

SINTESIS SENYAWA ANTRAKUINON DARI EUGENOL DAN FTALAT ANHIDRIDA

Lantriyadi^{1*}, Andi Hairil Alimuddin¹, Rudiyanasyah¹¹Program Studi Kimia, Fakultas MIPA, Universitas Tanjungpura,
Jl. Prof. Dr. H. Hadari Nawawi

*email: lantriyadikasim12@gmail.com

ABSTRAK

Sintesis senyawa antrakuinon telah dilakukan dari eugenol dan ftalat anhidrida dengan menggunakan AlCl_3 sebagai katalis. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui proses sintesis senyawa antrakuinon dari eugenol dan ftalat anhidrida serta mengidentifikasi senyawanya menggunakan spektrofotometer infra merah. Ftalat anhidrida dan AlCl_3 dimasukkan ke dalam labu leher tiga, kemudian ditambahkan eugenol dan air. Campuran reaksi di aduk pada suhu 120°C selama 5 jam dan proses reaksi dimonitoring menggunakan KLT. Setelah reaksi sempurna, campuran diekstraksi dengan etil asetat dan air (2x20 mL). Hasil ekstraksi dikeringkan menggunakan evaporator untuk menghilangkan pelarut etil asetat. Produk dimurnikan menggunakan kromatografi vakum cair (KVC). Berdasarkan hasil analisis spektrofotometer infra merah, terdapat pita serapan dari gugus OH pada bilangan gelombang $3433,29\text{ cm}^{-1}$, C=O karbonil pada bilangan gelombang $1705,07\text{ cm}^{-1}$, C=C alkena pada bilangan gelombang $1666,5\text{ cm}^{-1}$ dan C-O-CH₃ pada bilangan gelombang $1273,02\text{ cm}^{-1}$. Hasil monitoring dengan KLT dan disemprot dengan reagen KOH 10% yang menghasilkan warna kuning pada plat menunjukkan adanya senyawa antrakuinon.

Kata Kunci : antrakuinon, eugenol, ftalat anhidrida, kromatografi, infra merah

PENDAHULUAN

Antrakuinon merupakan suatu senyawa yang memiliki kerangka standar bercincin tiga yaitu antrasena. Struktur antrakuinon biasanya terdapat sebagai turunan antrakuinon terhidroksilasi, termetilasi, atau terkarboksilasi. Antrakuinon dapat berikatan dengan gula sebagai o-glikosida atau sebagai c-glikosida. Turunan antrakuinon umumnya larut dalam air panas atau dalam alkohol encer. Senyawa antrakuinon dapat bereaksi dengan basa memberikan warna kuning hingga merah serta ungu atau hijau (Harborne, 1987).

Antrakuinon dapat diperoleh dari isolasi bahan alam dan sintesis. Berdasarkan literatur telah banyak dilakukan isolasi senyawa antrakuinon dari bahan alam seperti yang dilakukan Rudiyanasyah *et al.*, (2012) telah mengidentifikasi senyawa antrakuinon dari kayu akar mengkudu (*Morinda citrifolia* L) menghasilkan senyawa 2,4-dihidroksi-3-metilenmetoksiantrakuinon (lusidin- ω -metil eter). Selain diisolasi, senyawa antrakuinon juga dapat dihasilkan melalui proses sintesis dari ftalat anhidrida

dengan turunan fenol dan benzena dengan menggunakan beberapa katalis. Menurut Wang *et al.*, (2002) senyawa antrakuinon dapat di sintesis dari ftalat anhidrat dengan benzena menggunakan katalis zeolit.

Senyawa antrakuinon hasil sintesis dari ftalat anhidrida dengan benzena tersubstitusi menghasilkan beberapa senyawa antara lain 1,4-dihidroksi-antrakuinon, 2-t-butilantrakuinon, 2-metil-antrakuinon, 2-bromoantrakuinon, dan 2-kloroantrakuinon (Hosseini and Roozbeh, 2008). Ranjitha *et al.*, 2014 menghasilkan senyawa 1,2-Dihydroxy-9,10-anthraquinone (alizarin) dari hasil sintesis antara ftalat anhidrida dengan o-dichlorobenzene.

Pada penelitian ini dilakukan sintesis senyawa antrakuinon dari senyawa eugenol dan ftalat anhidrida menggunakan katalis AlCl_3 . Selanjutnya dilakukan karakterisasi senyawa antrakuinon dengan menggunakan spektrofotometri infra merah.

