

SYNTHESIS OF AZO COMPOUNDS DERIVATIVE FROM EUGENOL AND ITS APPLICATION AS A TITRATION INDICATOR

Pembuatan Senyawa Turunan Azo dari Eugenol dan Penggunaannya sebagai Indikator Titrasi

Bambang Purwono* and Catur Mahardiani

*Laboratory of Organic Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Gadjah Mada University,
Sekip Utara, Yogyakarta, Indonesia 5281*

Received September 18, 2008; Accepted January 2, 2009

ABSTRACT

The synthesis of azo compounds from eugenol has been carried out by diazotation reaction. The diazonium salt was produced by reaction of aniline and sodium nitrite in acid condition at 0-5 °C temperature to yield benzenediazonium chloride salt. The salt was then reacted with eugenol to produce the azo derivatives. The azo product was analyzed by IR, ¹H-NMR, dan GC-MS spectrometer. The results showed that the reaction of benzenediazonium chloride with eugenol gave 4-allyl-2-methoxy-6-hydroxyazobenzene in 34.27% yield for 30 minutes reaction. The derivative of azo compound was dissolved in ethanol and then the color changing was observed in range of pH 9.8-11.1 from yellow to red. Application for titration indicator for acetic acid titrated with sodium hydroxide showed error less than 3.20% compared with phenol phtaline indicator.

Keywords: *Eugenol, Azo compound, titration indicator*

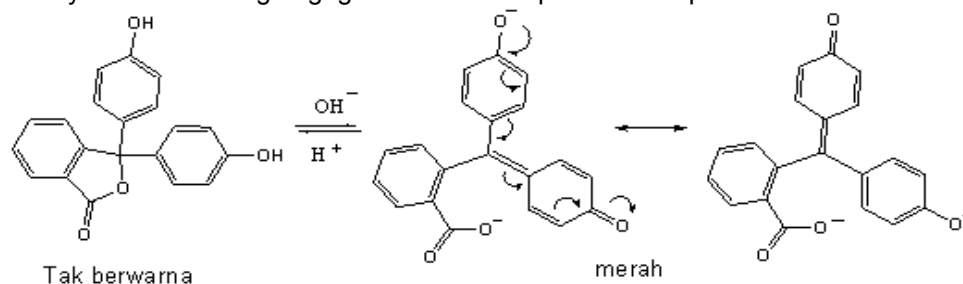
PENDAHULUAN

Senyawa-senyawa organik yang dapat digunakan sebagai indikator dalam titrasi mempunyai karakteristik yaitu senyawa memberikan perubahan warna terhadap perubahan suasana pH larutan. Perubahan warna dapat terjadi melalui proses kesetimbangan bentuk molekul dan ion dari senyawa indikator tersebut [1]. Sebagai contoh senyawa *phenol phtalin* (PP) akan mengalami perubahan kesetimbangan ion yang diikuti perubahan warna dari tak berwarna pada kondisi asam menjadi merah pada kondisi basa.

Dari reaksi kesetimbangan terlihat bahwa senyawa indikator berada dalam bentuk ion yang menghasilkan perubahan warna merah. Warna tersebut dihasilkan karena senyawa fenol dalam bentuk ion mengalami delokalisasi membentuk quinoid. Jika bentuk delokalisasi quinoid ini dapat diperluas maka akan terjadi perubahan warna yang lebih kuat intensitasnya. Perluasan delokalisasi dapat terjadi dengan memasukkan gugus Azo (N=N) [2] atau gugus nitro [3] ke dalam cincin senyawa fenol. Gugus-gugus tersebut

telah banyak digunakan untuk membuat beberapa senyawa indikator titrasi.

Salah satu senyawa turunan fenol alam yang mempunyai kelimpahan meruah di Indonesia adalah Eugenol. Bahan tersebut dengan mudah diperoleh dari minyak atsiri pohon cengkeh, baik dari daun, batang atau tangkai. Eugenol mempunyai bau yang khas sehingga digunakan secara meluas sebagai pemberi aroma pada makanan. Eugenol juga telah dimanfaatkan sebagai indikator *Olfactory* pada titrasi asam-basa [4]. Hasil yang diperoleh sangat baik dan konsisten untuk titrasi asam-basa bila dibandingkan dengan senyawa tymol, vanilin dan tiofenol. Usaha lain untuk meningkatkan penggunaan eugenol sebagai indikator kolorimetri pada titrasi asam-basa diharapkan dapat terjadi dengan memasukkan gugus azo pada cincin benzen eugenol melalui reaksi diazotisasi. Reaksi ini akan menghasilkan gugus azo yang masuk pada posisi orto dari eugenol. Senyawa yang dihasilkan diharapkan akan mengalami kesetimbangan ionik yang menghasilkan perubahan warna yang nyata pada variasi pH larutan.



