

Prosiding Seminar Nasional

"Meneguhkan Peran Penelitian dan Pengabdian kepada Masyarakat dalam Memuliakan Martabat Manusia"

PENGARUH VARIASI RASIO MOL SIKLOHEKSANON-BENZALDEHIDA PADA SINTESIS BENZILIDINSIKLOHEKSANON

¹Nur Rahma Yuliyani, ¹Sri Handayani, ¹C Budimarwanti dan ²Winarto Haryadi

¹Juridik Kimia FMIPA UNY, 93rahmayuliyani@gmail.com, 085702441350

²Departemen Kimia FMIPA UGM

Abstrak

Tujuan penelitian ini untuk menentukan pengaruh variasi rasio mol sikloheksanon:benzaldehida dan menentukan rasio mol sikloheksanon:benzaldehida minimum yang menghasilkan rendemen optimum. Pada sintesis benzilidinsikloheksanon digunakan reaksi kondensasi aldol silang dengan katalis basa NaOH.

Metode yang digunakan pada sintesis benzilidinsikloheksanon ini adalah metode *stirring* pada suhu 5°C menggunakan pelarut akuades:etanol (1:1) dengan waktu sintesis selama 4 jam. Variasi rasio mol sikloheksanon:benzaldehida yang digunakan adalah 1:1, 2:1, 4:1, 6:1 dan 8:1. Rendemen yang dihasilkan diidentifikasi menggunakan KLT, KLT *scanner*, spektroskopi IR dan spektroskopi ¹H-NMR.

Sintesis senyawa benzilidinsikloheksanon dengan variasi rasio mol sikloheksanon:benzaldehida 1:1, 2:1, 4:1, 6:1 dan 8:1 secara berurutan menghasilkan persen rendemen sebesar 4,54; 8,52; 9,95; 12,73 dan 2,79%. Hasil rasio mol sikloheksanon:benzaldehida minimum yang menghasilkan rendemen optimum adalah 6:1.

Kata Kunci: Kondensasi aldol silang, benzilidinsikloheksanon

PENDAHULUAN

Sintesis senyawa organik adalah suatu teknik yang digunakan untuk mendapatkan suatu senyawa yang pada dasarnya mempunyai kemiripan dengan senyawa yang berasal dari alam tetapi pada metode ini menggunakan bahan kimia atau buatan. Pada saat ini sejumlah senyawa organik telah berhasil disintesis dalam skala laboratorium sampai dengan industri kimia.

Da'i, Fajria dan Utami (2010) melaporkan bahwa telah berhasil melakukan sintesis senyawa analog kurkumin 3,5-bis-(4'-hidroksi-3'-metoksi benzilidin)-piperidin-4-on (monohidrat hidroklorida) dengan katalis HCL melalui reaksi kondensasi aldol antara piperidin-4-on monohidrat hidroklorida dan vanilin dengan rasio mol 1:2 menggunakan katalis HCl. Senyawa analog kurkumin ini mempunyai aktivitas biologi sebagai antiinflamasi, antioksidan, antikanker, antialzheimer dan anti-HIV. Hasanah (2014) berhasil mensintesis senyawa yang mempunyai aktivitas antibakteri. Senyawa tersebut adalah turunan benzilidinsikloheksanon, yaitu (3E,5E)-3,5-bis(2'-hidroksibenzilidin)-1-metilpiperidin-4-on

Prabawati, Wijayanto dan Wirahadi (2014) telah berhasil melakukan sintesis senyawa 4-dimetilaminodibenzalaseton dengan menggunakan katalis basa kuat NaOH 10% pada kondisi di bawah suhu kamar. Bahan yang digunakan adalah senyawa 4-dimetilamino-benzaldehida, benzaldehida dan aseton dengan perbandingan mol 1:1:1. Karakterisasi hasil senyawa yang diperoleh menggunakan spektroskopi FTIR dan spektroskopi $^1\text{H-NMR}$. Hasil rendemen yang diperoleh 66,87% (sintesis 3 jam), 40,29% (sintesis 4 jam) dan 44,23% (sintesis 6 jam) yang berupa padatan kristal berwarna orange kekuningan dengan titik lebur antara 62-64°C.

Kondensasi aldol merupakan suatu reaksi pembentukan ikatan karbon-karbon melalui reaksi adisi nukleofilik dari keton enolat dengan suatu aldehida. Pada reaksi ini biasanya terjadi pelepasan satu molekul air untuk membentuk suatu senyawa karbonil tak jenuh $\alpha\beta$. Nukleofilik yang dapat digunakan dalam reaksi kondensasi aldol adalah enol, enolat dan senyawa karbonil lain. Katalis yang digunakan dalam reaksi ini dapat berupa asam atau basa. Apabila nukleofil dan elektrofil yang digunakan berbeda maka reaksi ini disebut reaksi kondensasi aldol silang (Bruice, 2007: 873).

