

STUDI TEMPERATUR REAKSI KONDENSASI TERHADAP SINTESIS SENYAWA TURUNAN FURFURAL DENGAN ASETON

Rizka Dwitya Puspitasari, Siti Mariyah Ulfa*, Edi Priyo Utomo

*Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Brawijaya
Jl. Veteran Malang 65145*

*Alamat korespondensi, Tel : +62-341-575838, Fax : +62-341-575835
Email: ulfa.ms@ub.ac.id

ABSTRAK

Furfural dapat digunakan sebagai bahan dasar pembuatan bioenergi dengan memperpanjang rantai karbonnya melalui reaksi kondensasi aldol *Claisen Schmidt*. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui senyawa turunan furfural yang diperoleh dari reaksi kondensasi antara furfural dengan aseton pada berbagai temperatur reaksi. Selain itu untuk mengetahui pengaruh temperatur reaksi terhadap rendemen produk yang dihasilkan. Reaksi kondensasi dilakukan pada variasi temperatur 0 °C, ruang (30 °C), dan refluks (60 °C) selama 4 jam menggunakan katalis NaOH. Furfural yang digunakan adalah furfural standar dan furfural hasil isolasi dari tongkol jagung. Reaksi kondensasi antara furfural standart dengan aseton pada temperatur 0 °C, 30 °C, 60 °C menghasilkan rendemen produk sebesar 50%, 54,6%, 99% (b/b). Reaksi dengan menggunakan furfural isolasi menghasilkan rendemen 3%, 75%, 99% (b/b) pada kondisi yang sama. Hal ini menunjukkan bahwa peningkatan temperatur reaksi menyebabkan peningkatan produk hasil reaksi kondensasi. Produk hasil kondensasi aldol yang teridentifikasi adalah 4-(2-furanil)-3-buten-2-on dari hasil karakterisasi menggunakan UV-Vis, FT-IR, dan NMR.

Kata kunci: aseton, *Claisen Schmidt*, furfural, temperatur reaksi, turunan furfural

ABSTRACT

Furfural can be used as biofuel by prolonged the carbon chain through aldol condensation reaction. The aim of this study is to determine furfural derivatives from *Claisen Schmidt* condensation reaction between furfural and acetone at various temperatures reaction. The effect of temperatures reaction to the formation of products are also observed. Condensation reaction was carried out at chilled condition (0°C), room temperature (30 °C), and reflux temperature (60 °C) for 4 hours using NaOH as catalyst. The starting materials in this reaction are furfural standard and isolated furfural from corn cobs. The product obtained from the reaction of furfural with acetone at 0 °C, 30 °C, 60 °C are 50%, 54.6%, 99% (b/b). By using isolated furfural at various temperature gives 3%, 75%, and 99% (b/b). It shows that by increasing temperature reaction increasing the condensation products. Elucidation structure gives the major product as 4-furan-2-yl-but-3-en-2-one by UV-Vis, FT-IR, dan NMR characterization.

Keywords: acetone, *Claisen Schmidt*, furfural, temperature reaction, furfural derivatives

PENDAHULUAN

Ketersediaan bahan bakar berbasis fosil yang semakin menipis mendorong para ilmuwan melakukan penelitian tentang energi alternatif yang bersifat terbarukan. Potensi limbah biomassa terbesar adalah tongkol jagung [1]. Tongkol jagung biasanya hanya digunakan sebagai bahan bakar secara langsung setelah dikeringkan [2]. Padahal bahan ini mengandung 30-32% pentosan yang dapat dihidrolisis dengan katalis asam menjadi furfural [3]. Furfural mempunyai kegunaan sebagai pelarut dalam pemisahan senyawa jenuh dan tidak

jenuh pada industri minyak bumi [4]. Senyawa ini dapat digunakan sebagai bahan dasar pembuatan bioenergi dengan cara memperpanjang rantai karbonnya untuk meningkatkan densitas energinya [5].

Perpanjangan rantai karbon dapat dilakukan melalui reaksi kondensasi aldol tipe *Claisen Schmidt*. Keton atau aldehida dibutuhkan dalam reaksi sebagai sumber hidrogen α ($H-\alpha$) agar reaksi kondensasi dapat terjadi. Selain itu, dibutuhkan katalis basa/asam untuk mempercepat laju reaksinya [6]. Penelitian tentang kondensasi aldol telah dilakukan oleh Barret (2006) antara furfural dan aseton dengan perbandingan 1:1 menggunakan katalis NaOH. Temperatur optimum reaksi ini adalah 25-120 °C [7]. Penelitian berikutnya dilakukan oleh Shrikande (2007) dimana reaksi kondensasi antara metoksi benzaldehida dengan sikloheksanon menunjukkan persen hasil terbesar pada temperatur 60 °C yaitu 95% [8].

