

ISOLASI EUGENOL DARI BUNGA CENGKEH DAN SINTESIS EUGENIL ASETAT (2-METHOXY-4-(2-PROPEN-1-YL)-PHENYL ACETATE)

¹Yance Manoppo, ²H. J Sohilait, ¹H. Kainama

¹Departement of Chemistry, FKIP, Pattimura University, Poka-Ambon
molucanano@yahoo.com; Hp. 085243599098

²Departement of Chemistry, MIPA, Pattimura University, Poka-Ambon

Diterima 5 Oktober 2010/Disetujui 5 Nopember 2010

ABSTRACT

Isolation of eugenol from clove oil and synthesis of eugenyl acetate from eugenol had been concluded. Extraction of clove oil from clove flower by using petroleum benzene with soxhlet extraction method so obtained 33.82%. The isolation of eugenol with NaOH yields 32.07% with purity 97.47% by gas chromatography. Esterification of eugenol with acetate anhydride and sodium acetate anhydride as catalyst yields eugenyl acetate 51,67% with purity 98.38%. Elucidation of these structures were analyzed by FTIR, ¹H-NMR and MS spectrofotometry.

Keywords: *Isolation, Clove Oil, Eugenol, Eugenyl acetate.*

ABSTRAK

Telah dilakukan isolasi eugenol dari minyak cengkeh dan sintesis eugenil asetat. Minyak cengkeh diekstrak dari bunga cengkeh menggunakan petroleum benzen dengan metode ekstraksi soxhlet diperoleh 33,82%. Isolasi eugenol menggunakan NaOH diperoleh 32,07% dengan kemurnian 97,47%. Reaksi esterifikasi eugenol dengan anhidrida asetat menggunakan natrium asetat anhidrat sebagai katalis diperoleh eugenil asetat 51,67% dengan kemurnian 98,38%. Elusidasi struktur menggunakan Spektrofotometer Infra Red (IR), Spektrofotometer Resonansi Magnetik Inti Proton (¹H-NMR) dan Spektrofotometer Massa (MS) serta uji kemurnian dengan Kromatografi Gas (GC).

Kata kunci : *Isolasi, Bunga cengkeh, Eugenol, Eugenil asetat.*

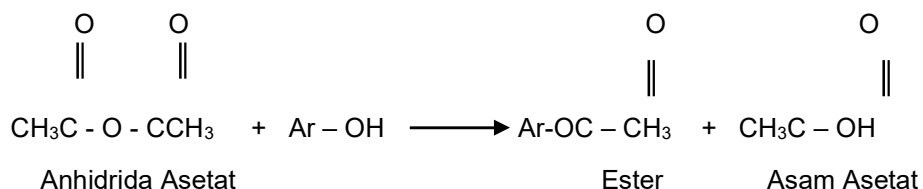
PENDAHULUAN

Indonesia merupakan negara yang kaya dengan sumber daya alam, baik flora maupun fauna. Sumber daya alam ini merupakan salah satu faktor pendukung dan penggerak dalam pembangunan bangsa Indonesia. Di Indonesia dikenal beberapa flora penghasil minyak atsiri yang salah satunya adalah berasal dari tanaman cengkeh (*Syzygium aromaticum L.*) famili dari Myrtaceae (Oller D., 2004). Tanaman cengkeh yang berasal dari Maluku ini sudah banyak dibudidayakan untuk diambil bunga dan minyaknya.

Minyak cengkeh di Indonesia kegunaannya masih sangat terbatas sebagai minyak gosok untuk penyembuh rasa sakit. Sebagai obat tradisional, cengkeh memiliki khasiat mengatasi sakit gigi, mual, muntah, kembung, masuk angin, sakit kepala, radang lambung, dan lain-lain (Anonim, 2002 : 1). Oleh karena itu, diperlukan usaha-usaha untuk meningkatkan nilai tambah minyak atsiri ini melalui isolasi komponen utamanya sehingga memiliki nilai ekonomis lebih tinggi.

