

**OPTIMASI MOL NATRIUM HIDROKSIDA PADA SINTESIS
2,6-BIS(3',4'-DIMETOKSIBENZILIDIN)SIKLOHEKSANON MELALUI
REAKSI *CLAISEN-SCHMID***

**MOLE OPTIMIZATION OF SODIUM HYDROXIDE ON
2,6-BIS(3',4'-DIMETHOXYBENZYLIDENE)CYCLOHEXANONE
SYNTHESIS THROUGH *CLAISEN-SCHMIDT* REACTION**

Nurul Khotimah Putri Pertiwi & Sri Handayani,

Jurusan Pendidikan Kimia, FMIPA Universitas Negeri

Yogyakarta

e-mail :handayani137uny@yahoo.com

Abstrak

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui jumlah mol optimum NaOH sebagai katalis untuk menghasilkan senyawa 2,6-bis-(3',4'-dimetoksibenzilidin)sikloheksanon melalui reaksi *Claisen-Schmidt* agar dapat menghasilkan senyawa hasil sintesis dengan rendemen maksimal.

Sintesis senyawa 2,6-bis-(3',4'-dimetoksibenzilidin)sikloheksanon melalui reaksi *Claisen-Schmidt* dilakukan dengan metode pengadukan pada suhu 10°C. Bahan dasar yang digunakan adalah 3,4-dimetoksibenzaldehida dan sikloheksanon. Pada penelitian ini NaOH digunakan sebagai katalis. Pelarut yang digunakan adalah akuades dan metanol. Variasi mol NaOH yang ditambahkan adalah sebagai berikut 0,005; 0,01; 0,02; 0,04 dan 0,08 mol.

Hasil penelitian menunjukkan bahwa pada NaOH 0,005; 0,01; 0,02; 0,04 dan 0,08 mol, akan menghasilkan rendemen secara berurutan 89,56; 81,23; 107,68 115,98; dan 14,55 %. Dari data dapat diketahui bahwa rendemen optimum diperoleh pada 0,04 mol NaOH, yaitu 115,98 %.

Kata kunci: Benzilidinsikloheksanon, reaksi *Claisen-Schmidt*

Abstract

This research aims to determine the optimum number of moles of NaOH as a catalyst to produce the compound 2,6-bis(3',4'-dimethoxybenzylidene)cyclohexanone through Claisen-Schmidt reaction in order to produce maximum yield.

Synthesizing of 2,6-bis-(3',4'-dimethoxybenzylidene)cyclohexanone through Claisen-Schmidt reaction was conducted by stirring method at 10°C. Raw material that used were 3,4-dimethoxybenzaldehyde and cyclohexanone. In this research, NaOH was used as a catalyst. The solvent that used were aquades and methanol. Moles variations of NaOH which was added in the research were 0.005; 0.01; 0.02; 0.04 and 0.08 moles.

The results shows that the NaOH 0.005, 0.01, 0.02, 0.04, and 0.08 mol have produce in yield, 89.56, 81.23, 107.68, 115.98, and 14,55% respectively. From the data it can be seen the optimum yield obtained at 0.04 mol NaOH, is 115.98%.

Keywords: benzylydenecyclohexanone, Claisen-Schmidt Reaction

PENDAHULUAN

Pencemaran lingkungan menimbulkan adanya radikal bebas yang dapat menyebabkan bermacam-macam penyakit. Peningkatan radikal bebas semakin tinggi menyebabkan pertahanan antioksidan tubuh menurun. Hal ini dapat memicu kerusakan organel sel, enzim dan menyebabkan peroksidasi lipid [1].

Kurkumin telah dilaporkan memiliki efek farmakologi seperti antiinflamasi dan antioksidan [2]. Antioksidan menghambat pembentukan radikal bebas dengan bertindak sebagai donor H terhadap

radikal bebas sehingga radikal bebas berubah menjadi bentuk yang lebih stabil. Sardjiman [3] telah berhasil mensintesis senyawa analog kurkumin yaitu Pentagamavunon-0 (PGV-0). Senyawa kurkumin dan PGV-0 telah dimodifikasi menjadi senyawa analog lain, seperti Heksagamavunon-0 (HGV-0) atau 2,6-bis-(4'-hidroksi-3'-metoksibenzilidin)sikloheksanon [4].

