

Optimalisasi waktu reaksi kondensasi antara vanilin dan p-nitroasetofenon dalam katalis asam

(Optimization of condensation reaction time between vanillin and p-nitroacetophenone in acid catalysts)

Indyah Sulisty Arty dan Dini Rohmawati

Juridik Kimia, FMIPA, Universitas Negeri Yogyakarta (UNY),
Kampus Karangmalang, Sleman, DI Yogyakarta 55281
faks. (0274) 548203 dan e-mail: dini_rohmawati@mail.uny.ac.id

diterima 2 Desember 2013, disetujui 3 Februari 2014

Abstrak

Penelitian ini merupakan penelitian eksperimen yang bertujuan untuk memperoleh waktu optimal dalam sintesis senyawa kalkon melalui reaksi kondensasi aldol silang. Bahan awal yang dipergunakan adalah vanilin dan p-nitroasetofenon dengan katalis asam. Penelitian ini dimulai dengan mereaksikan vanilin dan p-nitroasetofenon dalam katalis HCl serta adanya aliran gas nitrogen. Optimalisasi waktu reaksi dilakukan dengan variasi waktu, 3 jam, 5 jam dan 7 jam. Produk reaksi direkristalisasi dengan pelarut campuran akuades : etanol (1:1). Produk rekristalisasi kemudian dicek dengan KLT menggunakan eluen n-heksana : etil asetat (4:1). Hasil penelitian berupa kristal dan serbuk produk dengan rentang berat dan rendemen sesuai waktu reaksi (3 jam, 5 jam, dan 7 jam) adalah 0,16 gram: 5,387%; 0,48 gram: 16,162% dan 0,43 gram: 14,478%. Waktu optimal untuk reaksi ini adalah 5 jam.

Kata kunci: kondensasi, vanilin, p-nitroasetofenon, kalkon, katalis asam

Abstract

This study was an experimental study aimed to obtain the optimal time in the synthesis of chalcone compounds through cross aldol condensation reaction. The starting materials used were vanillin, p-nitroacetophenone, and acid catalyst. The study began by reacting vanillin and p-nitroacetophenone in HCl catalyst and the flow of nitrogen. The optimization of reaction time was done in some variation of time, 3 hours, 5 hours and 7 hours. The reaction products were recrystallized with solvents mixture aquades: ethanol (1:1). Recrystallization product then checked by TLC using mixed eluents n-hexane: ethyl acetate (4:1). The products of the study were powder with the appropriate weight range and yield of the reaction time (3 hours, 5 hours and 7 hours) was 0.16 g: 5.387%, 0.48 grams: 16.162% and 0.43 grams: 14.478%. the optimum time for this reaction was 5 hours.

Key words: condensation, vanillin, p-nitroacetophenone, acid catalyst

Pendahuluan

Senyawa kalkon (Gambar 1) banyak diteliti dan dikembangkan oleh para peneliti karena memiliki banyak aktivitas biologi diantaranya antinosiseptif, antikanker, antiangiogenik dan sitotoksik [1-4]. Pemanfaatan lain dari senyawa ini adalah sebagai bahan awal dalam sintesis

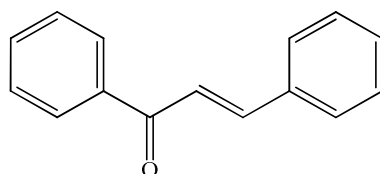
senyawa lain, seperti senyawa heterosiklik dan flavanon.