Sebagai negara berkembang yang banyak menghasilkan berbagai produk parfum dan sabun melalui industri, membutuhkan banyak bahan dasar sebagai campuran dalam pembuatan produk-produk ini. Oleh karena itu untuk ketersediaan bahan dasar dalam negeri, maka perlu dicari alternatif lain dengan memanfaatkan cengkeh sebagai salah satu hasil alam Indonesia yang sangat melimpah. Salah satu jalur yang dapat ditempuh untuk sintesis eugenil asetat yang merupakan salah satu

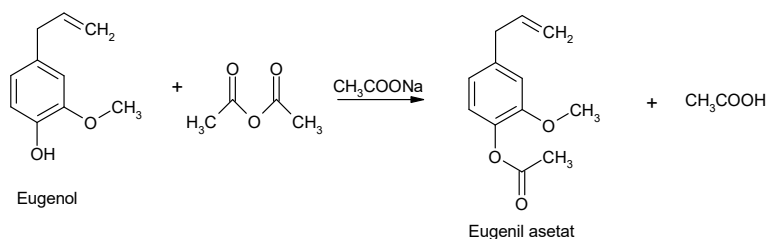
campuran bahan dasar dalam industri parfum dan sabun adalah dengan memanfaatkan eugenol yang diisolasi dari minyak cengkeh. Eugenol memiliki gugus -OH yang dapat mengalami reaksi dengan asam asetat anhidrida menghasilkan eugenil asetat melalui reaksi esterifikasi. Reaksi esterifikasi secara umum dapat dilihat sebagai berikut:



Gambar 1. Reaksi esterifikasi

Struktur eugenol mengandung gugus -OH yang terikat pada cincin benzena, memungkinkan penggunaannya dalam mensintesis eugenil asetat. Eugenol telah banyak disintesis menjadi beberapa senyawa turunannya oleh beberapa peneliti. Eugenil metil eter dan eugenil etil eter merupakan senyawa turunan dari eugenol yang sangat luas digunakan sebagai komposisi parfum. Senyawa ini dibuat melalui reaksi sintesis eter Williamson. Eugenol juga dapat disintesis menjadi eugenil benzoat dengan metode Schotten- Baumann dan vanilin dengan melalui tahapan isomerisasi eugenol (Sastrohamidjojo, 2004).

Kebanyakan bunga cengkeh kering digunakan oleh pabrik rokok kretek. Di Indonesia minyak cengkeh kebanyakan diekspor dan sedikit yang diproses untuk menjadi jenis produk yang bernilai ekonomis tinggi (Sastrohamidjojo, 2004). Dengan tersediannya bahan baku cengkeh memberi peluang untuk sintesis senyawa-senyawa turunan seperti eugenil asetat menurut reaksi sebagai berikut:



Gambar 2. Sintesis eugenil asetat

METODE PENELITIAN

Bahan Kimia

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah: Bunga Cengkeh 850 gr, NaOH p.a (E. Merck), HCl pekat p.a (E. Merck), Petroleum benzena p.a (E. Merck), NaSO₄ anhidrous p.a (E. Merck), Natrium asetat anhidrous p.a (E. Merck), Asam asetat anhidrida p.a (E. Merck) dan Aquades.

Peralatan

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini antara lain: Seperangkat alat soxhlet, Seperangkat alat destilasi pengurangan tekanan, Labu leher tiga (Pyrex), Labu alas bulat ukuran 250 mL (Schott

Duran), Timbangan analitik, Oven pemanas, Lumpang porselen, Corong pisah ukuran 500 mL (Pyrex), Corong (Pyrex), Gelas piala ukuran 250 mL dan 500 mL (Pyrex), Gelas Erlenmeyer ukuran 100 mL dan 250 mL (pyrex), Gelas ukur 250 mL (Pyrex), Kromatografi Gas (Shimadzu QP-5000), Spektrofotometer infra merah (Shimadzu FTIR-8201PC), Spektrofotometer $^1\text{H-NMR}$ (JEOL-MY60) dan Spektrofotometer massa (Shimadzu QP-5000).

Prosedur Penelitian

1. Isolasi minyak cengkeh

Sebanyak 850 g bunga cengkeh yang sudah dikeringkan dimasukkan ke dalam lumpang porselen kemudian digerus sampai menjadi serbuk. Serbuk cengkeh kemudian dibungkus dengan kertas saring lalu dimasukkan ke dalam alat ekstraksi sohxlet. Ekstraksi kemudian dilakukan dengan menggunakan petroleum benzena sampai semua minyak petroleum yang keluar sudah bening. Hasil ekstraksi yang diperoleh kemudian dimasukkan ke dalam gelas kimia ukuran 250 mL kemudian diuapkan di dalam oven pemanas dengan suhu 40-60 °C untuk menghilangkan pelarut. Pengujian kemurnian hasil yang diperoleh dilakukan dengan kromatografi gas dengan kondisi alat seperti pada Lampiran 1.

