

Prosiding Seminar Nasional

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

OPTIMASI WAKTU REAKSI PADA SINTESIS SENYAWA BENZILIDENSIKLOHEKSANON DENGAN MENGGUNAKAN KATALISATOR NATRIUM HIDROKSIDA

Erika Rahmawati, Sri Handayani, C. Budimarwanti dan Winarto Haryadi

Universitas Negeri Yogyakarta, erikarahmaaa@gmail.com, 085728343292

Abstrak

Penelitian ini bertujuan untuk menentukan waktu reaksi optimum pada sintesis senyawa benzilidensikloheksanon. Waktu reaksi optimum adalah waktu reaksi sintesis dengan produk yang maksimum.

Subjek penelitian ini adalah senyawa benzilidensikloheksanon. Bahan awal yang digunakan adalah senyawa benzaldehida dan sikloheksanon berlebih. Objek penelitian adalah waktu reaksi optimum dan randemen hasil sintesis. Reaksi dilakukan melalui metode *stirring* dalam *ice bath* di bawah suhu kamar ($\pm 5^\circ\text{C}$) dan menggunakan NaOH sebagai katalis serta etanol dan akuades sebagai pelarut. Variasi waktu reaksi yang digunakan yaitu 0,5; 1; 2; 4; dan 8 jam. Hasil sintesis dengan kadar tertinggi dimurnikan menggunakan teknik rekristalisasi untuk analisis lebih lanjut menggunakan spektrometer FTIR dan $^1\text{H-NMR}$.

Hasil sintesis dengan waktu reaksi 0,5; 1; 2; 4; dan 8 jam menghasilkan produk mayor yaitu senyawa dibenzilidensikloheksanon dan produk minor yaitu benzilidensikloheksanon. Benzilidensikloheksanon merupakan senyawa target yang diinginkan dengan randemen 14,27; 11,44; 6,97; 7,76; dan 7,59 %. Waktu reaksi optimum untuk sintesis senyawa benzilidensikloheksanon adalah 0,5 jam dengan randemen 14,27% dan kemurnian 22,65%.

Kata kunci: katalis basa, kondensasi aldol silang, sintesis benzilidensikloheksanon, waktu reaksi

PENDAHULUAN

Penggunaan bahan-bahan kimia untuk keperluan eksperimen maupun penelitian kimia secara tidak langsung turut andil dalam pembuangan limbah ke lingkungan. Hal ini tentunya perlu menjadi perhatian untuk menjaga kelestarian lingkungan dan sumber daya alam yang ada. *Green Chemistry* merupakan suatu paradigma yang memiliki konsep tentang rancangan proses dan produk yang mampu memperkecil bahkan menghilangkan penggunaan maupun pembentukan bahan kimia beracun dan berbahaya. *Green Chemistry* mengembangkan inovasi proses kimia yang menggeser, menambah/mengurangi atau memperbaharui proses kimia tradisional-konvensional menjadi lebih ramah terhadap lingkungan maupun manusia tanpa meninggalkan prinsip-prinsip optimasi proses produksi.

Pengembangan metode sintesis yang sederhana, efisien energi, relatif cepat, dengan limbah seminimal mungkin, dan ramah lingkungan perlu dilakukan untuk mengatasi permasalahan lingkungan. Penerapan *green chemistry* diharapkan memberikan kontribusi penting dalam konservasi sumber daya alam dengan cara mengembangkan proses-proses reaksi kimia yang lebih efektif dan ramah lingkungan (Metzger dan Eissen, 2004).

Komponen ekologi dan lingkungan harus diperhatikan dalam merancang suatu metode sintesis (Anastas dan Warner, 1998). Sintesis suatu senyawa organik didesain dengan hasil

samping dan limbah toksik seminimal mungkin dengan cara pengurangan atau penggantian pelarut, karena kebanyakan pelarut organik bersifat toksik dan berbahaya. Penggunaan akuades maupun pelarut yang ramah lingkungan dalam suatu reaksi telah dilakukan sebagai alternatif solusi pengganti pelarut organik.

Metode sintesis sebaiknya didesain untuk memaksimalkan penggabungan seluruh senyawa yang digunakan dalam proses reaksi untuk menghasilkan produk akhir dengan meminimalkan energi dan waktu reaksi sehingga produk samping yang toksik dapat dihindari (Anastas dan Warner, 1998).

Benziliden keton merupakan suatu kelompok senyawa dimana di dalam strukturnya terdapat gugus benzil yang terikat secara α,β -*unsaturated* dengan keton. Benziliden keton dapat disintesis melalui reaksi kondensasi aldol. Salah satu turunan benziliden keton yang sudah banyak diteliti adalah kurkumin. Kurkumin memiliki nama IUPAC 1,7-bis-(4'-hidroksi-3'-metoksifenil)-1,6-heptadiena-3,5-dion, senyawa tersebut merupakan pigmen kuning dari kunyit (*Curcuma sp*) yang secara tradisional telah digunakan sebagai obat oleh masyarakat. Berdasarkan berbagai penelitian, telah banyak dilaporkan mengenai aktivitas kurkumin, diantaranya sebagai antioksidan, antiinflamasi, antibakteri, dan antikanker (Sardjiman, 1999).

