

PENGARUH GUGUS *p*-METOKSI PADA REAKSI KONDENSASI CLAYSEN-SCHMIDT MENGGUNAKAN METODE GRINDING

p-METHOXY FORCE INFLUENCE ON CLAYSEN-SCHMIDT CONDENSATION REACTION USING GRINDING METHOD

Karim Theresih* and Cornelia Budimarwanti

Jurusan Pendidikan Kimia, FMIPA, Universitas Negeri Yogyakarta

*email: karim_theresih@uny.ac.id

Diterima 5 Agustus 2016 disetujui 5 September 2016

Abstrak

Penelitian ini bertujuan untuk mensintesis senyawa dibenzalaseton, 4-metoksikhalkon dan dianizalaseton melalui reaksi kondensasi Claysen Schmidt menggunakan metode grinding dan mengetahui pengaruh gugus *p*-metoksi pada reaksi tersebut. Sintesis dibenzalaseton menggunakan benzaldehida, aseton, dan NaOH. Senyawa 4-metoksikhalkon disintesis dari campuran 4-metoksibenzaldehida, asetofenon, dan NaOH. Sedangkan sintesis senyawa dianizalaseton melalui reaksi *Claysen-schmidt* antara aseton, anisaldehyd, dan katalis basa NaOH dengan perbandingan mol yang digunakan secara berturut-turut 2:1:2. Sintesis dilakukan dengan metode *grinding* bebas pelarut. Bahan dasar dan katalis digerus secara bersamaan dalam mortir selama 15 menit hingga membentuk pasta yang dikeringkan dan direkristalisasi. Ketiga senyawa hasil yang diperoleh dikarakterisasi menggunakan KLT, FTIR, dan GC-MS. Berdasarkan hasil analisis FTIR dan GC-MS menunjukkan bahwa dibenzalaseton, 4-metoksikhalkon dan dianizalaseton dapat disintesis dan memiliki rendemen berturut-turut 59,93 %, 86,21 % dan 70,39 %. Ada pengaruh gugus *p*-metoksi pada reaksi kondensasi Claysen-Schmidt pada sintesis senyawa dibenzalaseton, 4-metoksikhalkon dan dianizalaseton menggunakan metoda Grinding.

Kata kunci : dibenzalaseton, 4-metoksikhalkon , dianizalaseton , metode *grinding*

Abstract

This research aims to synthesize the compound dibenzalacetone, 4-methoxychalcone and dianisalacetone through Claysen Schmidt condensation reaction with grinding method and to determine the effect of p-methoxy groups on the reaction. Dibenzalacetone compound was synthesized from benzaldehyde, acetone, and NaOH. Synthesis of compound 4-methoxychalcone was done using 4-methoxybenzaldehyde, acetophenone, and NaOH. Dianisalacetone compound was synthesized through Claysen-schmidt reaction between acetone, anisaldehyde, and the catalysts NaOH. This synthesis were performed through solvent-free grinding method. Catalyst base material and simultaneously crushed in mortar for 15 minutes to form a paste. The pasta is dried and recrystallized. The resulted compounds were characterized by TLC, FTIR and GC-MS. Based on the results of the analysis of FTIR and GC-MS showed that dibenzalacetone, 4-methoxychalcone and dianisalacetone can be synthesized and have succession yield 59.93%, 86.21% and 70.39% . There is the influence of p-methoxy groups in a condensation reaction Claysen-Schmidt on the synthesis of compounds dibenzalacetone, 4-methoxychalcone and dianisalacetone use grinding method.

Keywords: dibenzalacetone, 4-methoxychalcone, dianisalacetone, grinding method

Pendahuluan

Reaksi terhadap senyawa turunan benzena adalah reaksi substitusi elektrofilik dan substitusi nukleofilik. Reaksi substitusi elektrofilik (SE) melibatkan elektron π cincin benzena yang menyerang elektrofil. Untuk senyawa turunan benzena yang mengikat satu substituen (gugus)

pada reaksinya akan menghasilkan produk orto para (o/p) dan atau produk meta (m). Tergantung pada gugus R yang telah terikat, apakah pengaruh orto para atau pengaruh meta [1].