2. Isolasi eugenol

Ke dalam gelas kimia ukuran 500 mL yang telah dilengkapi pengaduk magnet dimasukkan 100 g minyak cengkeh, 40 g NaOH (1 mol) dan 300 mL aquades kemudian diaduk sampai terbentuk dua lapisan. Campuran kemudian dimasukkan ke dalam corong pisah ukuran 250 mL dan di diamkan sampai kedua lapisan terlihat dengan jelas. Lapisan bawah yang merupakan garam eugenolat dipisahkan dari lapisan atas yang merupakan komponen-komponen penyusun minyak cengkeh yang lain. Lapisan eugenolat kemudian dimasukkan ke dalam gelas kimia ukuran 500 mL dan diasamkan dengan menambahkan HCl pekat sampai pH = 3. Campuran ini dimasukkan ke dalam corong pisah ukuran 250 mL kemudian dikocok dan di diamkan sampai kedua lapisan terlihat. Lapisan bawah kemudian dipisahkan dari lapisan atas (A) dengan mengeluarkannya dari dalam corong pisah. Lapisan bawah hasil pemisahan kemudian dimasukkan ke dalam corong pisah ukuran 250 mL selanjutnya diekstraksi dengan 150 mL petroleum benzena sebanyak tiga kali. Lapisan bawah hasil ekstraksi kemudian dikeluarkan dan dibuang. Selanjutnya lapisan atas (B) yang masih ada di dalam corong pisah kemudian digabungkan dengan lapisan atas (A) yang pertama dengan campuran tetap berada di dalam corong pisah. Campuran kemudian dicuci dengan air sampai pH air netral. Setelah campuran netral, maka lapisan bagian atas (eugenol kotor) tersebut dimasukkan ke dalam gelas kimia ukuran 100 mL dan ditambahkan Na_2SO_4 anhidrous untuk mengikat air yang masih berada di dalamnya selanjutnya dibiarkan selama beberapa menit. Eugenol kotor kemudian disaring dan dilakukan penguapan pelarut yang masih tersisa di dalam oven pemanas. Destilasi pengurangan tekanan kemudian dilakukan untuk memperoleh eugenol murni. Hasil yang diperoleh kemudian diuji kemurniannya menggunakan kromatografi gas dengan kondisi alat yang telah diatur.

Sintesis eugenil asetat

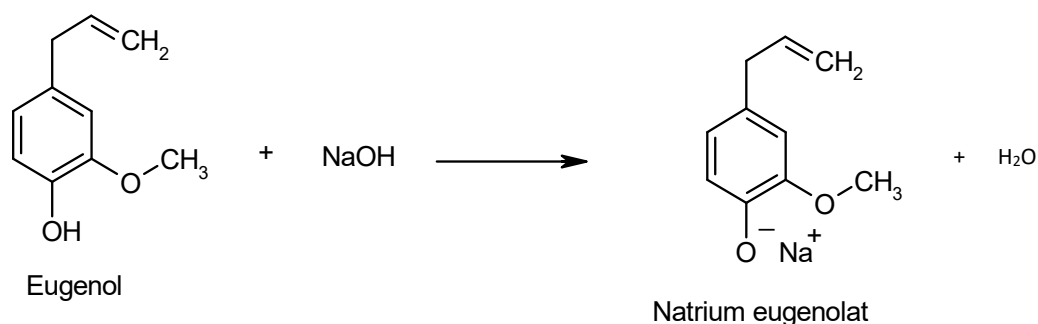
Ke dalam labu alas bulat ukuran 250 mL dimasukkan 33,33 g (0.33 mol) asetat anhidrida dan natrium asetat anhidrous 13,38 g (0.16 mol) kemudian dimasukkan 26,80 g (0.16 mol) eugenol murni hasil isolasi. Campuran direfluks pada suhu 130 °C selama 3 jam selanjutnya didinginkan. Campuran kemudian dimasukkan ke dalam corong pisah ukuran 250 mL dan ditambahkan air lalu dikocok untuk menguraikan kelebihan anhidrida asetat (penambahan air ini terus dilakukan sampai campuran netral). Campuran kemudian didiamkan beberapa saat agar terbentuk dua lapisan. Lapisan bawah campuran kemudian dibuang dan lapisan atasnya tetap berada di dalam corong pisah yang kembali diekstraksi dengan 100 mL petroleum benzena. Lapisan atas hasil ekstraksi kemudian dimasukkan

ke dalam labu erlenmeyer ukuran 100 mL dan ditambahkan 30 g NaSO₄ anhidrous lalu dibiarkan selama 1 jam untuk menarik air yang kemungkinan masih ada di dalam campuran. Campuran kemudian disaring dan dilakukan destilasi pengurangan tekanan untuk memperoleh eugenil asetat. Dilakukan identifikasi struktur dengan spektrofotometer infra merah, spektrofotometer ¹H-NMR dan spektrofotometer GC-MS.

