

**SINTESIS P-NITROKALKON MELALUI REAKSI KONDENSASI
ALDOL ANTARA VANILIN DAN P-NITROASETOFENON**

**SYNTHESIS OF P-NITROCHALCONE THROUGH ALDOL
CONDENSATION REACTION FROM VANILLIN AND
P-NITROACETOPHENONE**

Hasan Basri Rizqi Priyongga & *)Indyah Sulistyo Arty

**)Jurusan Pendidikan Kimia, FMIPA Universitas Negeri Yogyakarta
Email : indyah_sa@yahoo.com*

Abstrak

Penelitian ini bertujuan untuk mensintesis senyawa p-nitrokalkon melalui reaksi kondensasi antara vanilin dan p-nitroasetofenon dengan menggunakan katalis asam, serta mengidentifikasi dan menentukan rendemen senyawa hasil sintesis.

Tahapan penelitian yang dilakukan adalah dengan mereaksikan senyawa p-nitroasetofenon dan vanilin yang dilarutkan dalam etanol dengan dialiri gas N₂ dan gas HCl, dengan pengadukan selama 4, 5, 6, dan 10 jam dalam penangas es. Pemurnian senyawa hasil sintesis dengan cara rekristalisasi menggunakan campuran pelarut etanol dan akuades (1:1). Identifikasi senyawa hasil sintesis dengan KLT dan TLC scanner.

Senyawa hasil sintesis berupa kristal berwarna kuning dengan titik leleh 75-78°C dan kemurnian 94,79%.

Kata kunci : reaksi kondensasi, p-nitroasetofenon, vanilin, suasana asam

Abstract

This research aims to synthesise of p-nitrochalcone by condensation reaction from vanillin and p-nitroacetophenone with acid catalyst, to identify and to determine percent yield of product.

The first step of synthesis was by reacting p-nitroacetophenone and vanillin in ethanol saturated with N₂ gas and HCl, with was stirred for 4, 5, 6, and 10 hours in the ice bath. The product was purified by recrystallization using aquadest and ethanol (1:1). The product was identified with TLC and TLC scanner.

The product had crystal form, yellow colour, melting point was 75-78°C, and has purify 94,79%.

Key words : condensation reaction, p-nitroacetophenone, vanillin, acid condition

PENDAHULUAN

Senyawa flavonoid merupakan kelompok metabolit sekunder yang penting dalam dunia tumbuhan. Senyawa-senyawa ini biasanya sebagai zat warna yang ditemukan dalam tumbuh-tumbuhan. Flavonoid mempunyai manfaat yang cukup luas dalam bidang kesehatan. Sumber senyawa flavonoid yang terdapat di alam telah banyak digunakan sebagai pengobatan [1].

Kerangka dasar flavonoid terdiri dari 15 atom karbon, dimana dua cincin benzene (C_6) membentuk suatu susunan $C_6-C_3-C_6$. Salah satu contoh senyawa flavonoid yaitu kalkon. Penyebaran kalkon di alam sangat terbatas dan hanya ditemukan pada beberapa kelompok tumbuhan. Akan tetapi, disisi lain kalkon memiliki aktivitas biologis yang sangat bermanfaat, antara lain sebagai antioksidan, antimalaria, antiinflamasi, antitumor, dan antibakteri [2].

Peranan kalkon dalam pembuatan turunan flavonoid sangat penting karena senyawa kalkon dapat berfungsi sebagai zat antara (intermediet) dan biasanya langsung berubah menjadi flavanon ataupun turunan senyawa flavonoid lainnya. Senyawa kalkon dapat diperoleh dengan metode isolasi bahan alam dari suatu tumbuhan. Akan tetapi, jumlah kalkon yang dihasilkan melalui metode isolasi ini hanya sedikit sekali dan membutuhkan biaya yang relatif mahal [3]. Oleh sebab itu, teknik sintesis kimia merupakan salah satu metode untuk mendapatkan senyawa kalkon dengan jumlah yang lebih besar.

Senyawa kalkon dapat disintesis dengan menggunakan bahan awal berupa senyawa-senyawa yang mempunyai karbonil aromatik yakni suatu aldehida aromatik dan suatu keton aromatik melalui reaksi kondensasi aldol (Claisen Schmidt). Reaksi ini dapat dilakukan dalam

kondisi asam maupun basa [4]. Katalis yang sering digunakan yaitu natrium hidroksida, barium hidroksida, asam klorida, asam sulfat, dan kalium hidroksida.