Reaksi SE tidak akan terjadi pada gugus R senyawa karbonil seperti aldehida dan keton, tetapi akan terjadi reaksi kondensasi. Reaksi kondensasi yang menggunakan bahan dasar aldehid dan keton

menggunakan katalis basa NaOH akan terjadi secara silang sehingga disebut reaksi kondensasi aldol silang. Pada tahap pertama terjadi pembentukan karbanion dari ion hidroksil dari basa NaOH menyerang atom $H\alpha$ dari aseton. Selanjutnya karbanion yang terjadi menyerang atom karbon gugus karbonil benzaldehida. Adanya posisi R para dimungkinkan mempengaruhi proses penyerangan karbonium, sehingga perlu dilakukan pembuktian dengan melakukan sintesis senyawa dibenzalaseton dari bahan dasar benzaldehida, 4-metoksikhalkon dan dianizalaseton atau 1,5-bis(4-metoksifenil)-1,4-pentadien-3-on dari bahan dasar 4-metoksibenzaldehida. Sintesis ketiga senyawa tersebut dilakukan pada kondisi yang sama, dengan membandingkan rendemen senyawa hasil sintesis dapat diketahui pengaruh gugus metoksi.

Reaksi kondensasi Claysen-Schmidt merupakan reaksi kondensasi aldol silang yang melibatkan senyawa aldehida aromatis dan senyawa alkil keton atau aril keton sebagai reaktannya [2]. Reaksi diawali pembentukan karnaion atau ion enolat dari senyawa keton dengan basa NaOH. Karbanion bertindak sebagai nukleofil yang menyerang karbon karbonil senyawa aldehida aromatis menghasilkan senyawa β -hidroksi keton dan selanjutnya mengalami dehidrasi menghasilkan senyawa α,β -keton tak jenuh. Contoh reaksi kondensasi Claysen-Schmidt adalah reaksi sintesis dibenzalaseton dengan bahan dasar benzaldehida dan aseton dalam suasana basa [4]. Sintesis dibenzalaseton atau 1,5-difenil-1,4-pentadien-3-on dilakukan menggunakan metode *grinding*.

Hidayati [5] melakukan sintesis pada temperatur 20 °C menggunakan NaOH sebagai katalisator serta aquades dan etanol sebagai pelarut dengan variasi waktu reaksi antara lain 1, 15, 30, 60, 120 dan 240 menit dan menghasilkan rendemen secara berturut-turut yaitu 53,04%; 53,68%; 58,63%; 55,78%; 65,47% dan 61,63%. Reaksi kondensasi Claysen-Schmidt untuk R yang terikat pada cincin benzena adalah karbonil seperti aldehida $-\text{COH}$ dan keton $-\text{CO}$ tidak mengalami reaksi SE maupun reaksi SN [6].

Gugus metoksi pada posisi para senyawa benzaldehida dapat meningkatkan persentase hasil senyawa produk reaksi. Pada sintesis senyawa N²-benziliden-2-metoksibenzohidrazida sebesar 74 % dan sintesis senyawa N²- (4-metoksibenziliden)-2-metoksibenzohidrazida sebesar 79 % [7]. Fadlun [8] yang mempelajari pengaruh substituen metoksi pada 4-metoksibenzaldehida terhadap persen hasil sintesis 4-metoksikhalkon, menyimpulkan bahwa substituen metoksi pada 4-metoksibenzaldehida

dapat meningkatkan persentase hasil sintesis senyawa 4-metoksikhalkon.

Metode Penelitian

Subyek dan obyek penelitian. Subyek penelitian ini adalah senyawa benzaldehida dan aseton. Obyek penelitian ini adalah karakteristik dan rendemen senyawa dibenzalaseton, senyawa 4-metoksikhalkon dan senyawa dianizalaseton.

Sintesis senyawa dibenzalaseton. 0,017 mol benzaldehida dicampur dengan 0,0085 mol aseton dan 0,017 mol NaOH, ditempatkan ke dalam pestel dan digerus menggunakan mortar selama 15 menit dalam kondisi *ice bath*. Padatan yang terbentuk dilarutkan dalam aquades dingin dan didiamkan selama 24 jam. Setelah itu disaring menggunakan penyaring Buchner, direkristalisasi dengan etanol teknis 95% dan dikeringkan. Padatan yang sudah kering ditimbang, diukur titik leleh dan ditentukan sifat fisiknya. Selanjutnya diuji kemurniannya menggunakan KLT *scanner* dengan eluen n-heksana:etil asetat (2:3). Hasil yang diperoleh dikarakterisasi menggunakan FTIR dan GC-MS.

Sintesis senyawa 4-metoksikhalkon. Sebanyak 1,88 gram senyawa 4-metoksibenzaldehida, 0,96 gram asetofenon dan 0,32 gram NaOH dicampur dalam cawan. Kemudian dimortar dalam keadaan *ice bath* selama 30 menit sampai terbentuk pasta berwarna kuning. Setelah terbentuk, pasta dilarutkan dengan aquades dingin dan diasamkan dengan HCl 10%. Setelah itu didiamkan selama 24 jam dan terjadi padatan. Padatan disaring kembali dan dimurnikan dengan cara rekristalisasi menggunakan pelarut etanol dan dikeringkan pada suhu kamar. Padatan yang telah kering ditimbang beratnya dan ditentukan sifat fisiknya (warna dan titik lebur). Selanjutnya dianalisis menggunakan KLT *scanner*, FTIR dan GC-MS.