HASIL PENELITIAN

1. Isolasi Minyak dari Bunga Cengkeh dan Isolasi Eugenol

Minyak cengkeh yang diperoleh dengan cara ekstraksi sohxlet menggunakan petroleum benzena selama dua jam adalah berwarna kuning kecoklatan sebanyak 287,97 g dengan kadar 32,82 %. Eugenol diperoleh melalui isolasi minyak cengkeh dengan memisahkan eugenol dari komponen penyusun minyak cengkeh yang lain. Proses isolasi ini dilakukan dengan terlebih dahulu menambahkan basa NaOH ke dalam minyak cengkeh. Eugenol adalah suatu asam yang jika ditambahkan suatu basa akan menghasilkan garam. Pada reaksi ini hanya eugenol yang bereaksi dengan NaOH membentuk Na-eugenolat yang larut dalam air sehingga dapat dipisahkan dari komponen-komponen lain dalam minyak cengkeh yang tidak larut dalam air. Reaksi penggaraman adalah sebagai berikut:



Gambar 3. Sintesis natrium eugenolat

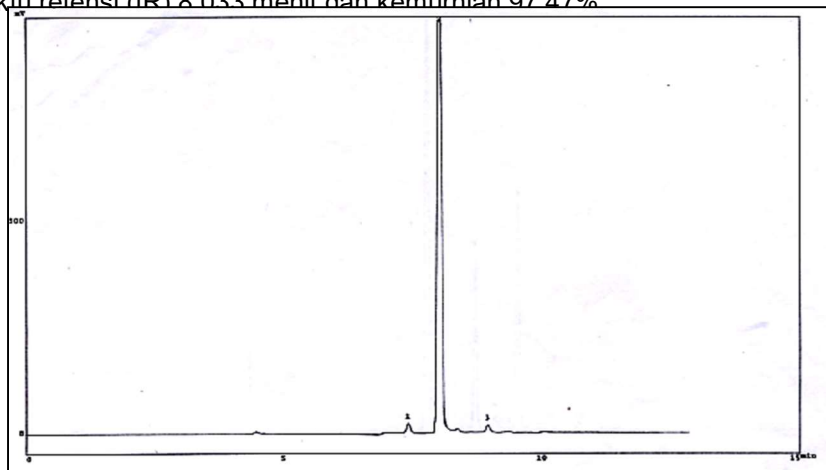
Lapisan eugenolat yang terbentuk akibat proses penggaraman kemudian dipisahkan dan selanjutnya eugenol dapat diperoleh dengan menetralkan larutan eugenolat dengan menambahkan HCl hingga pH=3. Pada akhir reaksi terjadi dua lapisan, dimana lapisan atas yang mengandung eugenol. Eugenol hasil isolasi kemudian didestilasi dengan pengurangan tekanan menggunakan kolom Vigreux 30 cm. Analisis dengan kromatografi gas menunjukkan 10 puncak dengan satu puncak yang memiliki kelimpahan terbesar 52,54% dan waktu retensi (tR) 7,792 menit.

Hasil isolasi eugenol dari minyak cengkeh, diperoleh eugenol dengan warna kuning muda dengan destilat yang diperoleh seperti pada Tabel 1.

Tabel 1. Hasil fraksinasi eugenol dari minyak cengkeh

No	Fraksi	Titik didih (°C)	Tekanan (mmHg)	Hasil (g)
1	F1	117-119	2,5	21,7
2	F2	120-132	2,5	32,07

Kemurnian eugenol diuji dengan kromatografi gas Gambar 1 yang menunjukkan puncak (peak) tertinggi dengan waktu retensi (tR) 8,033 menit dan kemurnian 97,47%.