Kondensasi aldol silang dapat dilakukan melalui dua macam cara yaitu mekanisme enol dan mekanisme enolat. Budimarwanti dan Handayani [5] dalam

penelitiannya menyebutkan bahwa sintesis dengan mekanisme enol dilakukan dengan menggunakan katalis asam, sedangkan mekanisme enolat dilakukan dengan menggunakan katalis basa. Senyawa 2,6-bis-(3',4'-dimetoksibenzilidin)sikloheksanon dapat diperoleh dari sintesis kondensasi aldol antara 3,4-dimetoksibenzaldehida dan sikloheksanon dengan katalis basa.

Handayani [6] melaporkan bahwa sintesis 3,4-dimetoksibenzalaseton menggunakan katalis NaOH 0,0015 mol menghasilkan rendemen 30,36 %. Sintesis antara Vanilin dan aseton menggunakan NaOH 0,02 mol menunjukkan rendemen 73,86 % [7]. Hal ini menunjukkan jika konsentrasi katalis NaOH yang digunakan berbeda akan diperoleh rendemen yang tidak sama. Jung *et al.* [8] telah melakukan penelitian tentang pengaruh konsentrasi NaOH dalam sintesis 8-fenil-8-azabisiklo [3.2.1]octan-3-one. Hasil optimal adalah pada konsentrasi NaOH 0,01 N menghasilkan rendemen 93 %.

Fokus dari penelitian ini adalah sintesis senyawa 2,6-bis(3',4'-dimetoksibenzilidin)sikloheksanon menggunakan variasi mol katalis NaOH. Tujuan dari penelitian ini adalah menentukan pengaruh konsentrasi NaOH dalam sintesis, menentukan mol NaOH yang menghasilkan produk optimum, dan identifikasi senyawa 2,6-bis-(3',4'-dimetoksibenzilidin)sikloheksanon menggunakan FTIR dan Spektrometer¹H-NMR

METODE PENELITIAN

Alat

Erlenmeyer, satu set alat pengaduk (*ice bath & magnetic stirrer*), *TLC scanner* (CAMAG), spektrometer FTIR (Nicolet Avatar 360 IR), dan spektrometer ¹H-NMR

Bahan

Sikloheksanon p.a Merck, 4-metoksibenzaldehida p.a Merck, etanol p.a. Merck, akuades, NaOH, 3,4-dimetoksibenzaldehida p.a Merck, kloroform p.a Merck dan heksana.

Prosedur Kerja

Melarutkan NaOH 0,005 mol dalam 3 mL akuades. Sebanyak 0,005 mol Sikloheksanon ditambahkan secara perlahan (tetes demi tetes). Menambahkan secara tetes demi tetes 3,4-dimetoksibenzaldehida sebanyak 0,01 mol yang sudah dilarutkan dalam 5 ml metanol. Endapan disaring dan didiamkan. Hasil sintesis kemudian diidentifikasi menggunakan KLT, spektroskopi FTIR dan ¹H-NMR.

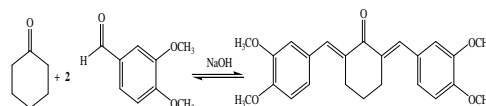
HASIL DAN DISKUSI

Sintesis Senyawa 2,6-bis(3',4'-dimetoksibenzilidin)sikloheksanon

Sintesis ini menggunakan bahan dasar sikloheksanon dan 3,4-dimetoksibenzaldehida serta NaOH sebagai katalis. Mol NaOH yang digunakan terdiri dari 5 variasi, yaitu 0,005; 0,01; 0,02; 0,04; dan 0,08 mol.

Reaksi yang terjadi pada sintesis 2,6-bis-(3',4'-dimetoksibenzilidin)sikloheksanon adalah reaksi *Claisen-Schmidt*. Senyawa sikloheksanon memiliki empat H yang sangat mudah untuk diserang oleh ion ⁻OH dari basa kuat.