Sintesis senyawa dianizalaseton. Cawan mortir disiapkan dan dimasukkan dalam panci yang berisi es batu yang telah dipecahkan. Anisaldehyd sebanyak 10 mmol (1,36 gram) dan aseton 5 mmol (0,29 gram) dimasukkan ke dalam cawan mortir dan ditambah kristal NaOH sebanyak 10 mmol (0,4 gram). Campuran digerus selama 15 menit hingga memadat (pasta). Aquades dingin ditambahkan ke dalam cawan mortar hingga padatan terlepas dari dinding cawan dan didiamkan selama 24 jam. Padatan yang telah didiamkan kemudian disaring dengan penyaring Buchner. Padatan hasil penyaringan dikeringkan di bawah lampu selama 72 jam kemudian ditimbang. Hasil yang telah

kering direkristalisasi dengan Etanol 95%. Larutan panas disaring dengan penyaring panas dan filtratnya direndam dalam *ice bath* hingga terbentuk kristal. Kristal yang terbentuk disaring dengan penyaring Buchner dan dikeringkan. Selanjutnya, diuji dengan KLT dan ditentukan titik leburnya dengan *melting point apparatus*. Senyawa hasil diidentifikasi dengan FTIR dan GC-MS.

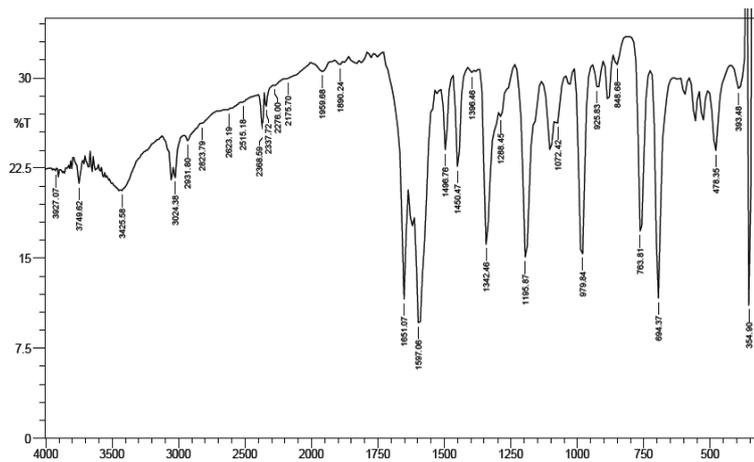
Hasil dan Pembahasan

a. Sintesis senyawa dibenzalaseton

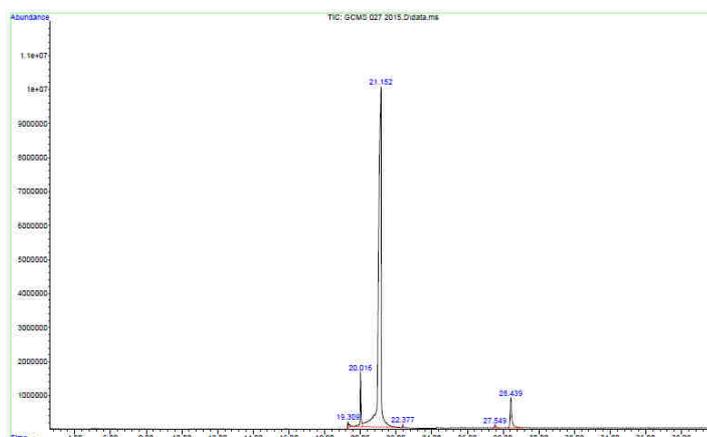
Hasil sintesis dibenzalaseton diuji gugus fungsi senyawanya dengan FTIR (Gambar 1), yang menunjukkan adanya gugus fungsi C=O keton pada daerah $1651,07\text{ cm}^{-1}$, cincin aromatic $1597,06\text{ cm}^{-1}$, CH aromatic $3024,38\text{ cm}^{-1}$, C=C alkena $1496,76$; $1450,47\text{ cm}^{-1}$, CH alifatik $2931,80\text{ cm}^{-1}$, alkena posisi trans $1660-1600\text{ cm}^{-1}$ dan monosubstitusi $979,84\text{ cm}^{-1}$.

