

**OPTIMASI WAKTU REAKSI SINTESIS SENYAWA
BENZILIDENSIKLOHEKSANON MENGGUNAKAN KATALISATOR
NATRIUM HIDROKSIDA**

**OPTIMIZATION FOR REACTION TIME OF
BENZYLIDENECYCLOHEXANONE'S COMPOUND SYNTHESIS USING
SODIUM HYDROXIDE CATALYST**

Erika Rahmawati, Sri Handayani

Jurusan Pendidikan Kimia, FMIPA Universitas Negeri Yogyakarta

e-mail : handayani@uny.ac.id

Abstrak

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

Subjek penelitian ini adalah senyawa benzilidensikloheksanon. Bahan awal yang digunakan adalah senyawa benzaldehida dan sikloheksanon dengan perbandingan mol 1:2 . Objek penelitian adalah waktu reaksi optimum dan rendemen hasil sintesis. Reaksi dilakukan menggunakan metode *stirring* dalam *ice bath* pada suhu $\pm 5^{\circ}\text{C}$, NaOH sebagai katalis, etanol dan akuades sebagai pelarut, serta variasi waktu reaksi 0,5; 1; 2; 4; dan 8 jam. Hasil sintesis dengan kadar tertinggi direkristalisasi, kemudian diidentifikasi menggunakan spektrometer FTIR dan $^1\text{H-NMR}$.

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

Kata kunci: *katalis basa, metode stirring, sintesis benzilidensikloheksanon, waktu reaksi*

Abstract

This research aims to determine the optimum reaction time of benzylidenecyclohexanone synthesis. Optimum reaction time is the reaction time of synthesis with maximum product.

The subject of the research was benzylidenecyclohexanone compound. This compound was synthesized with benzaldehyde and cyclohexanone as starting material with 1: 2 in ratio. The object of this research were optimum reaction time and the yield of the product. Reaction was done by *stirring*

method in the *ice bath* ($\pm 5^{\circ}\text{C}$) using NaOH as catalyst and ethanol-aquades as solvent. Reaction time variation were 0.5; 1; 2; 4; and 8 hours. The highest purity of product was purified with recrystallization for FTIR and $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy analysis.

Synthesis with reaction time 0.5; 1; 2; 4; and 8 hours produce dibenzylidenecyclohexanone as mayor product and benzylicidenecyclohexanone as minor product. Benzylicidenecyclohexanone is the expected compound with rendemen 14.27; 11.44; 6.97; 7.76; and 7.59 % respectively. Optimum reaction time of benzylicidenecyclohexanone synthesis is 0.5 hour with 14.27% yield and 22.65% purity.

Keywords: *base catalyst, stirring method, benzylicidenecyclohexanone synthesis, time of reaction*

PENDAHULUAN

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) [1].

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 [2].

Hasil penelitian Handayani dkk [3] menjelaskan bahwa sintesis 2,2'-dihidroksidibenzalaseton dan 3,3'-dihidroksidibenzalaseton dapat dilakukan melalui reaksi kondensasi aldol silang dalam kondisi basa

dengan pelarut air dan etanol dengan waktu reaksi optimum selama 3 jam.

Arty dan Rohmawati [4] juga melakukan sintesis senyawa kalkon melalui reaksi kondensasi aldol silang antara vanilin dan p-nitroasetofenon dengan katalis HCl dalam variasi waktu 3, 5, dan 7 jam. Waktu optimum untuk reaksi ini adalah 5 jam dengan rendemen 16,162%. Hasil penelitian Kapelle [5] menjelaskan bahwa sintesis senyawa 3- fenil-(5'-alil-2'-hidroksi-3-metoksifenil)-prop-2-enon dapat dilakukan melalui reaksi kondensasi antara benzaldehida dengan 5-alil-2-hidroksi-3-metoksiasetofenon dalam kondisi basa pada penangas es selama 3 jam menghasilkan rendemen sebesar 40,81%.

Penelitian ini bertujuan untuk menentukan karakter dari senyawa

hasil sintesis, rendemen senyawa target benzilidensikloheksanon pada variasi waktu yang digunakan, pengaruh waktu reaksi pada sintesis senyawa benzilidensikloheksanon, serta menentukan waktu reaksi optimum pada sintesis senyawa benzilidensikloheksanon. Penelitian ini berhubungan dengan salah satu prinsip pokok dari *Green Chemistry* menurut Anastas dan Warner [6], 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 randemen senyawa target benzilidensikloheksanon sehingga produk samping dapat dihindari.