Handayani dkk (2010) telah berhasil mensintesis 2,2'-dihidroksidibenzalaseton dan 3,3'-dihidroksidibenzalaseton melalui reaksi kondensasi aldol silang dalam kondisi basa dengan pelarut air dan etanol. Bahan dasar yang digunakan adalah 2-hidroksibenzaldehida dan 3-hidroksibenzaldehida selama waktu reaksi 3 jam. Randemen yang dihasilkan yaitu 60,15 % kristal 2,2'-dihidroksidibenzalaseton dan 78,94% 3,3'-dihidroksidibenzalaseton. Sardjiman dkk (2007) berhasil mensintesis senyawa 4-dimetilamino benzalaseton melalui kondensasi aldol yang diikuti dehidrasi menggunakan 4-dimetilaminobenzaldehida dan aseton. Variasi lama waktu pengadukan pada sintesis 4-dimetilamino benzalaseton menggunakan NaOH sebagai katalisator berturut-turut yaitu 60, 90 dan 120 menit dengan hasil penelitian menunjukkan variasi waktu reaksi randemen tertinggi diperoleh pada waktu reaksi 90 menit dengan randemen sebesar 85%.

Berdasarkan uraian di atas, maka akan dilakukan optimasi waktu reaksi pada sintesis senyawa benzilidensikloheksanon dengan kondensasi aldol silang. Senyawa ini dapat disintesis dari benzaldehida dan sikloheksanon. Waktu reaksi optimum adalah waktu reaksi seminimal mungkin yang mampu menghasilkan randemen terbesar dari sintesis senyawa.

Penelitian ini berhubungan dengan salah satu prinsip pokok dari *Green Chemistry* (Anastas dan Warner, 1998), yaitu energi yang diperlukan sebaiknya diminimalkan dan metode sintesis sebaiknya dibawah kondisi tekanan dan temperatur kamar. Optimasi waktu reaksi pada penelitian ini dilakukan untuk memaksimalkan penggabungan seluruh senyawa yang digunakan dalam proses reaksi untuk menghasilkan senyawa benzilidensikloheksanon sehingga produk samping yang toksik dapat dihindari.

Berdasarkan studi literatur di atas, maka dalam penelitian ini akan dilakukan optimasi waktu reaksi pada sintesis senyawa benzilidensikloheksanon. Pemurnian senyawa hasil sintesis akan dilakukan dengan uji kemurnian KLT (TLC *Scanner*). Identifikasi struktur senyawa hasil sintesis dilakukan dengan spektroskopi inframerah dan $^1\text{H-NMR}$.

METODE

Alat

- a. Spektrofotometer FTIR Shimadzu
- b. Spektrofotometer ¹H-NMR 500 MHz.
- c. TLC *Scanner* (CAMAG)
- d. Plat KLT
- e. *Chamber* kromatografi
- f. Satu set alat rekristalisasi
- g. *Ice Bath*
- h. Penyaring buchner
- i. Neraca analitik
- j. Spatula
- k. Aluminium foil
- l. Kertas saring
- m. *Hair dryer*
- n. *Magnetic stirrer*
- o. Alat-alat gelas, di antaranya yaitu : corong gelas, gelas ukur (Pyrex), beaker glass (Pyrex), erlenmeyer, gelas arloji, pengaduk gelas, pipet volume, pipet tetes, pipa kapiler, botol timbang, botol kaca

Bahan

- a. Benzaldehida p.a Merck
- b. Sikloheksanon p.a Merck
- c. NaOH p.a Merck
- d. Akuades
- e. Etanol p.a.Merck
- f. Metanol p.a Merck
- g. Heksana p.a Merck
- h. Kloroform
- i. Aseton teknis

METODE PENELITIAN

Sebanyak 0,2 gram (0,005 mol) NaOH dilarutkan dalam larutan akuades : etanol (1 : 1) dan dimasukkan ke dalam erlenmeyer yang dilengkapi *magnetic stirrer*. Kemudian sebanyak 0,98 gram (0,01 mol) sikloheksanon dimasukkan ke dalam erlenmeyer. Selanjutnya 0,53 gram (0,005 mol) benzaldehida ditambahkan sedikit demi sedikit dan pengadukan dilakukan selama 0,5 jam dalam *icebath*, erlenmeyer ditutup dengan aluminium foil. Setelah 0,5 jam pengadukan, didiamkan pada suhu kamar selama beberapa saat kemudian dimasukkan dalam lemari es selama 1 hari. Endapan yang terbentuk disaring dengan penyaring buchner kemudian endapan dikeringkan dan ditimbang. Prosedur diulangi dengan mengganti variasi waktu reaksi yaitu 1, 2, 4, dan 8 jam. Senyawa hasil sintesis dikarakterisasi menggunakan TLC dan TLC *Scanner* untuk menentukan kemurnian dan randemen. Senyawa hasil sintesis dengan kemurnian tertinggi (74,84%) direkrystalisasi dengan menggunakan pelarut metanol. Senyawa hasil rekrystalisasi dikarakterisasi menggunakan spektroskopi IR dan spektroskopi ¹H-NMR.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Sintesis dan Karakterisasi Senyawa Benzilidensikloheksanon

Penelitian ini bertujuan untuk menentukan karakter dari senyawa hasil sintesis, menentukan pengaruh waktu reaksi terhadap senyawa hasil sintesis, menentukan randemen senyawa hasil sintesis serta menentukan waktu reaksi optimum dalam sintesis untuk mendapatkan randemen hasil sintesis yang maksimum.