Dari beberapa penelitian yang telah dilaporkan dapat diketahui bahwa temperatur reaksi berpengaruh terhadap produk yang dihasilkan. Oleh karena itu, perlu dilakukan penelitian mengenai reaksi kondensasi aldol antara furfural dan aseton dengan parameter temperatur reaksi untuk mengetahui rendemen produk serta senyawa turunan furfural apa saja yang dihasilkan.

METODA PENELITIAN

Bahan dan Alat

Bahan penelitian yang digunakan adalah H₂SO₄ dari Smartlab (98%), NaCl (10%), NaOH (10%), furfural, metanol, Na₂SO₄ anhidrat dari Merck dengan derajat kemurnian *p.a.* dan akuades. Alat penelitian yang digunakan adalah seperangkat alat distilasi, seperangkat alat refluks, seperangkat alat kromatografi lapis tipis, *electro thermal* Mel-Temp[®] model 1102D, neraca analitik *Ohaus Precision Advanced*, spektrofotometer UV-Vis Shimadzu 1601, spektrofotometer FT-IR Shimadzu 8400S, dan NMR Varian 400.

Prosedur

Isolasi dan karakterisasi furfural dari tongkol jagung

Tongkol jagung dibersihkan dan dikeringkan kemudian digiling hingga halus. Sebanyak 50 g serbuk tongkol jagung ditambahkan dengan 10% H₂SO₄ 250 mL dan NaCl 62,5 g, kemudian diaduk hingga homogen dalam labu alas bulat dan dipanaskan selama 5 jam. Setelah itu didapatkan lapisan atas (fasa air) dan lapisan bawah (furfural) dalam labu penampung yang telah berisi kloroform. Lapisan organik dipisahkan dan dikeringkan dari sisa air dengan Na₂SO₄ anhidrat. Pelarut kloroform diuapkan dengan destilasi untuk mendapatkan

furfural murni. Karakterisasi furfural hasil isolasi dilakukan berdasarkan sifat fisik yang meliputi warna, bau, dan massa jenis. Karakterisasi senyawa hasil isolasi dengan Kromatografi Lapis Tipis (KLT), spektrofotometer UV-Vis dan Kromatografi Gas (KG).

Reaksi kondensasi furfural dengan aseton pada berbagai temperatur reaksi dan karakterisasi senyawa hasil kondensasi

Reaksi kondensasi dilakukan dengan mereaksikan furfural dan aseton dengan perbandingan mol 1:1. Sebanyak 2,4 g furfural (2,07 mL; 0,025 mol); 1,45 g aseton (1,84 mL; 0,025 mol); 10% NaOH 10 mL, dan 8 mL metanol diaduk dalam labu alas bulat leher tiga pada temperatur 0 °C, 30 °C, dan 60 °C. Setelah 4 jam, campuran hasil reaksi dinetralkan dengan HCl 10%. Produk berbentuk pasta maupun padatan dipisahkan dengan penyaringan dan dekantasi. Produk padatan yang terbentuk direkristalisasi dengan metanol dan diukur titik leburnya menggunakan *electro thermal*. Karakterisasi produk hasil reaksi dilakukan menggunakan spektrofotometer UV-Vis, FT-IR, dan NMR.

HASIL DAN PEMBAHASAN

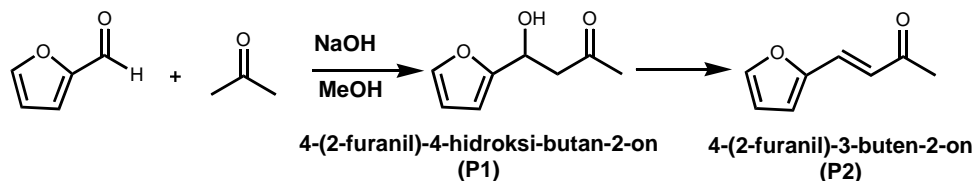
Isolasi dan karakterisasi furfural hasil isolasi dari tongkol jagung

