

SINTESIS 4-(4'-HIDROKSI-3'-METOKSIFENIL)-3,4-DIHIDROKSIBUTAN-2-ON MELALUI REAKSI OKSIDASI SENYAWA HASIL SINTESIS ANTARA VANILIN DAN ASETON

SYNTHESIS OF 4-(4-HYDROXY-3-METHOXYPHENYL)-3,4-DIHYDROXYBUTANE-2-ON THROUGH OXIDATION REACTION OF VANILIN AND ACETONE

Oleh : **Endah Fajriani Rifai**

Jurusan Pendidikan Kimia Universitas Negeri Yogyakarta
endahfajriani Rifai@yahoo.com

Karim Theresih, SU

Dosen Pendidikan Kimia Universitas Negeri Yogyakarta

Abstrak

Tujuan dari penelitian ini adalah mensintesis senyawa 4-(4'-hidroksi-3'-metoksifenil)-3,4-dihidroksibutan-2-on yang dihasilkan melalui reaksi oksidasi terhadap senyawa hasil sintesis antara vanilin dan aseton. Selain itu, mengidentifikasi senyawa hasil sintesis menggunakan spektroskopi IR dan GC-MS. Penelitian ini menggunakan bahan dasar senyawa vanilin atau 4-hidroksi-3-metoksibenzaldehida dan aseton dengan perbandingan mol 1:1. Sintesis ini menggunakan reaksi kondensasi aldol silang selama 3 jam pada suhu kamar dengan pelarut etanol dan akuades serta katalis NaOH. Selanjutnya dilakukan oksidasi terhadap senyawa hasil sintesis yaitu 4-(4-hidroksi-3-metoksifenil)-3-buten-2-on menggunakan KMnO_4 . Senyawa hasil sintesis diidentifikasi menggunakan KLT dan FTIR, sedangkan senyawa hasil oksidasi diidentifikasi menggunakan FTIR, dan GC-MS. Hasil penelitian menunjukkan bahwa sintesis senyawa 4-(4'-hidroksi-3'-metoksifenil)-3,4-dihidroksibutan-2-on belum berhasil. Hal tersebut dikarenakan pada analisis GC-MS, kelimpahan masa yang terdeteksi berupa vanilin. Selain itu, data spektrum IR senyawa hasil sintesis dan senyawa hasil oksidasi menghasilkan serapan pada gugus-gugus yang sama.

Kata kunci : vanilin, kondensasi aldol silang, oksidasi

Abstract

The purpose of this study was to synthesis the compound 4-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl) -3,4-dihidroksibutan-2-one produced through the oxidation reaction of the compounds synthesized between vanillin and acetone. Additionally, identifying compounds synthesized using IR spectroscopy and GC-MS. The starting material in this research was vanillin (4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde) and acetone with mole ratio of 1: 1. This synthesis used cross-aldol condensation reaction for 3 hours at a room temperature. This synthesis used ethanol and distilled water as solvent and NaOH as base catalyst. Then, the product of the synthesis named 4- (4-hydroxy-3-methoxyphenyl) -3-Buten-2-one was oxidized using KMnO_4 . The compounds of synthesized product were identified by TLC and FTIR, whereas the product of oxidation's compounds identified using FTIR and GC-MS. The results showed that the synthesis of the compound 4- (4-hydroxy-3-methoxyphenyl) -3,4-dihidroksibutan-2-on had not successful. At a GC-MS analysis, the abundance of time

detected in the form of vanillin. Also, the IR spectrum data of vanilacetone and 4-(4'-hidroksi-3'-metoksifenil)-3,4-dihidroksibutan-2-on have the same absorption.

Keywords: *vanillin, cross aldol condensation, oxidation*

PENDAHULUAN

Dewasa ini banyak penelitian yang dilakukan untuk menemukan senyawa organik baru yang memiliki aktivitas atau kegunaan tertentu, salah satunya sintesis senyawa benzalaseton dan turunannya. Benzalaseton dan turunannya merupakan senyawa karbonil yang kelimpahannya cukup tinggi tapi manfaatnya masih sangat terbatas (Apriyansah, 2010). Oleh karena itu untuk mendayagunakan senyawa ini perlu diteliti lebih lanjut tentang penggunaannya untuk sintesis senyawa supaya menghasilkan senyawa baru yang bermanfaat sehingga dapat meningkatkan nilai ekonomis dari benzalaseton.

