Melalui analisis retrosintesis senyawa turunan benzofenon dapat diperoleh melalui jalur berikut ini :



Dari hasil retrosintesis di atas diketahui bahwa untuk mensintesis senyawa turunan aril benzoat dibutuhkan bahan awal dengan karakteristik senyawa fenol, yaitu senyawa yang memiliki gugus hidroksi terikat langsung pada cincin aromatik. Telah diketahui bahwa banyak ditemukan senyawa fenolik alami seperti asam salisilat, eugenol, dan vanilin yang ketersediaannya melimpah di Indonesia. Senyawa-senyawa yang mengandung gugus fenolik tersebut diharapkan dapat diubah menjadi senyawa yang lebih bermanfaat seperti turunan benzofenon (Ratnawati, 2005).

Salah satu derivat yang paling sederhana dari eugenol adalah metil eugenol yang diperoleh melalui reaksi metilasi pada gugus hidroksi dari eugenol. Metil eugenol dikembangkan di bidang pertanian sebagai senyawa penarik seks serangga, bahan baku pembuatan obat-obatan, parfum dan penyedap rasa. Seperti halnya eugenol, metil eugenol dapat juga diubah menjadi senyawa lain melalui reaksi-reaksi kimia tertentu. Adanya cincin benzena pada metil eugenol,

memungkinkan senyawa ini untuk diubah menjadi senyawa yang berfungsi sebagai tabir surya.

Melalui reaksi asilasi Friedel-Crafts terhadap eugenol dan benzoil klorida menggunakan katalis $AlCl_3$ diperkirakan akan dihasilkan dua produk yaitu *o*-benzoil eugenol dan eugenil benzoat. Kedua produk ini terbentuk karena eugenol sebagai asam dibasis dapat mengalami penyerangan pada dua tempat yaitu pada cincin aromatik dan pada gugus hidroksi. Sehingga terbentuknya eugenil benzoat akan mengurangi rendemen *o*-benzoil eugenol yang diharapkan dapat digunakan sebagai senyawa tabir surya.

Guna meningkatkan rendemen produk, maka dalam penelitian ini akan dilakukan terlebih dahulu metilasi terhadap gugus hidroksi dari eugenol, sehingga penyerangan nukleofil hanya terjadi pada cincin aromatik. Melalui reaksi asilasi Friedel-Crafts terhadap metil eugenol dan benzoil klorida menggunakan katalis $AlCl_3$ diharapkan akan menghasilkan turunan metil eugenol yaitu *o*-benzoil metil eugenol yang mempunyai inti benzena terkonjugasi dengan gugus karbonil. *orto*-benzoil metil eugenol mempunyai struktur yang mirip dengan benzofenon, oleh karena itu produk ini diharapkan dapat digunakan sebagai senyawa tabir surya.

2. METODOLOGI

2.1 Pemurnian eugenol

Ditimbang sebanyak 100 gram eugenol kotor, kemudian dimasukkan ke dalam labu leher 3 yang dilengkapi dengan kolom Vigreux dan dilakukan destilasi fraksinasi pengurangan tekanan. Destilat yang diperoleh ditimbang dan diperiksa kemurniannya dengan kromatografi gas .

2.2 Sintesis metil eugenol

Ke dalam gelas beker berkapasitas 500 mL dimasukkan 80 gram eugenol hasil redestilasi dan 18 gram (0,45 mol) NaOH yang telah dilarutkan dalam 200 mL air dan diaduk kemudian didiamkan sehingga timbul 2 lapisan. Lapisan bawah dipisahkan dan dimasukkan ke dalam labu leher tiga bervolume 500 mL yang dilengkapi dengan pengaduk magnet dan pendingin bola, kemudian diaduk

dengan penambahan 53,5 mL DMS bertetes-tetes. Setelah DMS habis, campuran direfluks selama dua jam dengan penangas minyak. Hasil refluks kemudian didinginkan dan ditambah dengan 200 mL aquades. Campuran dipindah ke dalam corong pisah dan dibiarkan beberapa saat hingga terbentuk dua lapisan. Lapisan atas dipisahkan, lapisan bawah diekstrak menggunakan NaOH 10% sebanyak 15 mL sampai lapisan bawah bening dan dikeringkan dengan natrium sulfat anhidrous. Destilat yang diperoleh dianalisa dengan GC, IR dan ¹H-NMR.