METODOLOGI PENELITIAN

Alat dan Bahan

Alat-alat yang digunakan adalah alat gelas batang pengaduk, botol semprot,

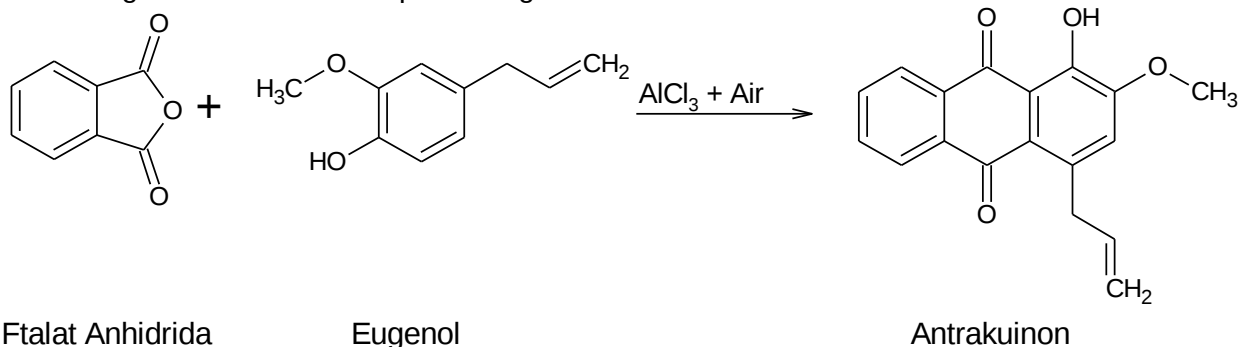
bulb, chamber, corong kaca, jarum totol, labu ukur magnetik stirer, neraca analitik, pemanas, peralatan KLT, peralatan KVC, peralatan refluks, pipet tetes, pipet volume, rotari evaporator, dan termometer 200°C.

Bahan kimia yang digunakan adalah aluminium klorida (AlCl_3), etil asetat, eugenol dari PT. Indesso Aroma, ftalat anhidrat, kalium hidroksida (KOH), metanol, dan *n*-heksana.

Prosedur Kerja

Sintesis senyawa antrakuinon (Modifikasi)

Ftalat anhidrat (10 mmol), eugenol (10 mmol), air (5 mL) dan AlCl_3 (1,5 g) dicampurkan dalam labu leher tiga. Kemudian campuran di refluks dan di aduk dengan magnetik stirer menggunakan temperatur 120°C di dalam penangas minyak selama 6 jam dan proses reaksi dimonitoring menggunakan kromatografi lapis tipis (KLT). Campuran diekstraksi dengan pelarut etil asetat dan air (2x20 mL). Setelah terbentuk dua fasa, dipisahkan kedua fasa tersebut dan ditampung dalam sebuah wadah. Fraksi etil asetat selanjutnya dipisahkan dan ditampung dalam botol kaca, kemudian di evaporator untuk menghilangkan pelarut etil asetatnya. Hasil evaporator di KLT menggunakan pelarut *n*-heksana dan etil asetat perbandingan 1:1 dan disempnot dengan



Gambar 1. Proses Reaksi Antara Ftalat Anhidrida dengan Eugenol

Berdasarkan hasil reaksi yang telah dimonitoring menggunakan kromatografi lapis tipis (KLT) menunjukkan bahwa produk yang dihasilkan masih berupa

menggunakan reagen KOH 10% (Chudasama *et al.*, 2015).

