

Sintesis Dan Karakterisasi Senyawa Azo Dari p-Aminofenol Dengan Sulfanilamida

Yuliana, I Nyoman Adi Winata, Ika Oktavianawati*

Jurusan Kimia; Fakultas MIPA; Universitas Jember

E-mail: bag_cha@yahoo.com

ABSTRAK

Sintesis banyak dikembangkan sebagai jalur penemuan senyawa baru atau duplikasi senyawa tertentu yang mahal dan sulit didapat. Sintesis senyawa azo dikembangkan karena aplikasi yang luas yaitu sebagai pewarna, indikator, dan zat antibakteri. Penelitian ini mempelajari teknik sintesis senyawa azo dari p-aminofenol dengan sulfanilamida melalui reaksi diazotisasi dan kopling azo. Hasil sintesis berupa serbuk kuning dan orange dengan rendemen 30,2% dan 41,3 % pada waktu kopling optimum 60 menit. Penentuan titik leleh menunjukkan azo kuning dan azo orange masing – masing 112°C dan 156°C. Produk sintesis dikarakterisasi dengan spektroskopi UV-Vis dan IR. Scanning λ_{max} azo kuning yaitu 260 nm dan 206 nm, sedangkan azo orange pada 264 nm. Analisis IR menunjukkan adanya gugus C-H aromatis, C=C, N=N, CN, S=O, CO dan adanya substituen orto, meta, para. Berdasarkan analisis spektroskopi dan titik leleh tersebut dimungkinkan bahwa senyawa hasil sintesis adalah 4-amino-3-(4-hidroksifenilazo)benzenasulfonamida. Struktur hasil sintesis akan dikonfirmasi lanjut dengan analisis H-NMR.

Kata Kunci: Sintesis, Senyawa Azo, p-aminofenol, sulfanilamida

PENDAHULUAN

Sintesis senyawa banyak dikembangkan sebagai jalur penemuan senyawa baru dan/ atau duplikasi senyawa tertentu yang mahal dan sulit didapat (McMurry, 1992). Teknik sintesis dilakukan melalui penggabungan molekul dengan reagen tertentu, interkoneksi gugus fungsi, dan proteksi gugus fungsi tertentu dari material awalnya (Warren, 1982). Sintesis yang banyak dikembangkan beberapa tahun terakhir adalah senyawa azo, yaitu senyawa yang memiliki gugus azo ($-N=N-$). Berbagai jenis senyawa azo digunakan secara luas sebagai pewarna (Pandey, 2007), indikator (Suirta, 2010), dan zat antibakteri (Piste1, 2012). Senyawa azo disintesis melalui reaksi diazotisasi untuk menghasilkan garam diazonium, dilanjutkan dengan reaksi kopling azo. Reaksi diazotisasi membutuhkan prekursor berupa senyawa amina primer yang diperlakukan dengan natrium nitrit dalam kondisi asam. Reaksi diazotisasi dilakukan pada suhu 0–5°C untuk menjaga kestabilan garam diazonium yang mudah hilang sebagai N_2 (gas nitrogen). Sedangkan senyawa yang cenderung nukleofil dalam kondisi basa dibutuhkan dalam reaksi kopling azo. Reaksi kopling azo serupa dengan reaksi substitusi elektrofilik aromatik, dimana atom N di ujung garam diazonium sebagai elektrofil dan cincin benzena aktif sebagai nukleofil (Bruice, 2004).

p-aminofenol, salah satu senyawa amina primer yang bersifat analgesik kuat. p-aminofenol digunakan sebagai prekursor obat parasetamol dan sintesis pewarna yang baik untuk poliester dan nilon (Otutu *et al.*, 2008). Sulfanilamida (4-aminobenzenasulfonamida) merupakan cincin benzena aktif sebagai zat antibakteri melalui reaksi inhibisi kompetitif (Siswandono. 1995). Senyawa azo dari

sulfanilamida menunjukkan kinerja baik pada pencelupan wol dan serat nilon serta tahan terhadap luncur cahaya (Otutu *et al.*, 2008). Oleh sebab itu, pada penelitian ini dilakukan studi tentang sintesis senyawa azo dari p-aminofenol dengan sulfanilamida kemungkinan bereaksi menghasilkan senyawa azo (lihat gambar 1). Reaksi kopling antara ion diazonium dengan sulfanilamida terjadi pada atom C, posisi orto dari gugus $-NH_2$ dan posisi meta dari $-SO_2NH_2$ dalam reaksi substitusi elektrofilik aromatik.