Analisis kromatografi lapis tipis yang dilakukan pada hasil sintesis dengan eluen dilanjutkan dengan KLT *Scanner* yang dapat digunakan untuk menentukan tingkat kemurnian dari senyawa hasil sintesis. Eluen yang digunakan merupakan pelarut organik yang memiliki polaritas sesuai dengan hasil sintesis. Polaritas yang rendah dapat mengurangi serapan dari tiap komponen dari campuran pelarut sehingga sampel lebih terikat pada fasa diam daripada fasa geraknya. Pada penelitian ini digunakan campuran eluen n-heksana : kloroform dengan perbandingan 1 : 1.

Plat hasil KLT menunjukkan R_f yang hampir sama pada tiap waktu reaksi dan jika dibandingkan dengan senyawa pembanding yang telah dibuat juga memiliki R_f yang sama. Hasil KLT kemudian dilanjutkan dengan KLT *Scanner* untuk mengetahui kadar dan harga R_f dari senyawa hasil sintesis.

Berdasarkan hasil dari analisis dengan KLT *Scanner* menunjukkan tingkat kemurnian dan harga R_f masing-masing senyawa hasil sintesis. Produk mayor yang diperoleh pada waktu reaksi 0,5 jam mempunyai harga R_f = 0,74 dengan persentase kemurnian 58,62 %, hasil sintesis pada waktu reaksi 1 jam mempunyai harga R_f = 0,74 dengan persentase kemurnian 63,09 %, hasil sintesis pada waktu reaksi 2 jam mempunyai harga R_f = 0,74 dengan persentase kemurnian 74,84 %, hasil sintesis pada waktu reaksi 4 jam mempunyai harga R_f = 0,73 dengan persentase kemurnian 73,48 %, dan hasil sintesis pada waktu reaksi 8 jam mempunyai harga R_f = 0,75 dengan persentase kemurnian 11,83 %.

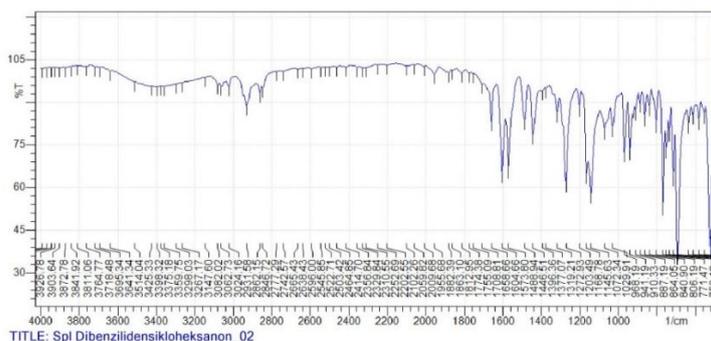
Selain produk mayor, juga ditemukan produk minor dalam senyawa hasil sintesis. Produk minor memiliki Rf yang lebih rendah pada hasil KLT *Scanner* dibandingkan dengan produk mayor. Produk minor yang diperoleh pada waktu reaksi 0,5 jam mempunyai harga Rf = 0,59 dengan persentase kemurnian 22,65 %, hasil sintesis pada waktu reaksi 1 jam mempunyai harga Rf = 0,58 dengan persentase kemurnian 15,83 %, hasil sintesis pada waktu reaksi 2 jam mempunyai harga Rf = 0,59 dengan persentase kemurnian 10,98 %, hasil sintesis pada waktu reaksi 4 jam mempunyai harga Rf = 0,59 dengan persentase kemurnian 11,72 %, dan hasil sintesis pada waktu reaksi 8 jam mempunyai harga Rf = 0,60 dengan persentase kemurnian 12,45 %.

Dari data yang diperoleh pada KLT *Scanner* terlihat bahwa kelima senyawa hasil sintesis dengan waktu reaksi yang berbeda memiliki harga Rf yang hampir sama dengan senyawa standar yang dipakai yaitu pada Rf 0,75 dan 0,61 dengan persentase kemurnian yang berbeda. Berdasarkan hal tersebut, dapat diperkirakan bahwa masing-masing senyawa hasil sintesis yang dihasilkan merupakan senyawa yang sama dengan kemurnian yang berbeda.

Hasil TLC *Scanner* menunjukkan kadar tertinggi pada waktu reaksi 2 jam yaitu 74,84%. Hal ini menandakan bahwa masih adanya senyawa pengotor dalam hasil sintesis sehingga menyebabkan sintesis tidak murni 100% yang kemudian dilakukan rekristalisasi untuk meningkatkan kemurnian senyawa hasil sintesis.