Sintesis senyawa benzilidinsikloheksanon dapat diketahui keberhasilannya dengan memperhatikan perbandingan rasio mol antara senyawa sikloheksanon dengan benzaldehida sehingga diperlukan adanya perbandingan rasio mol yang tepat. Ketepatan perbandingan rasio mol dari reaktan tersebut berpengaruh terhadap terbentuknya senyawa target. Hal ini diperkuat dengan adanya penelitian mengenai sintesis benzalaseton atau turunannya dengan menggunakan rasio mol reaktan antara aseton-benzaldehida (turunannya) adalah 1:1, sedangkan untuk sintesis dibenzalaseton atau turunannya menggunakan rasio mol reaktan antara aseton-benzaldehida (turunannya) adalah 1:2 (Handayani dan Arty, 2008).

Pada penelitian ini, variasi rasio mol sikloheksanon dan benzaldehida yang digunakan adalah 1:1; 2:1; 4:1, 6:1 dan 8:1. Tujuan dilakukannya variasi mol sikloheksanon dan benzaldehida tersebut adalah untuk memperoleh hasil senyawa target yang optimum dengan rendemen yang maksimal. Secara teori, rasio mol antara sikloheksanon-benzaldehida 1:1 akan menghasilkan senyawa benzilidinsikloheksanon.

Penggunaan variasi rasio mol sikloheksanon-benzaldehida dapat memberikan pengaruh terbentuknya hasil samping, yaitu berupa senyawa dibenzilidinsikloheksanon. Secara teori, senyawa dibenzilidinsikloheksanon ini dapat terbentuk dengan perbandingan rasio mol sikloheksanon-benzaldehida 1:2, namun karena sifat dari senyawa target (benzilidinsikloheksanon) kurang stabil, yaitu masih memiliki H_α maka senyawa dibenzilidinsikloheksanon ini mudah terbentuk.

Identifikasi senyawa hasil sintesis dilakukan dengan menggunakan KLT dan KLT *scanner*. Karakterisasi gugus fungsi dan struktur dari senyawa benzilidinsikloheksanon hasil sintesis dilakukan dengan menggunakan spektroskopi inframerah dan spektroskopi $^1\text{H-NMR}$.

METODE

Alat

Satu set alat pengaduk magnet, neraca analitik, penyaring Buchner, erlenmeyer, corong gelas, gelas beker, gelas arloji, pipet tetes, pipet volum, pipet ukur, mikro pipet, spatula,

pengaduk, plat KLT Silica Gel, chamber, pipa kapiler, botol-botol kecil, lampu UV, *icebath*, lemari pendingin, kertas saring, aluminium foil, KLT *Scanner* CAMAG, Spektrometer FTIR Shimadzu dan spektrometer $^1\text{H-NMR}$ 500 MHz.

Bahan

Sikloheksanon p.a Merck, benzaldehida p.a Merck, NaOH p.a Merck, metanol p.a Merck, etanol p.a Merck, kloroform p.a Merck, n-heksana dan akuades.

Prosedur Kerja

Sintesis benzilidinsikloheksanon

NaOH sejumlah 0,2 gram (0,005 mol) dilarutkan ke dalam akuades-etanol (1:1), lalu memasukkannya ke dalam erlenmeyer yang dilengkapi dengan pengaduk magnetik. Erlenmeyer dimasukkan ke dalam *icebath*, lalu benzaldehida sejumlah 0,53 gram (0,005 mol) dan sikloheksanon sejumlah 0,49 gram (0,005 mol) dimasukkan ke dalam erlenmeyer secara berurutan. Campuran tersebut diaduk selama \pm 4 jam. Endapan yang terbentuk disaring menggunakan corong Buchner. Endapan hasil yang tersaring dikeringkan di bawah lampu selama 24 jam. Endapan yang telah kering ditimbang dan ditentukan sifat fisiknya.

Langkah kerja di atas diulangi dengan menggunakan perbandingan rasio mol sikloheksanon-benzaldehida 2:1, 4:1, 6:1 dan 8:1, serta katalis NaOH yang digunakan tetap yaitu 0,005 mol untuk tiap-tiap sintesis dengan waktu 4 jam. Setelah diperoleh senyawa hasil sintesis tersebut dilanjutkan dengan mengidentifikasi dan karakterisasi senyawa hasil sintesis tersebut.