Berdasarkan hasil analisis FTIR, dapat diketahui bahwa senyawa hasil sintesis memiliki gugus karbonil, fenil, ikatan rangkap karbon-karbon. Senyawa hasil sintesis dianalisis menggunakan GC-MS bertujuan untuk mengetahui fragmentasi dan memberikan gambaran mengenai prosentase senyawa target dalam senyawa hasil sintesis (Gambar 2). Data spektroskopi GC-MS senyawa hasil sintesis diperoleh 6 puncak. Puncak tertinggi terjadi pada puncak ketiga dengan prosentase 89,446% dan waktu retensi 21,152; sedangkan puncak terendah terjadi pada puncak keempat dengan prosentase 0,16%. Puncak ketiga merupakan senyawa target (senyawa dibenzalaseton) dengan tingkat kemiripan senyawa dibenzalaseton dengan data *library* sebesar 99% [9].

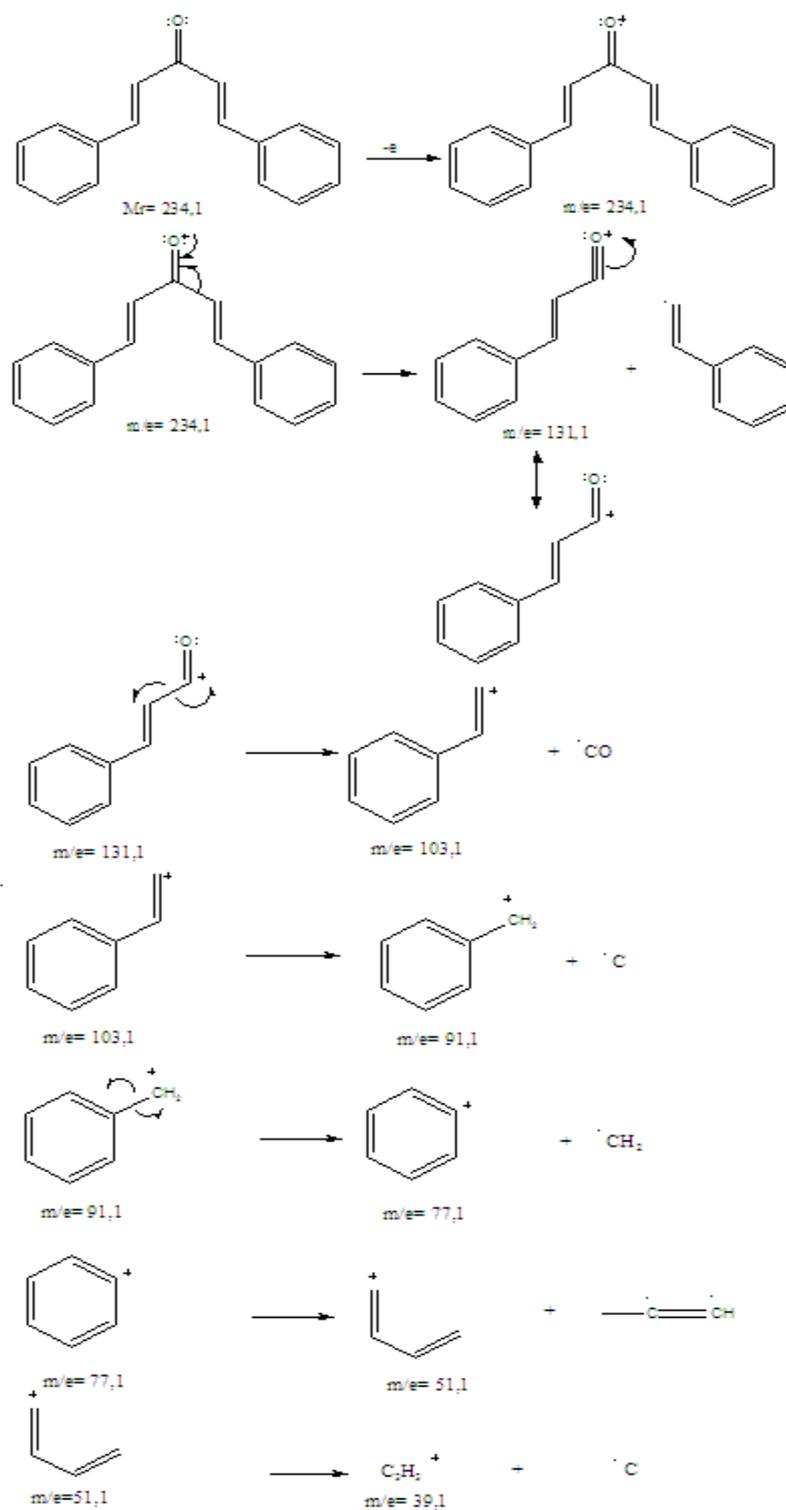
Pola fragmentasi spektrum massa senyawa dibenzalseton disajikan pada Gambar 3 [10].