METODE PENELITIAN

Alat

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini adalah Gelas beker 150 mL; labu ukur 100 mL; gelas ukur 10 mL; erlenmeyer 150 mL; pipet volume 10 mL, pipet tetes; neraca analitik; corong buchner; *hot plate*; *stirrer*; gelas arloji; kolom kromatografi; pipa kapiler bejana KLT, dan spektrometer (UV-Vis, IR, NMR).

Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini meliputi: p-aminofenol (Merck); natrium nitrit (Merck); asam klorida (Merck); sulfanilamida (Merck); akuades; natrium hidroksida (Merck); metanol (Merck); kloroform (Merck); aseton (Sigma-Aldrich); heksana (Merck); kertas saring; aluminium foil; plat tipis silika gel F₂₅₄ (Merck), dan silika gel (Merck).

Reaksi diazotisasi (pembentukan garam diazonium)

Serbuk p-aminofenol sebanyak 1,1 g (0,01 mol) dilarutkan ke dalam 5 mL HCl pekat, kemudian diencerkan dengan 5 mL akuades di dalam penangas es (suhu 0-5 °C). Sementara itu, 1,0 g NaNO₂ dilarutkan

dalam 5 mL akuades di dalam penangas es (suhu 0-5 °C). Kondisikan kedua larutan tetap dingin, kemudian larutan NaNO₂ ditambahkan perlahan ke dalam larutan p-aminfenol dengan pengadukan selama 10 menit. Sebanyak 10-15 g es ditambahkan selama reaksi (Kar, 2004).

Reaksi Kopling (pembentukan senyawa azo)

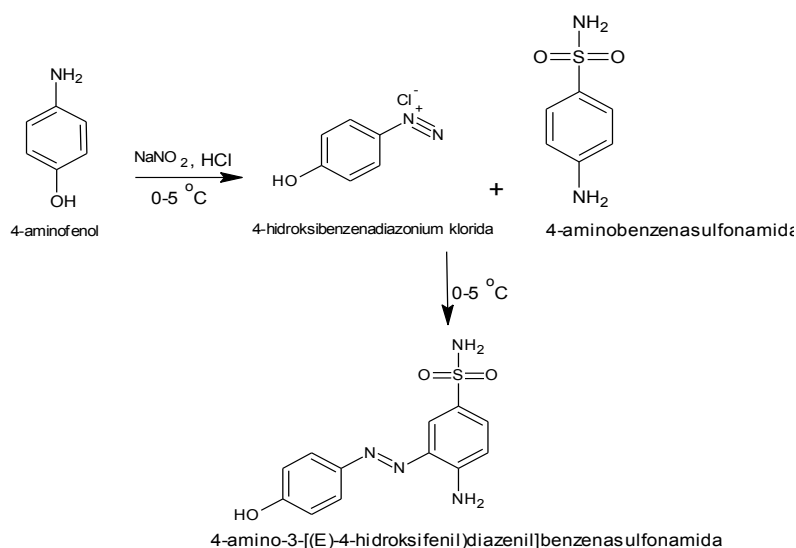
Serbuk sulfanilamida sebanyak 1,72 g (0,01 mol) dilarutkan dalam 10 mL NaOH 10% sebagai larutan pengkopling. Larutan dikondisikan dingin kemudian dituang ke larutan garam diazonium sesegera mungkin. Reaksi kopling dilakukan dalam erlenmeyer 150 mL yang ditutup aluminium foil seluruh dindingnya. Reaksi dilakukan di penangas es (suhu 0-5 °C) sambil diaduk selama 5 menit. Pengadukan saat reaksi kopling juga dilakukan selama 15, 30, 60, dan 120 menit untuk mengetahui waktu optimal yang menghasilkan rendemen tertinggi. Endapan (*crude*) yang terbentuk disaring dengan corong Buchner.