Kromatografi Vakum Cair

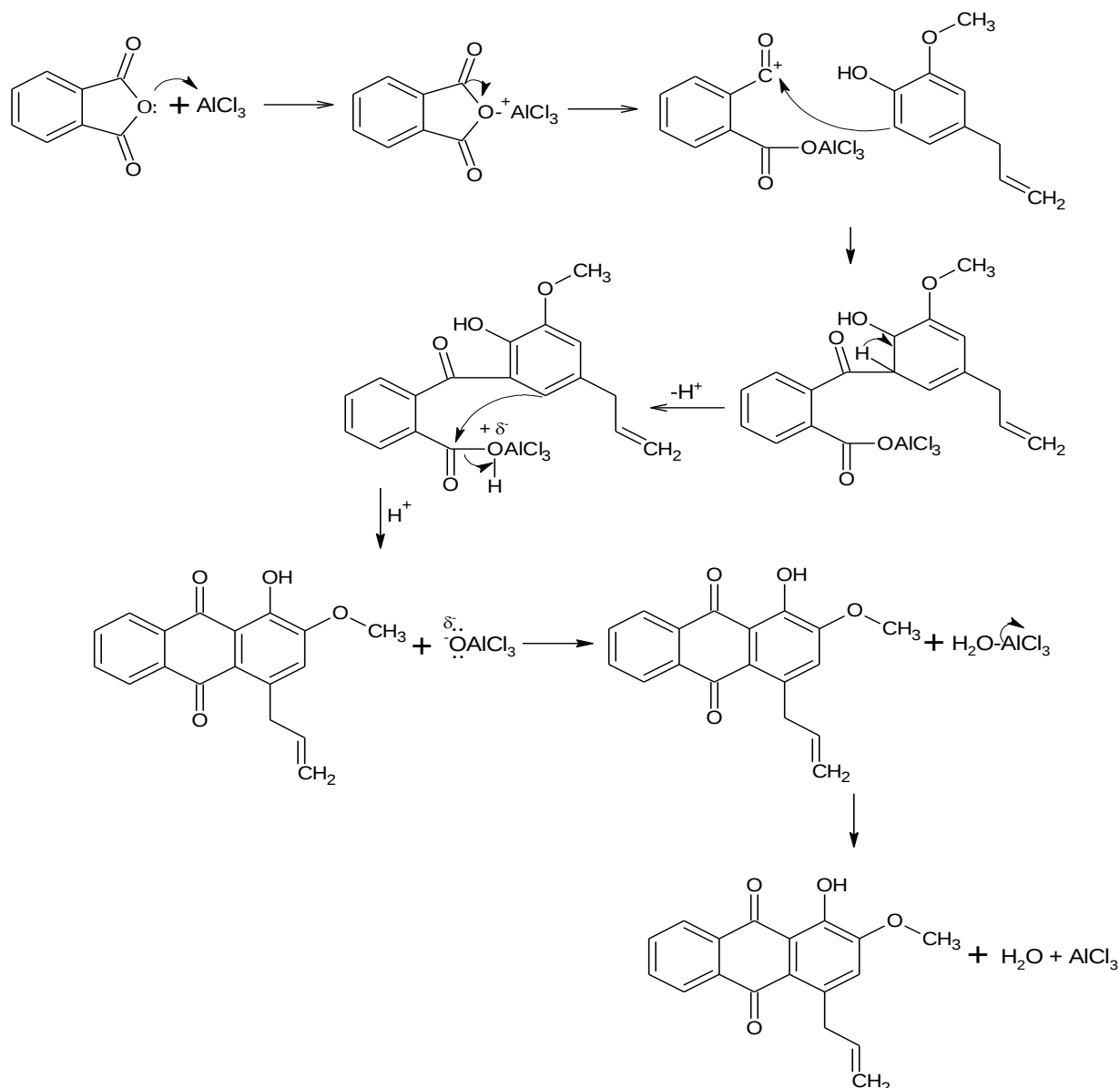
Sampel diimpregnasi ke dalam silika dan dimasukkan ke dalam kolom dan dipadatkan. Kolom kromatografi dielusi bergradien dengan menggunakan eluen campuran *n*-heksana : etil asetat (1:9, 3:7, 5:5, 7:3, 9:1 dan 100% etil asetat) dan metanol 100%. Eluat hasil pemisahan dengan KVC di tampung dalam botol kaca dan dipekatkan dengan alat *rotary evaporator*. Fraksi hasil KVC dimonitoring dengan KLT dan di semprot dengan reagen KOH 10%. Senyawa antrakuinon akan terlihat berwarna kuning setelah di semprot dengan reagen KOH. Identifikasi produk hasil reaksi menggunakan spektrofotometri infra merah.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Sintesis Senyawa Antrakuinon

Sintesis antrakuinon antara ftalat anhidrida dengan eugenol menggunakan katalis AlCl_3 dan akuades sebagai pelarut. Persamaan reaksi dan usulan mekanisme reaksi antara ftalat anhidrida dengan eugenol menghasilkan senyawa antrakuinon ditunjukkan pada Gambar 1 dan 2.

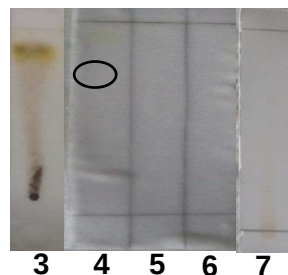
komponen campuran. Oleh karena itu dilakukan pemurnian dengan menggunakan metode kromatografi vakum cair (KVC).