Identifikasi dan karakterisasi senyawa hasil sintesis

Senyawa hasil sintesis diidentifikasi menggunakan KLT dan KLT-*scanner*, lalu salah satu hasil sintesis yang mempunyai kemurnian tinggi dikarakterisasi menggunakan spektroskopi IR dan spektroskopi $^1\text{H-NMR}$.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil sintesis senyawa benzilidinsikloheksanon melalui reaksi kondensasi aldol silang antara sikloheksanon dan benzaldehida dengan katalis basa NaOH ini sebagian menghasilkan serbuk berwarna kuning, kristal kuning dan minyak kuning. Hasil sintesis ini disajikan pada Tabel 1. Senyawa hasil sintesis ini selanjutnya ditentukan kemurniannya menggunakan KLT scanner. Eluen yang digunakan adalah kloroform:n-heksana (1:2). Eluen yang digunakan pada kromatografi lapis tipis ini adalah campuran pelarut organik yang memiliki tingkat polaritas rendah karena untuk mengurangi serapan pada tiap komponen sehingga sampel tersebut akan lebih terikat pada fasa diam daripada geraknya. Hasil analisis KLT ini menunjukkan pemisahan yang cukup baik. Hal ini dibuktikan dengan hanya terdapat noda tunggal, namun masih ada yang terdapat ekor. Setelah diperoleh hasil KLT dilanjutkan dengan KLT scanner untuk mengetahui tingkat kemurnian dan nilai Rf dari senyawa hasil sintesis. Nilai Rf yang baik untuk elusidasi senyawa berada pada daerah 0,2-0,8. Berdasarkan hasil identifikasi menggunakan KLT scanner diperoleh hasil produk I dan II

dengan puncak yang bersebelahan, penggolompokan ini berdasarkan nilai Rf yang berdekatan. Hasilnya sebagai berikut:

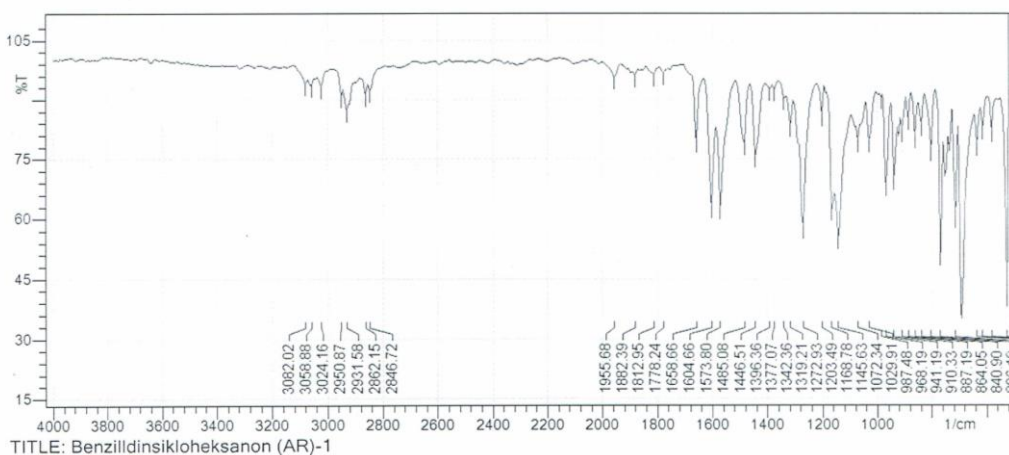
Tabel 1. Hasil sintesis senyawa benzilidinsikloheksanon dengan variasi rasio mol sikloheksanon dan benzaldehida

Kode Produk	Rasio Mol S:B		Berat Hasil (gram)	Produk I			Produk II		
				Rf	Kemurnian %	Rendemen %	Rf	Kemurnian %	Rendemen %
A	1	1	0,6152	0,64	72,14	32,39	0,47	6,88	4,54
B	2	1	0,6435	0,59	76,39	35,88	0,43	12,31	8,52
C	4	1	0,4025	0,56	64,44	18,93	0,42	23,00	9,95
D	6	1	0,2214	0,56	5,83	0,94	0,44	53,46	12,73
E	8	1	0,1772	0,58	8,74	1,13	0,42	14,64	2,79

Keterangan:

