



**UNIVERSITAS INDONESIA**

**SINTESIS 2-(p-DIMETILAMINO BENZILIDENA)-6-  
BENZILIDENASIKLOHEKSANON DARI  
2-BENZILIDENASIKLOHEKSANON DAN  
p-DIMETILAMINO BENZALDEHIDA**

**SKRIPSI**

**DIYAH AYU PUSPANINGRUM  
0706197282**

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
PROGRAM STUDI FARMASI  
DEPOK  
JULI 2010**



**UNIVERSITAS INDONESIA**

**SINTESIS 2-(p-DIMETILAMINOBENZILIDENA)-6-BENZILIDENASIKLOHEKSANON DARI  
2-BENZILIDENASIKLOHEKSANON DAN  
p-DIMETILAMINOBENZALDEHIDA**

**SKRIPSI**

**Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar  
Sarjana Farmasi**

**DIYAH AYU PUSPANINGRUM  
0706197282**

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
PROGRAM STUDI FARMASI  
DEPOK  
JULI 2010**

## HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

**Skripsi ini adalah hasil karya saya sendiri, dan semua sumber baik yang dikutip maupun dirujuk telah saya nyatakan dengan benar.**

**Nama : Diyah Ayu Puspaningrum**

**NPM : 0706197282**

**Tanda Tangan : **

**Tanggal : 9 Juli 2010**

## HALAMAN PENGESAHAN

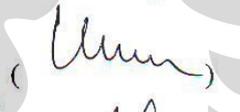
Skripsi ini diajukan oleh :

Nama : Diyah Ayu Puspaningrum  
NPM : 0706197282  
Program Studi : Farmasi  
Judul Skripsi : Sintesis 2-(p-Dimetilaminobenzilidena)-6-benzilidena sikloheksanon dari 2-Benzilidenasikloheksanon dan p-Dimetilaminobenzaldehida

**Telah berhasil dipertahankan di hadapan Dewan Penguji dan diterima sebagai bagian persyaratan yang diperlukan untuk memperoleh gelar Sarjana Farmasi pada Program Studi Farmasi, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Indonesia**

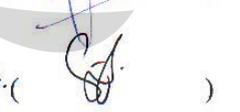
### DEWAN PENGUJI

Pembimbing I : Drs. Hayun, M.Si (  )

Pembimbing II : Drs. Umar Mansur, M.Sc (  )

Penguji I : Dr. Hermita, Apt. (  )

Penguji II : Dra. Juheini Amin, M.S. (  )

Penguji III : Dr. Silvia Surini, M.Pharm.Sc. (  )

Ditetapkan di : Depok

Tanggal : 9-7-2010

## KATA PENGANTAR

Bismillahirrahmanirahim, puji syukur kehadiran Allah SWT yang telah memberikan berkah, rahmat dan limpahan karunia-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan penelitian, penyusunan skripsi dan semoga akhirnya dapat menyelesaikan studi S1 farmasi.

Skripsi ini tidak akan selesai tanpa bantuan banyak pihak. Oleh karena itu dengan setulus hati saya ingin mengucapkan terima kasih kepada:

1. Bapak Drs. Hayun, M.Si sebagai pembimbing I yang telah dengan sabar membimbing, memberikan saran dan bantuan selama penelitian hingga tersusunnya skripsi ini.
2. Bapak Drs. Umar Mansur, M.Sc sebagai pembimbing II yang telah dengan sabar membimbing, memberikan saran dan bantuan selama penelitian hingga tersusunnya skripsi ini.
3. Ibu Dr. Yahdiana Harahap, M.S sebagai Ketua Departemen Farmasi.
4. Bapak Dr. Abdul Mun'im, M.Si sebagai Ketua Program Ekstensi Departemen Farmasi.
5. Bapak Dr. Arry Yanuar, M.Si sebagai pembimbing akademik yang telah memberikan bantuan dalam menjalani perkuliahan di farmasi.
6. Seluruh staf pengajar Departemen Farmasi yang telah banyak memberikan ilmu yang bermanfaat bagi penulis.
7. Para karyawan Departemen Farmasi yang telah membantu terlaksananya penelitian ini, khususnya Bapak Rustam Pa'un atas segala bantuannya di Laboratorium Kimia Kuantitatif.
8. Ibu Sofa, Bapak Rusmana dan Staf Laboratorium NMR Pusat Penelitian Kimia LIPI Serpong.
9. Seluruh rekan Farmasi Ekstensi 2007, terutama Afrililia Elroza, Dwijayanti Krismaya Nurhandini, Nila Kamala dan Riszki Saputri serta rekan-rekan penelitian Reguler 2006 yang telah memberikan dukungan, semangat serta bantuan selama menjalani perkuliahan dan penelitian di farmasi.

10. Terutama kepada kedua orang tua penulis, Bapak Suharno dan Ibu Suliyah atas dukungan, bantuan, pengertian, kasih sayang serta doa yang tiada henti selama ini, juga untuk Mas Herry, Mas Heru, Mbak Ani, Mbak Estu, Raffi dan Fuaady yang terus memberikan semangat kepada penulis.

Harapan penulis semoga skripsi ini dapat bermanfaat terhadap perkembangan ilmu pengetahuan pada umumnya dan farmasi pada khususnya.

Penulis

2010



**HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI  
TUGAS AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS**

---

Sebagai sivitas akademik Universitas Indonesia, saya yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama : Diyah Ayu Puspaningrum  
NPM : 0706197282  
Program Studi : Ekstensi Farmasi  
Departemen : Farmasi  
Fakultas : Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam  
Jenis karya : Skripsi

demikian demi pengembangan ilmu pengetahuan, menyetujui untuk memberikan kepada Universitas Indonesia **Hak Bebas Royalti Noneksklusif (*Non-exclusive Royalty-Free Right*)** atas karya ilmiah saya yang berjudul :

Sintesis 2-(p-Dimetilaminobenzilidena)-6-benzilidenasikloheksanon dari 2-Benzilidenasikloheksanon dan p-Dimetilaminobenzaldehida beserta perangkat yang ada (jika diperlukan). Dengan Hak Bebas Royalti Noneksklusif ini Universitas Indonesia berhak menyimpan, mengalihmedia/formatkan, mengelola dalam bentuk pangkalan data (*database*), merawat, dan memublikasikan tugas akhir saya selama tetap mencantumkan nama saya sebagai penulis/pencipta dan sebagai pemilik Hak Cipta.

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya.

Dibuat di : Depok

Pada tanggal : 1 Juli 2010

Yang menyatakan



(Diyah Ayu Puspaningrum)

## ABSTRAK

Nama : Diyah Ayu Puspaningrum  
Program Studi : Farmasi  
Judul : Sintesis 2-(p-Dimetilaminobenzilidena)-6-benzilidena sikloheksanon dari 2-Benzilidenasikloheksanon dan p-Dimetilaminobenzaldehida

Senyawa 2-(p-dimetilaminobenzilidena)-6-benzilidenasikloheksanon merupakan senyawa karbonil  $\alpha,\beta$  tidak jenuh yang termasuk dalam turunan 2,6-dibenzilidenasikloheksanon. Senyawa 2,6-dibenzilidenasikloheksanon telah terbukti mempunyai aktivitas anti inflamasi meskipun aktivitasnya masih rendah. Dalam rangka meningkatkan aktivitas anti inflamasi maka disintesis senyawa 2-(p-dimetilaminobenzilidena)-6-benzilidenasikloheksanon yang diharapkan mempunyai aktivitas lebih tinggi. Senyawa 2-(p-dimetilaminobenzilidena)-6-benzilidenasikloheksanon disintesis melalui dua tahap. Tahap pertama adalah mereaksikan benzaldehida dan sikloheksanon dalam suasana basa. Tahap kedua hasil sintesis dari tahap pertama direaksikan dengan p-dimetilaminobenzaldehida dalam suasana asam. Hasil yang diperoleh dimurnikan dengan cara rekristalisasi dan dikarakterisasi dengan pemeriksaan jarak lebur, kromatografi lapis tipis, spektrofotometri UV-Vis, spektrofotometri inframerah dan spektrometri  $^1\text{H-NMR}$ . Sintesis 2-(p-dimetilaminobenzilidena)-6-benzilidenasikloheksanon menghasilkan rendemen sebanyak 41,75 %. Data spektrum inframerah dan  $^1\text{H-NMR}$  menunjukkan hasil sintesis adalah senyawa 2-(p-dimetilaminobenzilidena)-6-benzilidenasikloheksanon yang diharapkan.

Kata kunci : 2-(p-dimetilaminobenzilidena)-6-benzilidenasikloheksanon; karbonil  $\alpha,\beta$  tidak jenuh; 2-benzilidenasikloheksanon  
xiv + 60 halaman; 33 gambar; 8 tabel; 3 lampiran  
Bibliografi: 27 (1973 - 2009)

## ABSTRACT

Name : Diyah Ayu Puspaningrum  
Study Program : Pharmacy  
Title : Synthesis of 2-(p-Dimethylaminobenzylidene)-6-benzylidene cyclohexanone from 2-Benzylidenecyclohexanone and p-Dimethylaminobenzaldehyde

2-(p-Dimethylaminobenzylidene)-6-benzylidenecyclohexanone is an  $\alpha,\beta$  unsaturated carbonyl compound, which is a derivate of 2,6-dibenzylidenecyclohexanone. 2,6-dibenzylidenecyclohexanone are proved to have anti inflammatory activity, although in little value. In order to increased anti inflammatory activity, was synthesized 2-(p-Dimethylaminobenzylidene)-6-benzylidenecyclohexanone that expected to have more activity. 2-(p-Dimethylaminobenzylidene)-6-benzylidenecyclohexanone was synthesized through two steps. The first step was to synthesis 2-benzylidenecyclohexanone by reacting benzaldehyde with cyclohexanone in basic condition. The second step is reacted the product of first step with p-dimethylaminobenzaldehyde in acidic condition. The result was purified by recrystallization and characterized by melting point, thin layer chromatography, UV-Vis spectrophotometry, infrared spectrophotometry, and  $^1\text{H-NMR}$  spectrometry. Synthesis of 2-(p-Dimethylaminobenzylidene)-6-benzylidenecyclohexanone gave 41, 75 % yield. Infrared and  $^1\text{H-NMR}$  spectrum proved that the product was 2-(p-Dimethylaminobenzylidene)-6-benzylidenecyclohexanone aimed.

Keyword : 2-(p-Dimethylaminobenzylidene)-6-benzylidenecyclohexanone;  $\alpha,\beta$  unsaturated carbonyl; 2-benzylidenecyclohexanone  
xiv + 60 pages; 33 figures; 8 tables; 3 appendixes  
Bibiliography : 27 (1973-2009)

## DAFTAR ISI

	Halaman
HALAMAN SAMBUNG.....	i
HALAMAN JUDUL.....	ii
HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS.....	iii
LEMBAR PENGESAHAN.....	iv
KATA PENGANTAR.....	v
HALAMAN PERSETUJUAN PUBLIKASI KARYA ILMIAH.....	vii
ABSTRAK.....	viii
ABSTRACT.....	ix
DAFTAR ISI.....	x
DAFTAR GAMBAR.....	xi
DAFTAR TABEL.....	xiii
DAFTAR LAMPIRAN.....	xiv
<b>BAB 1 PENDAHULUAN.....</b>	<b>1</b>
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Tujuan.....	2
<b>BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA.....</b>	<b>3</b>
2.1 Modifikasi Struktur.....	3
2.2 Senyawa Karbonil $\alpha$ , $\beta$ tidak jenuh.....	3
2.3 2-Benzilidenasikloheksanon.....	4
2.4 p-Dimetilaminobenzaldehida.....	6
2.5 Teknik Isolasi dan Pemurnian.....	6
2.6 Identifikasi.....	11
<b>BAB 3 METODE PENELITIAN.....</b>	<b>18</b>
3.1 Alat.....	18
3.2 Bahan.....	18
3.3 Cara Kerja.....	18
<b>BAB 4 HASIL DAN PEMBAHASAN.....</b>	<b>24</b>
4.1 Sintesis 2-benzilidenasikloheksanon.....	24
4.2 Sintesis 2-(p-dimetilaminobenzilidena)-6-benzilidensikloheksanon.....	29
<b>BAB 5 KESIMPULAN DAN SARAN.....</b>	<b>39</b>
5.1 Kesimpulan.....	39
5.2 Saran.....	39
<b>DAFTAR ACUAN.....</b>	<b>40</b>

## DAFTAR GAMBAR

Gambar	Halaman
2.1 Mekanisme reaksi kondensasi aldol .....	4
2.2 Sintesis 2-Benzilidenasikloheksanon dalam suasana basa .....	4
2.3 Rumus bangun benzaldehida .....	5
2.4 Rumus bangun sikloheksanon .....	6
2.5 Rumus bangun p-dimetilaminobenzaldehida .....	6
3.1 UV <i>Cabinet</i> (Camag) .....	43
3.2 TLC <i>Scanner</i> 3 (Camag) .....	43
3.3 Spektrofotometer UV-Vis (Jasco) .....	43
3.4 Spektrofotometer FTIR (Shimadzu) .....	43
3.5 Alat penentu titik lebur (Stuart Scientific) .....	43
4.1 Senyawa hasil sintesis tahap pertama .....	44
4.2 Reaksi pembentukan senyawa 2-benzilidenasikloheksanon .....	25
4.3 Hasil kromatografi lapis tipis larutan a, b, dan c dengan fase gerak heksan- toluen (2:1) .....	44
4.4 Spektrum serapan Uv-Vis senyawa hasil sintesis tahap pertama .....	45
4.5 Spektrum serapan Uv-Vis benzaldehida .....	45
4.6 Spektrum serapan UV-Vis sikloheksanon .....	45
4.7 Spektrum overlay senyawa asal hasil sintesis tahap pertama .....	45
4.8 Spektrum inframerah senyawa hasil sintesis tahap pertama .....	46
4.9 Spektrum inframerah benzaldehida .....	47
4.10 Spektrum inframerah sikloheksanon .....	47
4.11 Senyawa hasil sintesis tahap kedua .....	48
4.12 Reaksi pembentukan senyawa 2-(p-Dimetilaminobenzilidena)-6- benzilidenasikloheksanon .....	30
4.13 Hasil kromatografi lapis tipis larutan a, b, dan c dengan fase gerak heksan- etil asetat (5:2) .....	48

4.14 Hasil kromatografi lapis tipis hasil sintesis dengan fase gerak heksan-etil asetat (5:2) .....	48
4.15 Spektrum serapan Uv-Vis senyawa hasil sintesis tahap kedua katalis HCl .....	49
4.16 Spektrum serapan Uv-Vis senyawa hasil sintesis tahap kedua katalis H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	49
4.17 Spektrum serapan Uv-Vis p-dimetilaminobenzaldehida .....	49
4.18 Spektrum overlay senyawa hasil sintesis tahap kedua .....	49
4.19 Spektrum inframerah senyawa hasil sintesis tahap kedua katalis HCl .....	50
4.20 Spektrum inframerah p-dimetilaminobenzaldehida .....	50
4.21 Spektrum inframerah senyawa hasil sintesis tahap kedua katalis H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	51
4.22 Spektrum <sup>1</sup> H-NMR senyawa hasil sintesis tahap kedua .....	52
4.23 Struktur 2-(p-Dimetilaminobenzilidena)-6-benzilidenasikloheksanon beserta penomorannya.....	37

## DAFTAR TABEL

Tabel	Halaman
4.1 Karakterisasi jarak lebur.....	53
4.2 Karakterisasi nilai Rf yang dihasilkan senyawa pemula dan senyawa hasil sintesis tahap pertama.....	53
4.3 Spektrum inframerah senyawa hasil sintesis tahap pertama.....	54
4.4 Karakterisasi nilai Rf yang dihasilkan senyawa pemula dan senyawa hasil sintesis tahap kedua.....	54
4.5 Karakterisasi jarak lebur sintesis tahap kedua.....	55
4.6 Spektrum inframerah senyawa hasil sintesis tahap kedua katalis HCl.....	55
4.7 Spektrum inframerah senyawa hasil sintesis tahap kedua katalis H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	56
4.8 Geseran kimia spektrum <sup>1</sup> H-NMR senyawa hasil sintesis tahap kedua.....	56

## DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran	Halaman
1. Presentase rendemen hasil sintesis.....	57
2. Sertifikat Analisis Benzaldehida.....	59
3. Sertifikat Analisis p-Dimetilaminobenzaldehida.....	60



# **BAB 1**

## **PENDAHULUAN**

### **1.1 Latar Belakang**

Inflamasi merupakan reaksi lokal jaringan hidup terhadap suatu cedera atau luka. Pada proses inflamasi, dikenal beberapa kelompok mediator yang berperan dalam proses inflamasi. Mediator yang cukup berperan dalam proses inflamasi, pada akhir-akhir ini lebih diarahkan pada prostaglandin (PG) dan leukotrien. Salah satu strategi terapi inflamasi adalah menghambat biosintesis prostaglandin melalui penghambatan enzim siklooksigenase (Nurrochmad, Supardjan, & Sardjiman, 1998; Wilmana,P., & Gan,S, 2007).