Pemurnian Senyawa Azo

Endapan (*crude*) dilarutkan ke dalam berbagai pelarut untuk memperoleh pelarut rekristalisasi yang baik. Pelarut yang dipilih harus melarutkan sampel dengan baik namun tidak melarutkan pengotor, atau sebaliknya. Jika pelarut hanya dapat melarutkan sampel dalam keadaan panas maka larutan disaring panas-panas dan filtratnya dibiarkan mengkristal dalam keadaan dingin. Selanjutnya diambil endapan sebagai senyawa azo yang lebih murni, dikeringkan di suhu ruang dan ditimbang beratnya.

$$\% \text{ Rendeman} = \frac{\text{massa produk eksperimen}}{\text{massa produk teoritis}} \times 100\%$$

Jika rekristalisasi tidak dapat memurnikan *crude* azo dengan baik, maka dilakukan kromatografi kolom. Tampungannya per fraksi dikonfirmasi kemurniannya melalui spot yang terbentuk pada KLT yang dibandingkan dengan spot *crude* azo.



Gambar 1. Hipotesis reaksi sintesis azo dari p-aminofenol dengan sulfanilamida.

Penentuan Titik Leleh

Uji titik leleh dilakukan dengan pipa kapiler. Senyawa azo yang terbentuk terlihat jelas sedangkan noda tidak murni dimasukkan ke dalam pipa kapiler dan dipanaskan ke dalam alat *melting point*. Temperatur leleh dicatat saat padatan mulai meleleh hingga seluruhnya meleleh.

Analisis Kromatografi Lapis Tipis (KLT)

Analisis KLT untuk mengetahui kemurnian senyawa azo dibandingkan *crudenya* melalui spot yang terbentuk pada kromatogram. Fraksi – fraksi senyawa azo dan *crudenya* dilarutkan dalam aseton kemudian ditotolkan pada plat KLT F₂₅₄ dengan jarak antar totolan yaitu 0,5 cm. Plat silika hasil penotolan dimasukkan ke dalam *chamber* yang sudah dijenuhkan oleh fase gerak yaitu campuran aseton: heksana (3:7 v/v). Fase gerak dibiarkan mengelusi senyawa azo hingga batas atas plat

yang diinginkan. Plat diangin – anginkan sehingga spot yang terbentuk terlihat jelas sedangkan noda tidak berwarna dilihat di bawah lampu UV. Analisis kualitatif dilakukan dengan membandingkan nilai R_f senyawa azo, *crude*, dan material awal yang digunakan.

Analisis Spektrofotometri UV-Vis

Scanning panjang gelombang absorbansi maksimum (λ_{max}) merupakan analisis kualitatif. Senyawa azo dilarutkan dalam pelarut metanol sebagai blanko. Data *scanning* berupa pola spektrum dengan puncak-puncak tertentu sebagai λ_{max} suatu kromofor.

Analisis Spektrofotometri IR

Gugus-gugus fungsional pada senyawa azo hasil sintesis. dapat diketahui melalui analisis dengan

spektrometer IR. Senyawa azo murni ditempatkan di wadah sampel untuk dianalisis. Hasil analisis berupa spektra IR dengan frekuensi tertentu yang menyatakan serapan suatu gugus fungsi.