* Corresponding author. Tel/Fax : +62-274-545188
Email address : asswrkpu@ugm.ac.id

METODE PENELITIAN

Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini berasal dari E. Merck dengan kualitas p.a yaitu anilin, fenol, asam klorida pekat (HCl 37% b/v), natrium nitrit (NaNO₂), natrium hidroksida (NaOH), asam asetat (CH₃COOH 96% b/v), asam oksalat (H₂C₂O₄), natrium bikarbonat (NaHCO₃), natrium sulfat (Na₂SO₄) anhidrat, dan indikator *phenolphthalein*. Etanol (C₂H₅OH), kloroform (CHCl₃), dan petroleum eter dari J.T. Baker. Eugenol dari Laboratorium Kimia Organik FMIPA UGM.

Alat

Alat-alat gelas laboratorium, pengaduk magnet, pemanas listrik, termometer 50 °C, timbangan analitis (Libror EB-330 Shimadzu), penyaring Buchner, evaporator Buchii (R-124), alat penentu titik lebur (Electrothermal-9100), pH meter (Hanna HI-8314), spektrofotometer Infra Merah (FTIR, Shimadzu-8201PC), spektrometer Resonansi Magnetik inti Proton (¹H-NMR, Jeol JNM-MY60), Kromatografi Gas-Spektrometer Massa (GC-MS, Shimadzu QP-5000 dan QP-2010).

Prosedur Kerja

Sintesis garam benzenediazonium klorida

Sebanyak 1,5 g (16 mmol) anilin dilarutkan ke dalam campuran 4,2 mL (45,5 mmol) HCl 37% b/v dan 4,2 mL akuades dalam gelas beker 250 mL. Larutan didinginkan dalam pendingin es sampai suhu 0-5 °C. Sebanyak 1,2 g (17,5 mmol) NaNO₂ dilarutkan ke dalam 6 mL akuades dan didinginkan dalam pendingin es. Larutan NaNO₂ sedikit demi sedikit ditambahkan ke dalam larutan anilin-HCl. Selama penambahan larutan NaNO₂, larutan tetap diaduk dengan suhu dijaga 0-5 °C sehingga dihasilkan larutan garam benzenediazonium klorida.

Sintesis Turunan 4-alil-2-metoksi-6-hidroksiazobenzena

Sebanyak 2,62 g (16 mmol) eugenol dilarutkan ke dalam 7,5 mL larutan NaOH 10% (b/v). Larutan didinginkan dalam pendingin es. Larutan dingin garam benzenediazonium klorida ditambahkan ke dalam larutan natrium eugenolat secara perlahan-lahan sambil terus diaduk sampai terbentuk gel. Gel dipisahkan dengan cara ekstraksi menggunakan kloroform dan dinetralkan dengan larutan NaHCO₃ kemudian dikeringkan dengan Na₂SO₄ anhidrat. Sisa kloroform diuapkan dengan evaporator Buchii. Pemurnian senyawa dilakukan menggunakan metode titrasi dengan

kloroform-petroleum eter. Padatan hasil yang diperoleh disaring, dikeringkan dan dilakukan analisis dengan spektrometer IR, ¹H-NMR, dan GC-MS.

Identifikasi Turunan Senyawa Azo dari Eugenol sebagai Indikator

Dibuat larutan dengan variasi pH 2,5; 3,0; 3,1; 3,2; 3,5; 4,0; 4,4; 4,7; 5; 6; 7; 8; 9; 10; 10,1; 10,2; 10,3; 10,4; 10,5; 10,6; 10,7; 10,8; 10,9; 11, dan 12 dari larutan HCl 0,1 M dan larutan NaOH 0,1 M. Sebanyak 0,05 g senyawa azo 4-alil-2-metoksi-6-hidroksiazobenzena dilarutkan ke dalam 5 mL etanol. Masing-masing larutan diambil 2,5 mL dan dimasukkan ke dalam tabung reaksi kemudian ditetesi 2 tetes larutan senyawa azo 4-alil-2-metoksi-6-hidroksiazobenzena. Perubahan warna yang terjadi dicatat serta diukur daerah pH dari perubahan warna tersebut.