Beberapa peneliti telah mempublikasikan kegunaan dari senyawa-senyawa tersebut sebagai senyawa antioksidan dan senyawa tabir surya. Menurut Nugroho (2006), salah satu senyawa turunan benzalaseton yang memiliki kemampuan sebagai antioksidan adalah vanilaseton atau 4-(4-hidroksi-3-metokdienil)-3-buten-2-on yang aktif sebagai penangkap radikal hidroksi.

Sintesis senyawa benzalaseton dan turunannya dapat dilakukan dengan menggunakan reaksi kondensasi aldol. Kondensasi aldol merupakan jalur yang singkat dan praktis untuk mensintesis senyawa turunan benzalaseton. Selain itu, metode ini juga tidak banyak menggunakan pelarut yang toksik dengan waktu reaksi

relatif tidak terlalu lama dan pada temperatur kamar.

Salah satu turunan senyawa benzalaseton adalah 4-(4'-hidroksi-3'-metoksifenil)-3,4-dihidroksibutan-2-on yang mempunyai cincin benzene dan beberapa gugus fungsi yaitu karbonil(C=O), metoksi(OCH₃), dan hidroksi (OH). Senyawa ini dapat diperoleh melalui oksidasi senyawa vanilaseton menggunakan KMnO₄.

Sintesis senyawa vanilaseton dari vanilin dan aseton menggunakan katalis basa telah berhasil dilakukan (Cahyono, 2012). Aseton membentuk ion enolat dengan basa kuat yang bertindak sebagai nukleofil untuk menyerang gugus karbonil pada vanilin sehingga menghasilkan reaksi kondensasi aldol. Apabila hasil dari sintesis diteruskan menggunakan reaksi oksidasi maka akan terbentuk senyawa baru yaitu 4-(4'-hidroksi-3'-metoksifenil)-3,4-dihidroksibutan-2-on.

METODE PENELITIAN

Jenis Penelitian

Penelitian ini menggunakan pendekatan kualitatif dan kuantitatif. Pendekatan kualitatif dilakukan dengan menganalisis spektra IR dan GC-MS, sedangkan pendekatan kuantitatif yang digunakan berupa perhitungan senyawa hasil.

Waktu dan Tempat Penelitian

Tempat dilaksanakannya penelitian ini adalah Laboratorium terpadu FMIPA UNY dan dilaksanakan dari Bulan April - Desember 2016.

Target/Subjek Penelitian

Target penelitian ini adalah karakteristik senyawa 4-(4'-hidroksi-3'-metoksifenil)-3,4-dihidroksibutan-2-on dapat dihasilkan melalui reaksi oksidasi terhadap senyawa hasil sintesis antara vanilin dan aseton. Sedangkan subjek penelitian ini adalah 4-(4'-hidroksi-3'-metoksifenil)-3,4-dihidroksibutan-2-on.

Data, Instrumen, dan Teknik Pengumpulan Data

Data yang digunakan diperoleh dari hasil analisis spektra spektrofotometer Infra Merah (Shimadzu FTIR Prestige 21), GC-MS QP 2010 SE, Plat KLT silica Gel 60 GF254 Merck.

Prosedur

Reaksi kondensasi aldol antara vanilin dan aseton. NaOH sebagai katalis ditimbang sebanyak 0,156 gram kemudian dilarutkan dalam akuades 0,3ml dengan diaduk menggunakan *magnetic stirrer* dalam gelas beker. Aseton sebanyak 0,145 gram (0,0025 mol) dimasukkan ke dalam gelas beker tersebut dan pengadukan dilakukan selama 30 menit. Vanilin sebanyak 0,383 gram (0,0025 mol) ditambahkan sedikit demi sedikit dan pengadukan dilakukan selama 3 jam. Larutan yang terbentuk kemudian ditambahkan akuades sebanyak 10 ml dan kemudian ditambahkan HCl pekat tetes demi tetes sampai terbentuk endapan

berwarna kuning. Endapan yang terbentuk disaring dengan penyaring Buchner. Endapan yang diperoleh dikeringkan kemudian ditimbang dan dilakukan KLT dengan dibandingkan dengan senyawa asal (vanilin). Hasil KLT kemudian dilakukan TLC *scanner* untuk mengetahui kadar dan menghitung persen hasil. Senyawa hasil sintesis dikarakterisasi dengan menggunakan spektroskopi IR.

