

## STUDI WAKTU REAKSI KONDENSASI TERHADAP SINTESIS SENYAWA TURUNAN FURFURAL DENGAN 2-BUTANON

Lilik Nurfadlilah, Siti Mariyah Ulfa\*, Masruri

Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Brawijaya  
Jl. Veteran Malang 65145

\*Alamat korespondensi, Tel : +62-341-575838, Fax : +62-341-575835  
Email: ulfa.ms@ub.ac.id

### ABSTRAK

Penelitian ini bertujuan untuk sintesis senyawa turunan furfural melalui reaksi kondensasi aldol (*Claisen-Schmidt*) dari bahan dasar furfural dengan 2-butanon. Reaksi kondensasi dilakukan pada suhu ruang dengan variasi waktu reaksi 4, 8, dan 16 jam dengan katalis basa NaOH 10%. Furfural yang dipakai adalah furfural standar dan furfural hasil isolasi dari tongkol jagung dengan kemurnian 96%. Reaksi kondensasi menggunakan furfural standar selama 4, 8, dan 16 jam menghasilkan produk sebesar 15,42%, 37,92%, dan 55% (b/b). Reaksi yang sama menggunakan furfural hasil isolasi menghasilkan produk sebesar 64%, 85%, 97% (b/b). Hal ini menunjukkan bahwa waktu reaksi berpengaruh terhadap persentase produk yang dihasilkan. Bertambahnya waktu reaksi dari 4 jam ke 16 jam meningkatkan rendemen produk sampai 97%. Senyawa turunan furfural yang dapat diidentifikasi dari analisis menggunakan UV-Vis, IR, dan <sup>1</sup>H-NMR adalah 5-furanil-4-penten-2-on dan 5-furanil-3-metil-3-buten-2-on.

**Kata kunci:** 2-butanon, *Claisen-Schmidt*, furfural, furanilketon, waktu reaksi.

### ABSTRACT

This research is concern with the synthesis of furfural derivatives by aldol condensation reaction (*Claisen-Schmidt*) with 2-butanone. The reaction were conducted at room temperature for 4, 8, and 16 hours using 10% NaOH as a catalyst. The starting material used is furfural and isolated furfural from corn cobs with the purity of 96%. The yield of condensation product using furfural standar as starting material in the reaction time 4, 8, and 16 hours is 15.42%, 37.92%, and 55%, respectively. The similar reaction using isolated furfural is 64%, 85%, and 97%. This is showed that reaction time influence the yield of the products. By prolonged the reaction time from 4 to 16 hours, its increasing the product yield up to 97%. Structure elucidation of the products were performed by spectrophotometer UV-Vis, Infra-Red, and proton NMR. From these analysis, two products were identified, as 5-furanyl-4-penten-2-on and 5-furanyl-3-methyl-3-buten-2-on.

**Keywords :** 2-butanone, *Claisen-Schmidt*, furfural, furanylketon, reaction time.

### PENDAHULUAN

Ketersediaan sumber energi dari bahan fosil yang cenderung turun dari tahun ke tahun memicu adanya usaha-usaha untuk mencari sumber energi alternatif yang dapat diperbarui dan ramah lingkungan. Salah satu bentuk energi alternatif masa depan adalah bioenergi dari bahan dasar biomassa. Tidak seperti bahan bakar fosil, biomassa adalah bahan baku energi yang terbarukan dengan tingkat emisi rendah [1]. Sumber biomassa potensial yang ketersediaannya melimpah, murah, dan belum banyak dimanfaatkan adalah bahan-bahan yang mengandung lignoselulosa, misalnya tongkol jagung. Tongkol jagung mengandung 30-32% pentosan yang dapat dihidrolisis dengan katalis asam menjadi furfural [2].

Furfural mempunyai rumus molekul  $C_5H_4O_2$  yang merupakan senyawa organik turunan furan [3]. Furfural berpotensi menjadi sumber bahan bakar dengan cara meningkatkan jumlah atom karbon dalam senyawanya [4]. Senyawa ini merupakan senyawa aldehid tanpa H- $\alpha$ , sehingga furfural tidak dapat mengadisi diri sendiri (*self addition*) untuk menghasilkan produk kondensasi. Perpanjangan rantai karbon pada furfural dapat dilakukan dengan mereaksikannya dengan keton melalui reaksi kondensasi aldol tipe *Claisen-Schmidt* [5].