2.3 Reaksi metil eugenol dan benzoil klorida dengan katalis AlCl₃

Ke dalam labu leher tiga 100 mL dimasukkan 3,34 gram (0,025 mol) aluminium klorida dan 25 mL metilen klorida. Campuran di aduk dengan pengaduk magnet selama 30 menit pada suhu penangas es 12-25°C. Ke dalam campuran ditambahkan 3,51 gram (0,025 mol) benzoil klorida secara bertetes-tetes selama 30 menit sambil terus diaduk. Campuran ditambah lagi dengan metil eugenol sebanyak 4,45 gram (0,025 mol) secara bertetes-tetes selama 3 jam. Campuran reaksi diaduk semalaman, kemudian direfluks selama 3 jam dengan penangas air dan pendingin es. Hasil refluks didinginkan dan ditambah dengan 30 mL aquades sambil terus diaduk beberapa saat. Campuran ini kemudian diekstrak 3 kali dengan @ 20 mL dietil eter. Lapisan atas dicuci dengan NaHCO₃ jenuh, dilanjutkan dengan air sampai netral, kemudian dikeringkan dengan Na₂SO₄ anhidrous dan pelarutnya diuapkan. Produk dianalisis dengan IR dan GC-MS.

3. HASIL DAN DISKUSI

3.1 Pemurnian eugenol

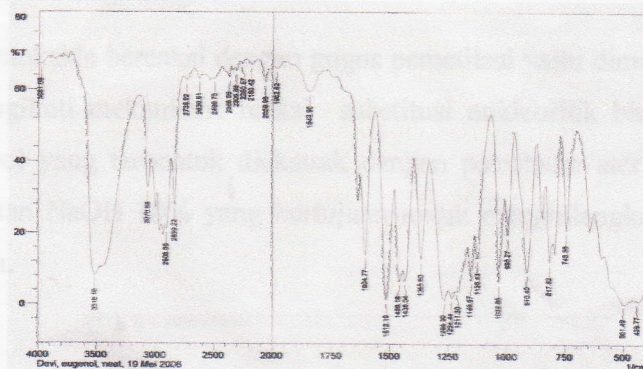
Pemurnian eugenol kotor dilakukan dengan redestilasi eugenol kotor yang dijual di pasaran. Eugenol hasil redestilasi berwarna kuning pucat yang diperoleh pada fraksi III sebanyak 52,2 mL pada suhu 100-103°C dan tekanan 4 mmHg.

Tabel 1. Hasil pemurnian eugenol kotor

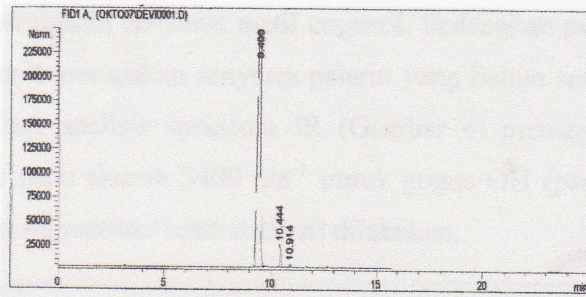
Berat eugenol (gr)	Fraksi	Suhu (°C)	Tekanan (mmHg)	Berat destilat (gr)	Volume destilat (mL)
--------------------	--------	-----------	----------------	---------------------	----------------------

	I	96-98	4	5,36	3,5
100	II	98-100	4	7,06	4,6
	III	100-103	4	80,20	52,2

Fraksi III yang didapat kemudian dianalisa dengan spektrofotometer infra merah dan kromatografi gas untuk menentukan kemurniannya. Dari analisis spektrum IR (Gambar 1) terlihat adanya gugus fungsional utama yaitu pita serapan yang melebar pada daerah $3518,16 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya gugus -OH, sedangkan pita serapan tajam pada frekuensi antara $3100\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya ikatan $=\text{C-H}$ ($\text{sp}^2\text{-s}$) yang diperkuat oleh pita serapan pada $1604,77 \text{ cm}^{-1}$ dari gugus $\text{C}=\text{C}$. Sedangkan pada frekuensi $1512,19 \text{ cm}^{-1}$ dan $1458,18 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan bahwa ikatan rangkap tersebut berasal dari inti aromatik. Daerah serapan pada frekuensi $817,82\text{-}748,38 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan bahwa aromatik tersebut tersubstitusi 1,2,4 dan pita serapan pada $995,27\text{-}910,40 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya vibrasi ikatan $-\text{CH}=\text{CH}_2$.