Ketersediaan kalkon hasil isolasi yang masih sedikit dengan manfaat begitu banyak, memacu perkembangan metode sintesis untuk memperoleh senyawa tersebut dengan hasil

maksimal. Salah satu metode yang banyak dipergunakan adalah reaksi kondensasi aldol silang, yang berlangsung dengan adanya basa hidroksida atau alkoksida dalam pelarut protik, terutama ketika aldehida tersebut tidak memiliki hidrogen α , dengan membentuk enol atau enolat [5]. Tipe reaksi ini biasanya berlangsung dalam kondisi asam atau basa. Kekuatan katalis asam atau basa bergantung pada substrat (dalam hal ini reaktan) dan kemudahan nukleofil terbentuk serta reaktivitas gugus karbonil sendiri. Katalis asam atau basa untuk reaksi ini umumnya yang mudah terlarut dalam media reaksi dan digunakan dalam jumlah melebihi stoikiometri. Beberapa katalis basa yang sering dipergunakan diantaranya adalah NaOH, KOH, Ba(OH)₂, dan LiOH.H₂O. Katalis asam yang sering dipergunakan adalah HCl, SOCl₂/EtOH, dan BF₃. HCl secara in situ dapat diperoleh dengan sistem katalis SOCl₂/EtOH [6]. Katalis

asam lain yang dapat dipergunakan adalah H₂SO₄ dalam bentuk aerosol [7]. Metode yang paling sering adalah mengaplikasikan HCl atau NaOH dengan etanol jenuh.

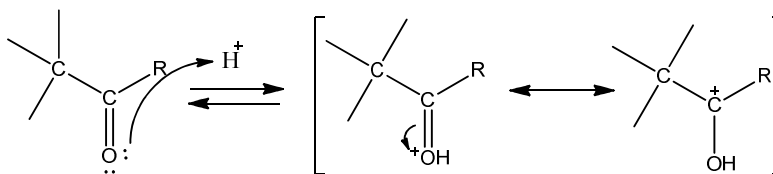
Reaktivitas bahan awal tergantung pada gugus fungsional yang dimiliki senyawa tersebut [1]. Kondisi reaksi turut menentukan hasil sintesis. Urutan produk hasil kondensasi mengikuti urutan yang diharapkan sesuai dengan pengaruh substituen penarik-elektron yang terikat pada cincin aromatis [8]. Reaksi kondensasi aldol silang dapat berlangsung dalam kondisi reaksi baik temperatur rendah (temperatur kamar) maupun temperatur yang agak tinggi [9]. Keberadaan gas nitrogen yang dialirkan dapat menciptakan kondisi reaksi yang lebih stabil sehingga diharapkan senyawa kalkan hasil sintesis yang diperoleh dengan hasil yang memuaskan.



Gambar 1. senyawa kalkan

Reaksi dalam katalis asam terjadi karena gugus karbonil bertindak sebagai nukleofil kemudian menginisiasi protonasi dan