Mekanisme kerja yang berhubungan dengan biosintesis prostaglandin ini mulai dilaporkan pada tahun 1971 oleh Vane yang memperlihatkan secara in vitro bahwa dosis rendah aspirin dan indometasin menghambat produksi enzimatik prostaglandin. Akan tetapi selain menghasilkan efek anti inflamasi, obat anti inflamasi non steroid (AINS) juga menghasilkan efek samping berupa induksi tukak lambung dan gangguan homeostatis ginjal. Efek samping ini muncul dikarenakan kebanyakan obat AINS bersifat asam (sebagai contoh asam mefenamat), sehingga lebih banyak terkumpul dalam sel yang bersifat asam seperti di lambung dan ginjal (Wilmana,P., & Gan,S, 2007).

Pada awal tahun 1990-an, ditemukan siklooksigenase (COX) inhibitor seperti rofecoxib, celecoxib, dan valdecoxib yang secara selektif menghambat induksi COX-2 yang menyebabkan inflamasi. Siklooksigenase inhibitor (Coxib) ini dapat mengurangi toksisitas terhadap gastrointestinal dan ginjal. Namun, pada penelitian selanjutnya ditemukan bukti bahwa inhibitor COX-2 selektif (khususnya rofecoxib dan valdecoxib) dapat menyebabkan efek samping akibat trombotik kardiovaskuler seperti infark miokard (Zarghi, Praveen Rao, & Knaus, 2007; Praveen Rao, Uddin, & Knaus, 2004).

Permasalahan tersebut menyebabkan berkembangnya penelitian untuk mendapatkan obat anti inflamasi lebih aman dan lebih baik efek terapinya. Turunan 2,6-dibenzilidenasikloheksanon yaitu 2,6-bis-(3-metoksi-4-hidroksi benzilidena)sikloheksanon dan 2,6-bis-(3,5-dimetil-4-hidroksibenzilidena)

sikloheksanon, telah terbukti mempunyai aktivitas inhibitor siklooksigenase meskipun aktivitasnya masih rendah. Gugus hidroksi pada kedua senyawa tersebut mempunyai peranan yang penting untuk aktifitas anti inflamasi (Arief, Supardjan, & Sardjiman, 1998).

Selain gugus hidroksi, telah dilakukan penelitian bahwa gugus sulfonamide ( $\text{SO}_2\text{NH}_2$ ) juga memiliki peranan yang penting untuk aktivitas anti inflamasi. Senyawa turunan 2,6-dibenzilidenasikloheksanon yang direaksikan dengan gugus sulfonamid menghasilkan 2,6-bis-(4-sulfonamido benzilidena)sikloheksanon. Penghambatan efek inflamasi yang dihasilkan 2,6-bis-(4-sulfonamidobenzilidena)sikloheksanon sebesar 35%. Hal ini mungkin disebabkan lipofilisitas dari senyawa ini yang relatif rendah, lipofilisitas ( $\pi$ ) gugus sulfonamid adalah -1,82 (Hayun, 2008; Sardjoko, 1993).

Dalam rangka meningkatkan lipofilisitas senyawa 2,6-bis-(4-sulfonamido benzilidena)sikloheksanon, salah satu gugus sulfonamida dapat digantikan dengan gugus lain yang lebih lipofil. Contoh gugusan yang memiliki lipofilisitas lebih tinggi daripada sulfonamida diantaranya adalah gugus 4-dimetilamino dengan nilai lipofilisitas ( $\pi$ ) 0,18. Pada penelitian ini akan disintesis senyawa 2-(p-dimetilaminobenzilidena)-6-benzilidenasikloheksanon sebagai senyawa antara untuk sintesis 2-(4'-sulfonamidobenzilidena)-6-(4"-dimetilaminobenzilidena) sikloheksanon yang diharapkan mempunyai aktivitas anti inflamasi yang lebih besar dari senyawa 2,6-bis-(4-sulfonamidobenzilidena)sikloheksanon (Sardjoko, 1993).

## 1.2 Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan untuk mendapatkan senyawa 2-(p-dimetilaminobenzilidena)-6-benzilidenasikloheksanon melalui sintesis kimia dari 2-benzilidenasikloheksanon dan p-dimetilaminobenzaldehida.

## **BAB 2**

### **TINJAUAN PUSTAKA**

#### **2.1 Modifikasi Struktur**

Modifikasi struktur merupakan pengembangan struktur senyawa asal yang sudah diketahui aktivitas biologinya. Pengembangan ini dapat mengakibatkan perubahan sifat fisika dan kimia, yang selanjutnya dapat menyebabkan perubahan distribusi dalam sel jaringan, perjalanan sampai ke tempat kerja, pola metabolisme dan sekresi. Perubahan ini dapat mengakibatkan perubahan pada potensi aktivitasnya. Modifikasi struktur molekul mungkin menemukan efek samping yang semula tidak terduga dan efek samping ini kemudian dijadikan senyawa penuntun dalam rancangan obat (Nogrady, 1985).

Menurut Schueler, modifikasi struktur mempunyai beberapa keuntungan sebagai berikut (Siswandono & Bambang, S, 1995):

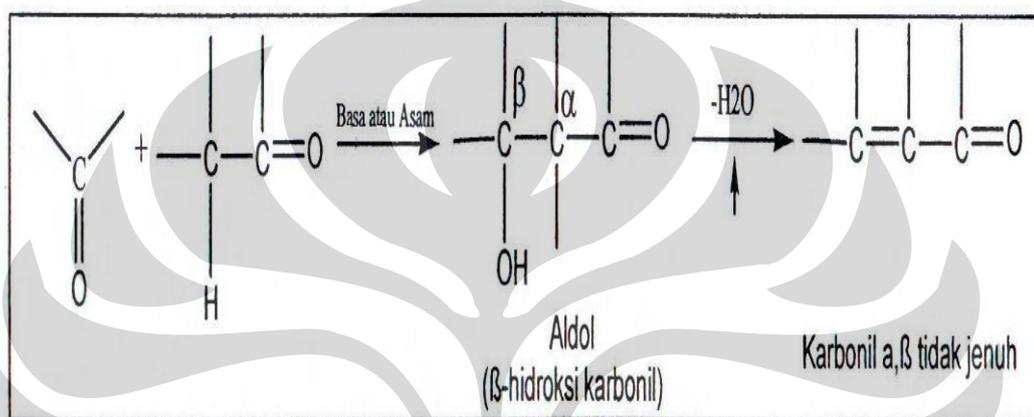
1. Senyawa homolog atau analog kemungkinan besar mempunyai sifat farmakologis yang sama dengan senyawa induk.
2. Kemungkinan produk yang dihasilkan mempunyai aktivitas farmakologis yang lebih besar.
3. Data yang diperoleh dapat menjelaskan hubungan struktur dan aktivitas.
4. Metode sintesis dan uji biologis yang digunakan sama sehingga menghemat waktu dan biaya.
5. Produksi obat baru menjadi lebih ekonomis.

#### **2.2 Senyawa Karbonil $\alpha$ , $\beta$ Tidak Jenuh**

Senyawa karbonil  $\alpha$ ,  $\beta$  tidak jenuh merupakan senyawa yang mempunyai ikatan rangkap terkonjugasi dimana terdapat ikatan rangkap karbon-karbon ( $C=C$ ) dan ikatan rangkap karbon-oksigen ( $C=O$ ) yang dipisahkan oleh satu ikatan tunggal karbon-karbon ( $C-C$ ). Karena konjugasi ini, senyawa karbonil  $\alpha$ ,  $\beta$  tidak jenuh hanya memiliki sifat dari satu gugus fungsi saja, tapi memiliki sifat dari kedua gugus fungsi. Sifat dari ikatan rangkap karbon-karbon ( $C=C$ ) akan memudahkan terjadinya adisi elektrofil dari asam dan halogen, hidrogenasi dan hidroksilasi.

Sedangkan sifat dari gugus karbonil (C=O) adalah memudahkan dalam substitusi nukleofilik pada ester atau adisi nukleofilik pada keton (Morrison & Boyd, 1973).

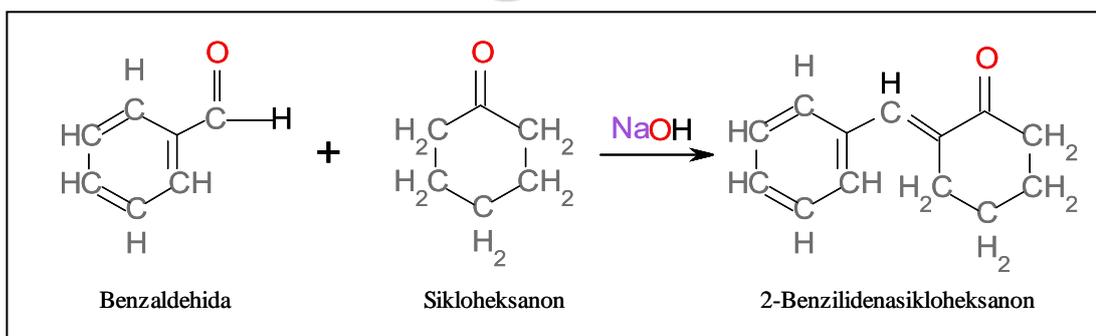
Cara yang umum digunakan untuk memperoleh senyawa karbonil  $\alpha$ ,  $\beta$  tidak jenuh adalah dengan kondensasi aldol. Reaksi ini merupakan konversi dari dua keton atau antara aldehid dan keton membentuk  $\beta$ -hidroksi keton dengan katalis asam atau basa, yang selanjutnya terjadi dehidrasi sehingga membentuk keton tidak jenuh. (Morrison & Boyd, 1973; Fessenden & Fessenden, 1986).



Gambar 2.1 Mekanisme reaksi kondensasi aldol  
[Sumber: Morrison & Boyd, 1973]

### 2.3 2-Benzilidenasikloheksanon

2-Benzilidenasikloheksanon merupakan suatu senyawa yang memiliki struktur karbonil  $\alpha$ ,  $\beta$  tidak jenuh di satu posisi yaitu di atom nomor dua inti sikloheksanon. Senyawa ini diperoleh melalui kondensasi aromatik (benzaldehida atau turunannya) dengan inti keton alifatik/alisiklik (sikloheksanon) dengan adanya alkali. 2-Benzilidenasikloheksanon memiliki nilai jarak lebur sebesar 52-54°C (Furniss, Hannaford, Rogers, Smith, & Tatchel, 1978).

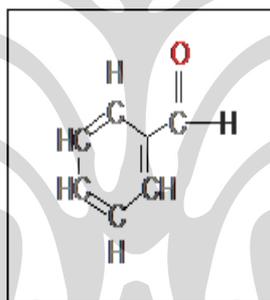


Gambar 2.2 Skema reaksi sintesis 2-benzilidenasikloheksanon dalam suasana basa

### 2.3.1 Benzaldehida

Benzaldehida mempunyai rumus molekul  $C_7H_6O$ ; berat molekul (BM) 106,12; merupakan cairan tidak berwarna, menguap dengan pemanasan. Benzaldehida larut dalam 350 bagian air; bercampur dengan alkohol; eter dan minyak; mempunyai titik didih sebesar  $179^{\circ}C$  dan jarak lebur  $-56,5^{\circ}C$ . Senyawa ini akan menjadi kekuningan dalam penyimpanan dan teroksidasi oleh udara membentuk asam benzoat. Senyawa ini harus disimpan dalam tempat tertutup dan terlindung dari cahaya. (Windholz, Budhavari, Stroumtsos, & Fertig, 2001).

Spektrum ultraviolet dalam pelarut etanol memberikan serapan maksimum pada panjang gelombang 245 nm. Spektrum inframerah benzaldehida spesifik memberikan puncak-puncak pada bilangan gelombang  $1700\text{ cm}^{-1}$ ,  $1210\text{ cm}^{-1}$ ,  $1610\text{ cm}^{-1}$ ,  $1175\text{ cm}^{-1}$ ,  $1318\text{ cm}^{-1}$ , dan  $753\text{ cm}^{-1}$  (Moffat, Jackson, Moss, Widdop, & Greenfield, 1986).

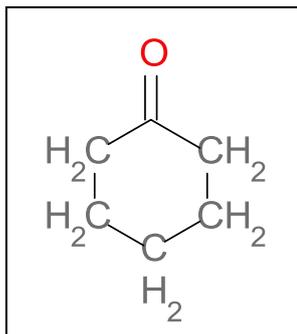


Gambar 2.3 Rumus bangun benzaldehida

[Sumber: Windholz, Budhavari, Stroumtsos, & Fertig, 2001]

### 2.3.2 Sikloheksanon

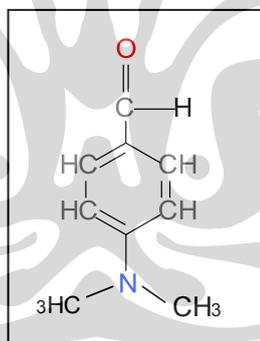
Sikloheksanon mempunyai rumus molekul ( $C_6H_{10}O$ ); berat molekul (BM) 98,14. Merupakan cairan menyerupai minyak dan berbau seperti peppermint dan aseton. Senyawa ini larut dalam air, eter dan pelarut organik lain dan memiliki jarak lebur sebesar  $-32,1^{\circ}C$ . Sikloheksanon diperoleh dari sikloheksanol dengan dehidrogenasi atau oksidasi (menghasilkan sikloheksanon dan asam adipat) atau dari oksidasi sikloheksana (menghasilkan sikloheksanon dan sikloheksanol). Keterpaparan yang berlebihan dari sikloheksanon dapat menyebabkan iritasi pada mata dan membran mukosa; sakit kepala; narkosis; koma; dermatitis (Windholz, Budhavari, Stroumtsos, & Fertig, 2001; Farmakope Indonesia Edisi IV, 1995).



Gambar 2.4 Rumus bangun sikloheksanon  
[Sumber: Windholz, Budhavari, Stroumtsos, & Fertig, 2001]

#### 2.4 p-Dimetilaminobenzaldehida

p-Dimetilaminobenzaldehida mempunyai rumus molekul  $C_9H_{11}NO$ ; berat molekul (BM) 149,19; berupa kristal granul kecil berwarna seperti lemon dan dapat berubah menjadi pink apabila terpapar cahaya; larut dalam alkohol, eter, kloroform, asam asetat dan pelarut organik lain; mempunyai jarak lebur sebesar  $74^\circ C$  (Windholz, Budhavari, Stroumtsos, & Fertig, 2001; Farmakope Indonesia Edisi IV, 1995).