Oksidasi senyawa hasil kondensasi aldol dilakukan dengan menggunakan $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{O}$. Ke dalam beker glass 50 mL dimasukkan 2 mL aquades, 2 mL aseton dan 2 mL etanol 95%, kemudian dibiarkan selama 2 menit. Ke dalam campuran tersebut dimasukkan 4 sampai 5 tetes larutan KMnO_4 sambil dilakukan pengocokan. Setelah itu ke dalam campuran tersebut dimasukkan 2 sampel, maka warna ungu dari KMnO_4 akan hilang. Kemudian disaring dan diambil lapisan organik. Lapisan organik ditambah Na_2SO_4 anhidrat untuk mengikat molekul air. Kemudian disaring dan larutan dianalisis menggunakan FTIR dan GC-MS.

HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN

Sintesis 4-(4'-hidroksi-3'-metoksifenil)-3,4-dihidroksibutan-2-on dilakukan melalui dua tahap. Tahap pertama yaitu mereaksikan vanilin dan aseton dengan katalis NaOH melalui reaksi kondensasi aldol silang sehingga terbentuk senyawa vanilaseton. Tahap kedua yaitu mengoksidasi senyawa vanilaseton menggunakan $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{O}$ yang diharapkan terbentuk senyawa 4-hidroksi-3-metoksifenil)-3,4-dihidroksibutan-2-on.

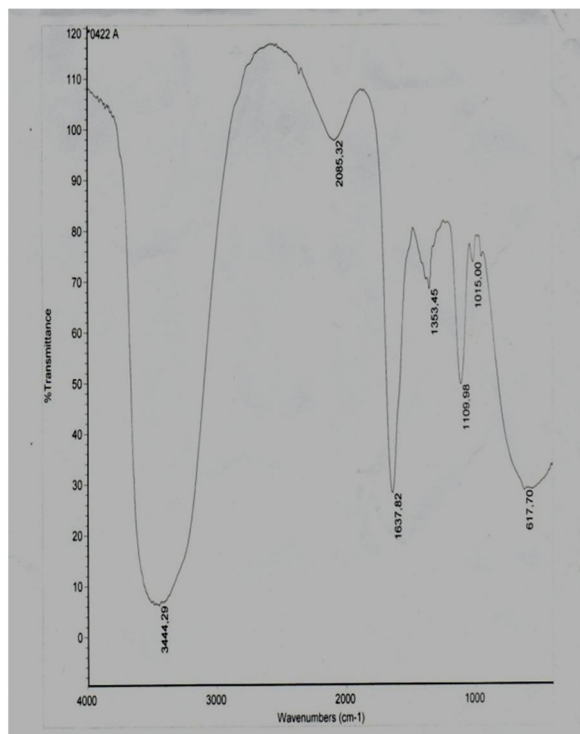
Tahap pertama dilakukan sebanyak tiga kali percobaan dengan hasil sebagai berikut:

Tabel 1. Data hasil sintesis

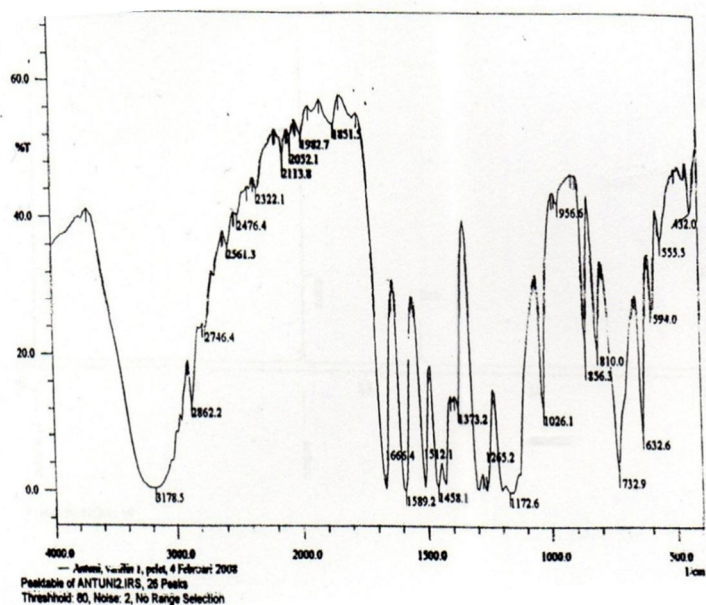
Parameter	Hasil 1	Hasil 2	Hasil 3
Berat hasil sintesis	0,354 gram	0,325 gram	0,359 gram
Rendemen	73,75%	67,71%	74,80%
Warna	Kuning	Kuning	Kuning
Bentuk	Serbuk	Serbuk	Serbuk
Titik leleh	>140°C	>140°C	>140°C

Kemudian hasil tersebut diidentifikasi menggunakan Kromatografi Lapis Tipis (KLT) menggunakan eluen antara campuran klorofoam dan etil asetat dengan perbandingan 9:1 untuk Hasil 1. Hasil KLT menunjukkan bahwa senyawa hasil sintesis memiliki Rf yang berbeda jika dibandingkan dengan bahan dasar (vanilin). Senyawa Hasil 1 memiliki Rf sebesar 0,8 sedangkan vanilin memiliki Rf sebesar 0,74. Selain menggunakan eluen di atas, dilakukan pula uji KLT menggunakan variasi eluen yaitu kloroform:heksana dengan perbandingan 1:1 pada Hasil 2 dan 3 untuk memastikan senyawa sudah benar-benar murni. Berdasarkan hasil KLT diketahui bahwa senyawa hasil sintesis vanilaseton percobaan 2 dan 3 serta vanilin berturut-turut memiliki Rf sebesar 0,61 dan 0,55 serta 0,31. Selain itu, hasil TLC *Scanner* menunjukkan senyawa Hasil 2 dan 3 serta vanilin berturut-turut memiliki kemurnian sebesar 80%, 60,22%, dan 53,85%. Diperkirakan masih terdapat pengotor dan atau sisa bahan dalam senyawa hasil sintesis, namun dalam jumlah yang sedikit. Setelah KLT, dilakukan

analisis spektrofotometer IR yang bertujuan untuk mengetahui gugus fungsi yang terdapat dalam senyawa hasil serta membandingkannya dengan bahan dasar.

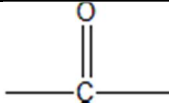


Gambar 1. Spektrum IR senyawa hasil sintesis vanilaseton metode pelet KBr



Gambar 2. Spektrum IR vanilin standar

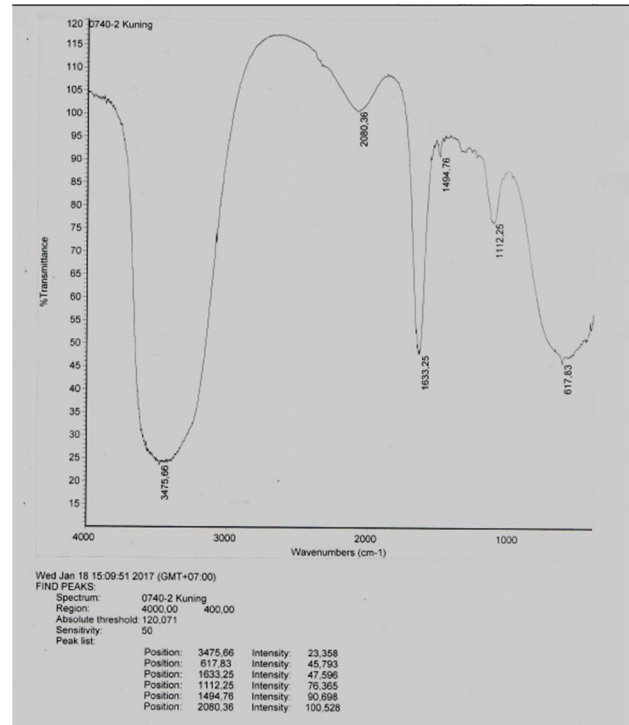
Tabel 2. Perbandingan spektrum IR senyawa hasil sintesis dengan bahan dasar (vanilin)