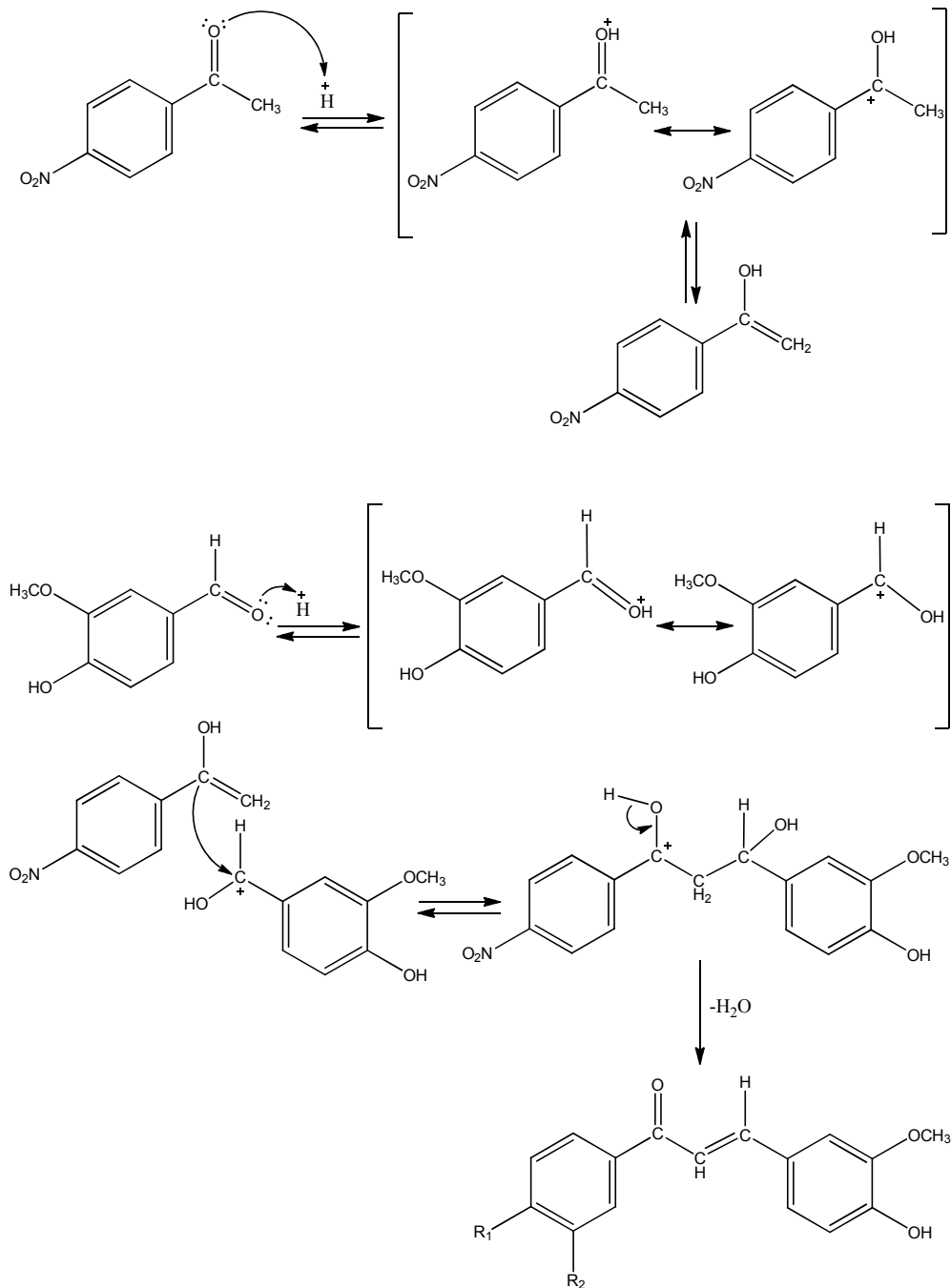
membentuk suatu karbokation (enol). Protonasi oksigen karbonil berlangsung dalam kesetimbangan yang sangat cepat (Gambar 2).



Gambar 2. mekanisme pembentukan enol

p-Nitroasetofenon, memiliki gugus karbonil dan atom H- α , dapat mengalami kondensasi dengan suatu aldehida lain untuk membentuk senyawa aldol. Vanilin merupakan senyawa aldehida aromatik yang juga memiliki gugus hidroksi dan metoksi. Senyawa ini mengandung gugus karbonil, namun tidak memiliki atom H- α pada strukturnya. Keberadaan atom H- α dan gugus karbonil pada senyawa-senyawa tersebut memungkinkan terjadinya reaksi kondensasi antara nitroasetofenon dan vanilin dengan katalis asam.

Mekanisme reaksi yang terjadi antara p-nitroasetofenon dan vanilin dalam katalis asam disajikan pada Gambar 3. Gugus karbonil baik pada p-nitroasetofenon maupun vanilin, bertindak sebagai nukleofil dan menginisiasi protonasi dan membentuk enol. Adanya pergeseran muatan menyebabkan salah satu intermediat bertindak sebagai karbanion yang menyerang karbokation sehingga pada akhirnya akan terbentuk ikatan dan membentuk produk melalui proses dehidrasi.



Gambar 3. Mekanisme reaksi nitro-asetofenon dan vanilin dalam katalis asam

Metode Penelitian

Bahan yang dipergunakan adalah vanilin, p-nitroasetofenon, etanol, HCl pekat, gas nitrogen, dan akuades dalam *grade pro analisa*.