Gambar 1. Spektrum infra merah hasil pemurnian eugenol kotor

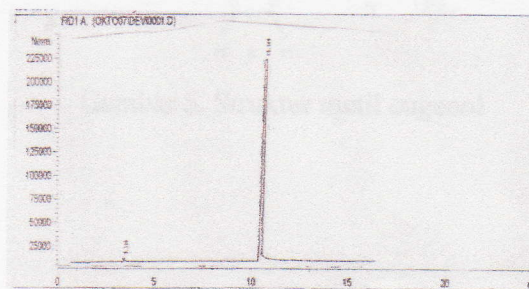


Gambar 2. Kromatogram fraksi III pemurnian eugenol kotor hasil redestilasi

Berdasarkan kromatogram hasil redestilasi terdapat 3 puncak yang menunjukkan terdapat 3 komponen dengan 1 puncak utama pada waktu retensi (t_R) 9,490 menit dan kemurnian 96,98%. Komponen eugenol pada analisis dengan kromatografi gas muncul pada t_R 9,27 menit. Sedangkan komponen yang terdapat pada t_R 10,444 menit dan 10.914 menit diperkirakan merupakan senyawa non fenolat yang berupa kariofilen dan sesquiterpena yang masih tercampur bersama eugenol dengan kemurnian masing-masing 2,64% dan 0,37%.

3.2 Sintesis Metil Eugenol

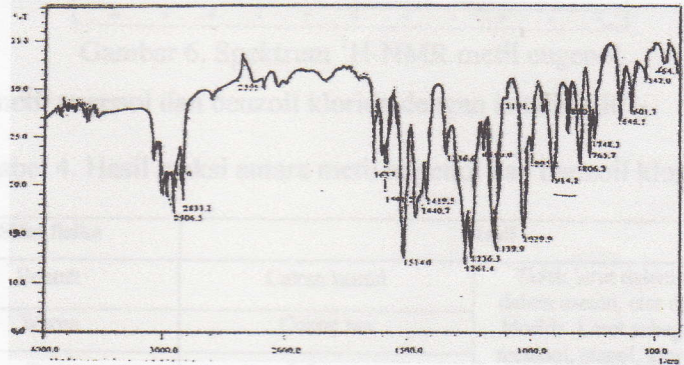
Eugenoksida bereaksi dengan gugus pemetilasi yaitu dimetil sulfat (DMS) dengan mengikuti mekanisme reaksi substitusi nukleofilik bimolekuler (SN_2). Metil eugenol yang terbentuk diekstrak dengan petroleum eter dan dilanjutkan dengan larutan NaOH 10% yang bertujuan untuk menghilangkan eugenol yang masih tersisa.



Gambar 3. Kromatogram hasil metilasi eugenol

Berdasarkan hasil analisis kromatografi gas diperoleh dua puncak dengan puncak terbesar pada waktu retensi 10,300 menit dengan presentase kemurnian

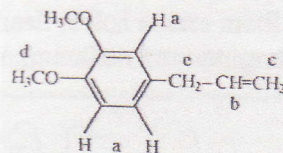
99,46% yang merupakan senyawa metil eugenol. Sedangkan puncak pada waktu retensi 3,129 menit merupakan senyawa pelarut yang belum sempurna teruapkan saat evaporasi. Dari analisis spektrum IR (Gambar 4) menunjukkan hilangnya serapan melebar pada daerah 3400 cm^{-1} untuk gugus OH (pada eugenol) yang menunjukkan bahwa metilasi telah berhasil dilakukan.