S : Sikloheksanon, B : Benzaldehida

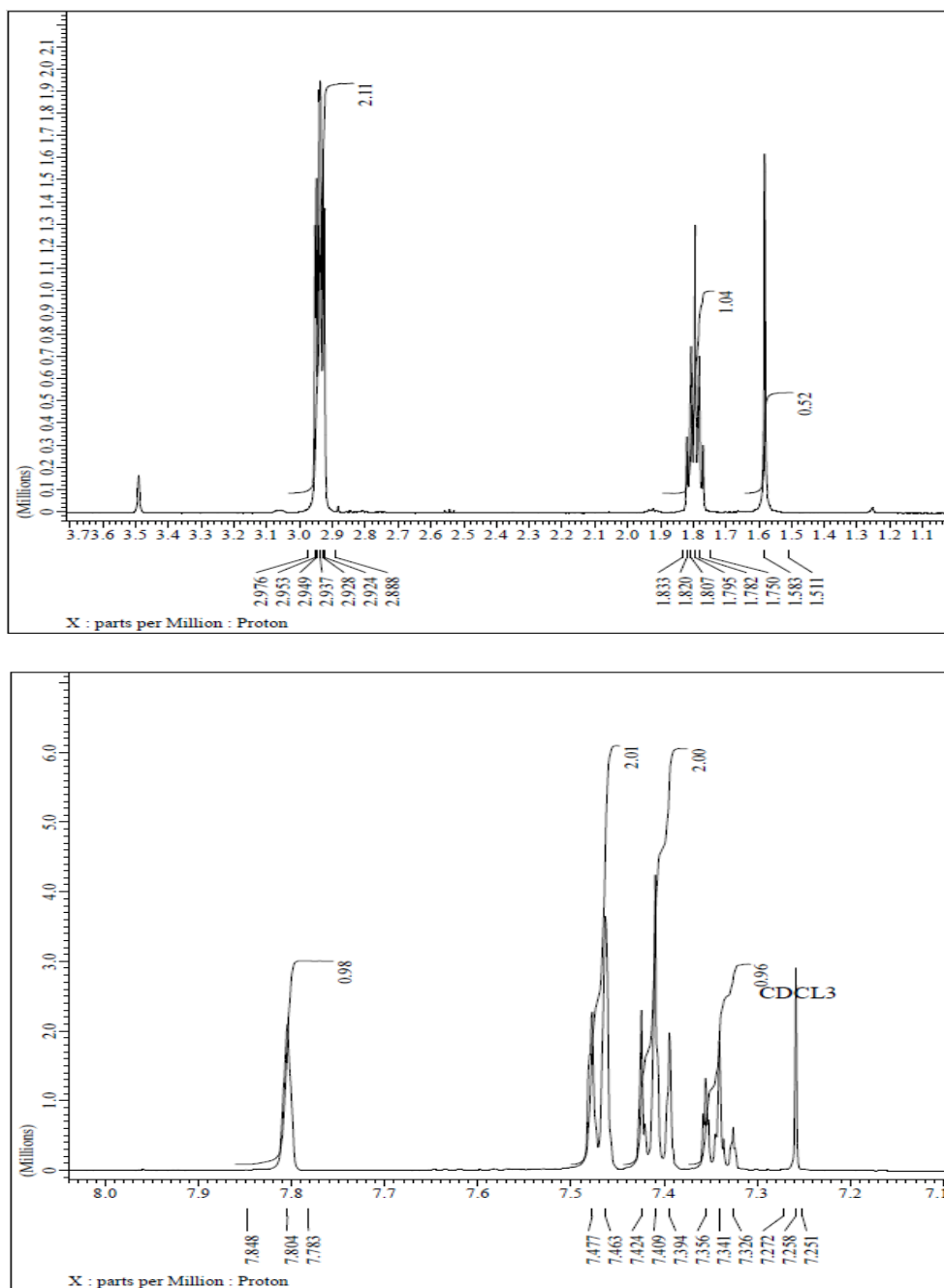
Analisis senyawa menggunakan spektroskopi IR bertujuan untuk menentukan gugus fungsi pada suatu senyawa. Spektra IR senyawa hasil sintesis ditunjukkan pada Gambar 1. Berdasarkan spektra hasil sintesis tersebut, terdapat serapan lemah pada daerah 3082,02-3024,16 cm^{-1} yang menunjukkan adanya gugus C-H aromatis. Hal ini diperkuat dengan adanya serapan dengan intensitas medium pada daerah 1485,08-1446,51 cm^{-1} yang menunjukkan adanya gugus C=C aromatik. Serapan pada daerah 2931,58 cm^{-1} menunjukkan adanya gugus C-H alifatik. Serapan pada daerah 1658,66 cm^{-1} menunjukkan adanya gugus C=O keton. Menurut Pavia *et al.* (2009) gugus C=O keton biasanya berada pada daerah sekitar 1725-1705 cm^{-1} , namun pada hasil daerah serapannya bergeser ke kiri. Hal ini dapat disebabkan karena adanya resonansi pada senyawa kimia sehingga memperpanjang jarak ikatan dengan gugus C=O. Hal ini dipengaruhi oleh lingkungan sekitar, yaitu adanya ikatan C=C alkena sehingga terjadi pergeseran hipsokromik. Serapan pada daerah 1604,66-1573,80 cm^{-1} dengan intensitas medium-lemah menunjukkan adanya gugus C=C alkena.



