

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

**(*OPTIMIZATION CONCENTRATION OF NATRIUM HIDROKSIDA  
IN 2.6-BIS-(3',4'-DIMETHOXY-BENZYLIDENE)CYCLOHEXANONE SYNTHESIS  
THROUGH *CLAISEN-SCHMID* REACTION*)**

**<sup>1</sup>Nurul Khotimah Putri Pertiwi, <sup>1</sup>Sri Handayani,  
<sup>1</sup>C. Budimarwanti, dan <sup>2</sup>Winarto Haryadi**

<sup>1</sup>Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Negeri Yogyakarta

<sup>2</sup>Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Gadjah Mada

Jl. Colombo No. 1 Yogyakarta

e-mail: handayani137uny@yahoo.com

**Abstrak**

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui jumlah konsentrasi 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 selama dua jam 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 NaOH yang ditambahkan adalah 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, menghasilkan rendemen secara berurutan 89,56; 81,23; 107,68 115,98; dan 14,55%. Dari data dapat diketahui bahwa rendemen optimum diperoleh pada konsentrasi NaOH 0,04 mol.

Kata kunci: 3,4-dimetoksibenzaldehida, benzilidinsikloheksanon, *Claisen-Schmidt*, sikloheksanon

**Abstract**

*This research aimed at determining the optimization concentration of NaOH as a catalyst to produce the compound 2.6-bis(3',4'-dimethoxybenzylidene) cyclohexanone in maximum yield through Claisen-Schmidt reaction. Synthesizing of 2.6-bis-(3',4'-dimethoxybenzylidene)cyclohexanone through Claisen-Schmidt reaction was conducted by stirring method for two hours at 10°C. Raw materials used were 3,4-dimethoxybenzaldehyde and cyclohexanone. In this research, NaOH was used as a catalyst. The solvents 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 NaOH 0.04 mol.*

*Keywords: 3,4-dimethoxybenzaldehyde, benzyldenecyclohexanone, Claisen-Schmidt, cyclohexanone*

## **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 (Balasubramanyam, *et al.*, 2003).

Kurkumin telah dilaporkan memiliki efek farmakologi seperti antiinflamasi dan antioksidan (Weber, *et al.*, 2005). Nienaber, dkk. (1997) berpendapat bahwa antioksidan menghambat pembentukan radikal bebas dengan bertindak sebagai donor H terhadap radikal bebas sehingga radikal bebas berubah menjadi bentuk yang lebih stabil. Sardjiman pada tahun 2000 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 (Sardjiman, *et al.*, 2003).

Kondensasi aldol silang dapat dilakukan melalui dua macam cara yaitu mekanisme enol dan mekanisme enolat. Handayani & Budimarwanti (2010) 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-dimetoksibenzaldehid dan sikloheksanon dengan katalis basa.

Handayani, *et al.* (2012) melaporkan bahwasintesis3,4-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% (Handayani, Arianingrum, & Harjadi, 2011). Hal ini menunjukkan jika konsentrasi katalis NaOH yang digunakan berbeda akan diperoleh rendemen yang tidak sama. Jung, *et al.* (2006) 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 Spektrometer<sup>1</sup>H-NMR

## **METODE PENELITIAN**

Penelitian ini menggunakan Erlenmeyer, satu set alat pengaduk (*ice bath* &

magnetic stirrer), TLC scanner (CAMAG), spektrometer FTIR (Nicolet Avatar 360 IR), dan spektrometer <sup>1</sup>H-NMR

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah 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.

Melarutkan NaOH 0,005 mol dalam 3 mL akuades. Selanjutnya, sikloheksanon 0,005 mol dan 3,4-dimetoksibenzaldehida 0,01 mol ditambahkan ke dalam larutan secara perlahan. 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 <sup>1</sup>H-NMR.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