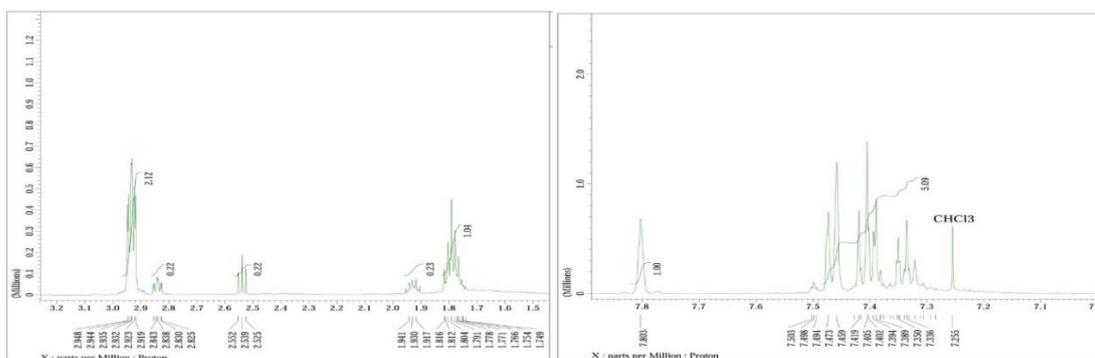
Rekristalisasi senyawa hasil sintesis dilakukan untuk mendapatkan kemurnian senyawa yang lebih tinggi untuk dianalisis lebih lanjut secara spektroskopi. Hasil sintesis senyawa pada waktu reaksi 2 jam direkristalisasi karena memiliki kadar tertinggi yaitu 74,84 %. Senyawa hasil sintesis sebanyak 0,40 gram dimasukkan dalam beker gelas 250 mL kemudian ditambahkan 13 mL pelarut metanol.

Berat kristal yang diperoleh setelah rekristalisasi yaitu sebesar 0,28 gram. Senyawa hasil sintesis yang telah direkristalisasi kemudian dibandingkan dengan hasil sintesis pada waktu reaksi 2 jam sebelum direkristalisasi. Berdasarkan dari hasil KLT yang dilihat menggunakan lampu UV Camag menunjukkan bahwa hasil sintesis sebelum dan sesudah rekristalisasi memberikan harga Rf yang sama dengan menggunakan eluen kloroform : n-heksana (1:2) sehingga dapat diperkirakan merupakan senyawa yang sama. Senyawa hasil sintesis yang telah dimurnikan dengan rekristalisasi kemudian dikarakterisasi menggunakan spektroskopi IR dan ¹H-NMR.



Gambar 1. Spektrum IR hasil sintesis senyawa D

Berdasarkan data spektrum IR (Gambar 1) menunjukkan adanya pita kuat yang tajam pada $1604,66\text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan adanya gugus karbonil ($\text{C}=\text{O}$) untuk keton. C-H aromatik pada daerah di sebelah kanan 3000 cm^{-1} terutama daerah $3082,02\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan gugus tak jenuh yang diperkuat serapan lemah pada $1658,66\text{ cm}^{-1}$ yaitu gugus $\text{C}=\text{C}$ aromatik. Serapan hidrokarbon C-H alifatik berada pada daerah sebelah kiri 3000 cm^{-1} yang didukung serapan lemah pada $1446,51\text{ cm}^{-1}$ yang merupakan karakteristik gugus metilen. Serapan medium dengan intensitas kuat pada daerah $1573,80\text{ cm}^{-1}$ merupakan karakteristik gugus $\text{C}=\text{C}$ alifatik. Pita - pita kuat di bawah 900 cm^{-1} menunjukkan bahwa senyawa hasil sintesis adalah senyawa aromatik. Range puncak gugus fungsi sesuai dengan Silverstein (2002).



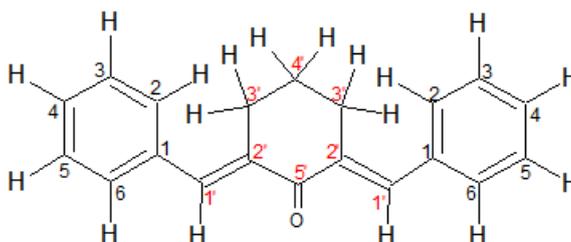
Gambar 2. Spektrum $^1\text{H-NMR}$ 500 MHz

Hasil spektrum senyawa hasil sintesis dapat dilihat pada Gambar 2. Kedudukan spektra terletak pada 1,5 - 3,2 ppm dan antara 7,0 - 7,9 ppm. Serapan-serapan yang terdapat pada spektrum $^1\text{H-NMR}$ (Gambar 2) disajikan dalam Tabel 1 berikut ini:

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

No atom C	δ (ΣH , m, J Hz) ppm
2,6	7,459 (4H, d, 7)
3,5	7,405 (4H, dd, 7)
4	7,336 (2H, t, 7)
1'	7,803 (2H, s, -)
3'	2,932 (4H, t, -)
4'	1,791 (2H, m, -)

Berdasarkan analisis data spektroskopi yang telah ada, maka dapat diperkirakan posisi proton sebagai berikut:



Gambar 3. Perkiraan posisi proton senyawa hasil sintesis

Spektrum $^1\text{H-NMR}$ dari senyawa hasil sintesis (Gambar 3) menunjukkan adanya serapan pada daerah 7,459 ppm muncul adanya 4 proton dengan split (pemecahan) doublet dan kopling 7. Serapan ini menggambarkan proton pada karbon nomor 2 dan 6 (H_2 , H_6). Pada

daerah 7,405 ppm muncul adanya 4 proton dengan split doublet dan kopling 7. Serapan ini menggambarkan karbon nomor 3 dan 5 (H_3 , H_5). Pada daerah 7,336 ppm muncul adanya 2 proton dengan split triplet dan kopling 7. Serapan ini menggambarkan proton pada karbon 4 (H_4). Serapan-serapan ini menunjukkan proton-proton pada cincin aromatik. Selanjutnya pada daerah 7,803 ppm muncul adanya 2 proton dengan split singlet. Serapan ini menggambarkan proton pada karbon nomor 1' ($H_{1'}$) yang terikat pada gugus $-CH=$ etilena.