Gambar 1. Spektra IR senyawa hasil sintesis

Analisis menggunakan spektroskopi $^1\text{H-NMR}$ bertujuan untuk menentukan struktur suatu senyawa yang menginformasikan mengenai lingkungan kimia dari atom hidrogen,

jumlah atom hidrogen pada tiap lingkungan kimia dan struktur dari gugus yang berdekatan dengan atom hidrogen. Spektra $^1\text{H-NMR}$ ditunjukkan pada Gambar 2. Berdasarkan data spektra tersebut, hasil serapan serapan yang muncul dari senyawa hasil sintesis dapat disajikan pada Tabel 2.



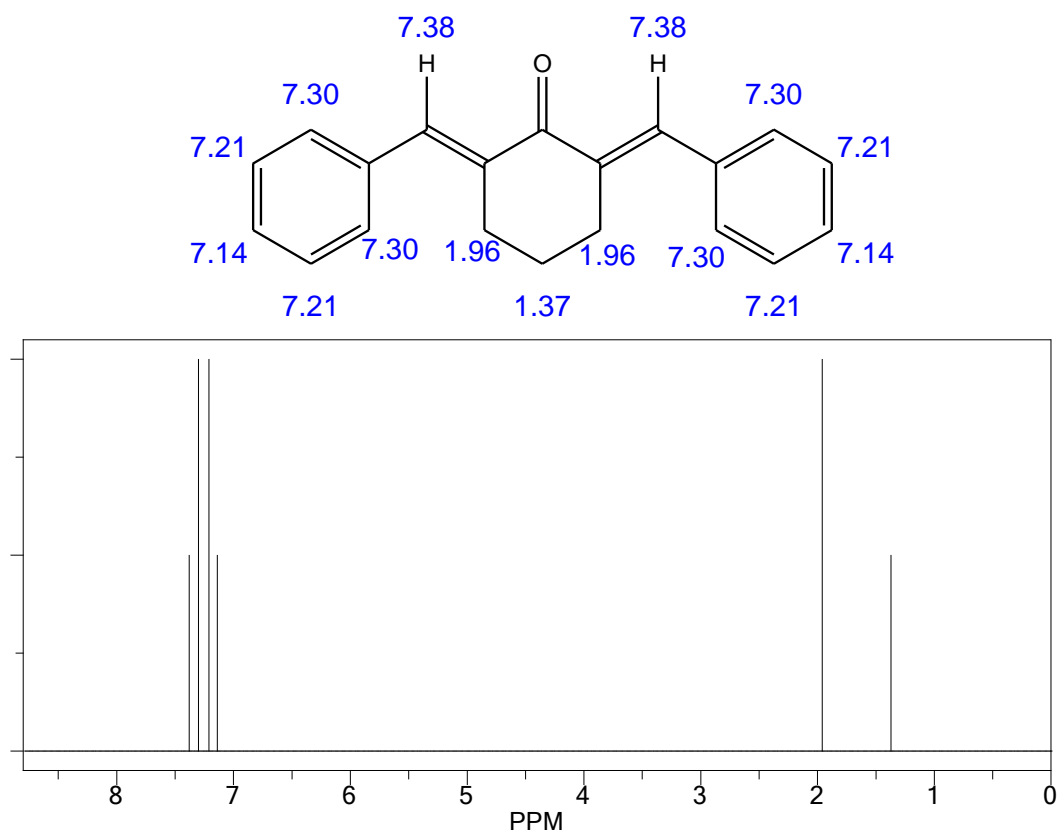
Gambar 2. Spektra $^1\text{H-NMR}$ senyawa hasil sintesis

Tabel 2. Data spektra $^1\text{H-NMR}$ senyawa hasil sintesis

Kode	$\Delta(\Sigma\text{H}; m; J \text{ (Hz)})$	Perkiraan Proton
a, a' & e, e'	7,45-7,49 (4H; dd; 7)	-CH aromatis
b, b' & d, d'	7,39-7,43 (4H; dt; 7,5)	
c & c'	7,32-7,36 (2H; dt; 7,5)	
f & f'	7,79-7,82 (2H; s; 22)	-CH alkena
g & g'	2,96 (2H; dt; 11,5)	-CH ₂
h	1,80 (1H; m; 6,5)	
	7,26 (1H; s; -)	CDCl_3