Karbanion dari sikloheksanon terbentuk dengan suasana basa. Sikloheksanon yang terionisasi akan bertindak sebagai nukleofil dan menyerang C=O karbonil pada 3,4-dimetoksibenzaldehida yang bersifat elektrofilik. Reaksi dilanjutkan dengan transfer proton dan dehidrasi. 3,4-dimetoksibenzaldehida dibuat berlebih, menyebabkan reaksi kondensasi kembali karena sikloheksanon masih memiliki dua hidrogen pada posisi alfa. Persamaan reaksi yang terjadi ditunjukkan pada Gambar 1.



Gambar 1. Reaksi sintesis 2,6-bis(3',4'-dimetoksibenzilidin)sikloheksanon

Variasi mol katalis NaOH berpengaruh terhadap rendemen produk sintesis. Semakin besar mol NaOH, maka semakin besar rendemen yang diperoleh, dan akan mengalami penurunan rendemen setelah mencapai titik optimum, yaitu pada NaOH 0,04 mol. Katalis dapat mempercepat reaksi, sehingga semakin besar NaOH maka kesetimbangan cepat tercapai hingga

keadaan optimum. Kesetimbangan yang lebih cepat tercapai akan menghasilkan berat hasil yang konstan. Berat hasil akan berkurang setelah keadaan optimum. Hal ini terjadi karena reaksi berjalan reversibel, setelah kesetimbangan optimum reaksi akan berbalik.

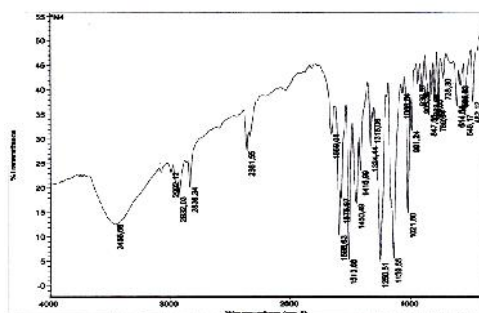
Rendemen senyawa hasil sintesis disajikan pada Tabel 1.

Table 1. Hasil sintesis

NaOH (mol)	Berat hasil (g)	kadar (%)	Rendemen (%)
0,005	1,98	88,66	89,56
0,01	2,17	73,37	81,23
0,02	2,32	90,97	107,68
0,04	2,58	88,11	115,98
0,08	2,74	10,41	14,55

Identifikasi dengan spektrometer FTIR

Hasil spectra IR ditunjukkan pada Gambar 2.



Gambar 2. Hasil Spektra IR

Serapan spesifik tajam dengan intensitas cukup tinggi di

daerah $1596,84\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya gugus karbonil (C=O). Di sebelah kanan muncul serapan medium pada daerah $1576,97\text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan gugus C=C alkena. Pergeseran ke arah kanan ini disebabkan karena adanya efek konjugasi pada alkena dan cincin aromatik..

Serapan yang menunjukkan adanya gugus eter (C-O) muncul di daerah $1250,31\text{ cm}^{-1}$ dan daerah sekitar $1021,80\text{ cm}^{-1}$ dengan diperkuat serapan di daerah $1139,55\text{ cm}^{-1}$. Substituen metoksi pada 3,4-dimetoksibenzaldehida terletak pada posisi meta dan para sehingga muncul serapan pada $614,64\text{ cm}^{-1}$ dan $769,64\text{ cm}^{-1}$ dengan diperkuat $905,39\text{ cm}^{-1}$ sebagai karakteristik posisi meta, sedangkan posisi para ditunjukkan pada serapan di daerah $847,55\text{ cm}^{-1}$. Gugus OH terlihat sebagai serapan melebar di atas 3000 cm^{-1} . Hal ini disebabkan adanya KBr yang memiliki sangat hidroskopis, sehingga dapat terkontaminasi uap air.

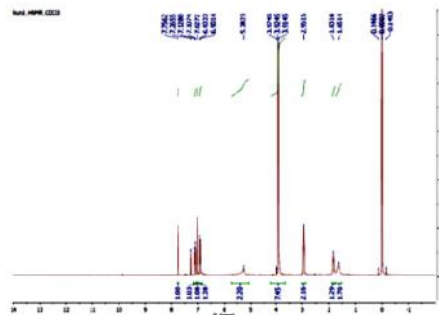
Hasil analisis spectra IR disajikan pada Tabel 2.