Gugus Fungsional	Bilangan Gelombang (cm ⁻¹)	
	Senyawa hasil sintesis	Vanilin
	1637,82	1656,83
aldehida	-	2746,4 dan 2862,2
-OH fenolik	3444,29	3255,95

Berdasarkan data Tabel 2. dapat diketahui bahwa senyawa hasil sintesis sudah tidak mengandung gugus aldehida jika dibandingkan dengan spektrum IR vanilin. Namun, hal tersebut tidak cukup kuat untuk membuktikan bahwa senyawa hasil sintesis sudah berupa vanilaseton. Selain itu, spektrum IR senyawa hasil sintesis tidak menyajikan serapan gugus C=C aromatik yang seharusnya muncul karena senyawa vanilaseton memiliki gugus benzena. Menurut Sastrohamidjojo (1991), gugus C=C aromatik akan memiliki serapan medium tinggi kuat pada daerah 1650 sampai 1450 cm⁻¹. Serapan gugus C=C aromatik yang tidak terlihat tersebut dapat dipengaruhi oleh beberapa faktor, seperti:

1. Jumlah sampel terlalu sedikit pada saat analisis IR.
2. Pelet KBr yang digunakan terlalu pekat.
3. Terbentuk senyawa lain yang tidak memiliki gugus aromatik.
4. Senyawa masih berupa bahan dasar.

Pada tahap kedua yaitu mengoksidasi senyawa vanilaseton menggunakan KMnO₄/H₂O diperoleh hasil berupa larutan berwarna kuning bening. Hasil Spektrum IR senyawa hasil oksidasi vanilaseton menunjukkan dapat dilihat pada Gambar 3.



Gambar 3. Spektrum IR senyawa hasil oksidasi vanilaseton metode pelet KBr

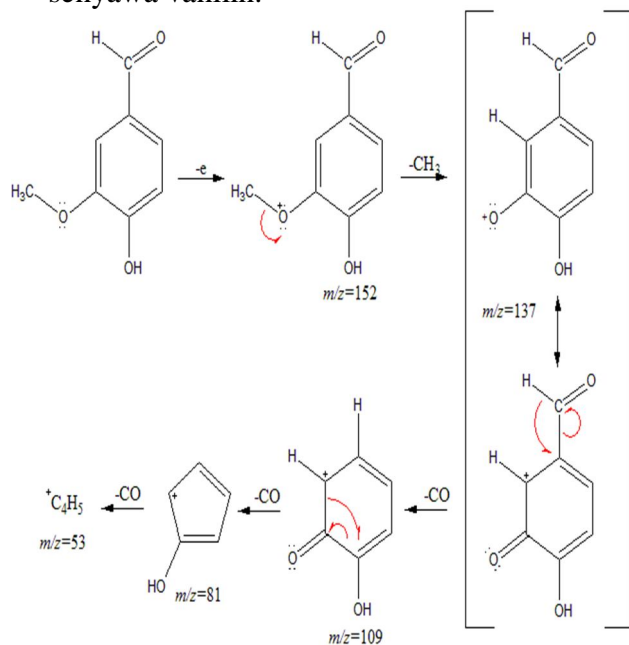
Adanya serapan sedang pada daerah 1633,25 cm⁻¹ yang menunjukkan adanya gugus karbonil (C=O). Gugus karbonil ini memiliki serapan yang kuat karena gugus karbonil ini bersifat sangat polar sehingga *stretching* pada ikatan gugus karbonil akan menghasilkan momen dipol yang relatif besar. Serapan lebar dan kuat pada daerah 3475,66 cm⁻¹ menunjukkan adanya gugus -OH untuk fenol.