Gambar 2. Usulan Mekanisme Reaksi Pembentukan Antrakuinon

Pemurnian Senyawa Antrakuinon Menggunakan

Pemurnian dengan KVC merupakan suatu teknik pemisahan dimana senyawa-senyawa yang terdapat dalam sampel hasil refluks akan dielus keluar secara bertahap dari kolom yang diakibatkan adanya tekanan dari vakum. Hasil dari isolasi dengan metode KVC diperoleh 8 fraksi. Dari 8 fraksi tersebut, fraksi 3-7 memiliki warna kuning muda hingga berwarna kuning cerah sedangkan fraksi 1 dan 2 berwarna bening sehingga fraksi 3-7 dimonitoring dengan KLT. Hasil dari KLT disemprot dengan reagen KOH 10% yang menghasilkan noda warna kuning pada plat yang menandakan adanya senyawa antrakuinon seperti Gambar 3.



Gambar 3. Hasil KLT dari Fraksi 3-7

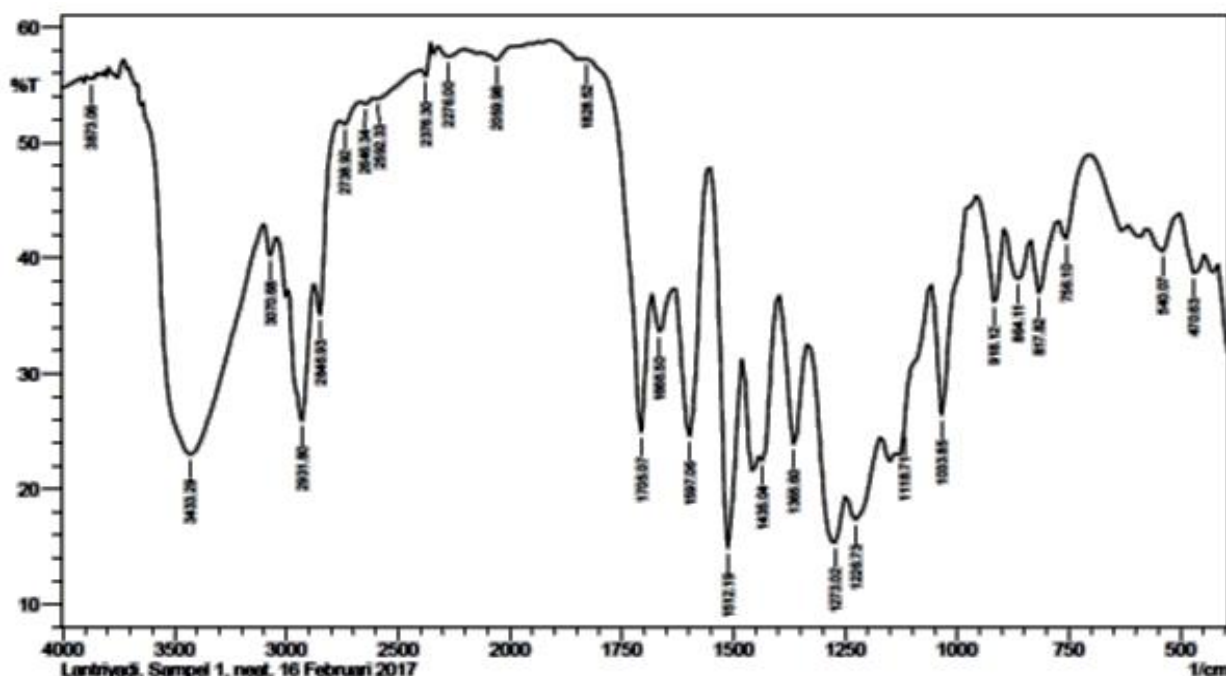
Gambar 3 menunjukkan bahwa fraksi 4 memiliki noda tunggal berwarna kuning muda sedangkan fraksi 3 masih memiliki beberapa komponen senyawa dan fraksi 5-7 tidak terbentuk noda saat disemprot dengan reagen KOH 10%. Massa fraksi 4 dari hasil sintesis yaitu 0,0205 gram dan persen rendemennya yaitu 0,697%.