METODE PENELITIAN

Sebanyak 2 gram (0,005 mol) NaOH dilarutkan dalam larutan akuades:etanol (1:1) dan dimasukkan ke dalam erlenmeyer yang dilengkapi *magnetic stirrer*. Kemudian 0,98 gram (0,01 mol) sikloheksanon dimasukkan ke dalam erlenmeyer. Benzaldehida sebanyak 0,53 gram (0,005 mol) ditambahkan sedikit demi sedikit dan pengadukan dilakukan

selama 30 menit dalam *icebath*. Setelah 30 menit pengadukan, hasil sintesis dimasukkan dalam kulkas selama satu hari. Endapan yang terbentuk disaring, 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*. Hasil sintesis dengan kadar tertinggi direkristalisasi menggunakan pelarut metanol. Senyawa hasil rekristalisasi dikarakterisasi menggunakan spektroskopi IR dan $^1\text{H-NMR}$.

HASIL DAN DISKUSI

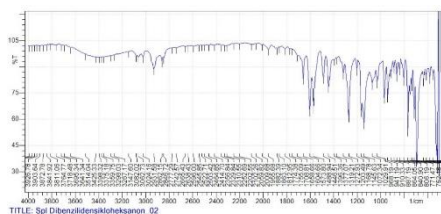
Berdasarkan hasil dari analisis dengan KLT *Scanner* menunjukkan tingkat kemurnian dan harga Rf masing-masing senyawa hasil sintesis. Produk mayor (Gambar 3) yang diperoleh pada waktu reaksi 0,5, 1, 2, 4 dan 8 jam secara berturut-turut mempunyai kadar 58,62%, 63,09%, 74,84%, 73,48% dan 74,66% pada Rf sekitar 0,74.

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, 1, 2, 4, dan 8 jam secara berturut-turut mempunyai kadar 22,65%, 15,83%, 10,98%, 11,72%, 12,45 % pada Rf sekitar 0,59.

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 pembanding 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

Hasil TLC *Scanner* menunjukkan kadar tertinggi pada waktu reaksi 2 jam yaitu 74,84% dan direkristalisasi untuk dianalisis lebih lanjut secara spektroskopi.



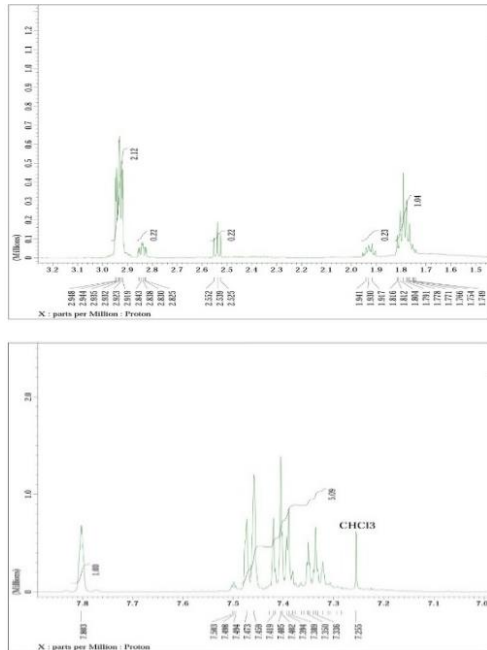
Gambar 1. Spektrum IR hasil sintesis Berdasarkan data spektrum IR (Gambar 1) menunjukkan adanya pita kuat yang tajam pada $1658,66 \text{ cm}^{-1}$

yang menunjukkan adanya gugus karbonil (C=O) untuk keton. C-H aromatik pada daerah $3082,02 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan gugus tak jenuh yang diperkuat adanya serapan lemah pada $1604,66 \text{ cm}^{-1}$ yaitu gugus C=C aromatik.

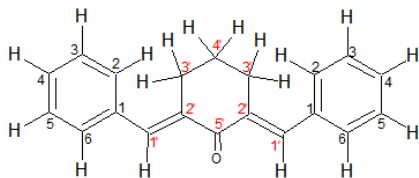
Serapan hidrokarbon C-H alifatik berada pada daerah sebelah kiri 3000 cm^{-1} yang didukung serapan lemah pada $1446,51 \text{ cm}^{-1}$ yang merupakan karakteristik gugus metilen. Serapan medium dengan intensitas kuat pada daerah $1573,80 \text{ cm}^{-1}$ merupakan karakteristik gugus C=C alifatik. Pita-pita kuat di bawah 900 cm^{-1} menunjukkan bahwa senyawa hasil sintesis adalah senyawa aromatik. *Range* puncak gugus fungsi sesuai dengan Silverstein (2002)[7].