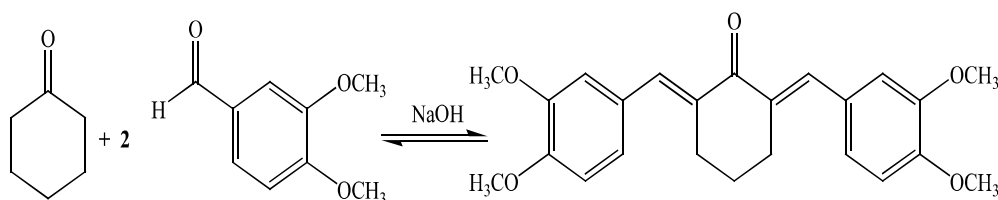
### Sintesis Senyawa 2,6-bis(3',4'-dimetoksi benzilidin)sikloheksanon

Sintesis ini menggunakan bahan dasar sikloheksanon dan 3,4-dimetoksibenzaldehida serta NaOH sebagai katalis. Konsentrasi

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 <sup>-</sup>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.

Variasi konsentrasi 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 mem-



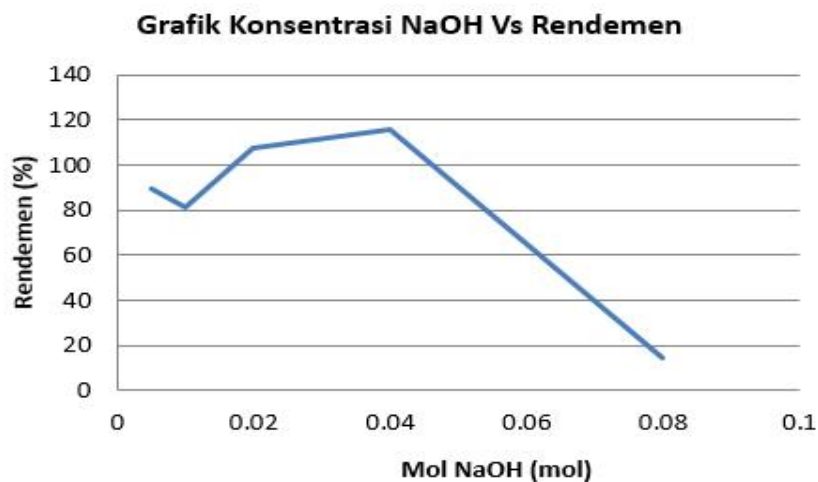
Gambar 1. Reaksi Sintesis 2,6-bis(3',4'-dimetoksibenzilidin)sikloheksanon

percepat reaksi, sehingga semakin besar NaOH maka kesetimbangan cepat tercapai hingga keadaan optimum. 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 Gambar 2.

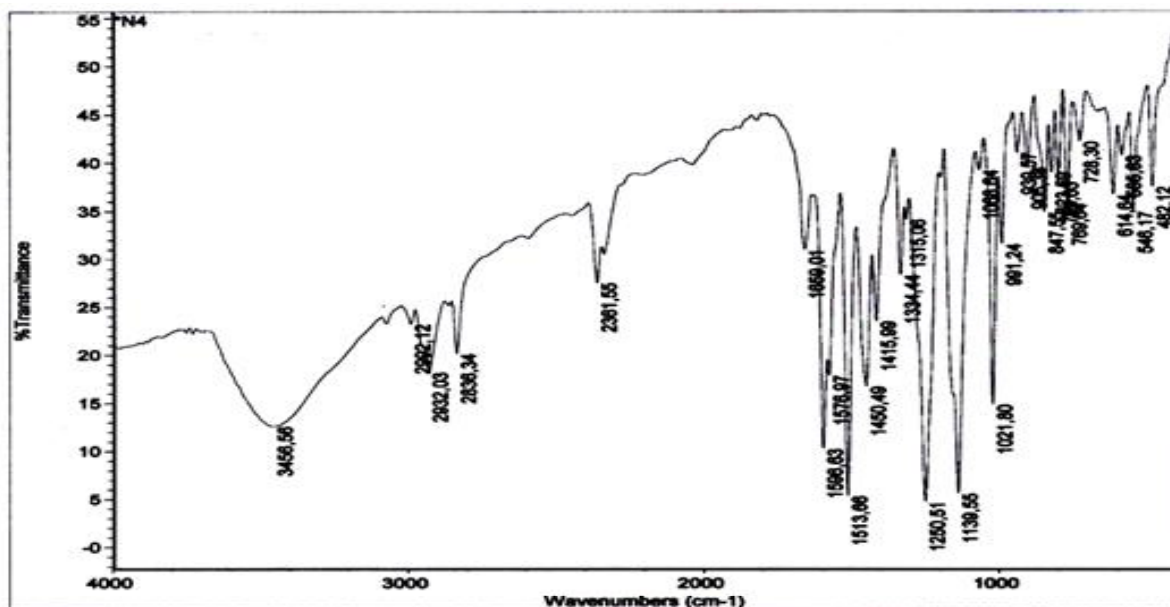
### Identifikasi dengan Spektrometer FTIR