Metode kondensasi aldol Claisen Schmidt merupakan jalur yang singkat dan praktis untuk mensintesis senyawa kalkon [5]. Metode ini dipilih karena reaksinya yang relatif sederhana dan ramah lingkungan. Kondensasi aldol dapat dilakukan melalui dua macam yaitu melalui mekanisme enol (katalis asam) dan mekanisme enolat (katalis basa) [6].

Beberapa penelitian terdahulu telah dilakukan sintesis senyawa kalkon diantaranya yaitu sintesis 4-metoksikalkon dan 3,4-dimetoksi kalkon dengan mereaksikan senyawa benzaldehida, p-anisaldehida, serta veratraldehida dengan senyawa asetofenon menggunakan katalis basa KOH [7]. Sintesis kalkon lainnya juga dapat dilakukan dengan mengkondensasikan turunan benzaldehida yaitu 4-hidroksi benzaldehida dan 4-kloro benzaldehida dengan siklopentanon menggunakan katalis asam sulfat [8].

Penelitian ini dilakukan untuk mensintesis senyawa p-nitrokalkon melalui reaksi kondensasi aldol antara senyawa vanilin dan p-nitroasetofenon dengan bantuan katalis gas HCl. Dalam hal ini dipilih penggunaan katalis asam yang secara umum dapat menghasilkan tingkat rendemen yang lebih memuaskan dibanding penggunaan katalis basa meskipun kurang reaktif. Senyawa dari hasil proses sintesis ini kemudian diidentifikasi dengan teknik Kromatografi Lapis Tipis, TLC *scanner*.

METODE PENELITIAN

Reaksi kondensasi vanilin dengan p-nitroasetofenon

Sebanyak 7,6 gram (0,05 mol) vanilin ditambah dengan 8,25 gram (0,05 mol) p-nitroasetofenon dan 50 mL etanol. Memasukkan campuran tersebut kedalam labu leher tiga yang telah dilengkapi *magnetic stirrer*, termometer, penangas es dan dihubungkan dengan tabung gas nitrogen. Sebanyak 25 mL H₂SO₄ pekat diteteskan pada kristal NaCl agar terbentuk gas HCl yang dialirkan kedalam campuran reaksi

bersama aliran gas nitrogen. Campuran reaksi diaduk selama 4, 5, 6, dan 10 jam. Hasil pengadukan kemudian dituangkan kedalam erlenmeyer berisi akuades dingin sambil diaduk hingga terbentuk endapan. Endapan yang terbentuk lalu dipisahkan dari larutannya dan kemudian dikeringkan. Hasil sintesis diidentifikasi menggunakan KLT, TLC scanner.

HASIL DAN DISKUSI

Data hasil reaksi kondensasi aldol antara vanilin dan p-nitroasetofenon disajikan dalam Tabel 1 berikut.

Tabel 1. Data pengamatan senyawa produk reaksi kondensasi

Waktu reaksi	Berat (gram)	Rendemen	Warna kristal	Titik leleh
4 jam	1,16	7,35%	Kuning	66-68°C
5 jam	3,94	24,98%	Kuning	75-78°C
6 jam	4,23	26,82%	Kuning	69-74°C
10 jam	0,82	5,2%	Kuning	70-75°C

Analisis Senyawa Hasil Sintesis dengan menggunakan Kromatografi Lapis Tipis (KLT)

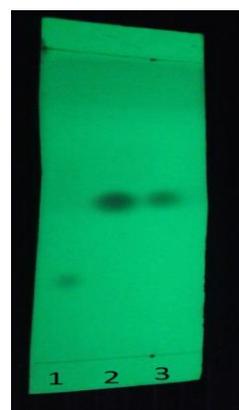
Dari identifikasi senyawa hasil sintesis diperoleh kromatogram sebagai berikut :

- Hasil identifikasi menggunakan KLT pada waktu reaksi 4 jam tersaji pada gambar 1.