Gambar 1. Hasil ppektrum FTIR senyawa dibenzalaseton



Gambar 2. Kromatogram GC-MS senyawa dibenzalaseton



Gambar 3 Pola fragmentasi sepktum massa senyawa dibenzalaseton

b. Sintesis senyawa 4-metoksikalkon

Hasil sintesis dibenzalaseton diuji gugus fungsi senyawanya dengan FTIR (Gambar 4), yang menunjukkan adanya fungsi C=O keton pada 1658,78 cm⁻¹, C=C alkena pada 1597,06 cm⁻¹, Cincin aromatik pada 1512,19 cm⁻¹, C-H aromatis pada 3055,24 cm⁻¹, O-CH₃ pada 2839,22 cm⁻¹, inti

benzene disubstitusi pada 825,53 cm⁻¹ dan eter pada 1265,30 cm⁻¹.

Kromatogram GC-MS senyawa 4-metoksikalkon (Gambar 5) menunjukkan adanya 2 puncak, dengan puncak tertinggi pada puncak kedua dengan waktu retensi 21,722 serta kelimpahan 86,21%. Puncak 1 dengan waktu

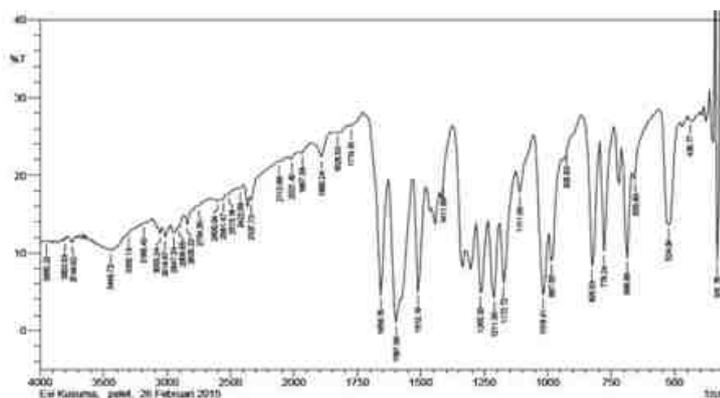
retensi 4,687 serta kelimpahan 13,79%. Sintesis antara bahan dasar 4-metoksibenzaldehida dengan asetofenon ini melibatkan reaksi Claysen Schmidt dan diharapkan menghasilkan senyawa produk dengan m/e 238.

Puncak 1 yang muncul pada kromatogram menunjukkan m/e 136 dengan *base peak* pada spektra terjadi pada m/e 93. Senyawa dengan massa ion molekul 136 tersebut dimungkinkan masih berupa bahan dasar karena massa ion molekulnya sama dengan masa bahan dasar 4-metoksibenzaldehida yaitu 136 gram/mol. Hal ini didukung dengan fragmentasi dan m/e pada spektra massa yang muncul. Senyawa 4-metoksibenzaldehida dengan m/e 136 tersebut mengalami fragmentasi [11].

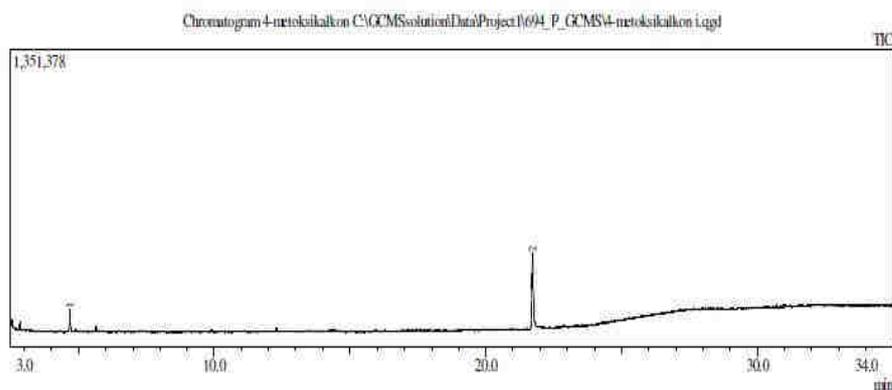
Fragmentasi ion molekul tersebut dengan melepaskan radikal CH_3 menjadi ion molekul dengan m/e 121 (Gambar 6). Ion molekul dengan m/e 121 tersebut mengalami fragmentasi dengan melepaskan radikal O menjadi ion molekul dengan

m/e 105. Ion molekul dengan m/e 105 terfragmentasi menjadi ion molekul dengan m/e 93 dengan melepaskan radikal C. Ion fragmen dengan m/e 93 tersebut terfragmentasi menjadi ion molekul dengan m/e 77 dengan melepaskan radikal O. Ion fragmen dengan m/e 77 melepaskan radikal C_3 menjadi m/e 41. Kemudian ion molekul dengan m/e 41 melepaskan radikal CH membentuk ion molekul dengan m/e 28.