Gambar 4. Kromatogram Eugenol

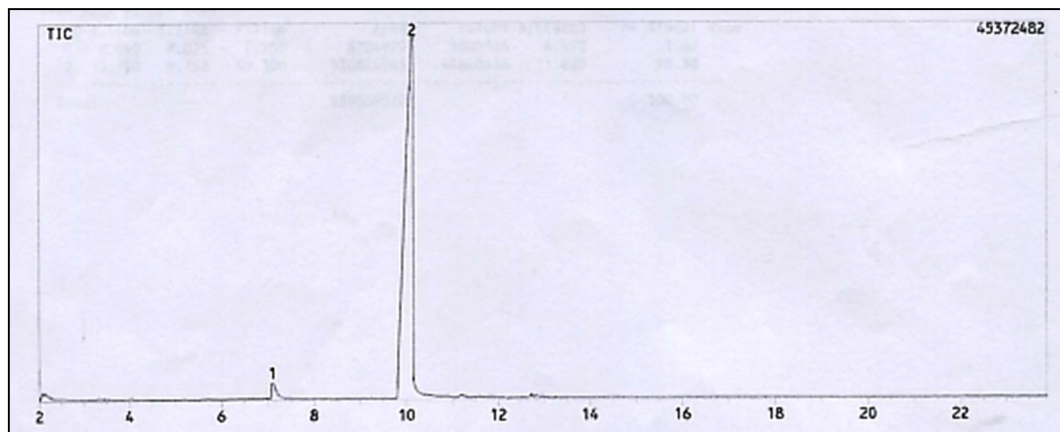
2. Sintesis Eugenil Asetat

Sintesis eugenol asetat dari eugenol menggunakan asetat anhidrida dan natrium asetat anhidrat sebagai katalis yang selanjutnya dilakukan destilasi pengurangan tekanan diperoleh eugenil asetat yang berbau harum dengan persen hasil 51,67 %. Destilat yang diperoleh seperti pada Tabel 2.

Tabel 2. Hasil sintesis eugenil asetat

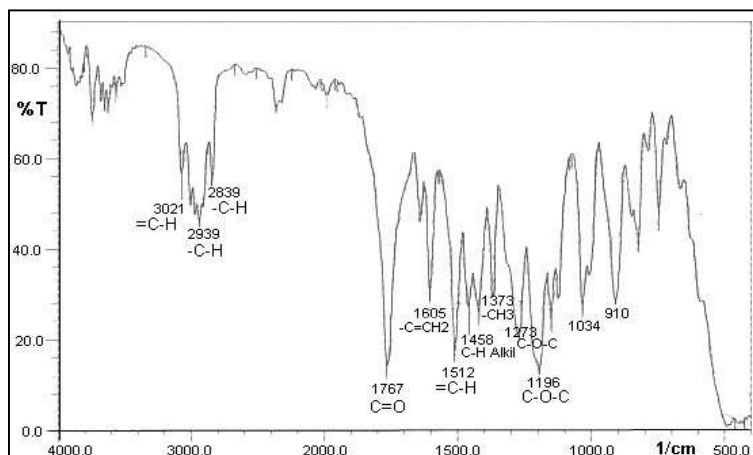
No	Fraksi	Titik didih (°C)	Tekanan (mmHg)	Hasil (g)
1	F1	160-177	7,8	13,35
2	F2	178	7,8	17,03

Pengujian dengan kromatografi gas (GC) menunjukkan puncak yang paling tinggi adalah eugenil asetat dengan kemurnian 98,38 % dan tR = 10,150 menit (Gambar 5).



Gambar 5. Kromatogram Eugenil Asetat

Selanjutnya Eugenil asetat diidentifikasi dengan spektroskopi IR (Gambar 6) yang menunjukkan kedudukan serapan seperti pada Tabel 3 dan $^1\text{H-NMR}$ (Gambar 4) menunjukkan pergeseran kimia seperti pada Tabel 4.

**Gambar 6. Spektrum IR eugenil asetat**

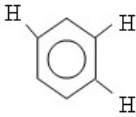
Dengan menggunakan spektrofotometer infra merah keberadaan senyawa eugenil asetat dibuktikan dengan hilangnya serapan pada daerah 3000 cm^{-1} ($-\text{OH}$). Serapan terjadi pada daerah 1767 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$) membuktikan bahwa gugus karbonil ester dapat dideteksi. Keberadaan eugenil asetat juga didukung dengan terdapatnya serapan-serapan pada daerah yang lain seperti serapan rentangan $=\text{C}-\text{H}$ ($\text{C}_{\text{sp}2}$) aromatis muncul dalam satu serapan pada daerah 3071 cm^{-1} yang diperkuat oleh adanya serapan pada 1512 cm^{-1} . Pita serapan $-\text{C}-\text{H}$ ($\text{C}_{\text{sp}3}$) alkil muncul pada daerah $3000-2839\text{ cm}^{-1}$. Pita serapan pada bilangan gelombang 1605 cm^{-1} menunjukkan adanya rentangan $-\text{C}=\text{CH}_2$. Vibrasi bengkokkan $\text{C}-\text{H}$ alkil diserap pada bilangan gelombang 1458 cm^{-1} . Adanya gugus metil $-\text{CH}_3$ terdeteksi pada serapan 1373 cm^{-1} . Vibrasi rentangan simetri $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ester dan vibrasi rentangan simetri $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ eter terdeteksi pada serapan bilangan gelombang $1180 - 1300\text{ cm}^{-1}$. Untuk rentangan asimetri eter terdeteksi pada bilangan gelombang 1034 cm^{-1} . Untuk vibrasi bengkokkan keluar bidang $=\text{C}-\text{H}$ pada serapan bilangan gelombang 910 cm^{-1} .