Analisa produk melalui uji kemurnian dengan kromatografi lapis tipis dan penentuan struktur menggunakan spektrofotometer inframerah.

Vanilin (26,5 mmol) dan p-nitroasetofenon (30 mmol) dilarutkan dalam etanol yang dijenuhkan dengan HCl bersamaan dengan dialirkannya gas nitrogen ke dalam campuran reaksi. Pengadukan dilakukan selama beberapa waktu (variasi waktu: 3, 5, 7 jam). Pengadukan dihentikan setelah noktah produk reaksi sudah tampak dominan. Kemudian campuran reaksi dituangkan ke dalam air es dan diaduk sampai

terbentuk kristal. Setelah dibiarkan beberapa lama campuran reaksi disaring dan kristalnya dimurnikan secara rekristalisasi menggunakan pelarut campuran akuades : etanol (1 : 1). Produk pemurnian kemudian dicek dengan kromatografi lapis tipis dalam eluen campuran etil asetat : n-heksana (1:4). Analisis lebih lanjut dilakukan menggunakan spektrofotometer IR.

Hasil dan Diskusi

Reaksi kondensasi aldol silang antara vanilin dan p-nitroasetofenon dalam katalis asam dilakukan dengan tiga waktu berbeda, 3

jam, 5 jam dan 7 jam. Data hasil reaksi dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Data hasil reaksi kondensasi vanilin dan p-nitroasetofenon.

No	Waktu Reaksi	Warna	Wujud	Titik Leleh
1	3 jam	Putih kekuningan	Serbuk	66 °C
2	5 jam	Kuning	Serbuk	76°C-78°C
3	7 jam	Kuning tua	Serbuk	76°C-78°C

Produk reaksi tersebut selain di uji titik lelehnya juga dilakukan analisis menggunakan kromatografi lapis tipis dengan eluen n-heksana dan etil asetat (4 : 1). Sebelum dilakukan uji titik leleh terlebih dahulu produk reaksi direkristalisasi menggunakan pelarut campuran

akuades dan etanol dengan perbandingan 1:1. Besarnya rendemen memperhitungkan baik jumlah mol maupun berat vanilin dan p-nitroasetofenon serta produk reaksi secara teori. Ketiga data tersebut disajikan dalam Tabel 2.

Tabel 2. Data berat, rendemen dan harga R_f produk reaksi

No	Produk Reaksi	Berat (gram)	Rendemen (%)	R_f
1	3 jam	0,16	5,387	-
2	5 jam	0,48	16,162	0,511
3	7 jam	0,43	14,478	0,21 dan 0,53

Besarnya rendemen yang diperoleh untuk produk reaksi memberikan jumlah yang signifikan terhadap perubahan waktu, yaitu persentase tertinggi pada waktu 5 jam. Meskipun memberikan rendemen yang kurang memuaskan (5-16%), hal ini menunjukkan bahwa reaksi kondensasi aldol silang antara vanilin dengan p-nitroasetofenon dapat berlangsung dalam suasana asam. Jumlah produk yang demikian pula dimungkinkan karena reaksi yang berjalan secara setimbang, sehingga dapat diketahui bahwa kesetimbangan pada reaksi ini pada waktu 5 jam (sesuai dengan besarnya rendemen). Analisis dengan spektrofotometer IR yang dilakukan untuk mengetahui gugus fungsi yang khas pada produk reaksi. Ketiga produk reaksi memberikan

spektra yang hampir sama disajikan pada Tabel 3. Serapan-serapan yang telah dirangkum dalam Tabel 3. memberikan kemiripan antara ketiga nitrokalkon produk reaksi dengan kalkon tak tersubstitusi.