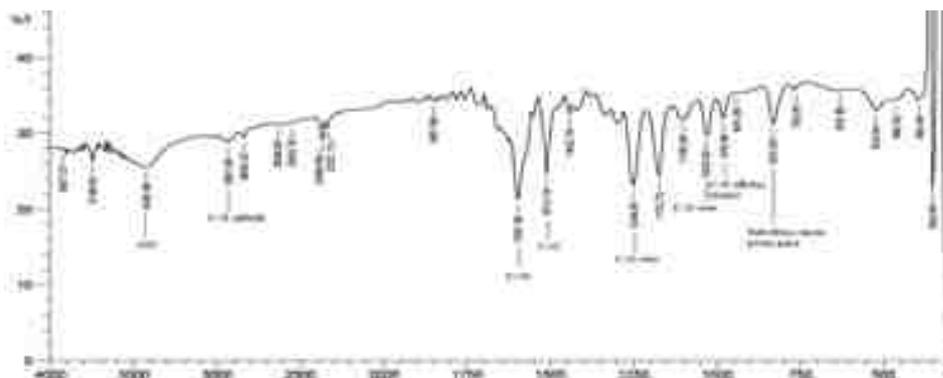
Puncak 2 menunjukkan adanya m/e 238 dengan *base peak* terjadi pada m/e 238. Senyawa dengan m/e 238 tersebut menunjukkan bahwa senyawa tersebut adalah senyawa 4-metoksikalkon (senyawa produk), dimana dengan m/e 238 yang merupakan senyawa hasil yang diharapkan. Hal ini juga didukung dengan adanya fragmentasi yang terjadi pada spektra massa yang muncul. Berikut gambar spektra massa yang muncul pada puncak 2. Adanya fragmentasi dan m/e pada spektra massa yang muncul dari senyawa hasil sintesis terdapat 2 pola fragmentasi (Gambar 7 dan Gambar 8) [12].



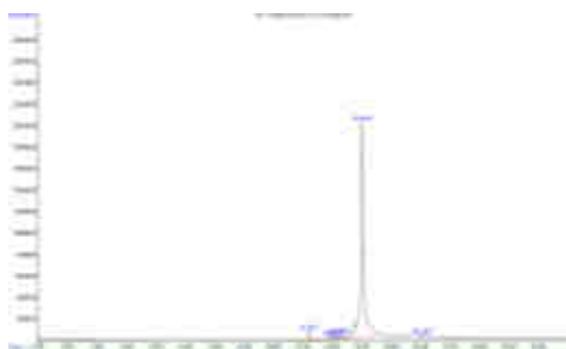
Gambar 4. Spektra FTIR senyawa 4-metoksikalkon



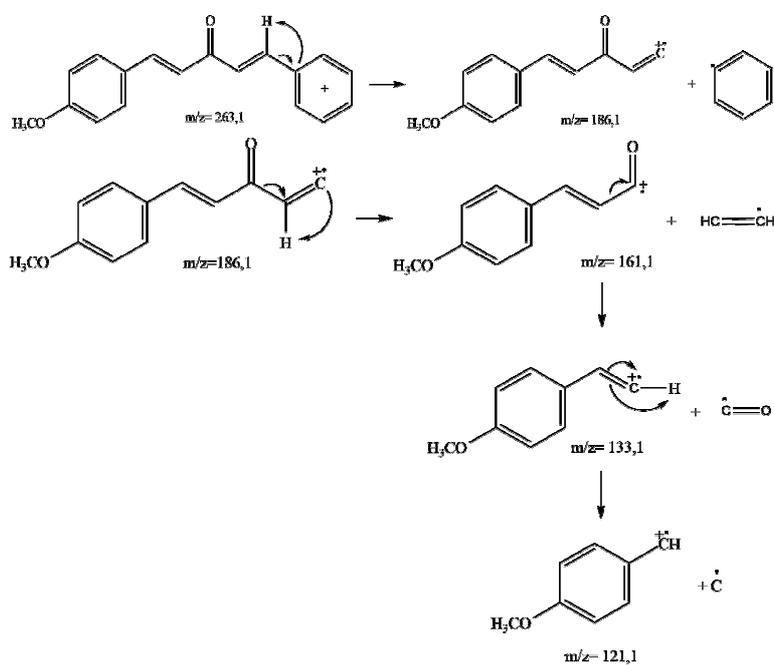
Gambar 5. Kromatogram GC-MS senyawa dibenzalaseton