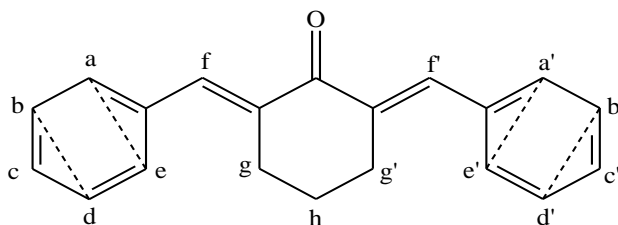
Hasil analisis tersebut diperkirakan merupakan senyawa dibenzilidinsikloheksanon karena senyawa hasil sintesis sudah tidak memiliki H_α . Hasil sintesis tersebut diperkuat dengan hasil estimasi menggunakan *chemdraw*. Hasilnya disajikan pada Gambar 3 berikut:

ChemNMR H-1 Estimation



Gambar 3. Spektra $^1\text{H-NMR}$ dan daerah serapan senyawa dibenzilidinsikloheksanon menggunakan estimasi Chemdraw

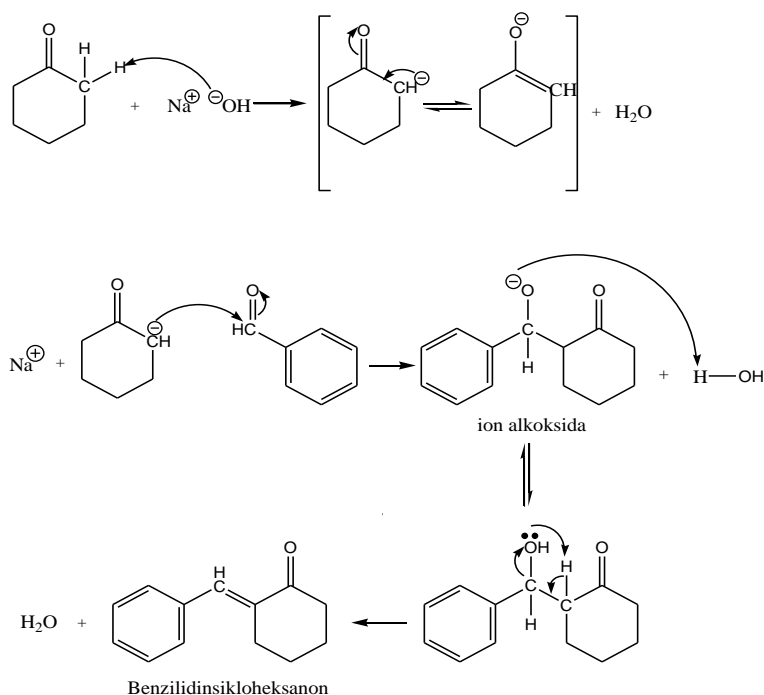
Berdasarkan hasil analisis tersebut, maka dapat dipastikan bahwa senyawa hasil sintesis tersebut merupakan senyawa dibenzilidinsikloheksanon dengan struktur pada Gambar 4.