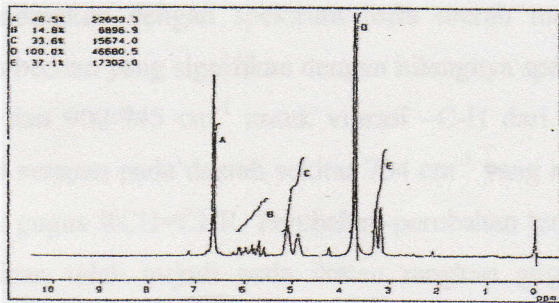
Gambar 4. Spektrum inframerah metil eugenol

Tabel 3. Serapan pokok $^1\text{H-NMR}$ metil eugenol

Jenis proton	Pergeseran kimia	Kenampakan	Intensitas proton relatif	Keterangan gugus
A	6,4-6,9	Singlet	3H	H-aromatik
B	5,6-6,4	Multiplet	1H	-CH=
C	4,9-5,3	Doblet	2H	=CH ₂
D	3,7-3,9	Singlet	6H	-OCH ₃
E	3,3-3,5	doblet	2H	-CH ₂ -



Gambar 5. Struktur metil eugenol

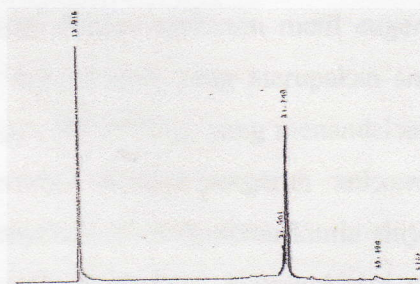


Gambar 6. Spektrum $^1\text{H-NMR}$ metil eugenol

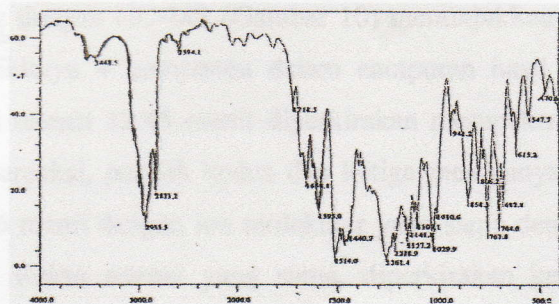
3.3 Reaksi metil eugenol dan benzoil klorida dengan katalis AlCl_3

Tabel 4. Hasil reaksi antara metil eugenol dan benzoil klorida

Sifat fisika	Hasil	
Bentuk	Cairan kental	Tidak larut dalam air, larut dalam aseton, eter dan metilen klorida. Larut sebagian dalam metanol, etanol, kloroform dan benzena
Warna	Coklat tua	
Berat	3,5 gram	

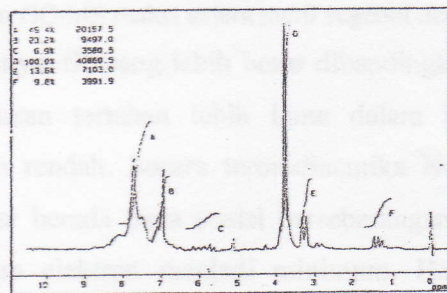


Gambar 7. Kromatogram hasil reaksi antara metil eugenol dan benzoil klorida menggunakan kromatografi gas



Gambar 8. Spektrum inframerah hasil reaksi antara metil eugenol dan benzoil klorida

Jika dibandingkan dengan spektrum infra merah metil eugenol, jelas terlihat adanya perbedaan yang signifikan dengan hilangnya spektrum pada daerah sekitar 995cm^{-1} dan $900-945\text{cm}^{-1}$ untuk vibrasi -C-H dari gugus RCH=CH_2 . Selain itu, muncul serapan pada daerah sekitar 704cm^{-1} yang merupakan serapan vibrasi -C-H dari gugus RCH=CHR . Perubahan-perubahan tersebut menandakan bahwa kemungkinan telah terjadi pada ikatan rangkap gugus alil dari metil eugenol.