Proses selanjutnya adalah identifikasi menggunakan Spektrometer IR. Hasil spektra IR disajikan pada Gambar 3.

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



Gambar 2. Grafik Rendemen Hasil Sintesis pada Berbagai Variasi Konsentrasi NaOH



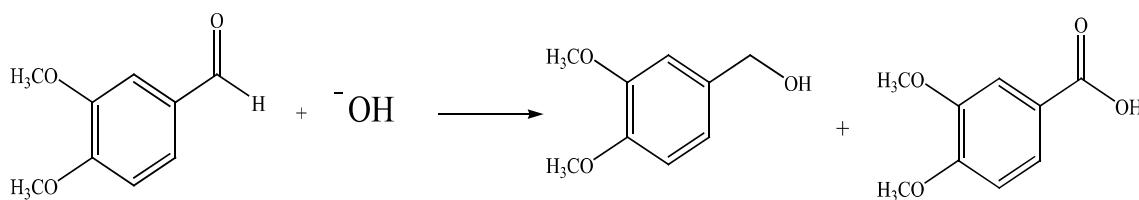
Gambar 3. Spektra IR Senyawa Hasil Sintesis

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 melear di atas  $3000\text{ cm}^{-1}$ . Hal ini disebabkan adanya KBr yang sangat hidroskopis, sehingga dapat terkontaminasi uap air. Selain itu dalam sintesis dapat terjadi reaksi antara bahan dasar aldehida dengan katalis NaOH menghasilkan alkohol dan asam karboksilat.

Persamaan reaksi ditunjukkan pada Gambar 4. Hasil analisis spektra IR disajikan pada Tabel 1.



Gambar 4. Persamaan Reaksi *Cannizzaro*

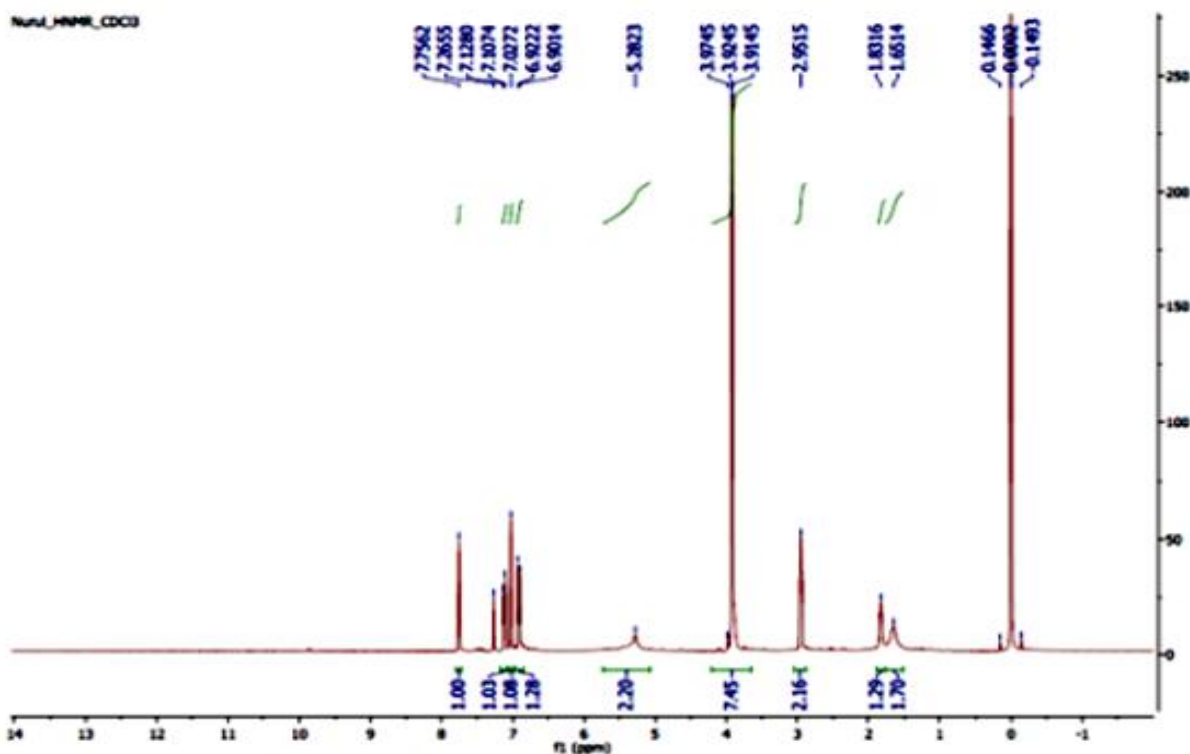
Table 1. Hasil Analisis Spectra IR Senyawa Hasil Sintesis