Gambar 2.5 Rumus bangun p-Dimetilaminobenzaldehida  
[Sumber: Windholz, Budhavari, Stroumtsos, & Fertig, 2001]

#### 2.5 Teknik Isolasi dan Pemurnian

Isolasi terhadap hasil akhir dari suatu reaksi, dibutuhkan untuk mendapatkan suatu produk yang murni dari campuran reaksi. Hasil reaksi yang masih berada dalam campuran mungkin saja masih mengandung pelarut, reagen yang berlebihan ataupun kemungkinan produk yang diinginkan bercampur dengan hasil reaksi lain yang tidak diinginkan (Furniss, Hannaford, Rogers, Smith, & Tatchel, 1978).

### 2.5.1 Ekstraksi Pelarut

Untuk tahap pertama pemisahan dan pemurnian komponen hasil reaksi umumnya melibatkan proses ekstraksi pelarut. Pelarut yang umumnya dipilih untuk ekstraksi adalah dietil eter atau diisopropil eter, benzen, toluen, kloroform dan metilen klorida. Pelarut-pelarut tersebut dipilih berdasarkan sifat kelarutan zat yang akan diekstraksi terhadap pelarut dan berdasarkan kemudahan pelarut tersebut dapat dipisahkan dengan solut.

### 2.5.2 Teknik filtrasi

Filtrasi terhadap suatu campuran setelah suatu reaksi berlangsung, merupakan hal penting karena dapat mengisolasi produk yang berada dalam bentuk padatan dari pelarutnya maupun memisahkan zat pengotor dan reaktan yang tidak larut dari produk reaksi yang masih berada dalam larutan.

### 2.5.3 Teknik rekristalisasi

Senyawa organik berbentuk padat yang diisolasi dari suatu hasil reaksi organik jarang yang sudah berada dalam bentuk murni. Pemurnian dari senyawa tersebut umumnya efektif dengan cara rekristalisasi menggunakan pelarut maupun campuran pelarut yang sesuai.

Proses rekristalisasi terdiri dari (Mullin, 2009):

- a. Melarutkan senyawa yang belum murni kedalam pelarut yang sesuai (pada waktu titik didihnya) hingga larutan tersebut jenuh.
- b. Menyaring larutan panas tersebut sehingga zat pengotor yang tidak larut akan terpisah.
- c. Mendinginkan filtrat panas tersebut. Hal ini akan membuat zat yang tadinya terlarut akan mengkristal.
- d. Pisahkan kristal dari supernatant dan keringkan.

Pada proses rekristalisasi, pemilihan pelarut merupakan salah satu syarat tercapainya pemurnian yang baik. Pelarut rekristalisasi yang baik memiliki sifat-sifat (Mullin, 2009):

- a. Melarutkan zat yang dimurnikan pada temperatur tinggi dan hanya jumlah kecil yang terlarut pada temperatur rendah.
- b. Tidak bereaksi dengan zat yang dimurnikan.
- c. Mudah dihilangkan dari produk yang murni.

Contoh pelarut yang umum digunakan untuk teknik rekristalisasi adalah air terdestilasi, metanol, etanol, aseton, etil asetat, asam asetat glasial, kloroform, dietil eter, benzene, dioksan, dan sikloheksan. Dalam proses pemilihan pelarut rekristalisasi dapat juga digunakan dua pelarut apabila tidak ada pelarut tunggal yang cocok untuk melarutkan zat campuran tersebut.

#### **2.5.4 Kromatografi Lapis Tipis**

Kromatografi didefinisikan sebagai suatu prosedur pemisahan zat terlarut oleh suatu migrasi diferensial dinamis dalam sistem yang terdiri dari dua fase atau lebih, salah satu sistemnya bergerak berkesinambungan dalam arah tertentu dan di dalamnya zat-zat tersebut menunjukkan perbedaan mobilitas disebabkan adanya perbedaan dalam adsorpsi, partisi, kelarutan, ukuran molekul atau kerapatan molekul ion (Fried & Sherma, 1996).

Salah satu metode kromatografi yang sering dilakukan dengan fase diam berupa zat padat adalah kromatografi lapis tipis yang telah dikembangkan sejak tahun 1938. Kromatografi lapis tipis dalam pelaksanaannya lebih mudah, lebih murah, dan peralatan yang digunakan lebih sederhana (Fried & Sherma, 1996).

Kromatografi Lapis Tipis (KLT) sering digunakan untuk analisis kualitatif skala besar dan dapat juga digunakan untuk analisis kuantitatif. Saat ini metode KLT banyak digunakan untuk menganalisis kemurnian dari suatu senyawa secara sederhana, memisahkan dan mengidentifikasi komponen-komponen zat dalam suatu campuran, menganalisis komponen-komponen yang terkandung dalam suatu campuran senyawa secara kuantitatif (Touchstone & Dobbins, 1983).

#### 2.5.4.1 Fase Gerak

Fase gerak yang sesuai pada KLT dapat diketahui dengan uji pendahuluan untuk memastikan eluen yang paling memuaskan sebagai fase gerak. Fase gerak dapat diubah-ubah dengan cara mengkombinasi pelarut agar diperoleh kepolaran yang tepat untuk pemisahan tertentu (Gandjar & Rohman, 2007).

Fase gerak harus mempunyai kemurnian yang sangat tinggi karena KLT merupakan teknik yang sensitif. Penambahan pelarut yang bersifat sedikit polar seperti dietil eter ke dalam non polar seperti metil benzen akan meningkatkan harga  $R_f$  secara signifikan. Pelarut yang menyebabkan semua komponen tetap berada dalam jarak yang dekat dengan titik awal atau komponen bergerak dekat dengan garis batas pelarut, maka pelarut tersebut dianggap pelarut yang kurang cocok. Jika dalam percobaan pendahuluan terlihat bahwa tidak ada pelarut murni tunggal yang dapat memberikan kromatogram yang baik, maka penting untuk meneliti kemampuan pelarut campuran sebagai fase gerak (Gandjar & Rohman, 2007).

#### 2.5.4.2 Fase Diam

Fase diam yang digunakan dalam KLT merupakan penjerap berukuran kecil dengan diameter partikel antara 10-30  $\mu\text{m}$ . Semakin kecil ukuran rata-rata partikel fase diam dan semakin sempit kisaran ukuran fase diam, maka semakin baik kinerja KLT dalam hal efisiensinya dan resolusinya (Gandjar & Rohman, 2007).

Penyerap untuk KLT umumnya yang paling banyak digunakan adalah silika gel ( $\text{SiO}_2$ ), alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), tanah diatom (kieselgur) dan serbuk selulosa. Silika gel bersifat asam dan berguna untuk kromatografi partisi maupun penyerapan. Alumina yang bersifat basa terutama digunakan untuk kromatografi penyerapan. Tanah diatom bersifat netral dan digunakan sebagai penyangga untuk kromatografi partisi. Selulosa digunakan sebagai adsorben agar waktu yang dibutuhkan untuk pemisahan berkurang dan dapat meningkatkan sensitivitas deteksi (Gritter, James, & Arthur, 1991).

Sebelum digunakan, sebaiknya pelat kromatografi yang dilapisi adsorben dimurnikan dulu dengan cara mengelusnya menggunakan *prewashing agent* yaitu

metanol. Hal ini dimaksudkan untuk membersihkan pelat dari pengotor-pengotor selain air. Selain dimurnikan dengan metanol, pelat juga harus diaktifkan dulu dengan pemanasan. Tujuannya adalah untuk mengangkat air yang mungkin terdapat pada permukaan fase diam. Temperatur yang digunakan maupun waktu pemanasan jangan terlalu tinggi karena dapat menyebabkan perubahan pada komposisi fase diam. Temperatur juga jangan terlalu rendah karena dikhawatirkan masih ada sisa-sisa dari metanol sebagai *prewashing agent* (Sherma & Fried, 1996).

Faktor retardasi (*R<sub>f</sub>*) didefinisikan sebagai perbandingan antara jarak rambat zat dengan jarak rambat eluen. *R<sub>f</sub>* merupakan sifat khas dari suatu cuplikan untuk identifikasi suatu zat (Sherma & Fried, 1996).

#### 2.5.4.3 Densitometri

Densitometri merupakan pengukuran sifat-sifat absorpsi atau fluoresensi suatu zat langsung pada kromatogram lapisan tipis menggunakan alat dengan sumber cahaya tunggal atau ganda, baik berdasarkan cahaya yang ditransmisikan maupun yang direfleksikan oleh bercak pada lempeng (Harmita, 2006).

Deteksi kromatogram merupakan tahap akhir yang penting dalam kromatografi. Jenis sumber cahaya yang digunakan pada densitometri juga bermacam-macam, tergantung pada panjang gelombang yang digunakan, yaitu (Sherma & Fried, 1996):

- a. Lampu deuterium (untuk panjang gelombang 190-400 nm)
- b. Lampu raksa atau xenon (untuk panjang gelombang 254-578 nm)
- c. Lampu wolfram atau tungsten (untuk panjang gelombang 400-800 nm)

Pada sistem serapan dapat dilakukan dengan model pantulan atau transmisi. Pada cara pantulan, yang diukur adalah sinar yang dipantulkan yang dapat menggunakan sinar tampak maupun ultraviolet. Sementara itu, cara transmisi dilakukan dengan menyinari bercak dari satu sisi dan mengukur sinar yang diteruskan pada sisi lain. Sistem fluoresensi biasanya lebih disenangi jika senyawa itu dapat dibuat berfluoresensi. Batas deteksi sistem ini lebih rendah dan kelinieran respon dan selektifitasnya lebih tinggi (Deinstrop, 2007).

### 2.5.5 Penetapan Jarak Lebur

Suatu kristal senyawa organik dianggap murni jika mempunyai jarak lebur yang tegas dan tajam; dimana jarak leburnya (yaitu rentang atau perbedaan antara suhu saat pertama kali kristal mulai meleleh dengan suhu saat kristal mencair seluruhnya) tidak lebih dari  $0,5-1^{\circ}\text{C}$  (Furniss, Hannaford, Rogers, Smith, & Tatchel, 1978).

Keberadaan sejumlah kecil zat pengotor yang larut maupun yang larut sebagian dalam suatu zat, biasanya akan membuat kenaikan jarak lebur dan menyebabkan zat tersebut akan mulai melebur pada suhu yang lebih rendah daripada zat murninya. Jadi dapat disimpulkan bahwa nilai jarak lebur dapat menjadi kriteria yang berharga mengenai kemurnian suatu senyawa organik (Furniss, Hannaford, Rogers, Smith, & Tatchel, 1978).

Untuk menentukan nilai jarak lebur suatu zat yang belum diketahui secara pasti nilainya, secara praktis disarankan untuk mengisi dua pipa kapiler dengan zat tersebut. Kemudian salah satu pipa kapiler dimasukkan ke dalam alat penentu jarak lebur yang suhu alatnya dinaikkan secara cepat untuk memperkirakan nilai jarak lebur tersebut. Setelah itu keluarkan pipa kapiler tersebut dan suhu alat penentu jarak lebur diturunkan hingga suhunya  $30^{\circ}\text{C}$ . Lalu pipa kapiler yang kedua dimasukkan ke dalam alat untuk ditentukan jarak leburnya secara lebih akurat dengan menggunakan perkiraan suhu lebur dari pipa kapiler pertama tadi (Furniss, Hannaford, Rogers, Smith, & Tatchel, 1978).

## 2.6 Identifikasi

### 2.6.1 Spektrofotometri UV-Vis

Spektrum UV-Vis merupakan hasil interaksi antara radiasi elektromagnetik (REM) dengan molekul. REM merupakan bentuk energi radiasi yang mempunyai sifat gelombang dan partikel (foton). Spektrofotometri UV-Vis digunakan terutama untuk analisa kuantitatif, tetapi dapat juga untuk analisa kualitatif. Untuk analisa kualitatif yang diperhatikan antara lain, membandingkan  $\lambda$  maksimum, serapan, daya serap, serta spektrum serapannya (Harmita, 2006).

Spektrofotometri dapat digunakan untuk mengukur besarnya energi yang diabsorpsi/diteruskan. Jika radiasi monokromatik melewati larutan yang mengandung zat yang dapat menyerap, maka radiasi ini akan dipantulkan, diabsorpsi oleh zatnya dan sisanya ditransmisikan (Harmita, 2006).

Elektron-elektron yang mengalami transisi energi elektronik pada waktu terjadi penyerapan cahaya dapat dibagi menjadi:

a.  $\sigma$  elektron

Elektron-elektron ini membentuk ikatan tunggal pada senyawa jenuh, misalnya alkana. Transisi elektronik yang terjadi yaitu transisi  $\sigma \longrightarrow \sigma^*$ , memerlukan energi yang tinggi yaitu terjadi pada daerah ultraviolet vakum (dibawah 210 nm).

b. n elektron

Elektron valensi ini tidak membentuk ikatan kimia berupa pasangan elektron sunyi (*lone pairs*), misalnya pada O, N, S atau halogen. Transisi elektronik yang terjadi yaitu transisi  $n \longrightarrow \pi^*$ , ditandai oleh intensitas serapan yang rendah.

c.  $\pi$  elektron

Elektron-elektron ini membentuk ikatan rangkap yang merupakan pertautan (*overlap*) orbit p (p orbital) yang sejajar dari dua atom. Posisi serapan adalah sekitar 180-200 nm, dan disebabkan oleh transisi  $\pi \longrightarrow \pi^*$  yang ditandai dengan intensitas serapan yang kuat.

Penyerapan radiasi cahaya tampak dan ultraviolet memungkinkan terjadinya transmisi  $n \longrightarrow \pi^*$ ,  $\pi \longrightarrow \pi^*$ ,  $n \longrightarrow \sigma^*$ ,  $\sigma \longrightarrow \sigma^*$ .

Dalam urutan tersebut energi yang dibutuhkan untuk transisi  $\sigma \longrightarrow \sigma^*$  sangat besar sehingga senyawa seperti hidrokarbon yang hanya mempunyai  $\sigma$  elektron tidak mempunyai serapan pada daerah ultraviolet dekat. Transisi energi terendah adalah transisi,  $n \longrightarrow \pi$  yaitu pada daerah panjang gelombang yang lebih panjang, misalnya senyawa aldehid atau keton jenuh menunjukkan serapan dengan intensitas rendah sekitar 280 nm (Harmita, 2006).

Pemilihan pelarut yang digunakan dalam spektrofotometer UV-Vis sangat penting, pelarut tidak boleh mengabsorpsi cahaya pada daerah panjang gelombang dimana dilakukan pengukuran sampel. Umumnya pelarut yang tidak mengandung

sistem terkonjugasi sesuai untuk digunakan dalam spektrofotometer UV-Vis. Pelarut yang umum digunakan adalah air, etanol, metanol dan n-heksan, karena pelarut ini transparan pada daerah UV (Harmita, 2006).

### 2.6.2 Spektrofotometri Inframerah

Spektrofotometri inframerah merupakan suatu metode analisis kimia yang digunakan untuk menganalisis molekul senyawa organik, dalam hal ini mendeteksi gugus fungsional, mengidentifikasi senyawa dan menganalisis campuran (Skoog, 1992).

Daerah inframerah dibagi menjadi tiga sub daerah, yaitu: sub daerah inframerah dekat dengan bilangan gelombang  $14290-4000\text{ cm}^{-1}$ , sub daerah inframerah sedang dengan bilangan gelombang  $4000-400\text{ cm}^{-1}$ , dan sub daerah inframerah jauh dengan bilangan gelombang  $700-200\text{ cm}^{-1}$  (Silverstein, Webster, & Kiemle, 2005).

Dari ketiga sub daerah tersebut, hanya sub daerah inframerah sedang yang lazim digunakan untuk elusidasi struktur senyawa organik. Dua molekul senyawa yang berbeda struktur kimianya, berbeda pula spektrum inframerahnya. Hal ini karena macam ikatan yang berbeda, frekuensi vibrasinya tidak sama, serta walaupun macam ikatan sama, tetapi berada dalam senyawa yang berbeda, frekuensi vibrasinya juga berbeda (karena kedua ikatan yang sama tersebut berada dalam lingkungan yang berbeda). Sehingga dapat dikatakan bahwa spektrum inframerah merupakan spektrum sidik jari dari suatu senyawa. Dalam spektrum inframerah, yang perlu diperhatikan adalah: letaknya (frekuensinya), bentuk (melebar atau tajam), intensitas pita (kuat, sedang, lemah) yang berharga untuk identifikasi (Harmita, 2006).