Gambar 4. Struktur senyawa dibenzilidinsikloheksanon

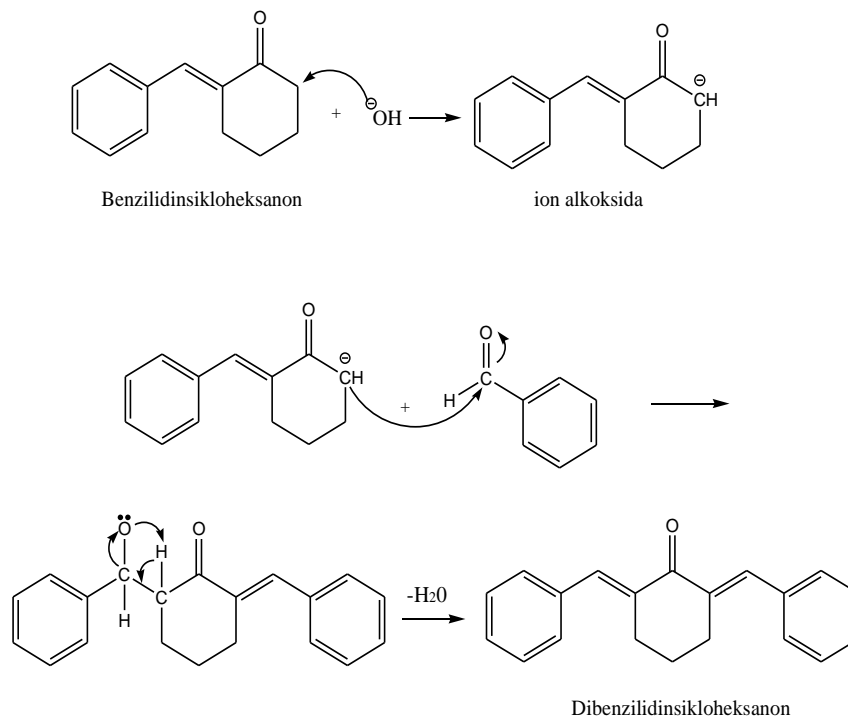
Spektra $^1\text{H-NMR}$ senyawa hasil sintesis mempunyai kemiripan dengan hasil estimasi menggunakan *chemdraw*. Daerah serapan senyawa hasil sintesis hanya mengalami sedikit pergeseran jika dibandingkan dengan hasil estimasi. Hal ini disebabkan adanya pengotor yang ditandai dengan munculnya puncak pada daerah 1,58 ppm. Adanya pengotor ini mengakibatkan pergeseran daerah serapan yang menjauhi TMS. Pengotor yang muncul ini dapat disebabkan karena penggunaan pelarut kloroform.

Reaksi kondensasi aldol silang pada sintesis senyawa benzilidinsikloheksanon terjadi karena adanya reaksi antara benzaldehida dengan sikloheksanon yang mempunyai H_α dengan menggunakan katalis basa NaOH . Pada tahap awal, reaksi ini mengalami pembentukan karbanion dari sikloheksanon yang direaksikan dengan larutan basa NaOH . Reaksi ini terjadi melalui serangan ion OH^- ke H_α pada senyawa sikloheksanon yang menghasilkan ion enolat. Reaksi ini berlangsung cepat dan bersifat reversibel, serta diikuti dengan reaksi dehidrasi. Ion enolat berperan sebagai nukleofil yang bereaksi dengan gugus karbonil dari benzaldehida membentuk ion alkoksida. Mekanisme reaksi sintesis senyawa benzilidinsikloheksanon dijelaskan melalui Gambar 5. Reaksi lebih lanjut akan menghasilkan senyawa dibenzilidinsikloheksanon karena sifat dari senyawa benzilidinsikloheksanon kurang stabil sebab masih terdapat H_α . Mekanisme reaksi pembentukan dibenzilidinsikloheksanon dapat dijelaskan melalui Gambar 6.



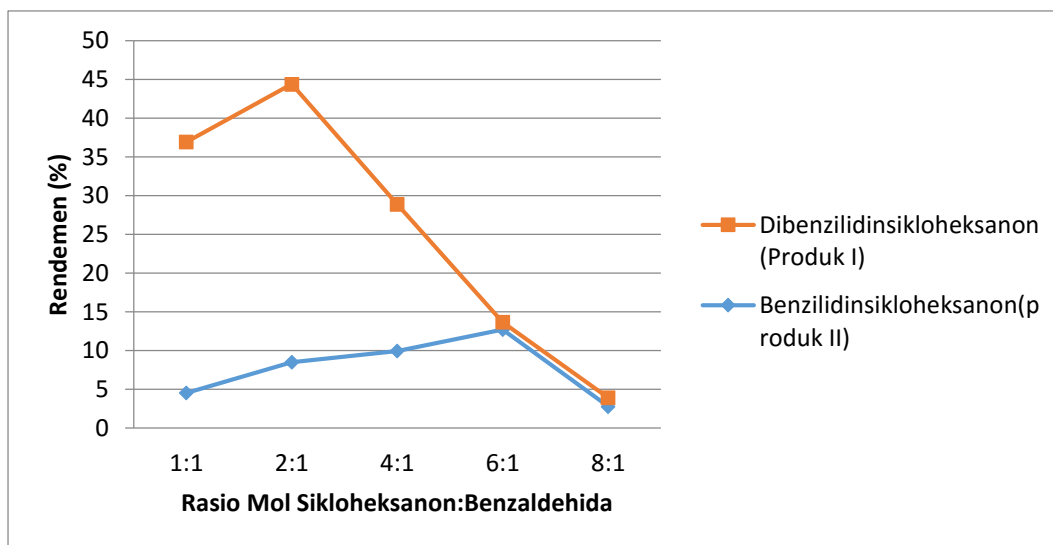
Gambar 5. Mekanisme reaksi sintesis benzilidinsikloheksanon