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 $^1\text{H-NMR}$

Identifikasi selanjutnya adalah menggunakan Spektrometer  $^1\text{H-NMR}$ . Hasil identifikasi dengan  $^1\text{H-NMR}$  disajikan pada Gambar 5.

Spektrometer  $^1\text{H-NMR}$  akan memperlihatkan spektra yang memberikan informasi mengenai lingkungan kimia, jumlah proton, dan jumlah hidrogen yang berdekatan. Spektra  $^1\text{H-NMR}$  hasil sintesis senyawa 2,6-bis(3',4'-dimetoksibenzilidin) sikloheksanon disajikan dalam Tabel 2. Perkiraan proton yang akan muncul ditunjukkan pada Gambar 6.



Gambar 5. Spektra  $^1\text{H-NMR}$  Senyawa Hasil Sintesis

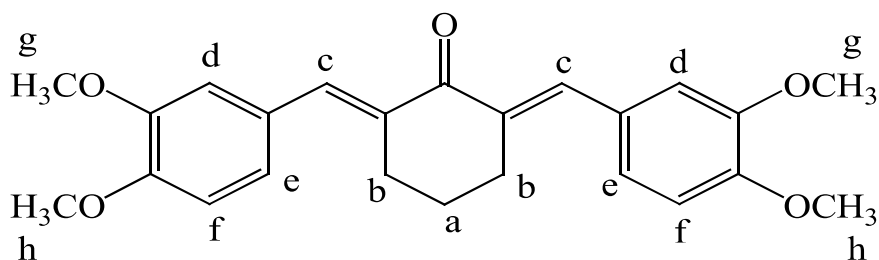
Puncak multiplet di daerah  $\delta = 1,8316$  ppm menunjukkan H pada posisi a yang diperkirakan sebagai gugus metilen ( $\text{CH}_2$ ). Kemudian pada  $\delta = 2,9515$  ppm muncul puncak triplet yang memiliki 2 H tetangga, menunjukkan gugus metilen ( $\text{CH}_2$ ) yang

terletak pada posisi b. Puncak dengan serapan tinggi pada pergeseran  $\delta = 3,9245$  ppm dan  $\delta = 3,9145$  ppm menunjukkan puncak singlet.

Puncak ini menunjukkan adanya gugus metoksi ( $\text{OCH}_3$ ) yang terikat pada senyawa

Tabel 2. Hasil Analisis Karakterisasi  $^1\text{H-NMR}$  Senyawa Hasil Sintesis

Kode	(ppm)	H	M	J (Hz)	Perkiraan Proton
a	1,8316	2	m	-	$\text{CH}_2$
b	2,9515	4	t	-	$\text{CH}_2$
c	7,7562	2	s	-	C-H alkena
d	7,0272	2	s	-	C-H aromatik
e	7,1280	2	d	8,32	C-H aromatik
f	6,9222	2	d	8,32	C-H aromatik
g	3,9245	6	s	-	$-\text{OCH}_3$
h	3,9145	6	s	-	$-\text{OCH}_3$



Gambar 6. Perkiraan Posisi Proton Senyawa Hasil Sintesis

hasil sintesis. Hasil sintesis ini memiliki dua gugus metoksi yang ditunjukkan pada posisi *g* dan *h*.