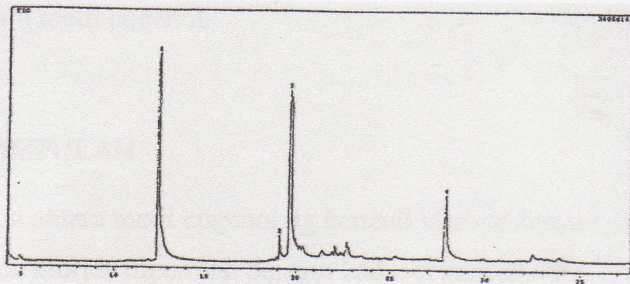


Gambar 9. Spektrum $^1\text{H-NMR}$ hasil reaksi antara metil eugenol dan benzoil klorida

Jika dibandingkan dengan spektrum metil eugenol (Gambar 6), terlihat adanya puncak sekitar 4,9-5,3 ppm yang merupakan sinyal dari atom hidrogen dari ikatan rangkap gugus alil ($=\text{CH}_2$), yang menandakan telah terjadi perubahan pada ikatan rangkap tersebut. Adanya pengaruh anisotropik dari ikatan rangkap dan gugus karbonil menyebabkan pergeseran kimia sinyal atom H muncul pada daerah yang jauh ke arah down-field, kemungkinan sinyal muncul berhimpit disekitar 6,8-7,0 ppm.

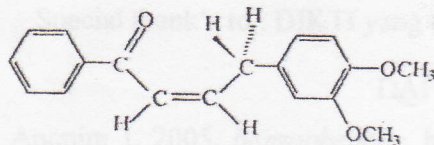
Hasil analisis dengan GC-MS (Gambar 10) menunjukkan 4 puncak yang berarti terdapat sedikitnya 4 komponen dalam campuran hasil reaksi. Puncak pertama pada waktu retensi 12,45 menit diperkirakan merupakan metil eugenol yang belum habis bereaksi, puncak kedua dan ketiga mempunyai waktu retensi (tR) 19,11 dan 19,66 menit dengan ion molekuler yang sama dengan $m/e = 282$. Karena mempunyai waktu retensi yang sama, diperkirakan kedua komponen tersebut merupakan isomer dalam alkena terbuka, yaitu isomer Z (cis) dan E (trans). Hal ini memperkuat dugaan bahwa terjadi substitusi elektrofilik ion

benzonium ke dalam gugus alil metil eugenol.

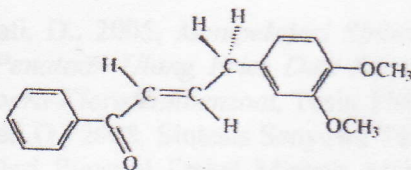


Gambar 10. Kromatogram GC-MS reaksi antara metil eugenol dengan benzoil klorida

Isomer E mempunyai tR yang lebih besar dibandingkan Z. Dalam kolom non polar, isomer E akan tertahan lebih lama dalam kolom karena sifat kepolarannya yang lebih rendah. Secara termodinamika isomer E lebih stabil dimana gugus yang besar berada pada posisi berseberangan sehingga halangan sterik dan tolakan antara elektron menjadi minimum. Hal ini menyebabkan kelimpahan isomer E jauh lebih besar, yaitu 42,88%, sedang isomer Z hanya 2,23%. Isomer Z yang berjumlah sangat



sedikit akan mengalami kesulitan dalam menentukan alur fragmentasi, karena kadar senyawa lain yang lebih besar akan berpengaruh terhadap fragmentasi senyawa tersebut, sehingga untuk selanjutnya hanya akan diuraikan alur fragmentasi dari isomer E.



Berdasarkan perkiraan tersebut disimpulkan telah terjadi kompetisi reaksi substitusi elektrofilik ke dalam gugus alil dan cincin aromatik metil eugenol. Dari kadar senyawa yang diperoleh, menunjukkan bahwa ion benzonium lebih mudah mengalami substituai elektrofilik ke dalam gugus alil dari pada ke dalam cincin aromatik. Banyaknya substituen pada cincin memberikan halangan sterik yang besar bagi ion benzonium untuk melakukan penyerangan, sehingga

kecenderungan paling besar terjadinya penyerangan adalah pada ikatan rangkap gugus alil metil eugenol.