Analisis Spektrofotometri NMR

Senyawa azo murni dilarutkan dalam aseton-D₆. Larutan sampel ditambah sedikit TMS (tetrametilsilan) sebagai standar, kemudian dimasukkan ke wadah sampel dan diputar di sumbu magnet. Spektrum data NMR berupa geseran kimia (dalam Hz) ¹H-NMR yang menyatakan lingkungan proton dalam molekul.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Sintesis Senyawa Azo dari p-aminofenol dengan Sulfanilamida

Sintesis senyawa 4-amino-3-(4-hidroksifenilazo) benzena sulfonamida didasarkan pada reaksi kopling antara garam diazonium klorida dengan sulfanilamida pada suasana basa. Pendinginan kuat, terlindung dari cahaya, dan keasaman tinggi saat kopling berperan untuk menjaga stabilitas dan menghindari dekomposisi senyawa azo. Variasi waktu kopling sangat berpengaruh terhadap keberhasilan pembentukan senyawa azo (lihat Tabel 1). Waktu kopling yang singkat yaitu 5, 15, dan 30 menit tidak dapat membentuk senyawa azo baru dilihat dari kromatogram KLT. Keberhasilan sintesis terjadi pada waktu kopling 60 menit dan 120 menit yang dikonfirmasi dengan adanya spot baru yang Rf-nya berbeda dengan bahan-bahan awal yang digunakan (lihat gambar 2). Hal ini disebabkan lemahnya nukleofilitas sulfanilamida sehingga waktu kopling yang lama akan memberikan kesempatan untuk garam diazonium bereaksi dengan sulfanilamida lebih banyak. Hasil sintesis berupa crude lengket berwarna coklat kemerahan setelah disaring menggunakan buchner tanpa proses pencucian. Senyawa crude azo dimurnikan melalui kolom kromatografi dengan eluen aseton: heksana (2,5: 7,5) menghasilkan padatan berwarna kuning dan orange dengan rendemen 30,2% dan 41,3 %.



Gambar 2. Kromatogram KLT menunjukkan Rf crude azo yang berbeda dengan Rf bahan – bahan awal.

Analisis Spektrofotometri IR (Infrared)

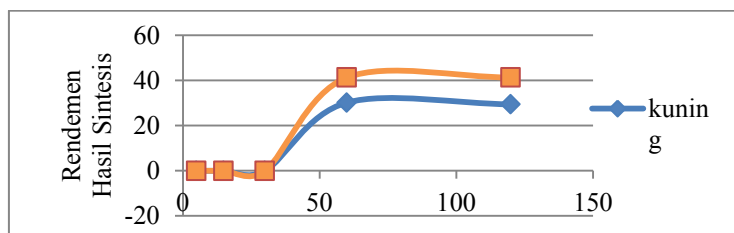
Senyawa azo murni diperkirakan strukturnya menggunakan spektrofotometri IR (FTIR ATR) untuk mengetahui gugus – gugus fungsi yang muncul. Spektra IR menunjukkan bahwa senyawa hasil sintesis mempunyai stretching gugus N-H primer (3300 – 3100) cm⁻¹, gugus azo N=N (1595 – 1490) cm⁻¹, gugus C=C aromatik (1600) cm⁻¹, stretching C-H sp³ (2900 – 3000) cm⁻¹, gugus sulfonat S=O (1375 – 1300) cm⁻¹, bending N=N (1400 – 1410) cm⁻¹, gugus keton C=O (1720 – 1730) cm⁻¹, orto disubstitusi (750) cm⁻¹, meta disubstitusi (690, 780, 880) cm⁻¹, para disubstitusi (800 – 850) cm⁻¹, stretching C-N amina (1350 – 1250) cm⁻¹ (lihat Gambar 4).