Uji coba eugenol sebagai indikator

Sebanyak 0,05 g eugenol dilarutkan ke dalam 5 mL etanol sebagai indikator. Diambil 2,5 mL larutan CH₃COOH dan ditetesi 2 tetes larutan eugenol kemudian dititrasi dengan larutan standar NaOH 0,1N yang telah distandardisasi sampai terjadi perubahan warna. Titrasi dilakukan 3 kali dan dicatat volume larutan NaOH 0,1 M yang diperlukan untuk titrasi.

Uji coba 4-alil-2-metoksi-6-hidroksiazobenzena sebagai indikator

Sebanyak 0,05 g senyawa azo 4-alil-2-metoksi-6-hidroksiazobenzena dilarutkan ke dalam 5 mL etanol sebagai indikator. Diambil 2,5 mL larutan CH₃COOH dan ditetesi 2 tetes larutan campuran senyawa azo 4-alil-2-metoksi-6-hidroksiazobenzena dan eugenol kemudian dititrasi dengan larutan standar NaOH 0,1 M yang telah distandardisasi sampai terjadi perubahan warna. Titrasi dilakukan 3 kali dan dicatat volume larutan NaOH 0,1 M yang diperlukan untuk titrasi.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Sintesis Turunan Senyawa Azo dari Eugenol

Hasil sintesis yang diperoleh berupa padatan berwarna merah kehitaman sebanyak 1,83 g (34,27%). Identifikasi hasil dilakukan dengan spektrometer IR, ¹H-NMR, dan GC-MS. Spektra IR menunjukkan bahwa senyawa mempunyai gugus hidroksi (-OH) yang ditunjukkan oleh serapan khas pada 3537,2 cm⁻¹. Serapan pada 3074,3 cm⁻¹ menunjukkan adanya vibrasi rentangan = C-H. Karakteristik gugus azo muncul pada daerah 1600,8 cm⁻¹. Hasil analisis dengan spektrometer ¹H-NMR terlihat menunjukkan masih terjadi campuran antara senyawa hasil reaksi dan eugenol. Puncak proton NMR dapat diidentifikasi pada

serapan dengan pergeseran kimia 7,75-8,10 ppm (m,2H) dan 7,20-7,65 ppm (s,3H) yang menunjukkan keberadaan atom-atom hidrogen yang terikat pada cincin benzena dari garam diazonium. Serapan pada pergeseran kimia 6,55-7,10 ppm (m, 2H) menunjukkan atom-atom hidrogen yang terikat pada cincin benzena dari eugenol. Proton pada pergeseran kimia 5,60-6,45 ppm (m,1H) menunjukkan keberadaan atom hidrogen pada alkena (-CH=CH₂). Proton pada pergeseran kimia 4,75-5,40 ppm (m,3H) menunjukkan keberadaan atom hidrogen pada gugus hidroksi (-OH) dan pada alkena (-CH=CH₂). Proton pada pergeseran kimia 3,70 (m,4H) menunjukkan keberadaan atom-atom hidrogen gugus metoksi (-OCH₃). Proton pada pergeseran kimia 3,10-3,55 ppm (m,2H) menunjukkan keberadaan atom-atom hidrogen pada gugus metilen (-CH₂-).

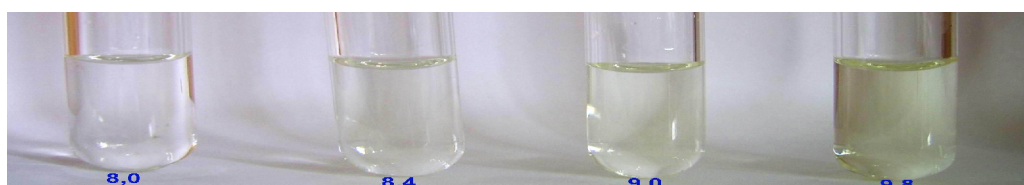
Hasil sintesis yang berupa campuran diperkuat dengan analisis GC-MS. Kromatogram terdiri dari dua puncak utama. Puncak pertama dengan t_R 12,78 menit (19,62%) mempunyai ion molekuler 164 dan diidentifikasi sebagai senyawa eugenol yang tersisa dalam reaksi. Puncak kedua dengan t_R 24,82 menit (80,38%) mempunyai ion molekuler 268 merupakan senyawa 4-alil-2-metoksi-6-hidroksiazobenzena. Fragmen pada m/z 237 merupakan fragmentasi hilangnya gugus metoksi pada ion molekuler. Fragmen pada m/z 191 merupakan fragmentasi hilangnya radikal fenil pada ion molekuler, sedangkan fragmen pada m/z 163 merupakan fragmentasi hilangnya gugus N₂ pada m/z 191. Fragmen dengan m/z 77 merupakan fragmen khas untuk ion molekuler dari hidrokarbon aromatik. Hasil dari