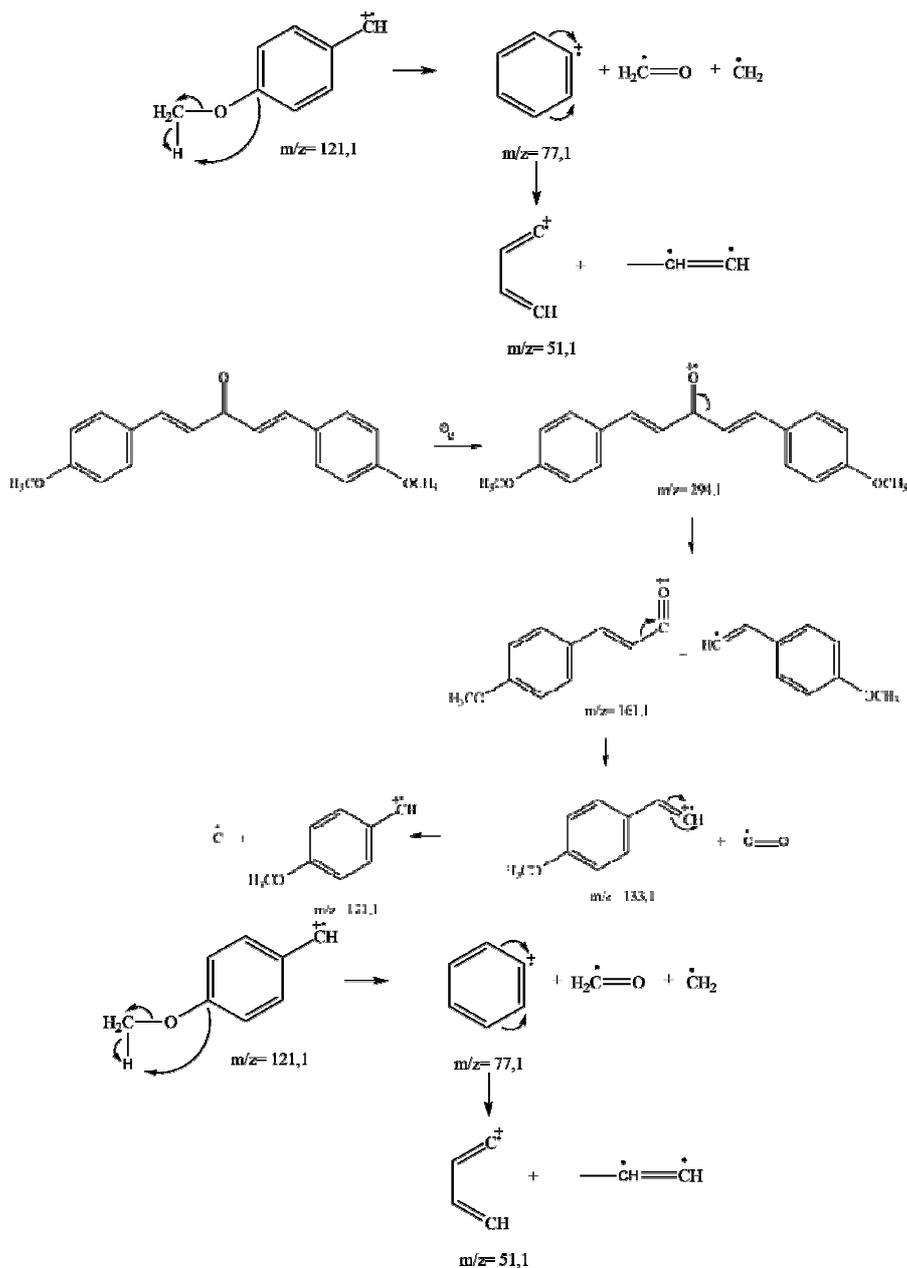


Gambar 9. Spektrum FT-IR senyawa dianizalaseton



Gambar 10. Kromatogram GC MS senyawa dianizalaseton





Gambar 11. Fragmentasi senyawa dianizalaseton

c. Sintesis senyawa dianizalaseton

Senyawa dianizalaseton hasil reaksi dianalisis dengan FTIR (Gambar 9), menunjukkan gugus fungsi C=O keton pada $1658,78\text{ cm}^{-1}$, C=C alkena pada $1597,06\text{ cm}^{-1}$, cincin aromatis pada $1512,19\text{ cm}^{-1}$, C-H aromatis pada $3055,24\text{ cm}^{-1}$, O-CH₃ pada $2839,22\text{ cm}^{-1}$, inti benzene disubstitusi pada $825,53\text{ cm}^{-1}$ dan eter $1265,30\text{ cm}^{-1}$. Hasil analisis FTIR menunjukkan bahwa senyawa hasil sintesis dianizalaseton memiliki gugus karbonil, fenil, ikatan rangkap karbon-karbon, eter, metoksi dan metin.