Spektrum inframerah bersifat khas untuk senyawa kimia tertentu, dengan pengecualian isomer optik yang mempunyai spektrum identik. Seringkali perbedaan kecil dalam struktur menghasilkan perbedaan yang signifikan dalam spektrum. Spektrum inframerah mengandung banyak serapan yang berhubungan dengan sistem vibrasi yang berinteraksi dalam suatu molekul memberikan pita-pita serapan yang karakteristik dalam spektrumnya. Corak pita ini dikenal sebagai sidik jari molekul tersebut yang merupakan daerah yang mengandung sejumlah

besar vibrasi yang tidak dapat dimengerti dari  $900\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$  dan daerah ini disebut daerah sidik jari (Sudjadi, 1985).

Untuk melakukan identifikasi suatu senyawa yang tidak diketahui, dapat membandingkan spektrum infra merahnya dengan sejumlah spektrum baku yang dibuat pada kondisi yang sama. Senyawa yang memberikan spektrum inframerah yang sama maka senyawa tersebut sama (Sudjadi, 1985).

Analisis dalam spektrofotometri inframerah berdasarkan frekuensi vibrasi dari suatu senyawa, dimana masing-masing senyawa memiliki frekuensi vibrasi yang tidak sama. Faktor-faktor yang dapat mempengaruhi vibrasi antara lain (Harmita, 2006):

1. *Coupling vibrasional*

Pada gugus yang mengalami *coupling*, maka gugus tersebut akan mempunyai dua pita vibrasi ulur, yaitu simetris dan asimetris yang memiliki frekuensi vibrasi yang berbeda.

2. Ikatan hidrogen

Adanya ikatan hidrogen pada suatu gugus karbonil dalam asam salisilat akan memperpanjang ikatan gugus tersebut. Akibatnya kekuatan ikatan tersebut berkurang sehingga pita vibrasinya muncul pada frekuensi yang lebih rendah.

3. Efek induksi

Unsur yang bersifat elektronegatif cenderung untuk menarik elektron kedalam antara atom karbon dan oksigen dalam ikatan  $\text{C}=\text{O}$  sehingga ikatan tersebut menjadi lebih kuat. Akibatnya pita vibrasinya muncul pada frekuensi yang lebih tinggi.

4. Efek resonansi (Mesomeri)

Adanya ikatan  $\text{C}=\text{C}$  yang bertetangga dengan gugus karbonil menyebabkan terjadinya delokalisasi elektron pada ikatan  $\text{C}=\text{O}$  dan ikatan rangkap. Akibatnya ikatan  $\text{C}=\text{O}$  akan lebih bersifat sebagai ikatan tunggal, kekuatan ikatannya melemah sehingga pita vibrasinya akan muncul pada frekuensi yang lebih rendah.

#### 5. Sudut ikatan

Cincin beranggotakan enam dengan gugus karbonil tidak begitu tegang, sehingga pita vibrasi ikatan C=O muncul seperti ikatan C=O dalam keton normal. Penurunan ukuran cincin akan menaikkan frekuensi vibrasi ikatan C=O.

#### 6. Efek medan

Dua gugus yang bersifat elektrostatik akan saling mempengaruhi frekuensi vibrasi masing-masing gugus karena terjadi interaksi ruang.

Pada dasarnya konfigurasi spektrofotometer inframerah ada dua macam, yaitu (Harmita, 2006):

a. Spektrofotometer inframerah dispersiv, terdiri dari sumber energi, tempat contoh, sistem untuk pemilihan panjang gelombang, detektor serta alat pembaca atau pencatat (*recorder*).

b. Spektrofotometer jenis *Fourier Transform Infra Red* (FTIR)

Spektrofotometer jenis ini mempunyai konfigurasi serta komponen-komponen yang sangat berbeda dengan spektrofotometer inframerah dispersiv. FTIR menggunakan interferometer sebagai komponen pemisahan panjang gelombang. Sedangkan detektor yang digunakan terbuat dari bahan tertentu yang mampu menerima sinyal yang sangat cepat.

FTIR mempunyai beberapa keunggulan dibanding spektrofotometer inframerah dispersiv, yaitu:

a. Semua frekuensi dari spektrum akan berkumpul secara simultan dengan waktu yang sangat cepat (dalam periode detik) sehingga waktu analisisnya cepat.

b. Jumlah energi yang mencapai detektor jauh lebih besar, karena tidak dibatasi oleh lebar celah seperti spektrofotometer inframerah dispersiv.

c. Spektrum yang dihasilkan sudah dalam bentuk digital.

Untuk sampel dalam bentuk cairan dapat diukur dalam bentuk cairan murni ataupun dalam bentuk larutan. Cairan murni diukur diantara plat NaCl dan jumlah sampel yang dibutuhkan 1-10 mg. Untuk sampel dalam bentuk larutan digunakan plat NaCl diantara sel dengan ketebalan 0,1-1 mm. Volume yang dibutuhkan adalah 0,1-1 ml dari larutan dengan konsentrasi antara 0,05-10 %.

Pelarut yang digunakan berupa pelarut murni yang tidak memberikan serapan pada daerah yang akan menunjukkan puncak-puncak spesifik senyawa yang akan diukur. Pelarut yang biasa digunakan adalah karbon tetraklorida ( $\text{CCl}_4$ ) dan karbon disulfida ( $\text{CS}_2$ ). Untuk sampel dalam bentuk padat dapat diukur dalam bentuk pelet ataupun serbuk menggunakan KBr sebagai pembawa (Silverstein, Webster, & Kiemle, 2005).

FTIR mempunyai kemampuan analisis yang sangat cepat dan mempunyai kepekaan tinggi sehingga dapat memantau seluruh daerah spektrum inframerah dari setiap puncak yang terelusi dengan kepekaan tinggi. Walaupun demikian spektrometer inframerah tidak dapat mengidentifikasi secara utuh struktur molekul suatu zat dan masih diperlukan metode lain, seperti spektrometri resonansi magneti inti (NMR).

### 2.6.3 Spektrometri resonansi magnet inti ( $^1\text{H-NMR}$ )

Spektrometri resonansi magnet proton ( $^1\text{H-NMR}$ ) dapat menentukan banyaknya jenis lingkungan atom yang berbeda yang ada dalam molekul, berapa atom hidrogen pada masing-masing jenis lingkungan hidrogen, serta berapa banyak atom hidrogen yang ada pada atom karbon tetangga (Harmita, 2007).

Munculnya berbagai signal resonansi disebabkan karena proton dalam molekul berada dalam lingkungan kimia yang berlainan. Signal-signal resonansi tersebut letaknya dipisahkan oleh pergeseran kimia (*chemical shift*). Tidak semua signal sederhana (berupa garis tunggal atau singlet), beberapa signal mengikuti pola *splitting* yang karakteristik, seperti doublet, triplet, kuartet, dan sebagainya. Terjadi *splitting* disebabkan oleh spin-spin *coupling*, yaitu interaksi magnetik dari suatu inti dengan inti lainnya (Harmita, 2007).

Dengan pergeseran kimia dapat diketahui macam lingkungan kimia dari proton. Dengan integrasi dapat diketahui jumlah relatif dari proton yang ada. Sedang dari spin-spin *coupling* dapat diketahui hubungan posisi antara inti-inti yang saling berintegrasi, karena besarnya integrasi yang disebut *coupling constant* (J) tergantung kepada jumlah serta jenis ikatan yang memisahkan inti-inti tersebut (Harmita, 2007).

Geseran kimia (*chemical shift*) berasal dari medan magnet sekunder yang ditimbulkan oleh peredaran elektron mengelilingi inti dibawah (induksi) medan magnet terapan. Medan magnet sekunder ini relatif lebih kecil dan arahnya dapat searah atau berlawanan arah dengan medan terapan. Akibatnya medan magnet efektif yang diterima inti akan lebih kecil atau lebih besar daripada medan terapan. Geseran kimia didefinisikan sebagai rasio atau kekuatan perlindungan inti dengan medan terapan yang digunakan. Jadi geseran kimia merupakan fungsi dari inti dan lingkungannya, dan berkaitan dengan jumlah molekular (Harmita, 2007).

Spektrum NMR berupa grafik intensitas terhadap frekuensi. Spektrum NMR muncul pada frekuensi berlainan yang biasanya ditulis dalam satuan ppm (*part per million*) dan disebut geseran kimia. Sebagai acuan geseran kimia nol, diperlukan standar internal yang pada  $^1\text{H-NMR}$  adalah tetrametilsilan (TMS). Dengan mempertimbangkan geseran kimia dan integrasi (luas area dibawah kurva NMR), informasi mengenai struktur molekul dan dinamikanya dapat diperoleh (Bumich, 2005).

Tetrametilsilan (TMS) dipilih sebagai standar internal karena bersifat inert, titik didihnya rendah sehingga mudah dihilangkan, larut dalam kebanyakan pelarut organik, memberikan signal yang tajam (singlet) 12 proton, dan karena proton pada gugus metilnya lebih *shielded* dibandingkan proton dari senyawa lain. (Harmita, 2007).

## BAB 3 METODE PENELITIAN

### 3.1 Alat

Spektrofotometer *Foreir Transform Infrared* (FTIR) 8400S (Shimadzu), alat penentu jarak lebur (Stuart Scientific), *Thin Layer Chromatography* (TLC) *Scanner III* (Camag), Spektrofotometer UV-Vis (Jasco), *vacuum rotary evaporator*, Spektrometer  $^1\text{H-NMR}$  JNM ECA-500 (Jeol), pengaduk magnetik, timbangan analitik, bejana (Camag), UV *cabinet* (Camag), corong Buchner, desikator, oven vakum, corong pisah, dan alat-alat gelas.

### 3.2 Bahan

Sikloheksanon (Merck, Jerman), p-Dimetilaminobenzaldehida (Merck, Jerman), Benzaldehida (Merck, Jerman), Toluena (Merck, Jerman), Natrium hidroksida (Mallinckrodt, Swiss), Natrium sulfat (Mallinckrodt, Swiss),  $\text{HCl}_{(p)}$  (Merck, Jerman),  $\text{H}_2\text{SO}_{4(p)}$  (Merck, Jerman), Asam asetat glasial (Merck, Jerman), Lempeng silika gel F<sub>254</sub> (Merck, Jerman), Etanol p.a (Merck, Jerman), Metanol p.a (Merck, Jerman), Etil asetat (Mallinckrodt, Swiss), Heksana (Merck, Jerman), KBr (Mallinckrodt, Swiss).

### 3.3 Cara Kerja

#### 3.3.1 Sintesis 2-Benzilidenasikloheksanon (sintesis tahap pertama)

Dibuat campuran benzaldehida sebanyak 34 g (0,32 mol) dengan 86,32 g (0,88 mol) sikloheksanon dalam Erlenmeyer yang telah dilengkapi dengan pengaduk magnetik. Kemudian Erlenmeyer tersebut direndam dalam air dingin dan ditambahkan perlahan tetes demi tetes 8 ml NaOH 10%, suhu dipertahankan antara 25°C dan 30°C. Campuran tersebut diaduk terus menerus selama 2 jam. Campuran dinetralkan dengan HCl lalu cek dengan indikator universal. Campuran dipindahkan ke dalam corong pisah. Dipisahkan lapisan organik (bagian atas), kemudian lapisan air (bagian bawah) diekstraksi dengan 16 ml toluena. Lapisan toluena dicampur dengan lapisan organik. Ekstrak dicuci dengan air dan

dikeringkan dengan Natrium Sulfat anhidrat. Toluena dan sisa sikloheksanon diuapkan dengan menggunakan *vacuum rotary evaporator* pada suhu 100°C dan dengan tekanan 200 mmHg.

### **3.3.2 Uji kemurnian senyawa hasil sintesis tahap pertama menggunakan Kromatografi Lapis Tipis**

#### **3.3.2.1 Pemilihan fase gerak**

Ditolkan senyawa benzaldehida, sikloheksanon, dan senyawa hasil sintesis tahap pertama masing-masing dengan konsentrasi 1000 µg/ml pada lempeng silika gel F<sub>254</sub>. Kemudian dielusikan dengan toluena-etil asetat (1:1); heksan-toluena-etilasetat (2:1:1) dan heksan-toluena (2:1). Diamati bercak yang dihasilkan masing-masing fase gerak dibawah sinar ultraviolet 254 nm pada UV *cabinet*. Kemudian diukur nilai Rf masing-masing senyawa yang diperoleh menggunakan TLC *scanner*. Fase gerak yang menghasilkan pemisahan yang baik dan Rf yang berbeda antara kedua senyawa asal dan senyawa hasil sintesis tahap pertama akan digunakan sebagai eluen untuk kromatografi selanjutnya. Alat UV *cabinet* dan TLC *scanner* dapat dilihat pada gambar 3.1 dan 3.2.

#### **3.3.2.2 Uji kemurnian senyawa hasil sintesis tahap pertama menggunakan eluen terpilih**

Eluen yang terpilih diujikan di dalam bejana kromatografi. Ditolkan senyawa benzaldehida, sikloheksanon, dan senyawa hasil sintesis tahap pertama masing-masing dengan konsentrasi 1000 µg/ml pada lempeng silika gel F<sub>254</sub> dan kemudian dielusikan sampai garis batas. Bercak yang dihasilkan diamati di bawah sinar ultraviolet 254 nm pada UV *cabinet* dan diukur nilai Rfnya menggunakan alat TLC *scanner*. Jika senyawa hasil sintesis tahap pertama memberikan bercak dan Rf yang berbeda dari benzaldehida dan sikloheksanon maka terbentuk senyawa baru.

### **3.3.3 Penentuan jarak lebur senyawa hasil sintesis tahap pertama**

Senyawa hasil sintesis tahap pertama dimasukkan ke dalam mikrokapiler yang tertutup salah satu ujungnya. Mikrokapiler dimasukkan ke dalam alat

penentu jarak lebur dan pemanas dihidupkan 10°C sebelum jarak lebur, kenaikan temperatur diatas 1°C/menit temperatur pertama kali zat mulai melebur hingga melebur seluruhnya dicatat sebagai jarak lebur. Alat penentu jarak lebur dapat dilihat pada gambar 3.3.

### **3.3.4 Pembuatan spektrum serapan UV-Vis senyawa hasil sintesis tahap pertama dengan Spektrofotometer UV-Vis**

Dibuat baseline menggunakan etanol, kemudian diukur serapan larutan benzaldehid, sikloheksanon, dan senyawa hasil sintesis tahap pertama masing-masing dengan konsentrasi 10 µg/ml. Pengukuran dilakukan menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 200-800 nm. Spektrum serapan senyawa hasil sintesis yang diperoleh dibandingkan dengan spektrum serapan benzaldehida dan siklohesanon. Alat spektrofotometer UV-Vis dapat dilihat pada gambar 3.4.

### **3.3.5 Pembuatan spektrum inframerah senyawa hasil sintesis tahap pertama dengan Spektrofotometer Foreir Transform Infrared (FTIR)**

Lebih kurang 5 mg senyawa hasil sintesis tahap pertama dilarutkan dalam 10 ml kloroform. Kemudian diteteskan pada lempeng NaCl yang telah dilapisi cell setebal 0,1 mm. Dibuat baseline menggunakan kloroform, kemudian analisis campuran pada bilangan gelombang 4000 cm<sup>-1</sup> sampai 400 cm<sup>-1</sup>. Spektrum serapan inframerah hasil sintesis tahap pertama tersebut dibandingkan dengan spektrum serapan inframerah benzaldehida dan sikloheksanon. Alat spektrofotometer FTIR dapat dilihat pada gambar 3.5.