Table 2. Hasil analisis spectra IR

Bilangan gelombang (cm ⁻¹)	Gugus fungsi
1659,01	C=O (karbonil)
1576,97	C=C (alkena)
1250,31; 1021,80; dan 1139,55	C-O eter
1513,66 dan 1450,49	C=C aromatic
2932,03	C-H alifatik
847,55	Aromatik para
614,64; 769,64; dan 905,38	Aromatik meta

Identifikasi dengan spektrometer ¹H-NMR

Identifikasi selanjutnya adalah menggunakan Spektrometer ¹H-NMR. Hasil identifikasi dengan ¹H-NMR disajikan pada Gambar 3.



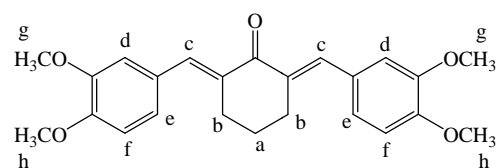
Gambar 3. Spektra ¹H-NMR 2,6-bis(3',4'-dimetoksibenzilidin)sikloheksanon

Spektrometer ¹H-NMR akan memperlihatkan spektra yang memberikan informasi mengenai lingkungan kimia, jumlah proton, dan jumlah hidrogen yang berdekatan. Spektra ¹H-NMR hasil sintesis senyawa 2,6-bis(3',4'-dimetoksibenzilidin)sikloheksanon disajikan dalam Tabel 3 berikut :

Tabel 3. Hasil analisis karakterisasi ¹H-NMR

kode	(ppm)	H	M	J (Hz)	Perkiraan proton
a	1,8316	2	M	-	CH ₂
b	2,9515	4	T	-	
c	7,7562	2	S	-	C-H alkena
d	7,0272	2	S	-	C-H aromatik
e	7,1280	2	D	8,32	
f	6,9222	2	D	8,32	
g	3,9245	6	S	-	-OCH ₃
h	3,9145	6	S	-	
	7,2655	1	S	-	CDCl ₃

Perkiraan proton yang akan muncul ditunjukkan pada Gambar 3 sebagai berikut :



Gambar 3. Perkiraan posisi proton hasil sintesis

Puncak multiplet di daerah δ = 1,8316 ppm menunjukkan H pada posisi a yang diperkirakan sebagai gugus metilen (CH_2). Kemudian pada δ = 2,9515 ppm muncul puncak triplet yang memiliki 2 H tetangga, menunjukkan gugus metilen (CH_2) yang terletak pada posisi b. Puncak dengan serapan tinggi pada pergeseran δ = 3,9245 ppm dan δ = 3,9145 ppm menunjukkan puncak singlet. Puncak ini menunjukkan adanya gugus metoksi (OCH_3) yang terikat pada senyawa hasil sintesis. Hasil sintesis ini memiliki dua gugus metoksi yang ditunjukkan pada posisi g dan h. Puncak doublet muncul pada pergeseran δ = 6,9222 ppm dengan kopling J = 8,32 Hz yang diperkirakan proton pada posisi f. Puncak singlet muncul pada pergeseran δ = 7,0272 ppm diperkirakan proton pada posisi d. Puncak doublet kembali muncul pada pergeseran δ = 7,1280 ppm yang mengikat memiliki kopling J = 8,32 Hz diperkirakan sebagai proton pada posisi e. Ketiga jenis proton ini merupakan adanya gugus (C-H) pada cincin aromatis yang ditandai dengan munculnya serapan di daerah sekitar

6,8 - 8 ppm. Pada pergeseran δ = 7,2655 ppm serapan singlet muncul dengan intensitas yang cukup tinggi merupakan pelarut CDCl_3 . Spektra muncul pada δ = 7,7562 ppm dengan puncak singlet menunjukkan adanya gugus C-H alkena pada senyawa hasil sintesis. Pergeseran puncak disebabkan adanya pengaruh gugus C=O karbonil yang memiliki elektronegatifitas tinggi. Gugus yang memiliki elektronegatifitas tinggi akan menarik proton disebelahnya dan menyebabkan proton kurang terlindungi (*dishielding*) (Pavia *et al.*, 2009).