Karakteristik Senyawa Antrakuinon Menggunakan Spektrofotometri Infra Merah

Analisis hasil dari fraksi 4 menggunakan data spektrofotometri infra merah pada Gambar 4 menunjukkan adanya puncak serapan pada daerah bilangan gelombang 3433,29 cm^{-1} yang menunjukkan adanya gugus -OH. Puncak serapan pada daerah bilangan gelombang 1705,07 cm^{-1} menunjukkan adanya gugus C=O karbonil. Puncak serapan pada daerah bilangan gelombang 3070,68 cm^{-1} untuk C-H senyawa aromatik. Keberadaan C-H aromatik diperkuat dengan adanya puncak serapan pada bilangan gelombang

1512,19 cm^{-1} untuk C=C aromatik dan adanya puncak serapan pada 817,82 cm^{-1} yang menunjukkan bahwa senyawa aromatik berupa benzena tersubstitusi *para*.

Puncak serapan pada daerah bilangan gelombang 2931,80 cm^{-1} menunjukkan adanya gugus C-H alifatik. Pada daerah bilangan gelombang 1666,50 cm^{-1} menunjukkan adanya C=C alkena dan puncak serapan pada daerah bilangan gelombang 918,12 cm^{-1} menunjukkan adanya senyawa alil. Puncak serapan pada daerah bilangan gelombang 1273,02 cm^{-1} untuk regang C-O-CH₃ yang menunjukkan adanya gugus metoksi.

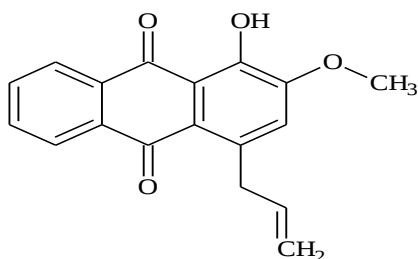


Gambar 4. Hasil Analisis Spektrofotometri Infra Merah dari Fraksi 4

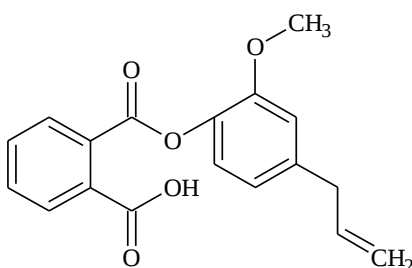
Tabel 1. Karakterisasi Infra Merah Antara Eugenol dengan Fraksi 4

Eugenol cm^{-1} (Alimuddin, <i>et.al.</i> , 2012)	Antrakuinon (Alizarin) cm^{-1} (Ranjitha, <i>et.al.</i> , 2014)	Fraksi 4 cm^{-1}	Karakterisasi gugus
3350,35	3423	3433,29	Regang -OH
3072,60	3070	3070,68	=C-H aromatik
2970,33	2927	2931,80	-C-H alifatik
-	1738	1705,07	C=O karbonil
1637,56	1650	1666,50	C=C alkena
1514,12	1515	1512,19	C=C aromatik
1431,18	1436	1435,04	Metilen
1269,16	1263	1273,02	C-O-C metoksi
908,47	990	918,12	Vinil (alil)
819,75	776	817,82	Aromatik tersubstitusi <i>para</i>

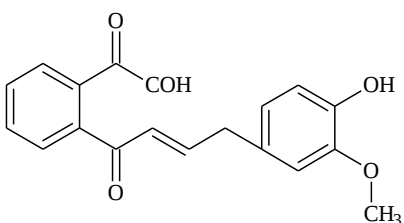
Senyawa eugenol memiliki beberapa gugus aktif sehingga pada saat direaksikan dengan ftalat anhidrida dapat menghasilkan beberapa produk samping. Prediksi senyawa target dan beberapa produk samping yang dihasilkan dari hasil sintesis antara eugenol dan ftalat anhidrida dapat dilihat pada Gambar 5.



Senyawa 1



Senyawa 2



Senyawa 3

Gambar 5. Prediksi Senyawa Hasil Sintesis

Gambar 5 menunjukkan tiga kemungkinan produk yang dihasilkan dari proses sintesis antara ftalat anhidrida dengan eugenol. Senyawa 1 pada Gambar 5 memiliki gugus -OH, karbonil, metoksi, dan gugus alil. Sedangkan Senyawa 2 membentuk gugus metoksi, asam karboksilat, alil dan ester pada spektrum infra merah. Prediksi Senyawa 3 dari hasil reaksi yaitu gugus alil pada eugenol akan berikatan dengan gugus C=O pada ftalat anhidrida sehingga gugus alilnya akan hilang dan hanya membentuk gugus karbonil, metoksi, dan alkohol dari data spektrum infra merah yang dihasilkan.