Pada daerah serapan 2,932 (4H, t, -) ppm digambarkan oleh karbon 3' ($H_{3'}$). Pada daerah serapan 1,791 (2H, m, -) ppm digambarkan pada karbon 4' ($H_{4'}$). Serapan proton gugus $-CH$ alkana H_4 lebih dulu keluar daripada serapan proton gugus CH alkana H_3 disebabkan karena lingkungan kimia yang berbeda yaitu lingkungan kimia yang elektropositif sehingga makin terlindungi (*shielding*). Bila lingkungan kimia makin elektropositif maka harga pergeseran kimianya (δ) akan menuju TMS. Senyawa yang dihasilkan memiliki struktur yang identik yaitu kanan dan kiri sama sehingga spektrum yang dihasilkan hanya sebagian dengan intensitas dua kali lipat. Adanya beberapa serapan dengan intensitas sangat rendah pada daerah 1,90 -2,86 ppm dianggap sebagai pengotor.

Berdasarkan spektrum IR terlihat bahwa senyawa hasil sintesis yang dianalisis mempunyai gugus karbonil dan cincin aromatis dengan ikatan rangkap $C=C$. Hal tersebut diperkuat dengan munculnya sinyal proton aromatik dan proton alifatik namun tidak terlihat adanya proton H_α . Oleh karena itu, dapat disimpulkan bahwa produk mayor pada senyawa hasil sintesis yang telah dianalisis merupakan senyawa dibenzilidensikloheksanon dengan struktur seperti pada Gambar 3.

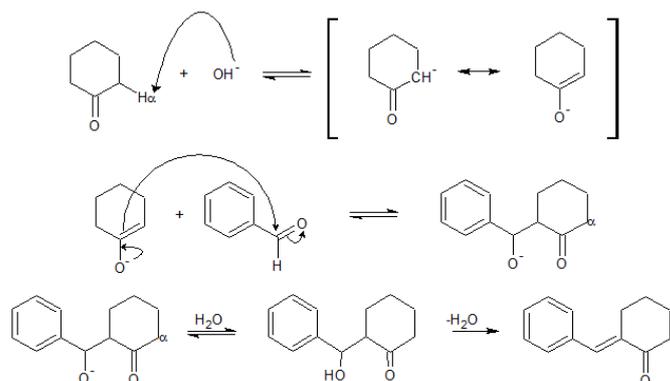
Produk minor yang memiliki kisaran R_f lebih rendah yaitu sekitar 0,59 dengan eluen kloroform:heksana (1:1) diperkirakan merupakan R_f senyawa target, yaitu senyawa benzilidensikloheksanon. Hal ini dapat dikarenakan sifat dari senyawa benzilidensikloheksanon yang kurang polar jika dibandingkan dengan senyawa dibenzilidensikloheksanon. Perhitungan randemen dari senyawa target dilakukan setelah mengetahui karakter senyawa hasil sintesis untuk menentukan waktu reaksi optimum.

Reaksi yang terjadi pada sintesis senyawa benzilidensikloheksanon yang dilakukan merupakan reaksi kondensasi aldol silang yaitu reaksi yang disebabkan karena adanya bahan awal yang memiliki hidrogen alfa (H_α) di kedua sisi karbonil dari senyawa sikloheksanon. Kondensasi aldol silang adalah reaksi yang dapat terjadi dikarenakan adanya reaksi antara aldehida aromatik dengan alkil keton yang memiliki hidrogen α yang menggunakan katalis basa. Katalis basa yang digunakan yaitu basa kuat NaOH. Reaksi yang terjadi dalam sintesis diawali dengan pembentukan karbanion dari senyawa sikloheksanon yang memiliki atom H_α , sehingga karbanion tersebut dihasilkan dengan mereaksikan senyawa sikloheksanon dengan katalis basa NaOH. Reaksi berjalan sangat cepat dan reversibel.

Ion enolat yang terbentuk dari reaksi antara sikloheksanon yang memiliki atom hidrogen alfa (H_α) dengan NaOH tersebut akan bertindak sebagai nukleofil yang akan bereaksi dengan gugus karbonil dari senyawa benzaldehida untuk membentuk ion alkoksida. Nukleofil tersebut akan menyerang karbon pada ikatan rangkap pada gugus karbonil senyawa benzaldehida dikarenakan atom karbon tersebut lebih bersifat elektropositif dibandingkan dengan atom karbon yang lainnya. Elektron π dari gugus karbonil tertarik ke arah atom oksigen yang mengakibatkan atom oksigen menjadi bermuatan negatif. Terjadinya reaksi antara kedua

senyawa tersebut mengakibatkan reaksi adisi pada gugus karbonil tersebut. Tahap selanjutnya setelah terjadi sintesis selama waktu reaksi, yaitu 0,5; 1; 2; 4; dan 8 jam, hasil sintesis ditambahkan akuades. Penambahan akuades ini bertujuan agar ion alkoksida yang terbentuk akan mengalami protonasi sehingga terjadi transfer proton dari molekul air sehingga menghasilkan senyawa β -hidroksi keton.

Senyawa β -hidroksi keton yang terbentuk dalam reaksi kondensasi aldol ini sangat mudah mengalami dehidrasi karena ikatan rangkap dalam produk berkonjugasi dengan gugus karbonil sehingga menghasilkan senyawa benzilidensikloheksanon. Dehidrasi ini juga disebabkan karena ikatan rangkap distabilkan oleh konjugasi tidak hanya dengan gugus karbonil tetapi juga dengan cincin aromatik.