Reaksi kondensasi aldol yang telah dilaporkan antara lain reaksi antara sikloheksanon dan benzaldehida dengan variasi katalis NaOH, KOH, NaOAc, dan  $NH_4OAc$ . Reaksi ini menghasilkan produk  $\alpha,\alpha'$ -bis-benzilidinesikloheksanon sebesar 98% dengan katalis basa NaOH [6]. Pada penelitian lain, dilakukan reaksi antara furfural dan aseton menggunakan katalis heterogen MgZr pada temperatur 60 °C selama 24 jam hasilnya adalah senyawa 4-furanil-4-hidroksi-2-butanon, 4-furanil-3-buten-2-on, dan 1,5-difuranil-1,4-pentadiena-3-on dengan persen hasil sebesar 95-100% [7].

Berdasarkan penelitian diatas, waktu reaksi berpengaruh terhadap produk kondensasi yang dihasilkan sehingga studi pengaruh waktu reaksi perlu dipelajari untuk mengetahui jumlah rendemen dan produk kondensasi yang terbentuk. Pada penelitian ini akan dilakukan sintesis senyawa turunan furfural dengan prinsip kondensasi *Claisen-Schmidt* antara furfural dan 2-butanon menggunakan katalis NaOH pada berbagai waktu reaksi. Produk kondensasi yang dihasilkan akan dikarakterisasi dengan spektrofotometer UV-Visible (UV-Vis), *Fourier Transform Infrared Spectrophotometry* (FT-IR), dan *Nuclear Magnetic Resonance* (NMR).

## **METODE PENELITIAN**

### **Bahan dan Alat**

Sampel yang digunakan dalam penelitian ini adalah tongkol jagung dari Desa Petung Sewu Kecamatan Lowokwaru Kota Malang. Bahan kimia yang digunakan adalah  $H_2SO_4$  dari SmartLab (98%), furfural 99%, kloroform, NaCl,  $Na_2SO_4$ , NaOH, metanol, HCl dari Merck dengan derajat kemurnian *p.a.* dan 2-butanon (teknis) serta akuades. Peralatan yang digunakan adalah seperangkat alat distilasi, seperangkat alat refluks, seperangkat alat *rotary evaporator vacuum*, neraca analitik *Ohaus Precision Advanced*, spektrofotometer UV-Vis Shimadzu 1601, FT-IR Shimadzu 8400S, Kromatografi Gas-Spektrometer Massa (KG-SM) QP2010S, Kromatografi Gas (KG) HP608, dan NMR Varian 400.

## **Prosedur**

### **Isolasi dan karakterisasi furfural dari tongkol jagung**

Tongkol jagung dibersihkan dan dikeringanginkan selama 1 minggu kemudian digiling hingga halus. Serbuk tongkol jagung ditimbang sebanyak 50 g dan ditambah 250 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10% serta 62,5 g NaCl. Campuran kemudian diaduk hingga homogen dalam labu alas bulat 500 mL. Campuran didistilasi pada temperatur 120 °C selama 5 jam. Setelah 5 jam furfural yang terisolasi akan larut dalam kloroform, sedangkan pemisahan furfural yang terlarut dalam air dilakukan dengan ekstraksi cair-cair. Lapisan organik yang dihasilkan dikeringkan dengan Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidrat kemudian dipekatkan dengan distilasi pada temperatur 60-70 °C. Furfural yang dihasilkan dikarakterisasi dengan menggunakan kromatografi lapis tipis (KLT), spektrofometer UV-Vis dan KG.

### **Reaksi kondensasi furfural dengan 2-butanon pada berbagai waktu reaksi dan karakterisasi produk hasil kondensasi**

Furfural direaksikan dengan 2-butanon dengan perbandingan mol 1:1. Sebanyak 2,4 g (2,07 mL; 0,025 mol) furfural dan 1,8 g (2,24 mL; 0,025 mol) 2-butanon direaksikan dengan 10 mL larutan dingin NaOH 10% dan 8 mL metanol. Campuran kemudian diaduk dengan *magnetic stirrer* pada temperatur ruang (30 °C) dengan variasi waktu reaksi 4, 8, dan 16 jam. Larutan hasil reaksi dinetralkan dengan HCl 10% dan didiamkan. Produk yang dihasilkan dipisahkan menggunakan corong pisah dan dikarakterisasi dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis, FT-IR, dan <sup>1</sup>H-NMR.