Pada penelitian ini dilakukan hidrolisis furfural dari tongkol jagung sebanyak enam kali. Volume furfural total yang didapatkan adalah 18 mL (20,295 g) dengan persen hasil sebesar 6,76%, berwarna coklat gelap, beraroma manis, dengan massa jenis 1,13 g/mL. Identifikasi furfural isolasi dilakukan menggunakan Kromatografi Lapis Tipis (KLT) dengan eluen n-heksana:etil asetat (9:1), kemudian dibandingkan nilai *Retardaction factor* (Rf) antara furfural standar dan hasil isolasi. Nilai Rf furfural isolasi adalah 0,175 sedangkan furfural standar adalah 0,187. Hasil KLT menunjukkan nilai Rf furfural isolasi hampir sama dengan standar sehingga hidrolisis berhasil mengisolasi furfural dari tongkol jagung. Untuk identifikasi menggunakan spektrofotometer UV-Vis didapatkan nilai panjang gelombang maksimum (λ_{max}) furfural isolasi dan furfural standar berturut-turut adalah 275 nm dan 276,5 nm. Dari kedua hasil tersebut nilai λ_{max} juga hampir sama sehingga hasil isolasi adalah furfural.

Reaksi kondensasi aldol furfural dengan aseton pada berbagai temperatur reaksi

Reaksi kondensasi dilakukan dengan mereaksikan furfural dan aseton dengan perbandingan mol 1:1 menggunakan katalis NaOH 10% pada temperatur 0 °C, 30 °C, dan 60 °C selama 4 jam. Prediksi produk yang dihasilkan dapat dilihat pada Gambar 1. Pembentukan produk pertama (P1) terjadi melalui reaksi kondensasi *Claisen Schmidt* antara C=O karbonil pada furfural dengan ion enolat dari aseton. Enolat ini dihasilkan dari eliminasi

H- α pada aseton oleh adanya basa NaOH. Reaksi selanjutnya adalah dehidrasi P1 menjadi produk yang lebih stabil yaitu 4-(2-furanil)-3-buten-2-on (P2). Sifat fisik dari produk kondensasi yang terbentuk disajikan pada Tabel 1.



Gambar 1. Reaksi kondensasi aldol antara furfural dan aseton

Tabel 1. Parameter kualitatif hasil reaksi kondensasi furfural dengan aseton

Kode*	Temperatur (°C)	Wujud	Massa (g)	Rendemen (%)	Rf (n-heksana:etil asetat)	λ_{\max} (nm)	
					7:3	8:2	
FS	-	-	-	-	0,5	0,4	276,5
FI	-	-	-	-	-	-	276
A1	0	Gel	1,20	50	0,6	0,51;0,1	367,5
A2	30	Gel	1,31	54,6	0,7	0,5	326
A3	60	Padat	2,55	106,25**	0,6	0,51	326,5
A4	-	Padat	0,02	1,905	-	-	-
A1'	0	Gel	0,03	3	0,84	0,575	370
A2'	30	Gel	0,75	75	0,84	0,575	369
A3'	60	Padat	1,23	123**	0,75	0,5	325,5
A4'	-	Padat	0,0159	1,849	-	-	-

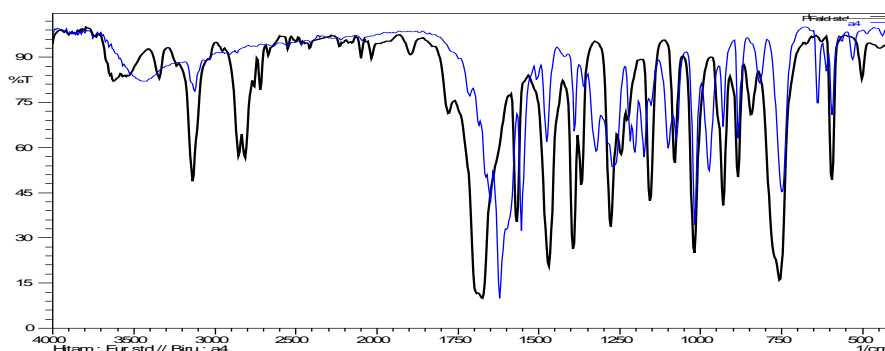
*)FS: Furfural standar; FI: Furfural isolasi; A1: hasil kondensasi furfural standar dengan aseton temperatur 0 °C; A2: hasil kondensasi furfural standar dengan aseton temperatur 30 °C; A3: hasil kondensasi furfural standar dengan aseton temperatur 60 °C; A4: hasil rekristalisasi A3; A1': hasil kondensasi furfural isolasi dengan aseton 0 °C; A2': hasil kondensasi furfural isolasi dengan aseton 30 °C; A3': hasil kondensasi furfural isolasi dengan aseton 60 °C; A4': hasil rekristalisasi A3'.