Pergeseran serapan sendiri dimungkinkan karena produk memiliki tiga substituen sedangkan kalkon taktersubstitusi tidak memiliki substituen ($-\text{NO}_2$, $-\text{OCH}_3$, dan $-\text{OH}$). Beberapa serapan muncul pada ketiga produk namun tidak muncul pada serapan kerangka kalkon. serapan tersebut termasuk serapan karakteristik untuk beberapa substituen yang tidak dimiliki kerangka kalkon, yaitu ($-\text{NO}_2$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{C-H}$ metil dan $-\text{OH}$). Data-data yang dibandingkan juga memiliki kemiripan. Adanya gugus hidroksi pada vanilin sendiri juga

memberikan pengaruh pada spektra ketiga produk reaksi dengan melebarnya serapan absorpsi di daerah 3000cm^{-1} , demikian pula

dengan adanya gugus metil. Kemiripan-kemiripan tersebut memungkinkan bahwa ketiga produk reaksi adalah senyawa nitrokalkon.

Tabel 3. Perbandingan spektra inframerah kalkon taktersubstitusi dengan nitrokalkon

Gugus fungsi	Bilangan gelombang (cm^{-1})			
	Kalkon TakTersubstitusi	Produk 3 jam	Produk 5 jam	Produk 7 jam
-C=O	1666	1689,64 (kuat)	1689,64 (kuat)	1689,64 (kuat)
C=C aromatik	1608	1604,77	1604,77	1604,77
-C-H aromatik	3084	3109,25	3109,25	3109,25
C=C terkonjugasi -C=O	1592	1527,62 (kuat)	1527,62 (kuat)	1527,62 (kuat)
-NO ₂	-	1342,46	1342,46	1342,46
-O-CH ₃	-	1257,59	1257,59	1257,59
-C-H metil	-	2924,09 2854,65	2924,09 2854,65	2924,09 2854,65
-OH	-	3600-3200 (melebar)	3600-3200 (melebar)	3600-3200 (melebar)

Kesimpulan

Penelitian menunjukkan bahwa sintesis senyawa kalkon dengan vanilin dan p-nitroasetofenon dapat dilakukan dalam katalis HCl dengan adanya aliran gas nitrogen. Rendemen produk reaksi 3 jam, 5 jam, dan 7 jam berturut-turut adalah 5,387%; 16,162% dan 14,478%. Sedangkan waktu optimal reaksi kondensasi aldol silang dalam suasana asam untuk reaksi ini adalah 5 jam.

Ucapan Terima Kasih

Penelitian ini didanai oleh DIPA UNY dalam skim penelitian Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Pengembangan Ilmu.

Pustaka

- [1] R. Corr ea, B. P. Fenner, F. dC. Buzzi, V. C. Filho, dan R. J. Hunes, Z. Naturforsch, 63c (2008) 830-836.
- [2] S. Syam, S. I. Adelwahab, M. A. Al-Mamary, dan M. Mohan, Molecules, 17 (2012) 6179-6195.
- [3] R. Karki, Y. Kang, C. H. Kim, K. Kwak, J. Kim, dan E. Lee, Bull. Korean Chem. Soc., 33 (9) (2012) 2925-2929.
- [4] N. Harmastuti, R. Herowati, D. Susilowati, H. D. Pranowo, S. dan Mubarika, S, Indo. J. Chem., 12(3) (2012) 261-267.
- [5] M. B. Smith dan J. March, March's Advanccd Organic Chemistry: Reactions, Mechanism, and Structure, Sixth Edition, John Wiley and Sons, New Jersey, 2009.
- [6] O. Petrov, Y. Ivanova, dan M. Gerova, Catal. Commun 9 (2008) 315-316.
- [7] M. T. Casale, A. R. Richman, M. J. Elrod, R. M. Garland, M. R. Beaver, dan M. A. Tolbert, J. Atmos. Env. 41 (2007) 6212-6224.
- [8] A. Dhakshinamoorthy, M. Opanasenko, J. C jka, dan H. Garcia, Adv. Synth. Catal., 355 (2013) 247-268.
- [9]. A. F. Rahman, R. Ali, Y. Jahng, dan A. A. Kadi, Molecules 17(2012) 571-583.