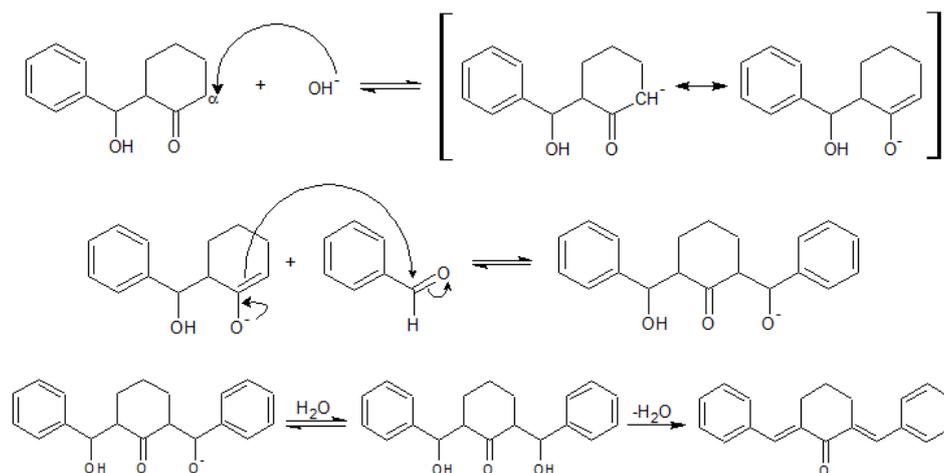


Gambar 4. Mekanisme reaksi sintesis benzilidensikloheksanon

Senyawa target benzilidensikloheksanon dapat diperoleh lebih banyak dengan dilakukan penambahan akuades seperti yang dilakukan oleh Wirawan (2004) maupun penambahan asam oleh Prastya (2004) pada akhir reaksi. Hal ini dilakukan agar senyawa benzilidensikloheksanon yang terbentuk menjadi lebih stabil dalam bentuk endapan. Senyawa sikloheksanon sebagai bahan awal dibuat berlebih agar benzaldehida tidak mampu menyerang atom hidrogen α dan yang terbentuk adalah senyawa benzilidensikloheksanon. Meskipun begitu, hasil sintesis masih menghasilkan produk mayor senyawa dibenzilidensikloheksanon. Senyawa benzilidensikloheksanon masih memiliki atom hidrogen α , sehingga benzaldehida masih memiliki kemungkinan untuk menyerang atom hidrogen α membentuk dibenzilidensikloheksanon.

Reaksi pada sintesis senyawa dibenzilidensikloheksanon berlanjut sebelum terjadinya reaksi dehidrasi pada senyawa β -hidroksi keton. Terbentuknya senyawa β -hidroksi keton dari reaksi antara ion enolat dari sikloheksanon dengan senyawa benzaldehida menyebabkan adanya hidrogen alfa. Adanya hidrogen alfa pada senyawa β -hidroksi keton, maka dalam kondisi basa mampu membentuk senyawa karbanion, dengan mereaksikan senyawa β -hidroksi keton dengan basa NaOH.

Hidrogen alfa dari senyawa β -hidroksi keton dalam reaksi ini mudah lepas karena karbon karbonil dari senyawa β -hidroksi keton membawa muatan positif. Elektron-elektron ikatan atom karbon yang mengikat H_{α} tertarik ke arah atom karbonil menjauhi H_{α} yang mengakibatkan H_{α} terikat lebih lemah sehingga mudah melepaskannya sebagai suatu proton. Karbanion yang terbentuk relatif lebih stabil karena dapat terkonjugasi menghasilkan ion enolat.



Gambar 5. Mekanisme reaksi sintesis dibenzilidensikloheksanon

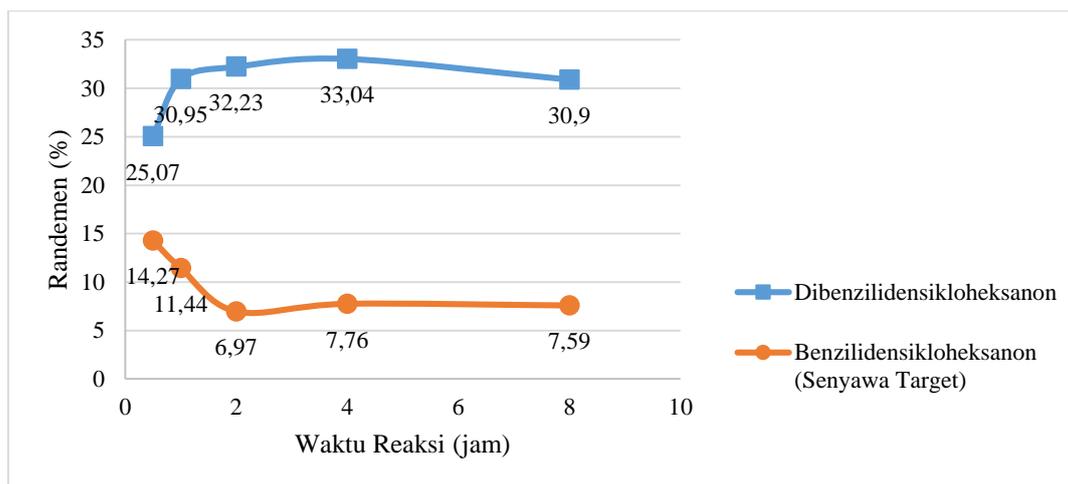
Ion enolat yang terbentuk dari reaksi antara senyawa β -hidroksi keton yang memiliki H_α dengan NaOH tersebut akan bertindak sebagai nukleofil yang akan bereaksi dengan senyawa benzaldehida, sehingga mengadisi karbon karbonil dari senyawa benzaldehida untuk membentuk ion alkoksida. Penambahan akuades saat reaksi akan menyebabkan ion alkoksida yang terbentuk akan mengalami protonasi dengan merebut sebuah proton dari dalam air sehingga terjadi transfer proton dari molekul air menghasilkan senyawa β -dihidroksi keton (suatu aldol).