4. KESIMPULAN

1. Reaksi antara metil eugenol dg benzoil klorida dengan katalis $AlCl_3$ dan pelarut metilen klorida diperoleh dengan kadar sebanyak 49,65%.
2. Substitusi ion benzonium ke dalam gugus alil metil eugenol menghasilkan (Z)-1-fenil-4(3,4-dimetoksifenil) but-2-enon (2,23 %) dan (E)-1-fenil-4-(3,4-dimetoksifenil) but-2-enon (42,88%).
3. Substitusi elektrofilik ganda ke dalam gugus alil dan cincin aromatik metil eugenol menghasilkan 2,3-dimetoksi-5-(4-fenil-1,3-siklobutadienil)benzofenon (14,10%)

5. UCAPAN TERIMA KASIH

Special thank's to : DIKTI yang telah membiayai penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- Anonim 1, 2005, *Benzophenone*, <http://www.sicol.cpm/benzophenone.htm>, 3 Juni 2005
- Finnen, M.J., 1987, *Skin Metabolism by Oxidation and Conjugation*, J. Pharmacol Skin, Vol 1, 163-169
- Ratnawati, D., 2005, *Mempelajari Sintesis Turunan Benzofenon Melalui Reaksi Penataan Ulang Fries Dari Senyawa para-Tersier-Butilfenilbenzoat dan para-Klorofenilbenzoat*, Tesis, FMIPA UGM, Yogyakarta.
- Ratnawati, D., 2008, *Sintesis Senyawa Tabir Surya Organik Turunan Benzofenon dari Eugenol Fraksi Minyak Atsiri Daun Cengkeh *Eugenia caryophylla* Melalui Reaksi Asilasi Friedel-Crafts*, Laporan Penelitian Dosen Muda, DIKTI, 2008
- Sastrohamidjojo, H., 1981, *A Studi of Some Indonesian Essential Oil*, Disertasi, FMIPA UGM, Yogyakarta.



**SEMINAR DAN RAPAT TAHUNAN BIDANG ILMU MIPA
BADAN KERJASAMA PTN WILAYAH BARAT
(SEMIRATA BKS-PTN B) TAHUN 2010
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS RIAU
PEKANBARU, 10 – 11 MEI 2010**



SURAT KETERANGAN

No. **/PAN.SEMIRATA 2010/IV/2010**

Yang bertanda tangan di bawah ini Ketua Panitia Seminar dan Rapat Tahunan Bidang Ilmu MIPA Badan Kerjasama PTN Wilayah Barat (Semirata BKS-PTN B) Tahun 2010, menerangkan bahwa:

Penulis	Nama	Judul Makalah
Utama	Devi Ratnawati	Sintesis Senyawa Turunan Benzofenon dari Metil Eugenol Melalui Reaksi Asilasi Friedel-Craft
Pendamping	-	

Telah mempresentasikan makalah tersebut pada acara "Seminar dan Rapat Tahunan Bidang Ilmu MIPA Badan Kerjasama PTN Wilayah Barat (Semirata BKS-PTN B) Tahun 2010" di Fakultas MIPA Universitas Riau, Pekanbaru pada tanggal 10-11 Mei 2010.

Demikianlah Surat Keterangan ini dibuat dengan sebenarnya untuk dapat dipergunakan sebagaimana mestinya.

Bengkulu, 11 Mei 2010

Panitia Pelaksana
Ketua,

Dr. Delita Zul, M.Si.
NIP. 196807111993032003



SERTIFIKAI

Badan Kerjasama Perguruan Tinggi Negeri Wilayah Barat
(BKS PTN-B) Bidang Ilmu MIPA



BKS PTN BARAT
Bidang Ilmu MIPA

Memberikan Penghargaan Kepada

DEVI RATNAWATI

Sebagai Pemakalah

Pada Acara:

SEMINAR NASIONAL DAN RAPAT TAHUNAN BIDANG ILMU MIPA

TEMA: Peran MIPA Dalam Pemanfaatan Sumber Daya Alam

Untuk Meningkatkan Kualitas Hidup Manusia

Di Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam

Universitas Riau

Pekanbaru, 10 - 11 Mei 2010

BKS PTN Barat
Koordinator Bidang Ilmu MIPA,



Dr. Mustanir, M.Sc
NIP. 19660510 199303 1002

Pekanbaru, 11 Mei 2010
Ketua Panitia,



Dr. Dehita Zul, M.Si
NIP. 19680711 199303 2003

B₉