Spektrum $^1\text{H-NMR}$ (Gambar 2) menunjukkan adanya serapan pada daerah 7,459 (4H, d) ppm dengan kopling 7 Hz. Serapan ini menggambarkan proton pada karbon nomor 2 dan 6 (H_2, H_6). Pada daerah 7,405 (4H, d) ppm dengan kopling 7 Hz menggambarkan karbon nomor 3 dan 5 (H_3, H_5). Pada daerah 7,336 (2H, t) ppm dengan kopling 7 Hz menggambarkan proton pada karbon

4 (H₄). Serapan-serapan ini menunjukkan proton-proton pada cincin aromatik.



Gambar 2. Spektrum ¹H-NMR 500 MHz



Gambar 3. Perkiraan posisi proton

Selanjutnya pada daerah 7,803 (2H, s) ppm digambarkan oleh proton pada karbon nomor 1' (H_{1'}) yang terikat pada gugus -CH= etilena. Pada daerah 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'}). Berdasarkan hasil spektrum IR dan ¹H-NMR dapat disimpulkan

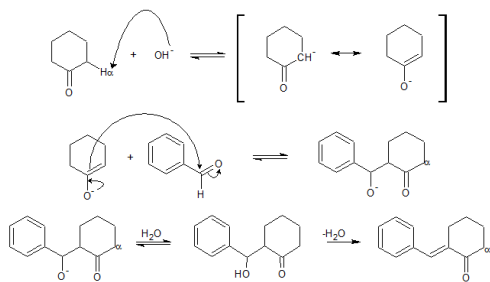
bahwa produk mayor pada hasil sintesis yang telah dianalisis adalah senyawa dibenzilidensikloheksanon.

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. Hal ini dikarenakan senyawa benzilidensikloheksanon bersifat lebih polar daripada senyawa dibenzilidensikloheksanon. Selain itu, hasil diperkuat dengan penelitian Saputro dkk (2012) [8] yang mensintesis senyawa 4-(3-hidroksifenil)-3-buten-2-on dari 3-hidroksibenzaldehida dan aseton melalui metode *stirring* dalam suasana basa. Hasil menunjukkan bahwa kisaran R_f yang lebih rendah yaitu 0,30 menghasilkan kadar yang lebih tinggi dibandingkan pada R_f 0,41 dan merupakan senyawa 4-(3-hidroksifenil)-3-buten-2-on. Oleh karena itu, dapat disimpulkan bahwa R_f 0,59 merupakan senyawa benzilidensikloheksanon.

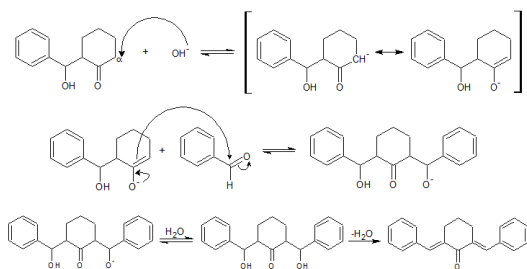
Reaksi yang terjadi diawali dengan pembentukan karbanion dari sikloheksanon yang memiliki atom H_α, dihasilkan dengan mereaksikan

senyawa sikloheksanon dengan katalis basa NaOH.

Ion enolat yang terbentuk akan bertindak sebagai nukleofil yang akan bereaksi dengan gugus karbonil dari senyawa benzaldehida untuk membentuk ion alkoksida. Ion alkoksida yang terbentuk akan mengalami protonasi sehingga terjadi transfer proton dari molekul air menghasilkan senyawa β -hidroksi keton. Senyawa β -hidroksi keton yang terbentuk sangat mudah mengalami dehidrasi karena ikatan rangkap dalam produk berkonjugasi dengan gugus karbonil menghasilkan senyawa benzilidensikloheksanon.

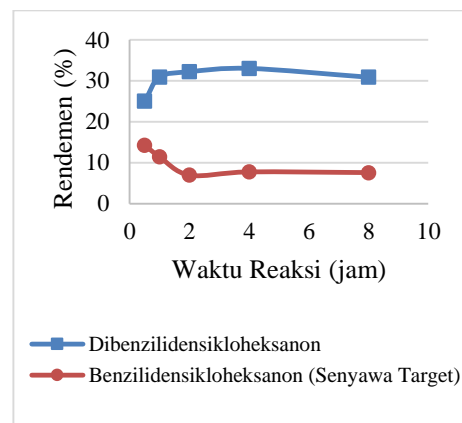


Gambar 4. Mekanisme reaksi sintesis benzilidensikloheksanon



Gambar 5. Mekanisme reaksi sintesis dibenzilidensikloheksanon

Senyawa benzilidensikloheksanon masih memiliki atom H_{α} , sehingga dapat membentuk enolat dengan basa dan bereaksi dengan benzaldehida membentuk senyawa dibenzilidensikloheksanon. Senyawa target benzilidensikloheksanon dapat diperoleh lebih banyak dengan penambahan akuades seperti yang dilakukan oleh Wirawan [9] dan penambahan asam oleh Prastya [10] pada akhir reaksi.