spektra massa memperkuat terbentuknya senyawa 4-alil-2-metoksi-6-hidroksiazobenzena.

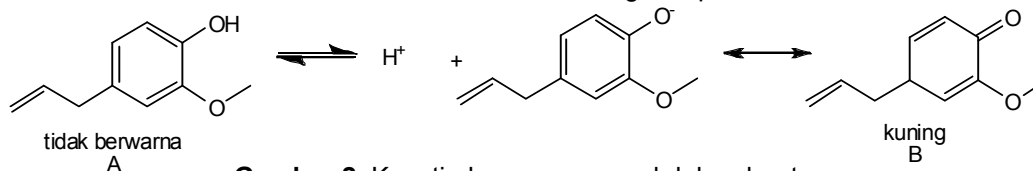
Identifikasi Perubahan warna terhadap pH larutan

Eugenol sebagai senyawa fenol yang dapat mengalami kesetimbangan dengan membentuk senyawa quinoid juga diteliti perubahan warna dengan variasi daerah pH. Hasil yang diperoleh menunjukkan pH di bawah 8,4 larutan tidak berwarna, di antara pH 8,4-9,8 terjadi perubahan warna sedikit demi sedikit dari tidak berwarna menjadi kuning, dan di atas pH 9,8 larutan berwarna kuning. Perubahan warna yang terjadi ditampilkan pada Gambar 1.

Dari hasil perubahan warna ini, Eugenol kemungkinan dapat digunakan sebagai indikator karena terjadi perubahan warna dalam variasi pH. Perubahan warna tersebut terjadi karena perubahan struktur pada eugenol dengan adanya asam dan basa yang ditambahkan. Eugenol dalam larutan tidak berwarna. Jika ditambahkan asam, maka dengan penambahan H⁺ kesetimbangan akan bergeser ke kiri yang tidak mendorong terjadi perubahan struktur dalam bentuk ionik. Bentuk struktur non ionik (molekul) tidak mendorong terjadinya delokalisasi sehingga tidak terjadi perubahan warna dalam larutan. Pada penambahan basa, kesetimbangan akan bergeser ke kanan karena lebih berbentuk ion quinoid. Terjadinya bentuk ionik ini mendorong terjadinya delokalisasi sehingga mendorong perubahan warna dari tidak berwarna menjadi kuning. Kesetimbangan eugenol dalam larutan digambarkan pada Gambar 2.



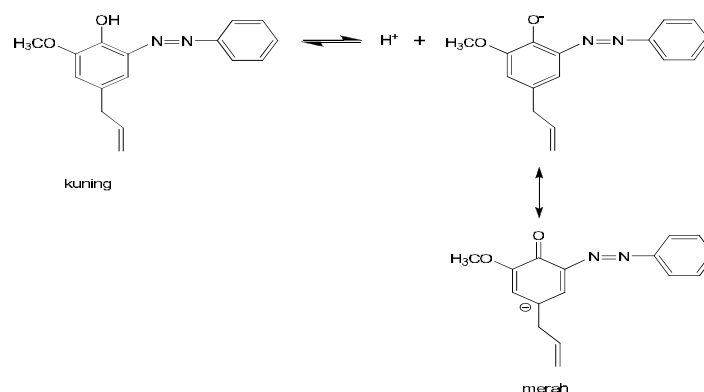
Gambar 1. Perubahan warna eugenol pH 8,0-9,8