Senyawa β -dihidroksi keton yang terbentuk dalam reaksi kondensasi aldol ini sangat mudah mengalami dehidrasi karena ikatan rangkap dalam produk berkonjugasi dengan gugus karbonil sehingga menghasilkan senyawa dibenzilidensikloheksanon. Dehidrasi ini juga disebabkan karena ikatan rangkap distabilkan oleh konjugasi tidak hanya dengan gugus karbonil tetapi juga dengan cincin aromatik.

Pada proses sintesis ini dimungkinkan terbentuknya dibenzilidensikloheksanon sebagai produk mayor dan benzilidensikloheksanon sebagai produk minor. Meskipun mol sikloheksanon dibuat berlebih tetapi hasil sintesis masih menghasilkan senyawa dibenzilidensikloheksanon sebagai senyawa yang dominan dalam hasil sintesis. Hal ini terjadi karena adanya H_α yang masih tersisa membuat kecenderungan terbentuknya senyawa dibenzilidensikloheksanon. Sintesis ini menggunakan reaksi aldol, dimana reaksi aldol ini merupakan reaksi persaingan. Selain itu, masih dimungkinkan adanya pengotor dari hasil sintesis tersebut.

A. Optimasi Waktu Reaksi pada Sintesis Senyawa Benzilidensikloheksanon

Waktu reaksi yang digunakan untuk sintesis senyawa benzilidensikloheksanon dalam penelitian ini yaitu 0,5; 1; 2; 4; dan 8 jam. Variasi waktu reaksi digunakan untuk menentukan waktu reaksi optimum, yaitu waktu reaksi yang menghasilkan randemen dalam jumlah maksimum.



Gambar 6. Grafik hubungan waktu reaksi vs randemen hasil sintesis

Dari grafik di atas terlihat bahwa adanya pengaruh waktu reaksi terhadap jumlah randemen hasil sintesis yang dihasilkan. Berdasarkan grafik hubungan waktu reaksi dengan randemen hasil sintesis menunjukkan bahwa semakin lama waktu reaksi yang digunakan untuk mensintesis maka semakin meningkat pula senyawa dibenzilidensikloheksanon yang dihasilkan dan mengalami penurunan ketika waktu reaksi yang digunakan bertambah. Pada waktu reaksi 0,5 jam hingga 4 jam randemen senyawa dibenzilidensikloheksanon semakin meningkat, lalu terjadi penurunan hingga waktu reaksi 8 jam.

Grafik hubungan waktu reaksi dengan randemen hasil sintesis juga menunjukkan bahwa semakin lama waktu reaksi yang digunakan untuk mensintesis maka randemen senyawa benzilidensikloheksanon yang dihasilkan semakin sedikit. Pada waktu reaksi 4 jam randemen senyawa benzilidensikloheksanon sedikit meningkat dan turun pada waktu reaksi 8 jam. Penurunan randemen senyawa target yang cukup drastis pada waktu reaksi 0,5 jam hingga 2 jam dikarenakan senyawa target yang telah terbentuk memiliki atom $H\alpha$ sehingga masih dapat bereaksi dengan benzaldehida membentuk produk mayor senyawa dibenzilidensikloheksanon. Sedikit kenaikan dan penurunan randemen senyawa benzilidensikloheksanon setelah lebih dari 2 jam dapat disebabkan karena pada sintesis senyawa telah terjadi reaksi kesetimbangan dan terjadi beberapa reaksi yang berlangsung selama reaksi.

Saat reaksi telah membentuk produk hingga maksimum dan reaksi dihentikan maka akan diperoleh randemen hasil sintesis yang maksimum. Saat penambahan waktu reaksi diberikan maka dapat terjadi reaksi balik dan ketika reaksi dihentikan maka randemen hasil sintesis yang diperoleh akan menurun. Hal ini dapat terjadi berdasarkan reaksi kesetimbangan yang terjadi. Dari grafik tersebut diketahui bahwa pada waktu reaksi 0,5 jam diperoleh randemen hasil sintesis senyawa target yang tertinggi dibandingkan variasi waktu reaksi yang lain.