Gambar 6 . Grafik hubungan waktu reaksi vs rendemen hasil sintesis

Grafik pada gambar 6 menunjukkan bahwa semakin lama waktu reaksi sintesis maka dibenzilidensikloheksanon yang dihasilkan semakin meningkat dan mulai menurun pada waktu reaksi 8 jam. Sedangkan semakin lama waktu reaksi maka benzilidensikloheksanon yang dihasilkan semakin sedikit.

Penurunan rendemen senyawa target yang cukup drastis pada waktu reaksi 0,5 jam hingga 2 jam dikarenakan senyawa target yang telah terbentuk memiliki atom H α sehingga masih dapat bereaksi dengan benzaldehida menjadi dibenzilidensikloheksanon.

Sedikit kenaikan dan penurunan rendemen benzilidensikloheksanon setelah lebih dari 2 jam dapat disebabkan telah terjadi reaksi kesetimbangan pada sintesis dan terjadi beberapa reaksi yang berlangsung selama reaksi.

Rendemen senyawa target pada tiap variasi waktu 0,5; 1; 2; 4; dan 8 jam berturut-turut 14,27; 11,44; 6,97; 7,76; 7,59 %. Rendemen terbesar diperoleh pada waktu reaksi optimum 0,5 jam. Waktu reaksi singkat ini sesuai dengan salah satu prinsip dari *Green Chemistry* yaitu mampu meminimalkan energi yang diperlukan untuk sintesis yang sesuai dengan Anastas dan Warner [11].

SIMPULAN

Hasil sintesis adalah senyawa dibenzilidensikloheksanon sebagai produk mayor dan senyawa target benzilidensikloheksanon sebagai

produk minor. Rendemen benzilidensikloheksanon untuk waktu reaksi 0,5; 1; 2; 4; dan 8 jam berturut-turut 14,27; 11,44; 6,97; 7,76; dan 7,59 %. Semakin lama waktu reaksi sintesis maka rendemen benzilidensikloheksanon semakin sedikit. Waktu reaksi optimum benzilidensikloheksanon adalah 0,5 jam dengan rendemen sebesar 14,27% dan kadar 22,65%.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] 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.
- [2] Pudjono, Mutiara E.V., dan Kurniawan, I. (2006). Reaksi Multistep Kondensasi Aldol dalam Sintesis Turunan Benziliden Keton dari p-nitobenzaldehid dan Sikloheksanon. *Jurnal Media Farmasi Indonesia*.17(1). Hlm. 41-49
- [3] 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*.

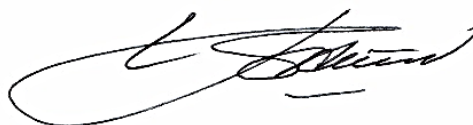
- [4] Arty, I.S., dan Rohmawati, D. (2014). Optimalisasi Waktu Reaksi Kondensasi Antara Vanilin dan p-nitroasetofenon dalam Katalis Asam. *Jurnal Sains Dasar* Tahun 2014 Vol.3 No.1. Hlm. 34-38.
- [5] Kapelle, I.B.D. (2010). Sintesis Senyawa Turunan Khalkon 3-fenil-(5'-alil-2'hidroksi-3-metoksifenil) Prop-2-enon dari Minyak Kulit Lawang. Hlm.125-132.
- [6][11] Anastas, P.T., and Warner, J. C. (1998). *Green Chemistry : Theory and Practice*. Oxford : Oxford University Press.
- [7] Silverstein. (2002). *Identification of Organic Compound*, 3rd Edition. John Wiley & Sons Ltd. New York.
- [8] Saputro, Y.I, Handayani, S., Atun, S. (2012). Sintesis Senyawa 4-(3-hidroksifenil)-3-buten-2-on dan Uji Potensinya sebagai Tabir Surya. *Jurnal Pendidikan Kimia*, FMIPA UNY.
- [9] 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.
- [10] Prastya, U. (2004). Optimasi Waktu Reaksi pada Sintesis 3,4-dimetoksikalkon dengan Bahan Dasar Veratraldehida dan Asetofenon. *Skripsi*. Yogyakarta: FMIPA UNY.

Artikel ini telah disetujui untuk diterbitkan oleh Pembimbing I pada tanggal 30. Maret 2016



Dr. Sri Handayani, M.Si
NIP. 19700713 199702 2 001

Artikel ini telah direview oleh Penguji Utama pada tanggal 30. Maret 2016



Prof. Dr. Hj. Indyah Sulistyono Arty, M.S
NIP. 19510406 198502 2 001