## **HASIL DAN PEMBAHASAN**

### **Isolasi dan karakterisasi furfural dari tongkol jagung**

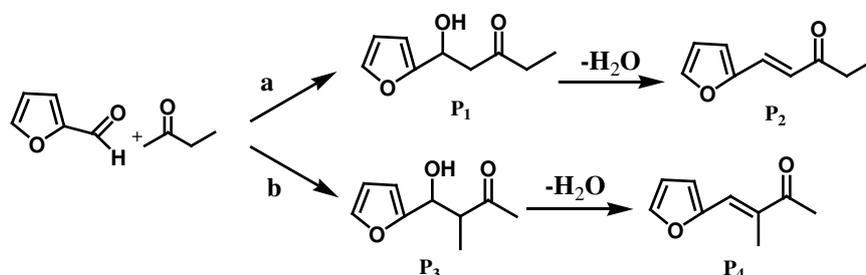
Isolasi furfural dilakukan dengan hidrolisis asam menggunakan katalis H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10% pada temperatur 120 °C. Pentosan dalam tongkol jagung akan mengalami reduksi, dehidrasi dan siklisasi menghasilkan senyawa furfural. Furfural yang dihasilkan dari 300 gr tongkol jagung adalah sebanyak 6,76%. Uji sifat fisik furfural hasil isolasi menunjukkan bahwa furfural hasil isolasi berbau manis, dengan berat jenis sebesar 1,13 g/mL, dan berwarna coklat gelap. Warna furfural yang didapat lebih gelap dari furfural standar akibat adanya paparan cahaya.

Karakterisasi furfural hasil isolasi dilakukan dengan menggunakan KLT, UV-Vis, dan KG. Hasil karakterisasi KLT furfural hasil isolasi dan furfural standart, masing-masing

menunjukkan nilai Rf sebesar 0,175 dan 0,187 dengan pelarut n-heksana:etil asetat (9:1). Nilai Rf furfural standart dan hasil isolasi yang didapatkan hampir sama sehingga hidrolisis yang dilakukan berhasil mengisolasi furfural dari tongkol jagung. Pengukuran UV-Vis dilakukan untuk mengetahui panjang gelombang maksimum ( $\lambda_{\max}$ ) dengan menggunakan pelarut metanol. Hasil pengukuran  $\lambda_{\max}$  furfural standar adalah 276,5 nm dan furfural hasil isolasi sebesar 275 nm. Menurut Kirk dan Othmer [3],  $\lambda_{\max}$  furfural adalah 276 nm, sehingga nilai  $\lambda_{\max}$  yang didapatkan sesuai dengan yang telah dilaporkan. Penentuan kemurnian furfural hasil isolasi dilakukan menggunakan KG. Hasil pengukuran dengan KG menunjukkan bahwa furfural hasil isolasi memiliki waktu retensi sebesar 10,53 menit dengan luas area sebesar 3,22%. Furfural standar yang diukur pada keadaan yang sama mempunyai waktu retensi sebesar 10,51 menit dengan luas area sebesar 3,68%. Kemurnian furfural hasil isolasi dihitung dengan membandingkan luas area antara furfural standar dan furfural hasil isolasi sehingga didapatkan tingkat kemurnian sebesar 96%.

### Reaksi kondensasi furfural dengan 2-butanon pada berbagai waktu reaksi dan karakterisasi produk hasil kondensasi

Reaksi kondensasi dilakukan dengan mereaksikan furfural dan 2-butanon dengan perbandingan mol 1:1 menggunakan katalis NaOH 10% pada tempetaur 30 °C dengan variasi waktu 4, 8, dan 16 jam. Prediksi produk yang dihasilkan dapat dilihat pada Gambar 1.