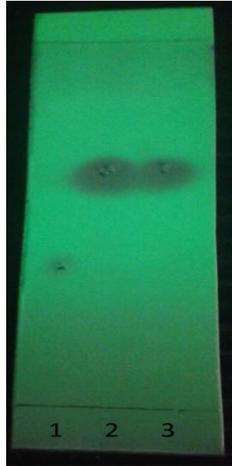
Gambar 1. Hasil KLT pada waktu reaksi 4 jam dengan eluen n-heksana : etilasetat = 4 : 1

- Hasil identifikasi menggunakan KLT pada waktu reaksi 5 jam tersaji pada gambar 2.



Gambar 2. Hasil KLT pada waktu reaksi 5 jam dengan eluen n-heksana : etilasetat = 4 : 1

- Hasil identifikasi menggunakan KLT pada waktu reaksi 6 jam tersaji pada gambar 3.



Gambar 3. Hasil KLT pada waktu reaksi 6 jam dengan eluen n-heksana : etilasetat = 4 : 1

- Hasil identifikasi menggunakan KLT pada waktu reaksi 10 jam tersaji pada gambar 4.



Gambar 4. Hasil KLT pada waktu reaksi 10 jam dengan eluen n-heksana : etilasetat = 4 : 1

Keterangan hasil kromatogram sebagai berikut :

- 1 = bercak noda vanilin
- 2 = bercak noda p-nitroasetofenon
- 3 = bercak noda senyawa hasil sintesis

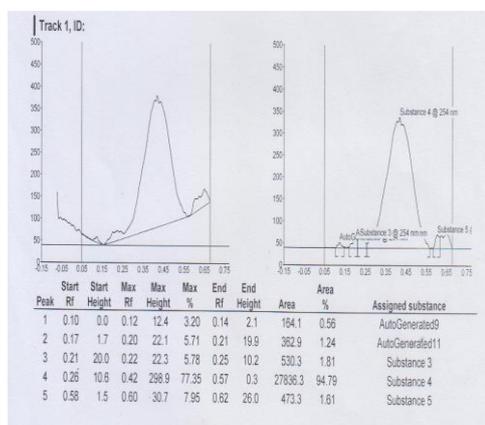
Hasil dari KLT menunjukkan terdapat 3 noda yang terdiri dari noda vanilin, p-nitroasetofenon, dan senyawa hasil sintesis. Dari keempat data KLT pada berbagai variasi waktu reaksi (gambar 1-4), terlihat adanya perbedaan Rf antara vanilin dengan senyawa hasil sintesis. Sedangkan harga Rf antara p-nitroasetofenon dengan senyawa hasil sintesis menunjukkan sedikit kesamaan. Harga Rf untuk vanilin, p-nitroasetofenon, dan senyawa hasil sintesis pada berbagai variasi waktu reaksi ditunjukkan pada tabel 2 berikut.

Tabel 2. Data harga Rf pada berbagai variasi waktu reaksi

Waktu reaksi	Rf vanilin	Rf p-nitroasetofenon	Rf senyawa hasil sintesis
4 jam	0,34	0,62	0,64
5 jam	0,26	0,52	0,54
6 jam	0,34	0,62	0,62
10 jam	0,34	0,6	0,6

Analisis Senyawa Hasil Sintesis dengan menggunakan TLC Scanner

Noda senyawa hasil sintesis kemudian dianalisis menggunakan TLC scanner untuk mengetahui kemurniannya. Hasil TLC scanner ditunjukkan pada gambar 5 berikut ini.

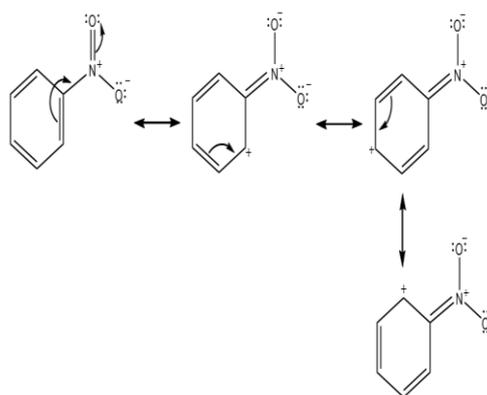


Gambar 5. Hasil TLC scanner senyawa hasil sintesis

Data pada gambar 5 yang diperoleh dari TLC scanner, dapat diketahui bahwa nilai Rf senyawa hasil sintesis sebesar 0,42. Kemurnian yang dihasilkan yaitu sebesar 94,79%. Diperkirakan masih terdapat pengotor dan atau sisa bahan yang tidak larut dalam proses rekristalisasi.