***) rendemen lebih dari 100% besar karena produk reaksi belum dikeringkan.

Karakterisasi terhadap produk reaksi dilakukan dengan pengukuran titik lebur, nilai Rf, dan spektrofotometer UV-Vis. Pengukuran titik lebur dilakukan terhadap sampel A3 dan A4. Hasil pengukuran didapatkan titik lebur berturut-turut adalah 87-91 °C dan 133-137 °C. Hal ini menunjukkan bahwa rekristalisasi dapat mengurangi pengotor pada senyawa tersebut ditinjau dari semakin tingginya titik lebur produk setelah direkristalisasi. Karakterisasi senyawa hasil kondensasi menggunakan KLT didapatkan nilai Rf yang berbeda dengan

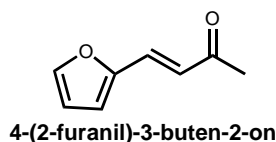
furfural standar sebagai *starting material* yang menunjukkan telah terbentuk produk hasil kondensasi. Sedangkan untuk hasil karakterisasi menggunakan spektrofotometer UV-Vis didapatkan panjang gelombang maksimum (λ_{\max}) sampel lebih besar dari λ_{\max} furfural standar maupun furfural isolasi. Panjang gelombang maksimum yang semakin besar ini terjadi karena adanya penambahan ikatan rangkap terkonjugasi pada produk hasil kondensasi. Jenis kromofor yang menyerap sinar UV adalah gugus C=O yang memiliki pasangan elektron bebas terkonjugasi dengan transisi $n \rightarrow \pi^*$. Selain itu, terjadi transisi $\pi \rightarrow \pi^*$ dengan jenis kromofor yang menyerap sinar UV adalah senyawa yang memiliki orbital molekul π yaitu C=C. Berdasarkan Tabel 1 diketahui bahwa semakin tinggi temperatur reaksi dari 0 °C, 30 °C, 60 °C semakin meningkatkan massa produk dan rendemen yang dihasilkan.

Karakterisasi menggunakan FT-IR dilakukan pada sampel A4 (0 °C) yang dibandingkan dengan furfural standar (Gambar 2). Berdasarkan karakterisasi FT-IR terhadap sampel A4,



Gambar 2. Spektra IR furfural (hitam) dan A4 (biru)

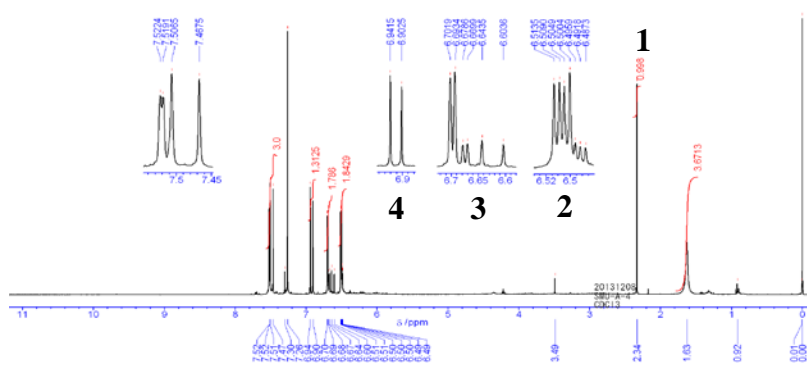
serapan fermi doublet yang merupakan ciri khas dari C–H aldehida pada bilangan gelombang 2848,67-2812,02 cm^{-1} tidak tampak pada produk hasil kondensasi. Selain itu serapan C=O aldehida pada 1674,10 cm^{-1} bergeser menjadi 1620,09 cm^{-1} yang menunjukkan serapan khas karbonil pada keton. Serapan C=C pada bilangan gelombang 1568,02 cm^{-1} bergeser ke 1552,59 cm^{-1} . Pergeseran ini terjadi akibat perpanjangan ikatan karbon pada struktur produk



Gambar 3. Produk hasil kondensasi yang terbentuk

yang terbentuk. Berdasarkan hasil karakterisasi FT-IR diprediksikan bahwa produk yang terbentuk adalah 4-(2-furanil)-3-buten-2-on (P2).