Hasil data spektrofotometer infra merah dari fraksi 4 yang dihasilkan dari proses pemurnian sintesis antara ftalat anhidrida dengan eugenol pada Gambar 4 dan prediksi produk hasil sintesis pada Gambar 5 menunjukkan bahwa Senyawa 1 memiliki gugus fungsi yang sesuai dengan fraksi 4 dari hasil KVC sehingga dapat dipastikan bahwa fraksi 4 merupakan senyawa antrakuinon. Hal ini diperkuat dengan uji fitokimia pada fraksi 4 yang menghasilkan warna kuning setelah dilarutkan dengan KOH 10%. Menurut Osman *et.al.*, (2010), senyawa antrakuinon akan membentuk warna kuning sindur hingga merah saat dilarutkan dengan larutan basa seperti KOH.

SIMPULAN

Berdasarkan penelitian yang dilakukan, maka dapat disimpulkan bahwa senyawa antrakuinon dapat disintesis dari eugenol dan ftalat anhidrida dengan menggunakan AlCl_3 sebagai katalisnya. Hasil karakterisasi senyawa antrakuinon menggunakan data spektrofotometri infra merah terdapat gugus OH pada bilangan gelombang $3433,29 \text{ cm}^{-1}$, C-H aromatik pada bilangan gelombang $3070,68 \text{ cm}^{-1}$, C=O karbonil pada bilangan gelombang $1705,07 \text{ cm}^{-1}$, C=C alkena pada bilangan gelombang $1666,5 \text{ cm}^{-1}$ dan C-OCH₃ pada bilangan gelombang $1273,02 \text{ cm}^{-1}$.

UCAPAN TERIMA KASIH

Pada kesempatan ini tim peneliti mengucapkan terima kasih kepada dekan FMIPA UNTAN yang telah mendanai penelitian ini melalui DIPA FMIPA UNTAN tahun 2016.

DAFTAR PUSTAKA

- Alimuddin, A.H., Matsjeh, S., Anwar, C., and Mustofa, 2012, Synthesis 7-O-Carboxymethyl-3',4'-Dimethoxyisoflavone, *Indo. J. Chem.*, 12(3): 242-246.
- Chudasama, U.V.; Ghodke, S.V.; Parangi, T.F.; 2015, Green Routes to Synthesis of Anthraquinone Derivatives Via Friedel Crafts Reaction Under Solvent Free Conditions Using Solid Acid Catalyst, *IJERST*. 1(4):97-115.

- Harborne, J.B., 1987, Metode Fitokimia, Edisi ke dua, Bandung: ITB.
- Hossein, N., and Roozbeh, N., 2008, Facile, Efficient and One-Pot Synthesis of Anthraquinone Derivatives Catalyzed by $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ under Heterogeneous and Mild Conditions, *Chinese Journal of Catalysis*, 29(1):86-90.
- Madje, B.R., Shelke, K.F., Sapkai, S.B., Kakade, G.K., and Shingare, M.S., 2010, An Efficient One-Pot Synthesis of Anthraquinone Derivatives Catalyzed by Alum in Aqueous Media, *Green Chemistry Letters and Reviews*, 3(4):269-273.
- Osman, C.P., Ismail, N.H., Ahmad, R., Ahmat, N., Awang, K., and Jaafar, F.M., 2010, Anthraquinones with Antiplasmodial Activity from the Roots of *Rennelia elliptica* Korth. (Rubiaceae), *Molecules*, 15:7218-7226.
- Ranjitha, S., Aroulmoji, V., Mohr, T., Anbarasan, P.M., and Rajarajan, G., 2014, Structural and Spectral Properties of 1,2-dihydroxy-9,10-anthraquinone Dye Sensitizer for Solar Cell Applications, *Acta Physica Polonica A*, 3(126).
- Rudiyansyah, Lang, C.L., Gusrizal and Alimuddin, A.H., 2012, Senyawa Antrakuinon yang Bersifat Antioksidan dari Kayu Akar Tumbuhan Mengkudu (*Morinda citrifolia*), *Bulletin of The Indonesian Society of Natural Products Chemistry*, 12:9-13.
- Singarimbun, D.B.R., 2011, Senyawa Antrakuinon Hasil Isolasi dari Umbi Bawang Sabrang (*Eleutherine palmifolia* (L.) Merr), Fakultas Farmasi, Universitas Sumatera Utara, (Skripsi).
- Wang, Y., Miao, W.R., Liu, Q., Cheng, L.B., and Wang, G.R., 2002, Synthesis of Anthraquinone from Phthalic Anhydride with Benzene over Zeolite Catalyst, *Studies in Surface Science and Catalysis 142*, Elsevier. 1007-1014.