Dari keseluruhan data identifikasi dan analisis senyawa

hasil sintesis, menunjukkan bahwa senyawa target yaitu p-nitrokalkon belum terbentuk. Hal ini dimungkinkan terdapatnya substituen gugus nitro (-NO₂) pada senyawa bahan dasar p-nitroasetofenon yang juga berpengaruh terhadap ketidakberhasilan sintesis ini. Apabila suatu keton aromatis memiliki substituen pada cincin aromatisnya, maka substituen tersebut dapat mempengaruhi kecepatan reaksi adisi nukleofilik. Gugus nitro bersifat sebagai penarik elektron.



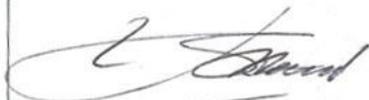
Substituen nitro mendeaktifkan cincin aromatik melalui penarikan elektron π dari cincin. Adanya interaksi ini akan mengurangi kerapatan elektron pada cincin aromatik sehingga senyawa p-nitroasetofenon menjadi kurang reaktif. Berkurangnya kerapatan elektron tersebut akan menyebabkan

serangan p-nitroasetofenon (sebagai nukleofil) terhadap vanilin menjadi sulit terjadi.

DAFTAR PUSTAKA

1. L. Mariana, Y. Andayani & E. R. Gunawan. (2013). Analisis Senyawa Flavonoid Hasil Fraksinasi Ekstrak Diklorometana Daun Keluwih. *Chem. Prog.* 6(2): 50-55.
2. Y. R. Prasad, P. R. Kumar, C. A. Deepti & M. V. Ramana. (2006). Synthesis and Antimicrobial Activity of Some Novel Chalcones of 2-Hidroxy-1-Acetonaphone and 3-Acetyl Coumarin. *Journal of Chemistry.* 3(4): 236-241.
3. J. B. Harborne. (1987). *Metode Fitokimia : Penentuan Cara Modern Menganalisis Tumbuhan.* Terjemahan Kosasih Padmawinata & Iwang Sudiro. Bandung: ITB
4. Jasril, H. Y. Teruna, A. Zamri, D. Alfatos, E. Yuslinda, Y. Nurulita. (2012). Sintesis dan Uji Antibakteri Senyawa Bromo Kalkon Piridin. *Jurnal Natur Indonesia.* 14(3): 172-175.
5. Suzana, K. Amalia, Melanny I. S., J. Ekowati, M. Rudyanto, H. Poerwono, T. Budiati. (2014). Sintesis Khalkon dan Derivatnya Menurut Reaksi Kondensasi Claisen Schmidt dengan Iradiasi Gelombang Mikro. *Jurnal Farmasi dan Ilmu Kefarmasian Indonesia.* 1(1): 24-27.
6. C. Budimarwanti & S. Handayani. (2010). Efektivitas Katalis Asam Basa pada Sintesis 2-hidroksikalkon, Senyawa yang Berpotensi sebagai Zat Warna. *Prosiding Seminar Nasional Kimia dan Pendidikan Kimia 2010.* Yogyakarta: Jurdik Kimia UNY
7. Sri Handayani, Sunarto & Susila Kristianingrum. (2005). Optimization of Time Reaction and Hydroxide Ion Concentration on Flavonoid Synthesis from Benzaldehyde and its Derivatives. *Indo. J. Chem.* 5(2): 163-168.
8. Pudjono, Sismindari & H. Widada. (2008). Sintesis 2,5-bis-(4'hidroksibenzilidin)siklopentan on dan 2,5-bis-(4'klorobenzilidin)siklopentanon serta Uji Antiproliferatifnya terhadap Sel HeLa. *Majalah Farmasi Indonesia.* 19(1): 48-55

Artikel ini telah disetujui untuk diterbitkan oleh Pembimbing I pada tanggal ...2-11-2015



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

Artikel ini telah direview oleh Penguji Utama pada tanggal ...28-10-2015



Prof. Dr. Sri Atun
NIP. 19651012 199001 2 001