Kromatogram GC-MS senyawa hasil dianizalaseton menunjukkan adanya 6 puncak yang muncul. Keenam puncak tersebut muncul pada rentang waktu 22-30 menit dengan suhu kolom maksimal 300°C . Puncak ke-5 dengan waktu retensi 26,029 menit diketahui sebagai puncak dari senyawa dianizalaseton yang memiliki m/z dari spektrum massa sebesar 294,1. Hal tersebut didukung dengan data *library* yang diperoleh memiliki indeks kesamaan dengan senyawa dianizalaseton sebesar 99%. Total persen area puncak yang terbentuk menunjukkan kemurnian dari senyawa yang terdeteksi. Senyawa

dianizalaseton hasil sintesis ini memiliki kemurnian sebesar 96,717%.

Spektrum massa senyawa target hasil sintesis memberikan informasi mengenai pola fragmentasi. Pola fragmentasi diperoleh melalui puncak-puncak massa yang terbentuk pada spektra. Spektrum massa puncak ke-5 (Gambar 11) [13].

Simpulan

Berdasarkan hasil dari penelitian dan pembahasan, maka dapat diperoleh kesimpulan sebagai berikut: Sintesis senyawa dibenzalaseton, 4-metoksikalkon, dan dianizalaseton dapat dilakukan melalui reaksi kondensasi Claysen Schmidt menggunakan metode Grinding. Rendemen senyawa hasil sintesis dibenzalaseton, 4-metoksikhalkon dan 1,5-bis(4-metoksifenil) -1,4-pentadien-3-on berturut-turut memiliki rendemen 59,93 %, 86,21 % dan 70,39 %.. Ada pengaruh gugus p-metoksi pada reaksi kondensasi Claysen-Schmidt pada sintesis senyawa dibenzalaseton, 4-metoksikalkon dan dianizalaseton menggunakan metoda *grinding*.

Pustaka

- [1] Jack Hine, 1972, *The Search for Organic Reaction Pathways*, London : Laongman Ltd.
- [2] Michael P Doyle, 1980, *Experimental Organic Chemistry*, New York : John and Willey and Sons.
- [3] Sandip S Shinde, Byoung See Lee and Dae Yoon Chi, 2008, Synergistic Effect Two Solvent tert- Alcohol and Ionic Liquid in One Molecule in Uncleophilic Flourination, *Journal of Organic Chemistry*, 10(5), 733-735
- [4] Edwin S Could, 1964, *Mechanism and Structure im Organic Chemistry*, New York : Reinhart and Winston Inc.
- [5] Allinger, 1980, *Organic Chemistry*, New York: Worth Publisher Inc.
- [6] Jakhar, K., Makrandi, J.K., 2012, Ecofriendly Bromination of Chalcones and Synthesis if Flavones Using Grinding Technique. *Indian Journal of Chemistry*.Vol 2013-52B
- [7] Peter Sykes, 1977, *A Guide Book to Mechanism in Organic Chemistry*, London : Longman Group Ltd
- [8] David M Hogdson and Chrisstper D Bray, 2009, Synthetic and Alylations of Hyndered Aldehyd Enamines, *Journal Organic Chemistry*, 74 (3), 1019- 1028.
- [9] Juni Ekowati, 2005, Pengaruh posisi gugus metoksi para dan meta terhadap hasil sintesis asam para metoksisinamat dan asam meta metoksisinamat, *Majalah Farmasi Airlangga*, 5(3).
- [10] Futwebun A., Matsjeh S., Jumina. 2001. Sintesis 2'metoksi flavon o-hidroksi Asetofenon dengan Metil Salisilat, *Teknosains*, 1(14), 92
- [11] William H Brown, 1992, *Introductions in Organic Chemistry*, Boston : Willard Grant Press
- [12] Francois A Carey, 2000, *Organic Chemistry*, New York: Mc Graw Hill Inc
- [13] Jerry March, 1977, *Advanced Organic Chemistry, Reactions, Mechanism and Structure*, Tokyo: Mc Graw-Hill Kogakusha Ltd