Analisa lebih lanjut terhadap sampel dilakukan menggunakan NMR dan didapatkan hasil seperti pada Gambar 4. Berdasarkan spektra NMR di atas dapat diprediksikan terdapat satu produk utama yang teridentifikasi yaitu 4-(2-furanil)-3-buten-2-on. Hal ini didukung dengan adanya puncak spesifik pada nomor 1 dengan pergeseran kimia 2,34 ppm dengan *splitting* singlet untuk atom H pada metil ($-\text{CH}_3$). Selain itu adanya *splitting double* doublet pada 6,50-6,51 ppm ($J = 1,8$ dan 3,4 Hz) untuk H pada metin ($-\text{CH}=\text{CH}-$). Nilai kopling konstan yang sama menunjukkan kedua proton berada pada lingkungan yang berdekatan. Sedangkan *splitting* doublet pada 6,67-6,70 ppm ($J = 3,4$ Hz) menunjukkan $-\text{CH}=\text{CH}-$ alkena pada cincin furan. Selain itu, terdapat *splitting* doublet pada 6,90 ppm ($J = 15,6$ Hz) menunjukkan $\text{CH}=\text{CH}$ alkena pada cincin furan.



Gambar 4. Spektra NMR senyawa hasil kondensasi pada temperatur 0 °C

KESIMPULAN

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa peningkatan temperatur reaksi kondensasi aldol antara furfural dengan aseton pada 0 °C, 30 °C, dan 60 °C meningkatkan rendemen produk yang dihasilkan. Analisis terhadap sampel menunjukkan produk yang terbentuk adalah 4-(2-furanil)-3-buten-2-on.

UCAPAN TERIMAKASIH

Penulis mengucapkan terimakasih kepada Bapak Hadi Kurniawan dari Jurusan Kimia Universitas Brawijaya yang telah membantu analisis menggunakan spektrofotometer FT-IR, Bapak Kaliawan dari Poleteknik Negeri Malang yang telah membantu analisis furfural hasil isolasi menggunakan Kromatografi Gas, dan kepada Profesor Hideki Okamoto dari

Universitas Okayama Jepang yang telah menganalisis produk kondensasi aldol menggunakan instrumentasi NMR.

DAFTAR PUSTAKA

1. Agustina, S. E., 2004, *Biomass Potential as Renewable Energy Resources in Agriculture*, Proceedings of International Seminar on Advanced Agricultural Engineering and Farm Work Operation, Bogor, 25-26 Agustus 2004.
2. Hidajati, N., 2006, Pengolahan Tongkol Jagung sebagai Bahan Pembuatan Furfural, *Jurnal Ilmu Dasar*, 8, 48-53, Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Negeri Surabaya, Surabaya.
3. Yuwono, S. D. dan Susanto, H., 2000, *Model Development for Waste Utilization of Agricultural Wastes as Furfural Source*, Prosiding Seminar Nasional Rekayasa Kimia dan Proses, Jurusan Teknik Kimia Universitas Diponegoro, Semarang.
4. Mitarlis, Wikandari, P. R., 2005, Pemanfaatan Furfural dari Limbah Pabrik Gula (Ampas Tebu) Untuk Sintesis Asam- β -(2-furil) Akrilat Sebagai Bahan Dasar Alternatif Senyawa Tabir Surya, *Jurnal Kimia Indonesia*, 5, pp. 219-223
5. Sadaba, I., Ojeda, M., Mariscal, R., Fierro, J. L. G., dan M. L. Ganades, 2010, Catalytic and Structural Properties of Co-Mg-Zr Mixed Oxides for Furfural Valorization Via Aqueous Aldol Condensation with Acetone, *Applied Catalysis B : Environmental*, 101, pp. 638-648.
6. Sadaba, I., Ojeda, M., Mariscal, R., Richards, R., Ganados, M. L., 2010, Mg-Zr Mixed Oxides for Aqueous Aldol Condensation of Furfural with Acetone: Effect of Preparation Method and Activation Temperature, *Catalysis Today*, 167, pp. 77-83.
7. Barrett C. J., J. N. Chheda, G. W. Huber, J. A. Dumesic, 2006, *Single-Reactor Process for Sequential Aldol-Condensation and Hydrogenation of Biomass-Derived Compounds In Water*, Chemical and Biological Engineering Department, University of Wisconsin, 1415 Engineering Drive, Madison, WI 53706, USA.
8. Shrikande, J. J. Gawande, M. B. Jayaram, R. V., 2007, Cross-aldol and Knoevenagel Condensation Reactions in Aqueous Micellar Media, *Catalysis Communications*, 9, pp. 1010-1016.