### **3.3.6 Sintesis 2-(p-Dimetilaminobenzilidena)-6-benzilidenasikloheksanon (sintesis tahap kedua)**

Dibuat larutan campuran hasil sintesis tahap pertama sebanyak 0,93 g (0,005 mol) dengan 1,49 g (0,01 mol) p-dimetilaminobenzaldehida dalam 8 ml etanol. Campuran tersebut diaduk dengan menggunakan pengaduk magnetik sambil dipanaskan hingga mendidih. Tambahkan 0,25 ml HCl<sub>(p)</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4(p)</sub> yang telah diencerkan dalam 1 ml etanol. Pengadukan dilakukan selama 30 menit.

**Universitas Indonesia**

Etanol diuapkan hingga campuran tersebut memadat. Padatan yang diperoleh dimaserasi dengan campuran asam asetat glasial dan air (1:1) dingin. Kemudian dikeringkan pada suhu 70°C menggunakan oven vakum.

### **3.3.7 Rekristalisasi senyawa hasil sintesis tahap kedua**

Sejumlah senyawa hasil sintesis tahap kedua dilarutkan dalam etanol sampai ada senyawa yang tidak larut, lalu dipanaskan hingga senyawa yang tidak larut tersebut menjadi larut. Ditambahkan sedikit demi sedikit senyawa hasil sintesis tahap kedua sambil dipanaskan hingga larutan tersebut jenuh. Larutan panas tersebut disaring lalu didinginkan hingga senyawa yang larut mengkristal. Larutan tersebut disaring kembali lalu dikeringkan.

### **3.3.8 Uji kemurnian senyawa hasil sintesis tahap kedua menggunakan Kromatografi Lapis Tipis**

#### **3.3.8.1 Pemilihan fase gerak**

Ditotolkan larutan senyawa hasil sintesis tahap pertama, p-dimetilaminobenzaldehida, dan senyawa hasil sintesis tahap kedua masing-masing dengan konsentrasi 1000 µg/ml pada lempeng silika gel F<sub>254</sub>. Kemudian dielusi dengan fase gerak heksan-etil asetat (5:2); heksan-etil asetat (4:2) dan heksan-etil asetat (2:5). Diamati bercak yang dihasilkan masing-masing fase gerak di bawah sinar ultraviolet 254 nm pada UV *cabinet*. Kemudian diukur nilai R<sub>f</sub> masing-masing senyawa yang diperoleh menggunakan TLC scanner. Fase gerak yang menghasilkan pemisahan yang baik dan R<sub>f</sub> yang berbeda antara kedua senyawa asal dan senyawa hasil sintesis tahap kedua akan digunakan sebagai eluen untuk kromatografi selanjutnya.

#### **3.3.8.2 Uji kemurnian senyawa hasil sintesis tahap kedua menggunakan eluen terpilih**

Eluen yang terpilih dijenuhkan di dalam bejana kromatografi. Ditotolkan larutan senyawa hasil sintesis tahap pertama, p-dimetilaminobenzaldehida, dan senyawa hasil sintesis tahap kedua masing-masing dengan konsentrasi 1000 µg/ml pada lempeng silika gel F<sub>254</sub>. Kemudian dielusi sampai garis batas. Bercak yang

dihasilkan diamati di bawah sinar ultraviolet 254 nm pada UV *cabinet* dan diukur nilai Rfnya menggunakan alat TLC *scanner*. Jika senyawa hasil sintesis tahap kedua memberikan bercak dan Rf yang berbeda dari kedua senyawa asal maka terbentuk senyawa baru.

### **3.3.9 Pembuatan spektrum serapan senyawa hasil sintesis tahap kedua dengan Spektrofotometer UV-Vis**

Dibuat *baseline* menggunakan etanol, kemudian diukur serapan larutan senyawa hasil sintesis tahap pertama, p-dimetilaminobenzaldehida dan senyawa hasil sintesis tahap kedua masing-masing dengan konsentrasi 10 µg/ml. Pengukuran dilakukan menggunakan spektrofotometer Uv-Vis pada panjang gelombang 200-800 nm. Kemudian dibandingkan spektrum serapan senyawa hasil sintesis tahap kedua dengan spektrum serapan kedua senyawa asal.

### **3.3.10 Penentuan jarak lebur senyawa hasil sintesis tahap kedua**

Senyawa hasil sintesis tahap kedua dimasukkan ke dalam mikrokapiler yang tertutup salah satu ujungnya. Mikrokapiler dimasukkan ke dalam alat penentu jarak lebur dan pemanas dihidupkan 10°C sebelum jarak lebur, kenaikan temperatur diatas 1°C/menit temperatur pertama kali zat mulai melebur hingga melebur seluruhnya dicatat sebagai jarak lebur.

### **3.3.11 Pembuatan spektrum inframerah senyawa hasil sintesis tahap kedua dengan Spektrometer Inframerah**

Lebih kurang 2 mg senyawa hasil sintesis tahap kedua ditimbang kemudian digerus dengan kalium bromida yang telah dikeringkan selama 24 jam pada temperatur 105°C. Dibuat *background* menggunakan kalium bromida, kemudian campuran dianalisis pada bilangan gelombang 4000 cm<sup>-1</sup> sampai 400 cm<sup>-1</sup>. Bandingkan spektrum serapan inframerah tersebut dengan spektrum inframerah senyawa hasil sintesis tahap pertama dan p-dimetilaminobenzaldehida.

### 3.3.12 Pembuatan spektrum resonansi proton senyawa hasil sintesis tahap kedua dengan Spektrometer $^1\text{H-NMR}$

Sebanyak 10-20 mg senyawa hasil sintesis tahap kedua dilarutkan dalam  $\text{CDCl}_3$  sebagai pelarut dan TMS sebagai standar internal diukur serapannya menggunakan spektrometer  $^1\text{H-NMR}$ . Pengukuran dilakukan pada frekuensi 500 MHz. Kemudian diamati jenis dan total atom H dari spektrum yang diperoleh.



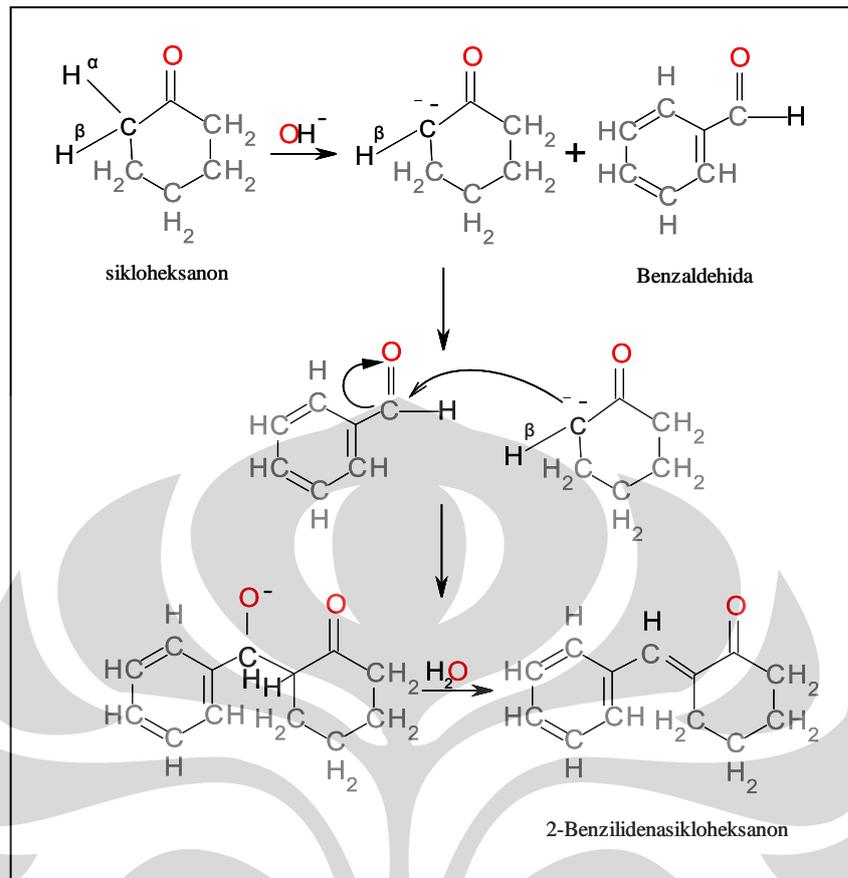
## BAB 4 HASIL DAN PEMBAHASAN

### 4.1 Sintesis 2-benzilidenasikloheksanon (sintesis tahap pertama)

Reaksi kondensasi antara 34 g benzaldehida (0,32 mol) dan 96,32 g sikloheksanon (0,88 mol) dalam suasana basa menghasilkan produk berupa padatan seperti lilin berwarna kuning sebanyak 53,9368 g atau memiliki persentase rendemen sintesis sebesar 90,49 %. Senyawa hasil sintesis tahap pertama dapat dilihat pada Gambar 4.1

Senyawa 2-(p-dimetilaminobenzilidena)-6-benzilidenasikloheksanon disintesis melalui dua tahap, yaitu sintesis 2-benzilidenasikloheksanon dan sintesis 2-(p-dimetilaminobenzilidena)-6-benzilidenasikloheksanon. Oleh karena itu pada tahap pertama disintesis terlebih dulu senyawa 2-benzilidenasikloheksanon. Pada sintesis tahap pertama ini sikloheksanon yang digunakan dalam jumlah mol lebih dari dua kali lipat dibanding benzaldehida agar gugus aldehyd dari benzaldehida berikatan dengan hanya salah satu atom C  $\alpha$  dari karbonil sikloheksanon.

Reaksi sikloheksanon dengan benzaldehida berlangsung dalam suasana basa yaitu menggunakan katalis NaOH sebagai basa kuat. Basa digunakan dalam sintesis ini agar membentuk karbanion. Reaksi karbanion terkatalisis basa karena perlu menghilangkan proton dari karbonil agar membentuk karbanion. Karbanion yang diperoleh dari kerja basa pada atom karbon H- $\alpha$  molekul sikloheksanon bereaksi dengan gugus karbonil dari molekul benzaldehida menghasilkan  $\beta$ -hidroksi karbonil yaitu aldol. Setelah  $\beta$ -hidroksi karbonil terbentuk, kemudian diikuti dengan dehidrasi atau hilangnya molekul air (H<sub>2</sub>O) sehingga terbentuk suatu ikatan rangkap diantara karbon  $\alpha$  dan  $\beta$ , atau menghasilkan enon terkonjugasi.



Gambar 4.2 Reaksi pembentukan senyawa 2-benzilidenasikloheksanon

Proses isolasi hasil sintesis tahap pertama dilakukan dengan ekstraksi pelarut menggunakan toluen. Toluene dipilih sebagai pelarut pengestraksi karena dapat melarutkan senyawa hasil sintesis dan dapat dengan mudah dipisahkan dari fase anorganik (fase air). Kemudian dilakukan pencucian menggunakan air untuk menghilangkan pengotor yang mungkin masih terdapat pada hasil ekstraksi. Setelah pencucian ditambahkan natrium sulfat anhidrat untuk menyerap sisa air yang mungkin masih terdapat pada hasil pencucian.

Pada tahap ini telah dihasilkan senyawa yang berbeda bentuknya dengan senyawa asal, bentuk senyawa yang dihasilkan seperti lilin cair. Senyawa ini masih memberikan bau sikloheksanon, hal ini menandakan masih terdapat sikloheksanon dalam senyawa tersebut. Maka dilakukan usaha pemurnian hasil sintesis dengan cara menguapkan sikloheksanon yang berlebih dan toluen menggunakan *vacuum rotary evaporator* pada suhu  $100^\circ\text{C}$  pada tekanan 200 mmHg.

Sintesis antara benzaldehida dan sikloheksanon menghasilkan produk berupa padatan seperti lilin berwarna kuning dan sedikit lembab. Produk tersebut mempunyai jarak lebur 54-56°C. Jarak lebur produk yang dihasilkan berbeda jauh dengan senyawa asalnya dimana benzaldehida memiliki nilai titik lebur -56,5°C dan sikloheksanon sendiri memiliki nilai titik lebur sebesar -32,1°C. Data karakterisasi jarak lebur hasil sintesis dengan senyawa asal dapat dilihat pada Tabel 4.1.

#### **4.1.1 Uji kemurnian senyawa hasil sintesis tahap pertama menggunakan Kromatografi Lapis Tipis**

Dalam pemilihan fase gerak dari tiga sistem fase gerak yang dicoba yaitu toluen-etil asetat (1:1), heksan-toluen-etil asetat (2:1:1) dan heksan-toluen (2:1) menunjukkan Rf yang berbeda-beda. Fase gerak yang dipilih untuk digunakan dalam kromatografi lapis tipis selanjutnya yaitu heksan-toluen (2:1), karena memberikan nilai Rf yang berjauhan dan bercak yang berbeda antar senyawa.

Hasil elusi toluen-etil asetat (1:1) memberikan nilai Rf untuk benzaldehida sebesar 0,62. Nilai Rf untuk sikloheksanon sebesar 0,71. Nilai Rf hasil sintesis tahap pertama sebesar 0,32 dan 0,64. Komposisi fase gerak ini menunjukkan kemungkinan masih terdapat senyawa awal dalam hasil sintesis yang ditunjukkan oleh kedekatan nilai Rf benzaldehida yaitu 0,62 dengan salah satu nilai Rf senyawa hasil sintesis tahap pertama yaitu 0,64.

Hasil elusi heksan-toluen-etil asetat (2:1:1) memberikan nilai Rf untuk benzaldehida sebesar 0,83. Nilai Rf untuk sikloheksanon sebesar 0,84. Nilai Rf hasil sintesis tahap pertama sebesar 0,76 dan 0,85. Komposisi fase gerak ini menunjukkan kemungkinan masih terdapat senyawa awal dalam hasil sintesis yang ditunjukkan oleh kedekatan nilai Rf sikloheksanon yaitu 0,84 dengan salah satu nilai Rf senyawa hasil sintesis tahap pertama yaitu 0,85.

Kemudian dicoba komponen fase gerak heksan-toluen (2:1) dan dihasilkan perbedaan Rf yang cukup signifikan antara hasil sintesis tahap pertama, benzaldehida dan sikloheksanon. Senyawa asal benzaldehida dan sikloheksanon masing-masing menghasilkan satu peak dengan nilai Rf 0,46 dan 0,77. Sedangkan senyawa hasil sintesis tahap pertama memiliki dua puncak dengan nilai Rf 0,10

dan 0,29. Hal ini menunjukkan bahwa telah terbentuk senyawa baru yang berbeda dari senyawa asalnya.

Hasil elusi senyawa hasil sintesis tahap pertama dan kedua senyawa asal menggunakan fase gerak heksan-toluen (2:1) dapat dilihat pada Gambar 4.3. Tabel nilai Rf yang diberikan oleh masing-masing senyawa pada masing-masing fase gerak dapat dilihat pada Tabel 4.2.

#### 4.1.2 Pembuatan spektrum serapan Uv-Vis senyawa hasil sintesis tahap pertama dengan Spektrofotometer Uv-Vis

Spektrum serapan hasil sintesis tahap pertama memiliki dua puncak pada panjang gelombang 287 nm dan 340,5 nm. Spektrum serapan senyawa hasil sintesis tahap pertama dapat dilihat pada Gambar 4.4. Sedangkan spektrum serapan senyawa asal yaitu benzaldehida hanya memiliki satu puncak pada panjang gelombang 243,5 nm. Spektrum serapan benzaldehida dapat dilihat pada Gambar 4.5. Salah satu senyawa asal, yaitu sikloheksanon tidak memberikan absorpsi pada panjang gelombang 200 – 800 nm. Hal ini dikarenakan pada senyawa sikloheksanon tidak memiliki gugusan yang saling berkonjugasi. Spektrum serapan sikloheksanon dapat dilihat pada Gambar 4.6. Kemudian spektrum serapan kedua senyawa asal digabung untuk melihat perbedaan dengan spektrum senyawa hasil sintesis tahap pertama. Gambar *overlay* kedua senyawa asal dapat dilihat pada Gambar 4.7.