Tabel 3. Data IR dari eugenil asetat

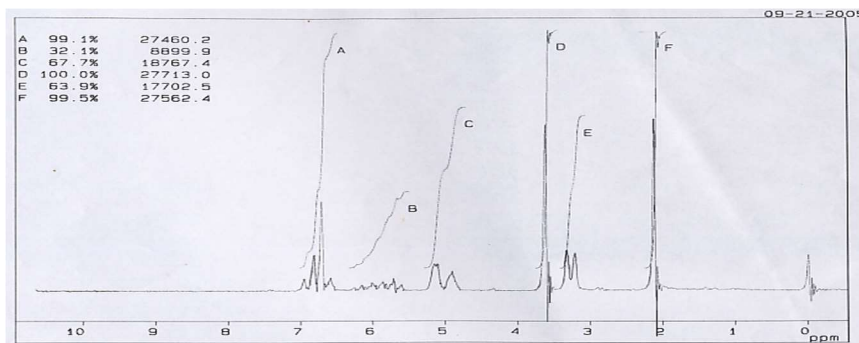
Kedudukan Serapan (cm^{-1})	Keterangan
3071	Rentangan $=\text{C}-\text{H}$ ($\text{C}_{\text{sp}2}$) aromatis
3000 – 2839	Rentangan $-\text{C}-\text{H}$ ($\text{C}_{\text{sp}3}$) alkil
1767	Vibrasi rentangan $\text{C}=\text{O}$ ester
1605	Vibrasi rentangan $-\text{C}=\text{CH}_2$
1512	Vibrasi cincin $\text{C}=\text{C}$
1458	Vibrasi bengkok $\text{C}-\text{H}$ alkil
1373	Metil, $-\text{CH}_3$
1180 – 1300	Vibrasi rentangan simetri $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ester; vibrasi rentangan simetri $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ eter
1034	Rentangan asimetri eter
910	Vibrasi bengkok keluar bidang $=\text{C}-\text{H}$

Data spektrum IR eugenil asetat hasil sintesis sebagian besar memiliki kesamaan dengan data spektrum IR eugenil asetat dari Sastrohamidjojo (2004).

Tabel 4. Pergeseran kimia $^1\text{H-NMR}$ dari eugenil asetat

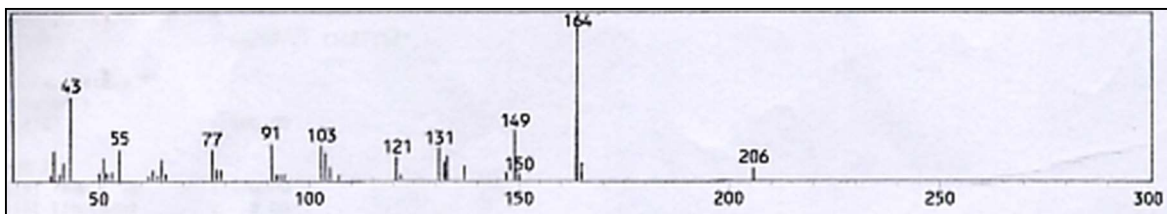
Pergeseran Kimia (ppm)	Puncak	Ikatan/gugus
$\delta H_A = 6,8$	Multiplet(3H)	
$\delta H_B = 5,9$	Multiplet (1H)	-CH=
$\delta H_C = 5,0$	Doublet (2H)	=CH ₂
$\delta H_D = 3,7$	Singlet (3H)	-OCH ₃
$\delta H_E = 3,3$	Doublet (2H)	-CH ₂ -
$\delta H_F = 2,2$	Singlet (3H)	-CO - CH ₃