Gambar 2. Kesetimbangan eugenol dalam larutan



Gambar 3. Perubahan warna senyawa azo hasil sintesis pada pH 8,0-11,1



Gambar 4. Kesetimbangan 4-alil-2-metoksi-6-hidroksiazobenzena dalam larutan

Tabel 1. Hasil titrasi CH_3COOH dengan NaOH 0,1 M pada berbagai indikator

Indikator	Volume rata-rata NaOH yang dibutuhkan (mL)	Perubahan warna
<i>Phenolphthalein</i>	$3,07 \pm 0,06$	tidak berwarna → merah
Eugenol	$2,77 \pm 0,12$	tidak berwarna → kuning jernih
4-alil-2-metoksi-6-hidroksiazobenzena	$3,17 \pm 0,06$	kuning → merah

Untuk daerah pH dan perubahan warna pada senyawa 4-alil-2-metoksi-6-hidroksiazobenzena hasil sintesis dilakukan dengan cara yang sama untuk eugenol. Hasil yang diperoleh adalah dari pH di bawah 9,8 larutan berwarna kuning, di antara pH 9,8-11,1 terjadi perubahan warna sedikit demi sedikit dari kuning menjadi merah, dan di atas pH 11,1 larutan berwarna merah. Perubahan warna yang terjadi ditampilkan pada Gambar 3.

Jika dilihat dari strukturnya, senyawa 4-alil-2-metoksi-6-hidroksiazobenzena mempunyai gugus kromofor yang lebih banyak dibanding eugenol, ditambah lagi kemampuan untuk delokalisasi elektron lebih besar, sehingga perubahan warna yang terjadi lebih kuat jika dibandingkan dengan perubahan warna pada eugenol. Kesetimbangan senyawa 4-alil-2-metoksi-6-hidroksiazobenzena dalam larutan digambarkan pada Gambar 4.

Uji penggunaan sebagai indikator untuk titrasi asam cuka dan natrium hidroksida

Uji penggunaan sebagai senyawa indikator senyawa eugenol dan 4-alil-2-metoksi-6-hidroksiazobenzena digunakan titrasi asam lemah dan basa kuat pada konsentrasi rendah. Asumsi yang digunakan adalah apabila dapat digunakan pada konsentrasi yang rendah maka pada konsentrasi yang lebih tinggi dapat juga terjadi. Pada uji ini senyawa sintesis dapat digunakan sebagai indikator titrasi. Hal tersebut

dibuktikan dengan hasil titrasi larutan standar NaOH 0,1N dan larutan CH_3COOH menggunakan eugenol dan senyawa 4-alil-2-metoksi-6-hidroksiazobenzena sebagai indikator. Indikator *phenolphthalein* digunakan sebagai indikator pembanding. Hasil uji titrasi larutan CH_3COOH dan larutan NaOH 0,1 M menggunakan berbagai indikator terangkum dalam Tabel 1.

Tabel 1 membuktikan bahwa senyawa 4-alil-2-metoksi-6-hidroksiazobenzena lebih teliti sebagai indikator asam lemah dan basa kuat dibanding eugenol, karena senyawa 4-alil-2-metoksi-6-hidroksiazobenzena mempunyai kesalahan volume larutan NaOH titrasi lebih kecil yaitu 3,20% dibanding eugenol ($\pm 10\%$) terhadap indikator *phenolphthalein* sebagai volume pembanding.

KESIMPULAN

Dari penelitian tentang sintesis turunan senyawa azo dari eugenol dan penggunaannya sebagai indikator titrasi, maka dapat diambil kesimpulan sebagai berikut: (1) Reaksi penggabungan garam benzenediazonium klorida dan eugenol menghasilkan 4-alil-2-metoksi-6-hidroksiazobenzena dengan rendemen 34,27% dalam waktu reaksi 30 menit, (2) Senyawa azo 4-alil-2-metoksi-6-hidroksiazobenzena dari hasil sintesis dapat digunakan sebagai pengganti indikator dengan daerah kisaran perubahan pH titik ekuivalen 9,8-11,1, (3) Eugenol mempunyai kesalahan yang besar bila digunakan sebagai indikator untuk titrasi asam lemah dan basa kuat.

DAFTAR PUSTAKA

1. Curtwright, R.D., Ryneerson, J.A., and Markwell, J., 1994, *J. Chem., Educ.*, **71**, 682.
2. Rageh, N.M., Ismail, N.M., and Dean, A.M.K., 2004, *Can. J. Anal. Sci. and Spectrosc.*, **49**, 4, 240.
3. Guzman. M., Camean. A.M., and Baustista. J., 1982, *Microchemical J.*, **27**, 1.
4. Flair, M.N. and Setzer, W.N., 1990, *J. Chem. Educ.*, **67**, 795.