Randemen diperoleh melalui uji kemurnian senyawa hasil sintesis menggunakan TLC *Scanner* dengan data berat hasil sintesis. Masing-masing variasi waktu didapatkan randemen secara berturut-turut yaitu 14,27; 11,44; 6,97; 7,76; dan 7,59 %. Randemen terbesar diperoleh pada waktu reaksi 0,5 jam, sehingga waktu reaksi tersebut merupakan waktu reaksi optimum yang diperoleh. Waktu reaksi optimum yang singkat ini sesuai dengan salah satu

prinsip dari *Green Chemistry* yaitu mampu meminimalkan energi yang diperlukan untuk sintesis yang sesuai dengan Anastas dan Warner (1998). Hal ini berbeda dengan penelitian yang telah dilakukan oleh Arty dan Rohmawati (2014) maupun Kapelle (2010) yang menjelaskan bahwa waktu reaksi optimum pada reaksi kondensasi aldol silang rata-rata terjadi pada waktu reaksi 3-5 jam.

Waktu reaksi yang digunakan dalam sintesis senyawa dibenzilidensikloheksanon ini adalah 0,5; 1; 2; 4; dan 8 jam. Lama waktu reaksi mempengaruhi jumlah randemen hasil sintesis yang dihasilkan. Semakin lama waktu reaksi maka semakin sedikit terbentuknya senyawa target benzilidensikloheksanon. Hal ini dikarenakan senyawa target yang telah terbentuk memiliki atom H α sehingga masih dapat bereaksi dengan benzaldehida membentuk produk mayor senyawa dibenzilidensikloheksanon. Dari penelitian yang telah dilakukan, maka waktu reaksi optimum dalam sintesis senyawa benzilidensikloheksanon adalah pada waktu reaksi 0,5 jam dengan randemen hasil sintesis yang dihasilkan sebesar 14,27 % dengan kemurnian sebesar 22,65 %.

SIMPULAN DAN SARAN

Simpulan

Hasil sintesis menghasilkan senyawa dibenzilidensikloheksanon sebagai produk mayor dan senyawa target benzilidensikloheksanon sebagai produk minor. Randemen benzilidensikloheksanon untuk waktu reaksi 0,5; 1; 2; 4; dan 8 jam secara berturut-turut yaitu 14,27; 11,44; 6,97; 7,76; dan 7,59 %. Randemen hasil sintesis dipengaruhi oleh waktu reaksi. Semakin lama waktu reaksi yang digunakan dalam sintesis maka semakin sedikit jumlah randemen benzilidensikloheksanon yang dihasilkan. Waktu reaksi optimum untuk senyawa benzilidensikloheksanon adalah pada waktu reaksi 0,5 jam dengan menghasilkan randemen sebesar 14,27% dengan kadar 22,65%.

Saran

Hasil sintesis yang diperoleh masih berupa senyawa dibenzilidensikloheksanon sebagai produk mayor. Agar senyawa benzilidensikloheksanon diperoleh lebih banyak, sintesis dapat dilakukan dengan menambah asam pada akhir reaksi. Selain itu, rasio mol bahan dasar perlu ditentukan secara tepat, yaitu dengan memperbesar rasio mol sikloheksanon dibandingkan dengan benzaldehida. Penggunaan metode MAOS juga lebih efektif digunakan dibandingkan dengan metode *stirring* untuk menghasilkan senyawa benzilidensikloheksanon.

DAFTAR PUSTAKA

- Anastas, P.T., and Warner, J. C. 1998. *Green Chemistry : Theory and Practice*. Oxford : Oxford University Press.
- Arty, I.S., dan Rohmawati, D. 2014. Optimalisasi Waktu Reaksi Kondensasi Antara Vanilin dan p-nitroasetofenon dalam Katalis Asam. *Jurnal Sains Dasar* Tahun 2014 Vol.3 No.1. Hlm. 34-38.
- Handayani, S., Matsjeh, S., Anwar, C., dan Atun, S. 2010. Synthesis and Activity Test As Antioxidant of Two Hydroxybenzalacetones. *Pure and Applied Chemistry International Conference (PACCON) 2010*.
- Kapelle, I.B.D. 2010. Sintesis Senyawa Turunan Khalkon 3-fenil-(5'-alil-2'hidroksi-3-metoksifenil) Prop-2-enon dari Minyak Kulit Lawang. Hlm.125-132.
- Metzger, J.O., and Eissen, M. 2004. Concepts on the Contribution of Chemistry to a Sustainable Development Renewable Raw Materials. *C.R. Chimie*.7. Hlm. 1-13.
- Prastya, U. 2004. Optimasi Waktu Reaksi pada Sintesis 3,4-dimetoksikalkon dengan Bahan Dasar Veratraldehida dan Asetofenon. *Skripsi*. Yogyakarta: FMIPA UNY.
- Sardjiman, S. 1999. Synthesis of A New Series of Curcumin Analogues Biological Activities and Qualitative-Structure Activity Relationship. *Disertasi*. Yogyakarta : Fakultas Farmasi UGM.
- Sardjiman, Utami, D., Dachlan, Intani, D., dan Susanty, R.F. 2007. Optimasi Sintesis 4-dimetilamino Benzalaseton dengan Variasi Kecepatan dan Waktu Reaksi Menggunakan Katalisator Natrium Hidroksida. *Jurnal Majalah Farmasi Indonesia* (Vol.18 No.4). Hlm. 176-182.
- Silverstein. 2002. *Identification of Organic Compound*, 3rd Edition. John Wiley & Sons Ltd. New York.
- Wirawan, G.D. 2004. Sintesis Senyawa 1,5-difenil-2,4-pentadien-1-on dan Uji Potensinya sebagai Senyawa Tabir Surya. *Skripsi*. Yogyakarta : FMIPA UNY.