Hasil analisa dan interpretasi spektrum $^1\text{H-NMR}$ menunjukkan bahwa signal singlet terjadi pada daerah pergeseran kimia $\delta = 2,2$ ppm berasal dari proton gugus metil yang terikat pada gugus karboksil. Signal doublet pada daerah pergeseran kimia $\delta = 3,3$ ppm berasal dari proton -CH₂-. Signal singlet pada pergeseran daerah kimia $\delta = 3,7$ ppm berasal dari proton pada gugus metoksi (-OCH₃). Signal doublet pada daerah pergeseran kimia $\delta = 5,0$ ppm berasal dari proton metilen gugus alil, =CH₂. Signal multiplet terjadi pada daerah pergeseran kimia $\delta = 5,9$ ppm berasal dari proton -CH= pada gugus alil dan multiplet pada daerah pergeseran kimia $\delta = 6,8$ ppm berasal dari proton pada cincin benzena. Spektra eugenil asetat seperti pada Gambar 7.



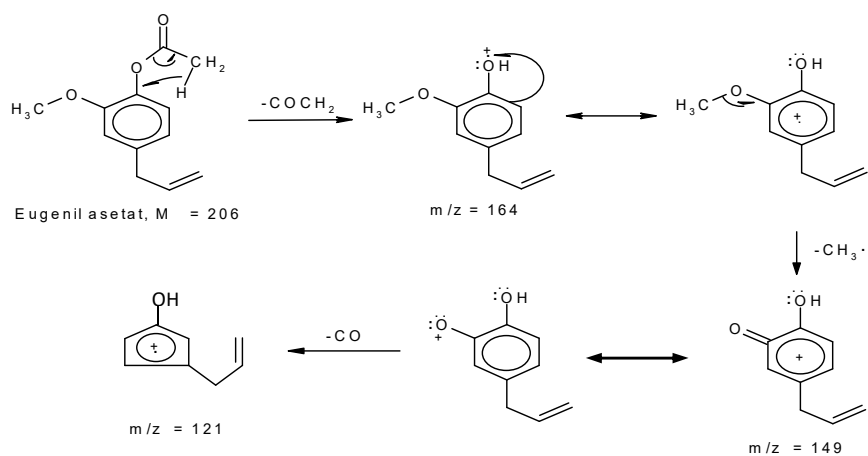
Gambar 7. Spektrum $^1\text{H-NMR}$ eugenil asetat

Dengan Kromatogram GC menunjukkan puncak ion molekul pada $m/z = M^+ = 206$ terlihat jelas. Pemecahan pertama terjadi dengan menghasilkan fragmen pada $m/z = 164$ yang merupakan eugenol dan sekaligus merupakan puncak dasar.

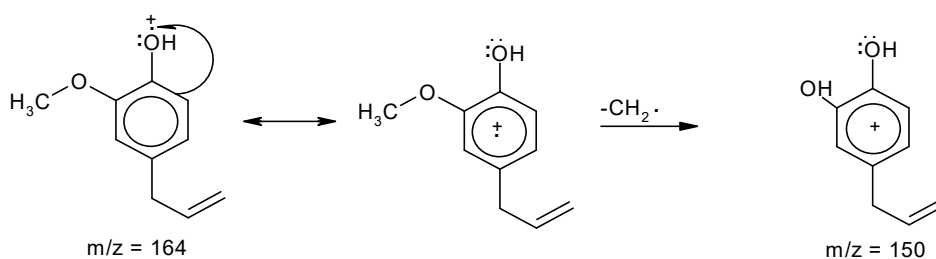


Gambar 8. Spektrum massa eugenil asetat

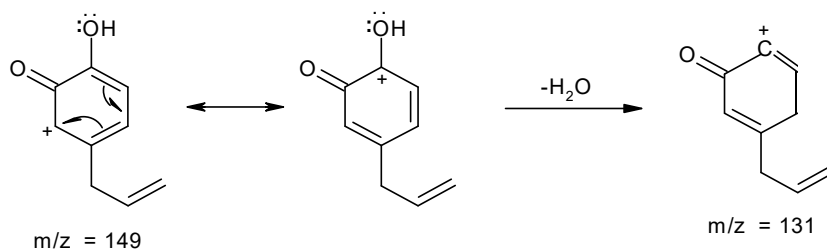
Puncak ini merupakan karakteristik dari senyawa-senyawa fenol yang sangat stabil. Fragmen pada $m/z = 164$ yang merupakan eugenol akan terurai lebih lanjut; lepasnya CO akan menghasilkan puncak pada $m/z = 121$.