Identifikasi menggunakan spektrometer FTIR dan spektrometer $^1\text{H-NMR}$, menunjukkan produk yang dihasilkan memiliki gugus fungsi dan informasi proton mirip dengan senyawa 2,6-bis(3',4'-dimetoksibenzilidin)sikloheksanon. Sehingga hasil sintesis dapat diperkirakan senyawa 2,6-bis(3',4'-dimetoksibenzilidin)sikloheksanon.

SIMPULAN

Semakin tinggi mol NaOH, maka secara umum rendemen akan semakin besar dan pada mol NaOH

tertentu rendemen mengalami penurunan, mol NaOH yang memberikan produk optimum adalah 0,04 mol dengan rendemen 115,98 %, dan pada hasil spektra FTIR dan ¹H-NMR dapat disimpulkan bahwa hasil sintesis adalah 2,6-bis(3',4'-dimetoksibenzilidin)sikloheksanon.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terimakasih kepada Dr. Sri Handayani, selaku Pembimbing Utama.

DAFTAR PUSTAKA

1. Balasubramanyam, Adaikala Koteswari, Sampath Kumar, Finny Monickaraj, Uma Maheswari, & Mohan. (2003). Curcumin-induced inhibition of cellular reactive oxygen species generation. *Novel therapeutic implications. J. Biosci.*, 28(6): 715-721.
2. Weber, W. M., Hunsacker, L. A., Abcouver, S. F., Deck, L. M., & Vander Jagt, D. L.. (2005). Anti-oxidant Activities of Curcumin and Related Enones, *Bioorganic and Medicinal Chemistry*, 13(11): 3811–3820
3. Sardjiman. (2000). Synthesis of Some New Series of Curcumin Analogues, Antioxidative, Antiinflammatory, Antibacterial Activity, and Qualitative Structure Activity relationship. *Dissertation*. Gadjah Mada University: Departemen Kimia FMIPA.
4. Sardjiman, Reksohadiprodo, M. S., & Timmerman, H. (2003). Derivatives of Benzylidene Cyclohexanone, Benzylidene Cyclopentanone, Benzylidene Acetone and Their Synthesis, *United States Patent*. No 6,541,672 B1.
5. Budimarwanti dan Sri Handayani. (2010). Efektivitas Katalis Asam Basa Pada Sintesis 2-hidroksikalkon, Senyawa yang Berpotensi Sebagai Zat Warna, *Prosiding Seminar Nasional Kimia*. Yogyakarta : FMIPA UNY.
6. Sri Handayani, Sabirin Matsjeh, Chairil Anwar, Sri Atun, & Is Fatimah. (2012). Novel Synthesis of 1,5-dibenzalacetone Using NaOH/ZrO₂-Montmorillonite as Cooperative Catalyst. *International Journal of Chemical and Analytical Science*. 3(6): 1419-1424
7. Sri Handayani, Arianingrum, & Haryadi. (2011). Vanilin Structure Modification of Isolated Vanilla Fruit (*vanilla Planifolia Andrews*) to form Vanillinacetone. *Proceeding 14th Asian Chemical Congress*. Thailand
8. D. Jung, J. Song, D. Lee, Y. Kim, Y. Lee, & Hahn J. (2006). Syntesis of 2-Subtituted 8-azabicyclo[3,2,1]octan-3-ones in Aqueous NaOH Solution of Low Concentration. *Bull. Korena Chem. Soc.* (9): 1493-1496


Artikel ini telah disetujui untuk diterbitkan oleh Pembimbing I pada tanggal ..25.. Agustus 2015.



Dr. Sri Handayani

NIP. 19700713 199702 2 001

Artikel ini telah direview oleh Penguji Utama pada tanggal 25 Agustus 2015.



Prof. Dr. Indyah Sulisty Arty, MS

NIP. 19510406 198502 2 001