Serupa dengan spektrum IR senyawa hasil sintesis, spektrum IR senyawa hasil oksidasi juga tidak menyajikan serapan gugus C=C aromatik yang seharusnya

dimiliki oleh senyawa 4-(4'-hidroksi-3'-metoksifenil)-3,4-dihidroksibutan-2-on. Hal tersebut menandakan bahwa reaksi oksidasi menghasilkan senyawa yang persis sama dengan senyawa hasil sintesis.

Pada kromatogram GC senyawa hasil oksidasi vanilaseton yang diidentifikasi menggunakan GC-MS menunjukkan adanya satu puncak. Selain itu, pada spektrum MS tidak ada puncak dengan m/z 226 yang merupakan kelimpahan masa dari 4-(4-hidroksi-3-metoksifenil)-3,4-dihidroksibutan-2-on sehingga dapat diketahui bahwa senyawa hasil oksidasi vanilaseton belum terbentuk.

Puncak-puncak yang terbentuk pada spektrum MS menunjukkan senyawa yang sama dengan bahan awal. Senyawa yang ditunjukkan pada spektrum MS yaitu vanilin yang memiliki kelimpahan masa sebesar 152 pada waktu retensi 11,367 menit dengan kelimpahan 40,33%. Gambar 4. menunjukkan kemungkinan fragmentasi senyawa vanilin.



Gambar 4. Fragmentasi vanilin

Berdasarkan data analisis di atas, dapat diketahui bahwa sintesis senyawa 4-(4-hidroksi-3-metoksifenil)-3,4-dihidroksibutan-2-on belum berhasil. Apabila senyawa vanilaseton belum terbentuk, hal tersebut menunjukkan bahwa senyawa bahan dasar yaitu vanilin belum mengalami perubahan. Vanilin merupakan senyawa fenol turunan benzena yang memiliki gugus fungsi metoksi pada posisi orto dan gugus aldehyd pada posisi para. Menurut Sedyasthi (2002), keberadaan gugus metoksi dapat menimbulkan efek resonansi sehingga kerapatan elektron pada C karbonil pada gugus aldehyd semakin tinggi. Oleh sebab itu serangan karbanion aseton sebagai nukleofil terhadap atom C karbonil menjadi lebih sukar.

SIMPULAN DAN SARAN

Simpulan

Berdasarkan analisis yang telah dilakukan maka dapat ditarik beberapa kesimpulan sebagai berikut:

1. Senyawa 4-(4'-hidroksi-3'-metoksifenil)-3,4-dihidroksibutan-2-on tidak dapat dihasilkan melalui reaksi oksidasi terhadap senyawa hasil sintesis antara vanilin dan aseton.
2. Karakteristik dan sifat fisik senyawa hasil reaksi oksidasi senyawa hasil sintesis antara vanilin dan aseton berupa larutan berwarna kuning bening yang mengandung gugus fungsi OH dan ikatan C-O.

Saran

Saran yang dapat diberikan penulis untuk penelitian selanjutnya adalah:

1. Menentukan suhu dan waktu optimum untuk sintesis agar reaksi dapat berjalan dengan sempurna.
2. Di dalam penelitian selanjutnya diperlukan penggunaan katalis selain NaOH atau dapat berupa katalis gas yang dapat merubah senyawa bahan dasar yang bersifat stabil.