Analisis spektrofotometri UV – Vis

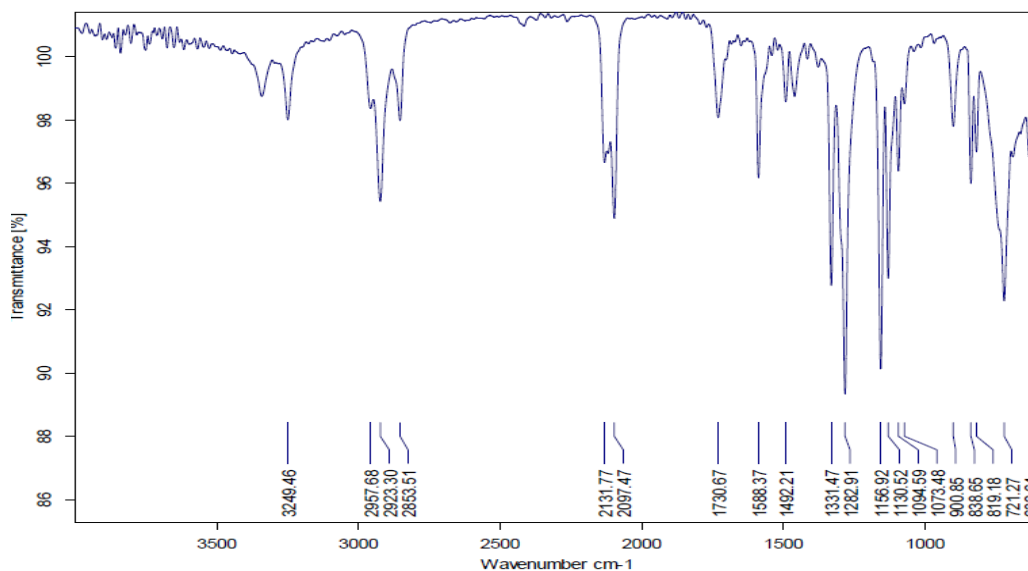
Senyawa azo murni dianalisis secara kualitatif melalui *scanning* panjang gelombang absorbansi maksimum (λ max). Senyawa azo kuning menunjukkan absorbansi puncak (260 dan 206) nm. Sedangkan senyawa azo orange menunjukkan absorbansi puncak pada 264 nm. Daerah serapan pada 206 nm menunjukkan transisi elektronik (Π - Π^*) benzena dan gugus azo aromatik (N=N) sedangkan 260 nm untuk transisi elektronik (n- Π^*). Spektrum serapan UV dapat dilihat pada Gambar 5.

Tabel 1. Rendemen sintesis berdasarkan variasi waktu kopling.

| Waktu kopling | Berat crude dan berat fraksi | Rf | | Tm |
|---------------|--|------|------|----------------|
| | | 1 | 2 | |
| 5 menit | 1,14 g (39 %) | 0,42 | | 165 – 168 °C |
| 15 menit | 1,07 g (36,6 %) | 0,42 | | 165 – 168 °C |
| 30 menit | 1,24 g (42,5 %) | 0,42 | | 165 – 168 °C |
| 60 menit | 1,16 g (39,7 %) | 0,62 | 0,45 | 112 dan 156 °C |
| | K = 0,35 g (30,2 %) O = 0,48 g (41,3 %) | | | |
| 120 menit | 1,26 g (43,1 %) | 0,62 | 0,45 | 112 dan 156 °C |
| | K = 0,37 g (29,4 %) O = 0,52 g (41,3 %) | | | |



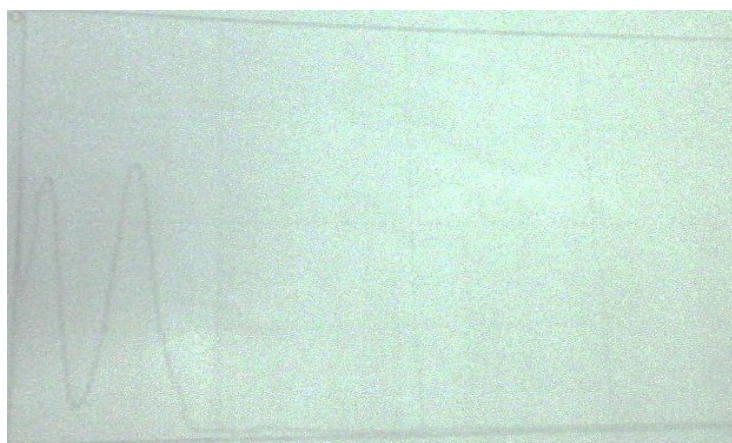
Gambar 3. Grafik jumlah rendemen berdasarkan variasi waktu kopling.