**Gambar 1.** Produk kondensasi antara furfural dan 2-butanon

Dari Gambar 1 dapat diketahui bahwa reaksi kondensasi aldol antara furfural dengan 2-butanon dapat terjadi melalui dua jalur reaksi. Pada jalur **a**, ion enolat yang terbentuk berasal dari eliminasi H- $\alpha$  yang terikat pada metil, menghasilkan produk hidroksi keton **P1** dan dehidrasi selanjutnya menghasilkan 5-furanyl-4-penten-2-on (**P2**). Jalur **b** dihasilkan dari serangan ion enolat dari lepasnya H- $\alpha$  yang terikat pada metilen, menghasilkan metil hidroksi keton **P3** dan produk dehidrasinya adalah 5-furanyl-3-metil-2-buten-2-on (**P4**). Produk dehidrasi yang terbentuk diprediksikan lebih stabil karena adanya ikatan rangkap terkonjugasi

antara cincin furan dengan gugus karbonil (senyawa alken keton), sehingga peluang terbentuknya **P2** dan **P4** lebih besar dibandingkan **P1** dan **P3**.

**Tabel 1.** Data sifat fisik produk hasil kondensasi furfural dengan 2-butanon

| Kode Sampel *) | Waktu reaksi (jam) | Bentuk      | Warna      | Massa (g) | % Hasil (b/b) | Nilai Rf (n-heksana:etil asetat/ 7:3) | $\lambda_{\max}$ (nm) |
|----------------|--------------------|-------------|------------|-----------|---------------|---------------------------------------|-----------------------|
| Fur            | -                  | -           | -          | -         | -             | 0,564                                 | 276,5                 |
| B1             | 4                  | <i>oily</i> | Coklat tua | 0,37      | 15,42         | 0,658                                 | 316                   |
| B2             | 8                  | <i>oily</i> | Coklat tua | 0,91      | 37,92         | 0,646                                 | 317                   |
| B3             | 16                 | <i>oily</i> | Coklat tua | 1,32      | 55,00         | 0,670                                 | 317                   |
| B1'            | 4                  | <i>oily</i> | Coklat     | 0,64      | 64,00         | 0,858                                 | 317                   |
| B2'            | 8                  | <i>oily</i> | Coklat     | 0,85      | 85,00         | 0,793                                 | 317                   |
| B3'            | 16                 | <i>oily</i> | Coklat     | 0,97      | 97,00         | 0,810                                 | 318                   |

\*) Kode B1: bahan dasar adalah furfural standar pada waktu reaksi 4 jam; B2: bahan dasar adalah furfural standar waktu reaksi 8 jam; B3: bahan dasar adalah furfural standar waktu reaksi 16 jam; B1': bahan dasar adalah furfural hasil isolasi pada waktu reaksi 4 jam; B2': bahan dasar adalah furfural hasil isolasi pada waktu reaksi 8 jam; B3': bahan dasar adalah furfural hasil isolasi pada waktu reaksi 16 jam

Data sifat fisik, massa produk yang dihasilkan pada berbagai waktu reaksi, serta hasil karakterisasi menggunakan KLT dan spektrofotometer UV-Vis dapat dilihat pada Tabel 1. Persen hasil yang didapatkan dalam waktu reaksi 4 sampai 16 jam berkisar antara 15,42-97%. Hal ini menunjukkan bahwa semakin lama waktu reaksi, semakin banyak produk kondensasi yang didapatkan. Bentuk produk yang dihasilkan dari semua variasi waktu reaksi adalah *oil*. Uji KLT menghasilkan nilai Rf produk hasil kondensasi berkisar antara 0,658-0,858. Bila dibandingkan dengan Rf furfural standar yaitu 0,564 maka terdapat perbedaan sebesar 0,1-0,3 poin yang mengindikasikan terbentuknya produk hasil reaksi. Profil yang ditunjukkan di bawah sinar UV pada  $\lambda_{\max}$  366 nm menunjukkan bahwa produk hasil kondensasi memiliki spot yang berfluoresensi sedangkan furfural tidak mengalami fluoresensi. Hasil karakterisasi dengan UV-Vis menghasilkan  $\lambda_{\max}$  yang lebih besar dari pada  $\lambda_{\max}$  furfural (276,5 nm  $\rightarrow$  316~318 nm). Dari keempat senyawa yang diusulkan sebagai produk reaksi (Gambar 1), senyawa **P2** dan **P4** memiliki jumlah ikatan rangkap terkonjugasi yang lebih banyak. Hal ini mengakibatkan nilai  $\lambda_{\max}$  senyawa bergeser ke  $\lambda_{\max}$  yang lebih panjang karena bertambahnya gugus kromofor dapat meningkatkan energi untuk menyerap sinar UV.