DAFTAR PUSTAKA

- Anonim. 2005. *Material Safety Data Sheet Vanilin MSDS*. <http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9927641>. Diunduh pada 12 April 2017 pukul 04.49 WIB.
- Ahmad, Hiskia. 2001. *Elektrokimia dan Kinetika Kimia*. Bandung: PT. Citra Aditya Abadi.
- Apriyansah. (2010). *Sintesis dan Karakterisasi Senyawa 3-hidroksibenzalaseton melalui Reaksi Kondensasi Aldol Silang*. Skripsi. Yogyakarta: FMIPA UNY.
- Brawn, Robert D. (1982). *Introduction to Chemical Analysis*. New York: Mc Graw-Hill, Inc.
- Brown, W., Christopher, S.F., Brent, L.,I., Eric, V.A. (2012). *Organic Chemistry 6thEd*. USA: Brooks/Cole,Cengage Learning, p.744,748-749.
- Bruice, Paula. (2007). *Organic Chemistry*. United States of American : Pearson Education, inc.
- Cahyono, Anton. (2012). *Reaksi Kondensasi Aldol Silang Antara Vanilin Dan Aseton Dengan Katalis Bifungsional Naoh/Zro2-Montmorillonit*. Skripsi. Yogyakarta: FMIPA UNY.
- Chatwal, G. (1985). *Spectroscopy Atomic and Molecule*. Bombay: Himalaya Publishing House.
- Day A. and Underwood, A. L. (1990). *Analisis Kimia KUantitatif Edisi Kelima*. Jakarta: Erlangga.
- Fowlis, Ian. (1998). *Gas Chromatography Analytical Chemistry by Open Learning*. Chichester: John Wiley & Sons Ltd.
- Handayani, Sri., Arianingrum, Retno. & Haryadi, Winarto. (2013). *Aktivitas Antioksidan dan Antikanker Turunan Benzalaseton*. Jurnal Penelitian Saintek, Vol. 18, Nomor 1, April 2013.
- Nugroho, Agung Endro. (2006). *Penetapan Aktivitas Antioksidan Dehidrozingeron Melalui Penangkapan Radikal Hidroksi dengan Metode Deoksiribosa*. Yogyakarta: Majalah Farmasi Indonesia.
- McMurry, J. (2008). *Organic Chemistry 7th Ed*. USA: Thomson Learning Inc. USA p 877-884.
- Murov, Steven. (2016). *Chemistry Webercises Directory*. <http://murov.info/webercises.htm>. Diunduh pada 11 April 2017 pukul 07.27 WIB.
- Khopkar, S. M. (2008). *Konsep Kimia Dasar Analitik*. (Alih bahasa: A. Saptorahardjo). Jakarta: UI Press.
- Priefert, H., Rabenhors, J., & Stienbuchel A. (2001). *Biotechnological Production of Vanillin*. Appl Microbiol Biotechnol. 56 (3-4). Hlm 296-314.
- Sastrohamidjojo, H. (1991). *Spektroskopis Edisi 2*. Yogyakarta: Liberty.
- Sedyasthi, T. Q. (2002). *Pengaruh Gugus Metoksi Pada Reaksi Kondensasi Aldol Vetatraldehida dan Anisaldehida Menggunakan Aseton*. Skripsi. Yogyakarta: FMIPA UGM.
- Suhartati, Tati. (2004). *Sintesa Beberapa Senyawa Turunan Asam Benzoat*. Bandung: Perpustakaan Digital ITB.
- Silverstein, R. M., G. Clayton Bassler, Terence C. Morrill. (1991). *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. Fifth edition. Singapore: John Wiley & Sons, Inc.
- Suzana, Melanny Ika .S, Khoalis Amalia N., Juni Ekowati, Marcellino Rudyanto,

- Hadi Poerwono, Tutuk Budiati. (2013). *Pengaruh Gugus Metoksi Posisi Orto (O) dan Para (P) pada Benzaldehida terhadap Sintesis Turunan Khalkon dengan Metode Kondensasi Aldol*. Berkala Ilmiah Kimia Farmasi, Vol.2 No.1 Juni 2013.
- Underwood, A. L. (1983). *Analisa Kimia Kuantitatif*. Jakarta: Erlangga.
- Wade, L. G. (2006). *Organic Chemistry*. Sixth edition. New Jersey: Perason Education International.
- Walton, N. J., Mayer, & Narbad, A. (2003). *Vanillin*. Phytochemistry. Vol. 63 Hlm. 505-515.
- Wisnu Pambudi. (2009). *Sintesis Senyawa 4-(4-hidroksi-3-metoksifenil)-3-buten-2-on dengan Kondensasi Aldol dan Uji Potensinya sebagai Tabir Surya*. Skripsi. Yogyakarta: FMIPA UNY.