Puncak doublet muncul pada pergeseran  $\delta = 6,9222$  ppm dengan kopling  $J = 8,32$  Hz yang diperkirakan proton pada posisi *f*. Puncak singlet muncul pada pergeseran  $\delta = 7,0272$  ppm diperkirakan proton pada posisi *d*. Puncak doublet kembali muncul pada pergeseran  $\delta = 7,1280$  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  $\delta = 7,2655$  ppm serapan singlet muncul dengan intensitas yang cukup tinggi merupakan pelarut  $\text{CDCl}_3$ . Spektra muncul pada  $\delta = 7,7562$  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 di

sebelahnya 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.

## KESIMPULAN

Dari hasil penelitian menunjukkan konsentrasi NaOH berpengaruh terhadap rendemen hasil sintesis senyawa 2,6-bis(3',4'-dimetoksibenzilidin)sikloheksanon. Semakin tinggi mol NaOH, maka secara umum rendemen akan semakin besar dan pada konsentrasi NaOH tertentu rendemen mengalami penurunan, konsentrasi NaOH yang memberikan produk optimum adalah 0,04 mol dengan rendemen 115,98%, dan pada hasil spektra FTIR dan  $^1\text{H-NMR}$  dapat disimpulkan bahwa hasil sintesis adalah 2,6-bis(3',4'-dimetoksibenzilidin)sikloheksanon.

## DAFTAR PUSTAKA

- Balasubramanyam, M., Koteswari, A., Kumar, S., Monickaraj, F., Maheswari, U., & Mohan. 2003. Curcumin-induced Inhibition of Cellular Reactive Oxygen Species Generation. Novel Therapeutic Implications. *J. Biosci.*, 28(6), 715-721.
- Handayani, S., & Budimarwanti, C. 2010. Efektivitas Katalis Asam Basa Pada Sintesis 2-hidroksikalkon, Senyawa yang Berpotensi sebagai Zat Warna, Prosiding Seminar Nasional Kimia. FMIPA UNY.
- Handayani, S., Anwar, C., Atun, S., Fatimah, I., & Matsjeh, S. 2012. Novel Synthesis of 1,5-dibenzalacetone Using NaOH/ZrO<sub>2</sub>-Montmorillonite as Cooperative Catalyst. *International Journal of Chemical and Analytical Science*, 3(6), 1419-1424.
- Handayani, S., Arianingrum, R., & Haryadi. 2011. Vanilin Structure Modification of Isolated Vanilla Fruit (vanilla Planifolia Andrews) to form Vanillinacetone. *Proceedings of 14<sup>th</sup> Asian Chemical Congress*. Thailand.
- Jung, D., Hahn, J., Kim, Y., Lee, D., Lee, Y., & Song, J. 2006. Syntesis of 2-Substituted 8-azabicyclo[3,2,1]octan-3-ones in Aqueous NaOH Solution of Low Concentration. *Bull. Koreana Chem. Soc.*, 27(9), 1493-1496.
- Nienaber, Puspita, N.L., Rahayu, W.P., & Andarwulan, N. 1997. Sifat Antioksidan dan Antimikroba Rempah-Rempah dan Bumbu Tradisional. *Makalah Seminar Sehari Khasiat Keamanan Pangan Bumbu dan Jamu Tradisional*, Yogyakarta.
- Sardjiman. 2000. Synthesis of Some New Series of Curcumin Analogues, Antioxidative, Antiinflammatory, Antibacterial Activity, and Qualitative Structure Activity Relationship. *Dissertation*. Gadjah Mada University.
- Sardjiman, Reksohadiprodjo, M.S., & Timmerman, H. 2003. Derivatives of Benzylidene Cyclohexanone, Benzylidene Cyclopentanone, Benzylidene Acetone and Their Synthesis. *United States Patent*, 541(6),672 B1.
- Weber, W.M., Hunsacker, L.A., Abcouver, S.F., Deck, L.M., & Vander Jagt, D.L. 2005. Antioxidant Activities of Curcumin and Related Enones. *Bioorganic and Medicinal Chemistry*, 13(11), 3811-3820.