Karakterisasi selanjutnya dilakukan menggunakan FT-IR (Gambar 2). Serapan yang dihasilkan oleh produk hasil kondensasi **B1** (waktu reaksi 4 jam) memiliki perbedaan dengan *starting material*, yaitu hilangnya serapan *fermi doublet* pada 2848,67 dan 2812,02  $\text{cm}^{-1}$  yang menunjukkan vibrasi ulur C-H aldehida pada furfural. Munculnya puncak baru pada 2975,96 dan 2937,38  $\text{cm}^{-1}$  menunjukkan vibrasi ulur C-H dari  $\text{sp}^3$ . Adanya serapan melebar pada



$\delta = 2,64$  ppm ( $J = 7,4$  Hz,  $q$ , 2H) untuk H pada metilen ( $C_4$ ). Sedangkan  $\delta = 6,48-6,51$  ppm ( $J = 1,84$  Hz,  $m$ , 1H) menunjukkan atom H dari metin ( $C_5$ ) dan  $6,53-6,56$  ppm ( $J = 1,84$  Hz,  $m$ , 1H) menunjukkan atom H dari  $C_6$ . Puncak spesifik **P4** ditunjukkan oleh splitting singlet pada  $\delta = 2,14$  ppm ( $s$ , 3H) dan  $2,43$  ppm ( $s$ , 3H) menunjukkan adanya gugus metil pada  $C_2$  dan  $C_3$ . Sedangkan serapan multiplet pada  $7,57-7,59$  menunjukkan H pada cincin furan.

## KESIMPULAN

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan diketahui bahwa temperatur reaksi berpengaruh terhadap produk hasil kondensasi antara furfural dengan 2-butanon. Semakin lama waktu reaksi rendemen produk yang terbentuk semakin banyak. Dari hasil karakterisasi diketahui bahwa produk yang terbentuk adalah senyawa 5-furanil-4-penten-2-on dan 5-furanil-3-metil-3-buten-2-on.

## DAFTAR PUSTAKA

1. Sun, Y., Cheng dan J., 2002, Hydrolysis of Lignocellulosic Materials for Ethanol Production: A Review, *Bioresource and Technology*, 83, 1-11
2. Yuwono, S. D. dan Susanto, H., 2000, *Model Development for Waste Utilization of Agricultural Wastes as Furfural Source*, Prosiding Seminar Nasional Rekayasa Kimia dan Proses, Jurusan Teknik Kimia Universitas Diponegoro, Semarang
3. Kirk, R. E., and R. F. Othmer, 1978, *Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 9, John Wiley and Sons Ltd., Canada
4. Sadaba, I., Ojeda, M., Mariscal, R., Fierro, J. L. G., M. L. Granades, 2010, Catalytic and Structural Properties of Co-Mg-Zr Mixed Oxides for Furfural Valorization Via Aqueous Aldol Condensation with Aseton, *Applied Catalysis B: Environmental* 101, 638-648
5. Sadaba, I., Ojeda, M., Mariscal, R., Richards, R., Granados, M. L., 2010, Mg-Zr Mixed Oxides for Aqueous Aldol Condensation of Furfural With Acetone: Effect of Preparation Method and Activation Temperature, *Catalysis Today*, 167, 77-83
6. Rahman, A. F. M. Ali, M., R., Jahng, Y., Kadi, A. A., 2012, A Facile Solvent Free Claisen Schmidt Reaction: Synthesis of  $\alpha,\alpha'$ -bis-(Substituted-Benzylidene) Cycloalkanones and Synthesis of  $\alpha,\alpha'$ -bis-(Substituted-Alkylidene) Cycloalkanones, *Molecules*, 17, 571-583
7. Achesson, R. M., 1976, *An Introduction to The Chemistry of Heterocyclic Compound*, 3<sup>rd</sup> Edition, John Wiley and Sons, New York