Senyawa karbonil mempunyai dua macam transisi elektronik, yaitu transisi  $\pi \longrightarrow \pi^*$  dan  $n \longrightarrow \pi^*$ . Konjugasi ikatan rangkap dengan gugus karbonil menyebabkan absorpsi yang intensif sebagai transisi  $\pi \longrightarrow \pi^*$  gugus karbonil. Absorpsi ditemukan pada panjang gelombang antara 220 dan 250 nm pada enon sederhana, sedang transisi  $n \longrightarrow \pi^*$  yang tidak intensif terlihat pada 310 - 330 nm.

Spektrum serapan hasil sintesis tahap pertama dengan konsentrasi 10  $\mu\text{g/ml}$  memiliki dua puncak pada panjang gelombang 287 nm dan 340,5 nm dengan absorpsi 0,4408 dan 0,2268. Konjugasi ikatan rangkap dengan gugus karbonil yang diperkirakan terdapat pada hasil sintesis tahap pertama memberikan absorpsi yang cukup intensif yaitu 0,4408 pada panjang gelombang 287 nm sebagai transisi  $\pi \longrightarrow \pi^*$  gugus karbonil.

Pada panjang gelombang 340,5 nm hasil sintesis tahap pertama memberikan serapan sebesar 0,2268. Intensitas serapan yang dihasilkan tidak sebesar intensitas serapan pada panjang gelombang 287 nm, karena transisi elektronik yang terjadi adalah transisi  $n \rightarrow \pi^*$  yang dihasilkan oleh pasangan elektron sunyi yang terdapat pada O yang diperkirakan ada pada senyawa hasil sintesis tahap pertama. Sedangkan senyawa benzaldehida memberikan serapan maksimum 0,72289 pada panjang gelombang 243,5 nm.

Spektrum serapan hasil sintesis tahap pertama memberikan bentuk spektrum yang berbeda dari spektrum serapan kedua senyawa asal sehingga diduga dengan sangat kuat terbentuk senyawa baru yang berbeda dari kedua senyawa asal.

#### **4.1.3 Pembuatan spektrum inframerah senyawa hasil sintesis tahap pertama dengan Spektrofotometer Foreir Transform Infrared (FTIR)**

Spektrum inframerah senyawa hasil sintesis tahap pertama memperlihatkan puncak-puncak pada bilangan gelombang  $3018,70 \text{ cm}^{-1}$ ;  $2943,47 \text{ cm}^{-1}$ ;  $1697,41 \text{ cm}^{-1}$ ;  $1604,83 \text{ cm}^{-1}$ ;  $1450,52 \text{ cm}^{-1}$ ;  $702,11 \text{ cm}^{-1}$  dan  $669,32 \text{ cm}^{-1}$ . Data karakterisasi spektrum inframerah senyawa hasil sintesis tahap pertama dan kedua senyawa asal dapat dilihat pada Gambar 4.8, Gambar 4.9, Gambar 4.10 dan Tabel 4.3.

Spektrum inframerah senyawa hasil sintesis tahap pertama menunjukkan bahwa senyawa tersebut memiliki gugus-gugus fungsi diantaranya gugus aromatis =C-H pada  $3018,70 \text{ cm}^{-1}$  memberikan puncak dengan intensitas yang kuat. Aromatis monosubstitusi muncul pada bilangan gelombang  $702,11 \text{ cm}^{-1}$  dan  $669,32 \text{ cm}^{-1}$ . Pada  $1450,52 \text{ cm}^{-1}$  dan  $1604,83 \text{ cm}^{-1}$  terdapat puncak dengan intensitas sedang yang menunjukkan terdapatnya gugus -C=C. Gugus alifatis -C-H ditunjukkan pada bilangan gelombang  $2943,47 \text{ cm}^{-1}$ . Gugus keton C=O yang berkonjugasi dengan alkena pada  $1697,41 \text{ cm}^{-1}$ .

Hanya saja pada bilangan gelombang  $3663,00 \text{ cm}^{-1}$  terdapat puncak yang diduga berasal dari -OH yang berasal dari air. Dengan memperhatikan data elusidasi struktur spektrum inframerah hasil sintesis, maka dapat disimpulkan bahwa senyawa hasil sintesis tahap pertama memiliki gugus-gugus fungsi penyusun senyawa 2-benzilidenasikloheksanon. Diduga kuat senyawa hasil sintesis tahap

**Universitas Indonesia**

pertama adalah senyawa yang diinginkan yaitu senyawa 2-benzilidenasikloheksanon.

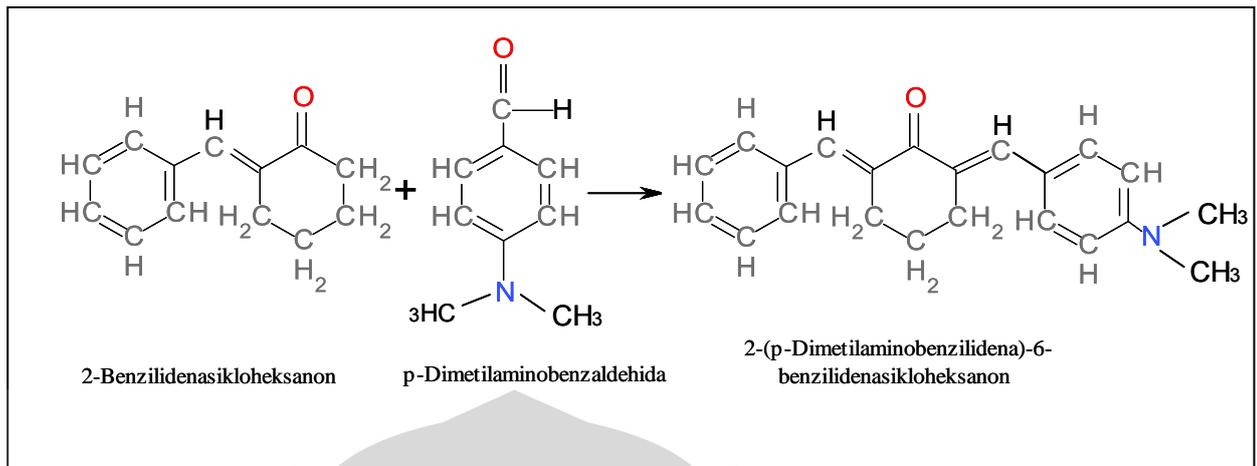
#### **4.2 Sintesis 2-(p-Dimetilaminobenzilidena)-6-benzilidenasikloheksanon (sintesis tahap kedua).**

Hasil reaksi antara 0,93 g 2-benzilidenasikloheksanon (0,005 mol) dengan 1,49 g p-dimetilaminobenzaldehida (0,01 mol) menggunakan HCl sebagai katalis menghasilkan produk berupa serbuk berwarna kuning sebanyak 0,6617 g atau memiliki persentase rendemen sintesis sebesar 41,75 %.

Sedangkan hasil reaksi antara 0,93 g 2-benzilidenasikloheksanon (0,005 mol) dengan 1,49 g p-dimetilaminobenzaldehida (0,01 mol) menggunakan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sebagai katalis menghasilkan produk berupa serbuk berwarna kuning sebanyak 0,6556 g atau memiliki persentase rendemen sintesis sebesar 41,36 %. Hasil sintesis tahap kedua dapat dilihat pada Gambar 4.11.

Pada sintesis tahap kedua ini p-dimetilaminobenzaldehida yang digunakan dalam jumlah mol dua kali lipat dibanding 2-benzilidenasikloheksanon. Kemudian satu bagian p-dimetilaminobenzaldehida akan bereaksi dengan satu bagian 2-benzilidenasikloheksanon. Katalis yang digunakan pada sintesis tahap kedua ini adalah HCl<sub>(p)</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4(p)</sub>.

2-benzilidenasikloheksanon sendiri merupakan senyawa karbonil  $\alpha$ ,  $\beta$  tidak jenuh dimana terdapat ikatan rangkap karbon-karbon (C=C) dan ikatan rangkap karbon-oksigen (C=O) yang dipisahkan oleh satu ikatan tunggal karbon-karbon (C-C). Karena konjugasi ini, senyawa 2-benzilidenasikloheksanon tidak hanya memiliki sifat dari satu gugus fungsi saja, tapi memiliki sifat dari kedua gugus fungsi. Sifat dari ikatan rangkap karbon – karbon (C=C) akan memudahkan terjadinya adisi elektrofil dari asam dan halogen, hidrogenasi dan hidroksilasi. Sedangkan sifat dari gugus karbonil (C=O) adalah memudahkan dalam substitusi nukleofilik pada ester atau adisi nukleofilik pada keton.



Gambar 4.12 Reaksi pembentukan senyawa 2-(p-Dimetilaminobenzilidena)-6-benzilidenasikloheksanon

Pada awal reaksi campuran ini diaduk dan dipanaskan hingga mendidih untuk mempercepat kelarutan kedua senyawa asal dalam pelarut. Setelah kedua senyawa asal terlarut dalam etanol (campuran berbentuk cairan berwarna kuning jernih) ditambahkan HCl<sub>(p)</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4(p)</sub> kedalam campuran sebagai katalis untuk mempercepat terjadinya reaksi. HCl<sub>(p)</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4(p)</sub> yang digunakan sebelumnya sudah dicampur terlebih dahulu kedalam 1 ml etanol.

Sebelum katalis dimasukkan ke dalam campuran, warna awal campuran adalah kuning jernih. Kemudian setelah dimasukkan katalis dan dilakukan pengadukan secara cepat menggunakan pengaduk magnetik, terjadi perubahan warna pada campuran. Warna campuran menjadi coklat tua kekuningan, hal ini menandakan terjadinya suatu reaksi dalam campuran. Setelah 30 menit pengadukan dihentikan karena tidak terjadi perubahan warna ataupun bentuk yang signifikan pada campuran.

Hasil reaksi yang terbentuk berupa cairan berwarna coklat tua kekuningan. Untuk memperoleh senyawa yang dihasilkan dari reaksi ini maka perlu dilakukan proses isolasi. Proses isolasi awal dilakukan dengan cara menguapkan pelarut pada campuran. Etanol sebagai pelarut diuapkan dengan cara dipanaskan dan ditarik menggunakan pompa vakum untuk mempercepat proses penguapan. Setelah etanol diuapkan dari campuran, terbentuk endapan yang berwarna hijau kecoklatan. Kemudian endapan ini dicuci menggunakan asam asetat glasial-air

dingin (1:1) untuk menghilangkan pengotor dan senyawa asal yang mungkin masih terdapat dalam campuran.

Setelah endapan dicuci kemudian disaring, diperoleh serbuk berwarna kuning pucat. Secara fisik hasil sintesis telah menunjukkan perbedaan bentuk dan warna dari kedua senyawa asalnya. Hasil sintesis tahap kedua yang dihasilkan dengan kedua katalis yang berbeda memberikan hasil yang sangat mirip satu sama lain.

#### **4.2.1 Rekrystalisasi senyawa hasil sintesis tahap kedua**

Hasil rekrystalisasi dari senyawa hasil sintesis tahap kedua yaitu serbuk berwarna kuning yang lebih cerah dibanding zat yang belum direkrystalisasi. Untuk rekrystalisasi senyawa hasil sintesis tahap kedua dipilih etanol sebagai pelarut. Pada suhu ruang, senyawa hasil sintesis tahap kedua kurang larut dalam etanol, masih ada banyak zat yang tersisa. Tetapi setelah dipanaskan, larutan menjadi kuning jernih yang menunjukkan bahwa larutan tersebut larut sempurna.

Senyawa hasil sintesis tahap kedua ditambahkan terus menerus hingga jenuh sambil dipanaskan agar senyawa murni yang dihasilkan bisa diperoleh lebih banyak. Setelah jenuh, larutan disaring panas-panas agar senyawa lainnya atau pengotor yang tidak larut dalam etanol tidak terbawa sehingga bisa menghasilkan senyawa murni. Setelah disaring, dinginkan agar kristal terbentuk dan mengendap. Saring kembali larutan untuk memperoleh kristal yang terbentuk.

Setelah direkrystalisasi, senyawa hasil sintesis tahap kedua menjadi serbuk kristal berwarna kuning cerah. Produk yang dihasilkan larut sempurna dalam kloroform, dan sedikit larut dalam etanol, metanol dan DMSO.

#### **4.2.2 Uji kemurnian senyawa hasil sintesis tahap kedua menggunakan Kromatografi Lapis Tipis**

Dalam pemilihan fase gerak, 3 sistem fase gerak dicoba, yaitu heksan-etil asetat (5:2); heksan-etil asetat (4:2) dan heksan-etil asetat (2:5) menunjukkan  $R_f$  yang berbeda-beda. Fase gerak yang dipilih untuk digunakan dalam kromatografi lapis tipis selanjutnya yaitu heksan-etil asetat (5:2), karena memberikan nilai  $R_f$  yang berjauhan dan bercak yang berbeda antar senyawa.

Untuk mengetahui senyawa hasil sintesis tahap kedua merupakan senyawa yang berbeda dengan senyawa asal maka dilakukan uji kemurnian menggunakan kromatografi lapis tipis. Fase gerak yang akan dipilih harus bisa memisahkan dengan baik dan menghasilkan Rf yang berbeda agar bisa diketahui perbedaannya dari senyawa asal dan senyawa hasil sintesis. Dalam pemilihan fase gerak, 3 sistem fase gerak dicoba, yaitu heksan-etil asetat (2:5); heksan-etil asetat (4:2) dan heksan-etil asetat (5:2).

Hasil elusi dengan fase gerak heksan-etil asetat (2:5) menghasilkan nilai Rf untuk 2-benzilidenasikloheksanon sebesar 0,75 dan 0,88. Nilai Rf untuk p-dimetilaminobenzaldehida sebesar 0,81. Nilai Rf hasil sintesis tahap kedua sebesar 0,90. Komposisi fase gerak ini memberikan pemisahan bercak yang tidak terlalu berbeda serta nilai Rf yang dihasilkan tiap-tiap senyawa sangat besar sehingga dicari komposisi fase gerak lain yang dapat memberikan pemisahan yang lebih baik.

Fase gerak yang dicoba selanjutnya adalah heksan-etil asetat (4:2). Hasil elusi fase gerak heksan-etil asetat (4:2) memberikan nilai Rf untuk 2-benzilidenasikloheksanon sebesar 0,74 dan 0,87. Nilai Rf untuk p-dimetilaminobenzaldehida sebesar 0,65. Nilai Rf hasil sintesis tahap kedua sebesar 0,79. Perbedaan bercak dan Rf diantara senyawa asal dan senyawa hasil sintesis tahap kedua belum signifikan sehingga dicoba fase gerak heksan-etil asetat (5:2).

Fase gerak yang dicoba selanjutnya adalah heksan-etil asetat (5:2). Hasil elusi fase gerak heksan-etil asetat (5:2) memberikan nilai untuk 2-benzilidenasikloheksanon sebesar 0,74 dan 0,84. Nilai Rf untuk p-dimetilaminobenzaldehida sebesar 0,49. Nilai Rf senyawa hasil sintesis tahap kedua sebesar 0,68. Hasil pemisahan yang paling baik diberikan oleh fase gerak heksan-etil asetat (5:2). Diantara ketiga komposisi fase gerak yang digunakan ketiganya dapat memberikan Rf yang berbeda antara hasil sintesis tahap kedua dan senyawa pemula. Sehingga dapat disimpulkan senyawa hasil sintesis tahap kedua merupakan senyawa baru yang berbeda dari senyawa asal. Hasil elusi senyawa hasil sintesis tahap kedua dan kedua senyawa asal menggunakan fase gerak heksan-etil asetat (5:2) dapat dilihat pada Gambar 4.13.