Reaksi lebih lanjut akan menghasilkan senyawa dibenzilidinsikloheksanon. Mekanisme rekasinya sebagai berikut:



Gambar 6. Mekanisme reaksi sintesis dibenzilidinsikloheksanon

Berdasarkan hasil identifikasi, dapat dijabarkan lebih lanjut bahwa produk I tersebut merupakan senyawa dibenzilidinsikloheksanon dan produk II tersebut merupakan senyawa benzilidinsikloheksanon. Tiap produk tersebut dapat dibuat grafik hubungan antara variasi rasio mol sikloheksanon-benzaldehida dengan persen rendemen hasil sebagai berikut:



Gambar 7. Grafik hubungan antara rasio mol sikloheksanon:benzaldehida terhadap rendemen (%)

Berdasarkan grafik rendemen antara kedua produk, semakin banyak rasio mol dari sikloheksanon semakin tinggi rendemen benzilidinsikloheksanon yang terbentuk, namun kondisi optimumnya berada pada rasio mol 6:1. Pada penelitian ini, produk samping dibenzilidinsikloheksanon lebih banyak terbentuk dibandingkan dengan produk utama benzilidinsikloheksanon. Hal ini disebabkan karena lamanya waktu sintesis sehingga senyawa dibenzilidinsikloheksanon dapat mudah terbentuk, dimana $H\alpha$ mudah bereaksi dalam suasana basa, namun dengan penambahan rasio mol sikloheksanon dapat mengurangi terbentuknya dibenzilidinsikloheksanon.

SIMPULAN DAN SARAN

Simpulan

Variasi rasio mol sikloheksanon-benzaldehida berpengaruh pada sintesis senyawa benzilidinsikloheksanon. Semakin banyak rasio mol sikloheksanon, maka semakin banyak rendemen benzilidinsikloheksanonnya dan semakin berkurangnya produk samping yang dihasilkan. Rendemen senyawa benzilidinsikloheksanon untuk tiap variasi rasio mol sikloheksanon:benzaldehida 1:1, 2:1, 4:1, 6:1 dan 8:1 secara berurutan adalah 4,54; 8,52; 9,95; 12,73 dan 2,79% sehingga rasio mol sikloheksanon:benzaldehida yang paling optimum yaitu 6:1.

Saran

Perlunya memperhatikan waktu sintesis yang optimal dan rasio mol katalis NaOH yang digunakan agar diperoleh hasil yang maksimal. Metode *stirring* ini kurang cocok untuk sintesis senyawa benzilidinsikloheksanon. Hal ini disebabkan karena produk yang dihasilkan masih berupa minyak berwarna kuning. Oleh sebab itu perlu adanya penanganan akhir yang sesuai ataupun pengembangan metode yang lebih cocok untuk melakukan sintesis senyawa benzilidinsikloheksanon.

DAFTAR PUSTAKA

- Bruice, P.Y. 2007. *Organic Chemistry Fifth Edition*. USA: Pearson Prentice Hall.
- Da'i M., Fajria A. dan Utami W. 2010. Sintesis Senyawa Analog Kurkumin 3,5-bis-(4'-hidroksi-3'-metoksi benzilidin)-piperidin-4-on (monohidrat hidroklorida) dengan Katalis HCl. *Jurnal Farmasi Indonesia Pharmacoon* Volume 11(1): 33-38.
- Handayani S. dan Arty, I. S. 2008. Synthesis of Hydroxyl Radical Scavengers from Benzalacetone and its Derivatives. *Journal of Physical Science* Volume 19(2): 61-68.
- Pavia, D.L., Lampman, G.M., Kriz, G.S. dan Vyvyan, J.R. 2009. *Introduction to Spectroscopy*. Philadelphia: Saunders College.
- Hasanah U., Zamri A., Balatif N. dan Eryanti Y. 2014. Sintesis dan Uji Aktivitas Antibakteri Senyawa Kurkumin (3E,5E)-3,5-bis-(2'-hidroksibenzilidin)-1-metilpiperidin-4-on. *Jurnal Online Mahasiswa (JOM)* Volume 1(1): 1-7.
- Pavia, D.L., Lampman, G.M., Kriz, G.S. dan Vyvyan, J.R. 2009. *Introduction to Spectroscopy*. Philadelphia: Saunders College.

Prabawati S. Y., Wijayanto A. dan Wirahadi Aria. 2014. Pengembangan Senyawa Turunan Benzalaseton sebagai Senyawa Tabir Surya. *Pharmaciana* Volume 4(1):31-38.