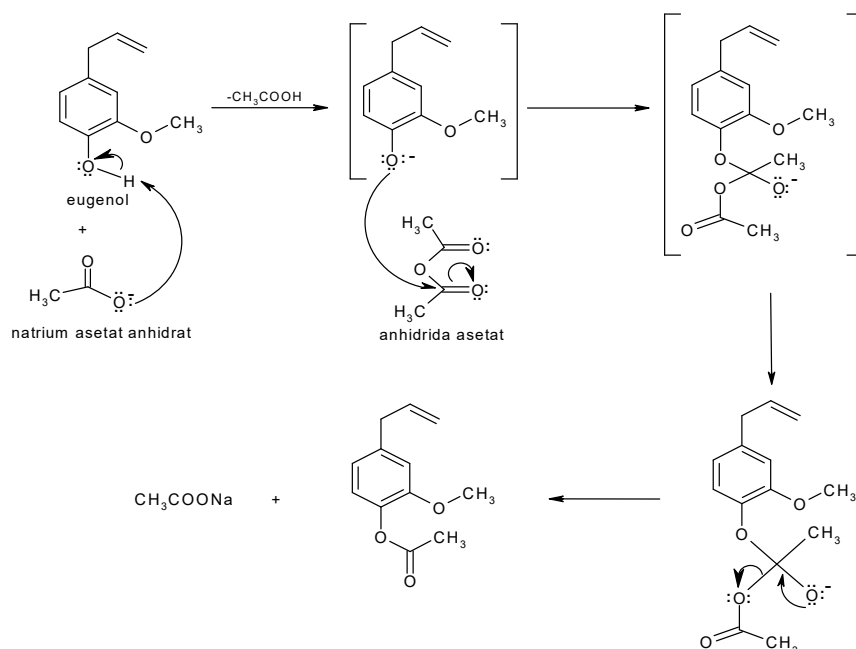
Puncak pada $m/z = 150$ muncul akibat lepasnya $-CH_2 \cdot$ dari eugenol, $m/z=164$.



Sedangkan puncak pada $m/z = 131$ lepas dari molekul pada $m/z = 149$ dengan melepaskan $-H_2O$.



Sintesis eugenil asetat dari eugenol dengan menggunakan katalis natrium asetat anhidrat mekanisme reaksinya sebagai berikut.



KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian dan pembahasan, maka dapat disimpulkan bahwa:

1. Hasil isolasi minyak cengkeh dari bunga cengkeh (*Syzygium aromaticum* L.) menggunakan ekstraksi sohxlet diperoleh 33,82%.
2. Isolasi eugenol dari minyak cengkeh dengan menggunakan larutan NaOH dan dilanjutkan dengan destilasi pengurangan tekanan diperoleh 32,07% dengan kemurnian 97,47%.
3. Reaksi esterifikasi eugenol dengan asetat anhidrida dan natrium asetat anhidrat sebagai katalis menghasilkan eugenil asetat 51,67% dengan kemurnian 98,38%.

DAFTAR PUSTAKA

- Anonim, (2002), **Cengkeh, BPPT**, Download tanggal : 06 Agustus 2005
<http://www.iptek.net.id/obat.htm>
- Anonim, (2004), **Eugenyl Acetate**, Seoul, Korea Download tanggal : 08 Agustus 2005
<http://www.chemicalland21.com/arokorhi/specialtychem/perchem/eugenylacetate.htm>
- Anwar Chairil, Bambang P., Pranowo H. D., Wahyuningsih. T. D., (1996). **Pengantar Praktikum Kimia Organik**, Universitas Gajah Mada, Jakarta.
- Fessendens R.J, dan Fessendens, J.S., (1999). **Kimia Organik, Jilid 2**, Edisi ke-3, Penerjemah Pudjaatmaka A.H., Penerbit Erlangga, Jakarta.

- Guenther E., (1963), **Minyak Atsiri Jilid IV A**. Edisi I, Penerjemah Kettaren, Penerbit Universitas Indonesia Press, Jakarta.
- Kadarohman, A., Sastrohamidjojo, H., dan Munchall, M., (2001), **Reaksi Kimia Komponen Utama Minyak Daun Cengkeh**, Thesis FMIPA UGM, Yogyakarta.
- Kapelle B., (2005), **Isolasi Eugenol Dari Minyak Lawang Dan Sintesis Turunan Ester**, FMIPA, Unpatti, Ambon.
- Oller D., (2004), **Clove**, Download tanggal 15 Nopember 2005 <http://www.oller.net/ingredie.htm>,
- Sastrohamidjojo. H, (2004), **Kimia Minyak Atsiri**, Edisi I, Gajah Mada University Press, Yogyakarta.