Kemudian dengan fase gerak terpilih dielusi zat hasil sintesis katalis  $\text{HCl}_{(p)}$  dan hasil sintesis katalis  $\text{H}_2\text{SO}_{4(p)}$ . Hasil elusi kedua senyawa hasil sintesis tahap kedua menggunakan fase gerak heksan-etil asetat (5:2) dapat dilihat pada Gambar 4.14. Rf yang dihasilkan kedua senyawa berdekatan yaitu 0,60 dan 0,62. Kemungkinan senyawa hasil sintesis katalis  $\text{HCl}_{(p)}/\text{H}_2\text{SO}_{4(p)}$  merupakan senyawa yang sama. Tabel nilai Rf yang diberikan oleh masing-masing senyawa pada masing-masing fase gerak dapat dilihat pada Tabel 4.4.

#### 4.2.3 Jarak lebur senyawa hasil sintesis tahap kedua

Jarak lebur senyawa hasil sintesis tahap kedua antara 2-benzilidenasikloheksanon dan p-dimetilaminobenzaldehida katalis  $\text{HCl}_{(p)}$  adalah 131-133°C. Sedangkan jarak lebur senyawa hasil sintesis tahap kedua antara 2-benzilidenasikloheksanon dan p-dimetilaminobenzaldehida katalis  $\text{H}_2\text{SO}_{4(p)}$  adalah 130-133°C. Penentuan jarak lebur dilakukan untuk mengetahui kemurnian dari suatu senyawa. Hasil sintesis tahap kedua katalis  $\text{HCl}_{(p)}$  mempunyai jarak lebur yang lebih dekat dibandingkan katalis  $\text{H}_2\text{SO}_{4(p)}$ . Hal ini menunjukkan senyawa hasil sintesis katalis  $\text{HCl}_{(p)}$  lebih murni dibandingkan katalis  $\text{H}_2\text{SO}_{4(p)}$ . Titik lebur senyawa hasil sintesis tahap kedua juga sangat berbeda dari senyawa asalnya, dimana 2-benzilidenasikloheksanon memiliki nilai jarak lebur 52-54°C sedangkan p-dimetilaminobenzaldehida memiliki nilai jarak lebur sebesar 74°C. Data karakterisasi jarak lebur kedua hasil sintesis tahap kedua dan senyawa asal dapat dilihat pada tabel 4.5.

#### 4.2.4 Spektrum serapan senyawa hasil sintesis tahap kedua dengan Spektrofotometer Uv-Vis

Spektrum serapan senyawa hasil sintesis katalis  $\text{HCl}_{(p)}$  memiliki dua puncak pada panjang gelombang 313,5 nm dan 428 nm. Sedangkan senyawa hasil sintesis katalis  $\text{H}_2\text{SO}_{4(p)}$  memberikan serapan pada panjang gelombang 313 nm dan 428,5 nm. Spektrum serapan senyawa asal yaitu 2-benzilidenasikloheksanon memiliki dua puncak pada panjang gelombang 287nm dan 340,5 nm dan p-dimetilaminobenzaldehida memiliki dua puncak pada panjang gelombang 240 nm dan 339,5 nm.

Spektrum hasil sintesis katalis  $\text{HCl}_{(p)}$  konsentrasi  $10 \mu\text{g/ml}$  memiliki dua puncak pada panjang gelombang yaitu 313,5 dan 428 nm dengan absorpsi 0,68718 dan 1,1509. Senyawa hasil sintesis katalis  $\text{H}_2\text{SO}_{4(p)}$  juga memberikan dua puncak pada panjang gelombang 313 nm dan 428,5 nm dengan nilai absorpsi 0,7386 dan 1,2641. Spektrum yang dihasilkan kedua hasil sintesis sangat mirip dan memiliki panjang gelombang maksimum yang berdekatan. Hal ini mendukung bahwa kedua hasil sintesis merupakan zat yang sama.

Konjugasi ikatan rangkap dengan gugus karbonil yang diperkirakan terdapat pada kedua hasil sintesis katalis  $\text{HCl}_{(p)}$  memberikan absorpsi 0,6871 pada panjang gelombang 313,5 nm. Pada hasil sintesis katalis  $\text{H}_2\text{SO}_{4(p)}$  memberikan absorpsi 0,7386 pada panjang gelombang 313 nm. Hal ini menunjukkan transisi  $n \longrightarrow \pi^*$  yang dihasilkan oleh pasangan elektron sunyi yang terdapat pada O yang diperkirakan ada pada senyawa hasil sintesis. Sedangkan pada panjang gelombang 428 – 428,5 nm kedua senyawa hasil sintesis memberikan serapan yang sangat kuat sebesar 1,1509 – 1,2648 nm.

Panjang gelombang maksimum dan bentuk spektrum serapan senyawa hasil sintesis tahap kedua berbeda dengan senyawa asalnya sehingga dapat dipastikan senyawa hasil sintesis tahap kedua merupakan senyawa baru sehingga hasil sintesis dapat digunakan untuk elusidasi struktur ke tahap selanjutnya. Spektrum senyawa hasil sintesis katalis  $\text{HCl}_{(p)}$  dapat dilihat pada Gambar 4.15 dan Spektrum senyawa hasil sintesis katalis  $\text{H}_2\text{SO}_{4(p)}$  dapat dilihat pada Gambar 4.16. Spektrum serapan p-dimetilaminobenzaldehida dapat dilihat pada Gambar 4.17. Overlay senyawa asal sintesis tahap kedua dapat dilihat pada Gambar 4.18.

#### 4.2.5 Spektrum inframerah senyawa hasil sintesis tahap kedua

Senyawa hasil sintesis tahap kedua yang telah direkristalisasi dibuat spektrum inframerahnya. Elusidasi struktur dengan spektrometer infra merah menunjukkan bahwa senyawa hasil sintesis katalis  $\text{HCl}_{(p)}$  memperlihatkan puncak-puncak pada bilangan gelombang  $696,33 \text{ cm}^{-1}$ ;  $769,62 \text{ cm}^{-1}$ ;  $817,85 \text{ cm}^{-1}$ ;  $950,94 \text{ cm}^{-1}$ ;  $1068,60 \text{ cm}^{-1}$ ;  $1155,40 \text{ cm}^{-1}$ ;  $1230,63 \text{ cm}^{-1}$ ;  $1280,78 \text{ cm}^{-1}$ ;  $1365,65 \text{ cm}^{-1}$ ;  $1444,73 \text{ cm}^{-1}$ ;  $1541,18 \text{ cm}^{-1}$ ;  $1595,18 \text{ cm}^{-1}$ ;  $1654,98 \text{ cm}^{-1}$ ;  $2920,32 \text{ cm}^{-1}$  dan  $3082,85 \text{ cm}^{-1}$ .

Data karakterisasi spektrum inframerah senyawa hasil sintesis katalis  $\text{HCl}_{(p)}$  dapat dilihat pada Gambar 4.19 dan Tabel 4.6. Spektrum inframerah p-dimetilaminobenzaldehida dapat dilihat pada gambar 4.20.

Adanya puncak-puncak dengan intensitas yang kuat pada bilangan gelombang  $696,33 \text{ cm}^{-1}$  dan  $769,62 \text{ cm}^{-1}$  menunjukkan adanya aromatis monosubstitusi dalam senyawa hasil sintesis. Hal ini diperkuat dengan adanya puncak dengan intensitas yang kuat pada bilangan gelombang  $3082,85 \text{ cm}^{-1}$  yang menandakan keberadaan  $=\text{CH}$  aromatis dalam senyawa hasil sintesis. Pada bilangan gelombang  $1444,73 \text{ cm}^{-1}$  dan  $1595,18 \text{ cm}^{-1}$  muncul puncak dengan intensitas yang sedang, puncak ini menunjukkan gugus ( $-\text{C}=\text{C}-$ ) aromatis pada senyawa. Pada bilangan gelombang antara  $650-1000 \text{ cm}^{-1}$  juga menunjukkan adanya alkena ( $-\text{C}=\text{C}-$ ) pada senyawa hasil sintesis.

Pada bilangan gelombang  $1155,40 \text{ cm}^{-1}$  muncul puncak dengan intensitas yang kuat, diduga senyawa hasil sintesis memiliki gugus ( $-\text{C}-\text{N}-$ ) dalam strukturnya. Pada  $1654,98 \text{ cm}^{-1}$  terdapat puncak yang kuat intensitasnya, yang menunjukkan gugusan karbonil  $\alpha, \beta$  tidak jenuh pada senyawa hasil sintesis. Pada bilangan gelombang  $2920,32 \text{ cm}^{-1}$  memberikan intensitas yang kuat dan sedikit melebar, hal ini kemungkinan disebabkan oleh gugusan alkil yang banyak terdapat pada senyawa hasil sintesis.

Elusidasi struktur dengan spektrometer inframerah menunjukkan bahwa senyawa hasil sintesis katalis  $\text{H}_2\text{SO}_{4(p)}$  memperlihatkan puncak-puncak pada bilangan gelombang  $515,15 \text{ cm}^{-1}$ ;  $696,33 \text{ cm}^{-1}$ ;  $767,69 \text{ cm}^{-1}$ ;  $808,20 \text{ cm}^{-1}$ ;  $968,30 \text{ cm}^{-1}$ ;  $1068,60 \text{ cm}^{-1}$ ;  $1139,97 \text{ cm}^{-1}$ ;  $1232,55 \text{ cm}^{-1}$ ;  $1278,85 \text{ cm}^{-1}$ ;  $1367,58 \text{ cm}^{-1}$ ;  $1444,73 \text{ cm}^{-1}$ ;  $1539,25 \text{ cm}^{-1}$ ;  $1608,69 \text{ cm}^{-1}$ ;  $1651,12 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2924,18 \text{ cm}^{-1}$  dan  $3080,42 \text{ cm}^{-1}$ . Data karakterisasi spektrum inframerah senyawa hasil sintesis katalis  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dapat dilihat pada Gambar 4.21 dan Tabel 4.7.

Adanya puncak-puncak dengan intensitas yang kuat pada bilangan gelombang  $696,33 \text{ cm}^{-1}$  dan  $767,69 \text{ cm}^{-1}$  menunjukkan adanya aromatis monosubstitusi dalam senyawa hasil sintesis. Hal ini diperkuat dengan adanya puncak dengan intensitas yang kuat pada bilangan gelombang  $3080,42 \text{ cm}^{-1}$  yang menandakan keberadaan  $=\text{CH}$  aromatis dalam senyawa hasil sintesis. Pada bilangan gelombang  $1444,73 \text{ cm}^{-1}$  dan  $1608,69 \text{ cm}^{-1}$  muncul puncak dengan

intensitas yang sedang, puncak ini menunjukkan gugus (-C=C-) aromatis pada senyawa. Pada bilangan gelombang antara 650-1000  $\text{cm}^{-1}$  juga menunjukkan adanya alkena (-C=C-) pada senyawa hasil sintesis.

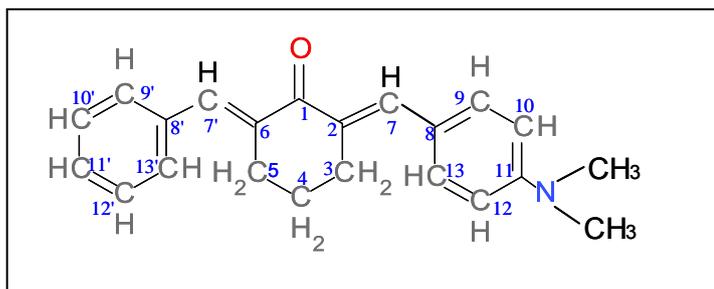
Pada bilangan gelombang 1139,97  $\text{cm}^{-1}$  muncul puncak dengan intensitas yang kuat, diduga senyawa hasil sintesis memiliki gugus (-C-N-) dalam strukturnya. Pada 1651,12  $\text{cm}^{-1}$  terdapat puncak yang kuat intensitasnya, yang diduga menunjukkan gugusan karbonil  $\alpha$ ,  $\beta$  tidak jenuh pada senyawa hasil sintesis. Pada bilangan gelombang 2924,18  $\text{cm}^{-1}$  memberikan intensitas yang kuat dan sedikit melebar, hal ini kemungkinan disebabkan oleh gugusan alkil yang banyak terdapat pada senyawa hasil sintesis.

Spektrum inframerah kedua hasil sintesis dapat dikatakan sama bentuknya, maka dapat disimpulkan bahwa senyawa hasil sintesis tahap kedua memiliki gugus-gugus fungsi penyusun senyawa 2-(p-Dimetilaminobenzilidena)-6-benzilidenasikloheksanon. Diduga kuat senyawa hasil sintesis tahap kedua adalah senyawa yang diinginkan yaitu senyawa 2-(p-Dimetilaminobenzilidena)-6-benzilidenasikloheksanon.

Untuk selanjutnya dipilih senyawa hasil sintesis katalis  $\text{HCl}_{(p)}$  untuk dilakukan pengukuran spektrum  $^1\text{H-NMR}$ . Pemilihan ini didasarkan pada jarak lebur senyawa hasil sintesis katalis  $\text{HCl}_{(p)}$  lebih dekat dibandingkan jarak lebur senyawa hasil sintesis katalis  $\text{H}_2\text{SO}_{4(p)}$ . Kemungkinan senyawa hasil sintesis katalis  $\text{HCl}_{(p)}$  lebih murni dibandingkan senyawa hasil sintesis katalis  $\text{H}_2\text{SO}_{4(p)}$ .

#### 4.2.6 Spektrum $^1\text{H-NMR}$ senyawa hasil sintesis tahap kedua

Spektrum  $^1\text{H-NMR}$  senyawa hasil sintesis muncul pada pergeseran kimia ( $\delta$ ) 1,6078-7,7876 ppm. Bila melihat struktur 2-(p-Dimetilaminobenzilidena)-6-benzilidenasikloheksanon, maka diketahui bahwa senyawa tersebut mempunyai 9H pada gugus aromatis, 1H pada C7 dan C7' (2H), 6H pada gugus  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , 2H pada C3 dan C5 (4H), serta 2H dari C4. Spektrum  $^1\text{H-NMR}$  senyawa hasil sintesis dapat dilihat pada Gambar 4.22.



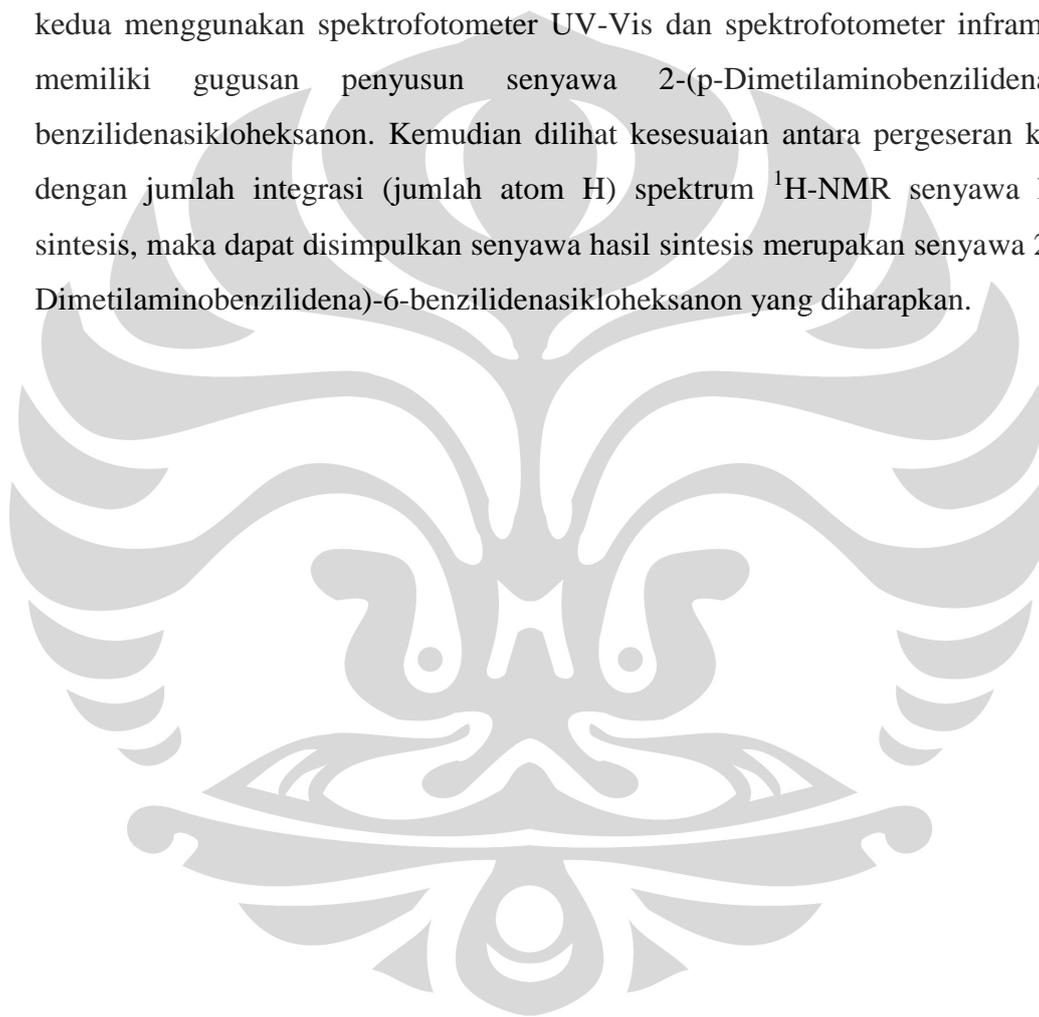
Gambar 4.23 Struktur 2-(p-Dimetilaminobenzilidena)-6-benzilidenasikloheksanon beserta penomorannya.