Gambar 4. Spektra IR senyawa azo kuning

Tabel 2. Sifat fisik dan kimia senyawa azo dengan bahan awal

| Senyawa | Kelarutan | Titik leleh | Bentuk dan Warna |
|--------------------|--------------------|-------------|------------------|
| p-aminofenol | Air dan metanol | 190 °C | Padatan ungu |
| sulfanilamida | Air dingin | 165 °C | Padatan putih |
| Senyawa azo kuning | Metanol dan aseton | 112 °C | Padatan kuning |
| Senyawa azo orange | Metanol dan aseton | 156 °C | Padatan orange |



Gambar 5. Spektrum UV-Visible senyawa azo kuning

Dari hasil optimasi waktu kopling terhadap jumlah rendemen sintesis, waktu kopling 60 menit menunjukkan waktu optimum sintesis pada penelitian ini (lihat Gambar 3).

Karakterisasi Senyawa Hasil Sintesis

Senyawa hasil sintesis dikarakterisasi sifat fisik dan kimianya, kemudian dibandingkan dengan sifat – sifat bahan awal untuk mengetahui keberhasilan sintesis bahan baru (lihat Tabel 2)

KESIMPULAN

Sintesis senyawa azo dari p-aminofenol dengan sulfanilamida menghasilkan padatan kuning dan orange dengan rendemen masing – masing 30,2 % dan 41,3%. Waktu kopling optimum sintesis yaitu 60 menit. Karakteristik senyawa azo kuning berupa: titik leleh 112°C, larut dalam aseton, nilai Rf 0,62. Sedangkan senyawa azo orange berupa: titik leleh 156°C, larut dalam aseton, nilai Rf 0,45.

DAFTAR PUSTAKA

- McMurry, J. 1992. *Organic Chemistry. 3rd edition.* Brooks/Cole Publishing Company. Callifornia.
- Warren, S. 1982. *Organic Synthesis: The Disconnection.* New York: Approach, John Wiley & Sons Ltd. Wade, 2006
- Pandey, A., Singh, P., Iyengar, L. 2007. Bacterial decolorization and degradation of azo dyes. *Int. Biodeter. Biodegrad.* 59: 73–84.
- Suirta, I W. 2010. Sintesis Senyawa Orto-Fenilazo-2-Naftol Sebagai Indikator Dalam Titrasi. *Jurnal Kimia* 4 (1): 27-34.
- Pistel, MRS. P., Indalkar, D.P., Dnyandev N.Z., And Pankaj S.M. 2012. Synthesis and Antimicrobial Activity Of Substituted P-Amino Azobenzene With Thymol Moiety- A Green Protocol. *International Journal of Chemistry Research.* 3 (2): 25-29.
- Bruice, P.Y. 2004. *Organic Chemistry 4th Edition.* Pearson Prentice.
- Otutu, J O., Ukoro D. and Ossay, E K. 2008. Preparation of Dis-Azo Dyes Derived from p-Aminophenol and Their Fastness Properties for Synthetic Polimer-Fibres. *Journal of Applied Sciences.* 8 (2): 334-339.
- Siswandono. 1995. *Kimia Medisinal Edisi I.* Airlangga university Press. Surabaya.
- Patel, BK., Prajapati, NK., and Patel, DG. 2013. Synthesis, characterization and spectral study of chelating azo dyes containing salicylic acid ligand. *Pelagia Research Library. Der Chemica Sinica.* 4 (6): 70-72.
- Kar, A. 2004. *Advanced Practical Medicinal Chemistry: Theory Methodology Purification Usages.* New Age International (P) Ltd., Publishers.