Pada daerah pergeseran kimia ( $\delta$ ) 3,0268 ppm muncul *splitting* singlet yang sangat kuat dengan integrasi 6,092 yang menandakan adanya dua gugus metil dalam senyawa hasil sintesis, yang berasal dari gugus  $N(CH_3)_2$ . Daerah pergeseran kimia 7-8 ppm merupakan daerah aromatis. Geseran kimia yang muncul berbeda-beda pada daerah aromatis ini, dikarenakan pengaruh lingkungan yaitu adanya gugus  $N(CH_3)_2$ . Karena  $N(CH_3)_2$  merupakan gugus pendonor elektron maka H yang lebih dekat dengan dimetilamino, H pada C10 dan C12 mengalami *deshielding* yang meningkatkan nilai geseran kimianya (*downfield*). Sehingga muncul pada geseran kimia 6,7071 dengan *splitting* doublet. Sedangkan H yang jauh dari gugus  $N(CH_3)_2$ , pada C10' dan C12' mempunyai pengaruh yang kecil dalam pergeseran kimia yaitu muncul pada pergeseran kima 7,3806. H pada C9', C13', C9 dan C13 identik dan tidak memiliki pengaruh apapun sehingga *splitting* yang terbentuk kuartet dan muncul pada pergeseran kimia 7,4490 dengan integrasi 4,076. Pada pergeseran kimia 7,3035 dengan integrasi 1 muncul *splitting* triplet yang merupakan H pada atom C11'.

Atom H pada C7 dan C7' yang merupakan alkena terdapat masing-masing 1H dan muncul pada geseran kimia 7,7876 ppm dengan integrasi 2,006 dan memberikan spektrum singlet karena tidak memiliki atom H tetangga. Untuk H pada C3 dan C5, muncul pada geseran kimia 2,8936 dan 2,9449 ppm dan masing-masing memiliki integrasi 2,03 dan 2,055. Untuk C3 dan C5 memberikan bentuk spektrum triplet karena masing-masing memiliki 2 atom tetangga. Sedangkan pada C4 muncul pada geseran kimia 1,7764 dan memiliki spektrum multiplet karena memiliki 4 atom tetangga.

Pada geseran kimia 1,6087 muncul peak singlet dengan integrasi 1,071 yang diperkirakan merupakan cemar. Hal ini dikarenakan tidak memungkinkan atom H yang berasal dari pencemar tersebut berikatan masuk kedalam senyawa. Hal ini ditegaskan dengan bentuk *splitting* singlet dan jumlah integrasi dari pencemar. Data pergeseran kimia spektrum  $^1\text{H-NMR}$  senyawa hasil sintesis tahap kedua dapat dilihat pada Tabel 4.8.

Berdasarkan hasil penelitian ini, dari data karakterisasi hasil sintesis tahap kedua menggunakan spektrofotometer UV-Vis dan spektrofotometer inframerah memiliki gugusan penyusun senyawa 2-(p-Dimetilaminobenzilidena)-6-benzilidenasikloheksanon. Kemudian dilihat kesesuaian antara pergeseran kimia dengan jumlah integrasi (jumlah atom H) spektrum  $^1\text{H-NMR}$  senyawa hasil sintesis, maka dapat disimpulkan senyawa hasil sintesis merupakan senyawa 2-(p-Dimetilaminobenzilidena)-6-benzilidenasikloheksanon yang diharapkan.



## **BAB 5**

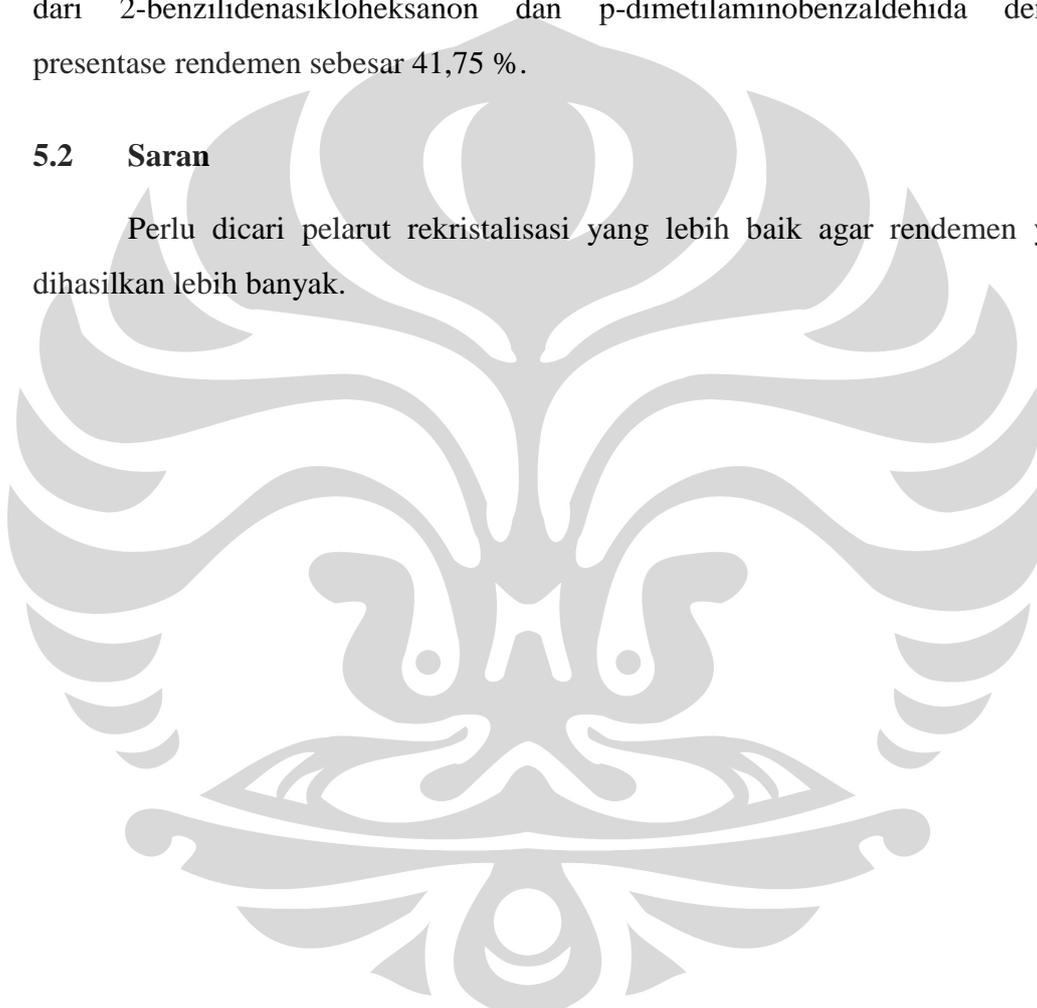
### **KESIMPULAN DAN SARAN**

#### **5.1 Kesimpulan**

Dari hasil penelitian menunjukkan bahwa telah berhasil diperoleh senyawa 2-(p-dimetilaminobenzilidena)-6-benzilidenasikloheksanon melalui sintesis kimia dari 2-benzilidenasikloheksanon dan p-dimetilaminobenzaldehida dengan presentase rendemen sebesar 41,75 %.

#### **5.2 Saran**

Perlu dicari pelarut rekristalisasi yang lebih baik agar rendemen yang dihasilkan lebih banyak.



**DAFTAR ACUAN**

- Bumich, B. (2005). *Essential NMR for scientist and engineers*. Berlin: Springer-Verlag. 1-23.
- Deinstrop, Elke Hahn. (2007). *Applied thin layer chromatography (second edition)*. Jerman: Wiley – VCH.
- Departemen Kesehatan RI. (1995). *Farmakope indonesia edisi IV*. Jakarta: Departemen Kesehatan RI. 1138, 1197.
- Fessenden RJ, Fessenden JS. (1986). *Organic chemistry (third edition)*. USA: Wadsworth, Inc. 179.
- Fried, B., Sherma, J. (1996). *Practical thin layer chromatography, a multidisciplinary approach*. USA: CRC Press. 1-15.
- Furniss BS, Hannaford AJ, Rogers V, Smith PWG, Tatchel AR. (1978). *Vogel's textbook of practical organic chemistry (fourth edition)*. England: Longman Group Ltd. 100-230, 794-795.
- Gandjar, I. G., Rohman, A. (2007). *Kimia farmasi analisis*. Yogyakarta: Pustaka Pelajar. 357-376.
- Gritter, R. J., James, M. B., Arthur, E. S. (1991). *Pengantar kromatografi (edisi kedua)*. Terjemahan oleh: K. Padmawinata. Bandung: ITB. 107-139.
- Harmita. (2006). *Buku ajar analisis fisikokimia*. Depok: Departemen Farmasi FMIPA Universitas Indonesia. 15-21,101, 205-212, 226-228.

- Harmita. (2007). *Elusidasi struktur*. Depok: Departemen Farmasi FMIPA Universitas Indonesia. 161-164.
- Hayun. (2008). Laporan Penelitian. *Sintesis dan Uji Aktivitas Antiinflamasi 2,6-Bis(4-sulfonamidobenzilidena)sikloheksanon*. Depok: Departemen Farmasi, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Indonesia.
- Morrison R, Boyd R. (1973). *Organic chemistry (Third Edition)*. Allyn and Bacon, Inc. 865-878.
- Moffat, A.C. J.V. Jackson, M.S. Moss, B.Widdop, E.S.Greenfield. (1986). *Clarke's isolation and identification of drugs (second edition)*. London: The pharmaceutical press.
- Mullin. (2009). *Recrystallization technique* . <http://designer-drug.com/pte/dcd/chemistry/equipment/recrystalization.html>. 23 Mei 2009, pk 13.00.
- Nogrady,T. (1985). *Medicinal chemistry, a biochemical approach*. Oxford University Press.
- Nurrochmad, A. A.M, Supardjan. Sardjiman. (1998). Penghambatan Siklooksigenase oleh Siklovalon dan Tiga Senyawa Analognya. *Majalah Farmasi Indonesia*. 9(4): 180-185.
- Rao, P.N.P., Uddin, J., Knauss, E.E. (2004). Design, Synthesis, and Structure-Activity Relationship Studies of 3,4,6-Triphenilpyran-2-ones as Selective Cyclooxygenase-2 Inhibitors. *J.Med Chem*. 47(16): 3972-3990.
- Sardjoko. (1993). *Rancangan obat*. Yogyakarta: Gajah Mada University Press. 30-31,50-51.

Sherma, J., Fried, B., (1996). *Handbook of thin layer chromatography (second edition)*, Revised and Expanded. New York: Marcel Dekker, Inc.

Silverstein, R.M., Webster, F.X., Kiemle, D.J, (2005) *Spectrometric identification of organic compound (seventh edition)*. State university of NewYork: John Wiley n Sons. 72.

Siswandono, dan Bambang, S. (1995). *Kimia medisinal*. Yogyakarta: Airlangga University Press. 276-281.

Skoog, D.A., (1992). *Principles of instrumental analysis (fourth edition)*. USA: Saunders College Publising. 252-288, 619-623.

Sudjadi. (1985). *Penentuan struktur senyawa organik*. Yogyakarta: Fakultas Farmasi UGM. 129-250.

Touchstone, J., and Dobbins, M. (1983). *Practice of thin layer chromatography*. University of Pennsylvania School of Medicine. 1-14.

Wilmana, P., Gan, S. (2007). *Analgesik-antipiretik analgesik anti-inflamasi non-steroid dan obat gangguan sendi lainnya. Dalam S.Gan (Ed.), Farmakologi dan terapi (Edisi 5)*. Jakarta: Gaya Baru. 230-246.

Windholz M, Budhavari S, Stroumtsos LY, Fertig MN. (1976). *The merck index an encyclopedia of chemical and drugs (ninth edition)*. USA: Merck & Co, Inc. 176,457,548.

Zarghi, A., Rao, P.N.P., E.E.Knauss. (2007). Design and Synthesis of New Rofexocib analog as Selective Cyclooxygenase-2 (COX-2) inhibitors: Replacement of the methanesulfonyl pharmacophore by an N-acetylsulfonamido bioisostere. *J Pharm Pharmaceutical Sci*. 10(2): 159-167.





Gambar 3.1 UV Cabinet (Camag)



Gambar 3.2 TLC Scanner III (Camag)



Gambar 3.3 Alat penentu jarak lebur  
(Stuart Scientific)



Gambar 3.4 Spektrofotometer UV-Vis  
(Jasco)



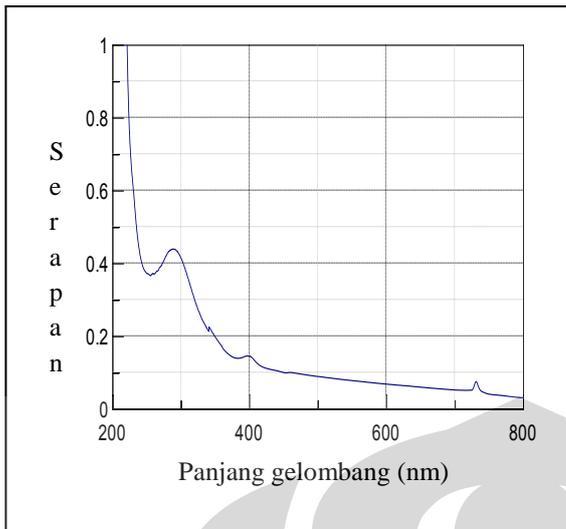
Gambar 3.5 Spektrofotometer FTIR (Shimadzu)



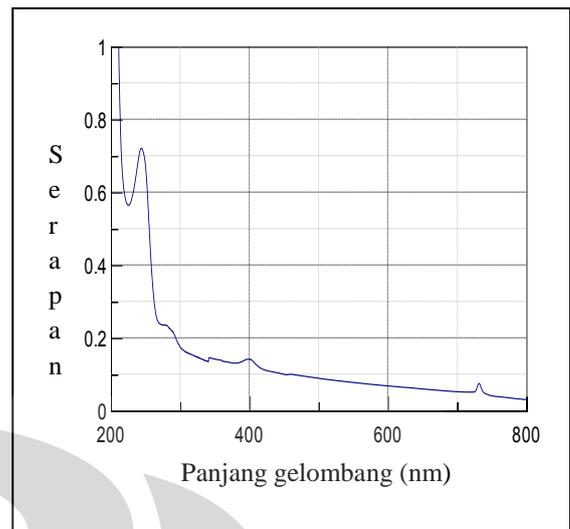
Gambar 4.1 Senyawa hasil sintesis tahap pertama



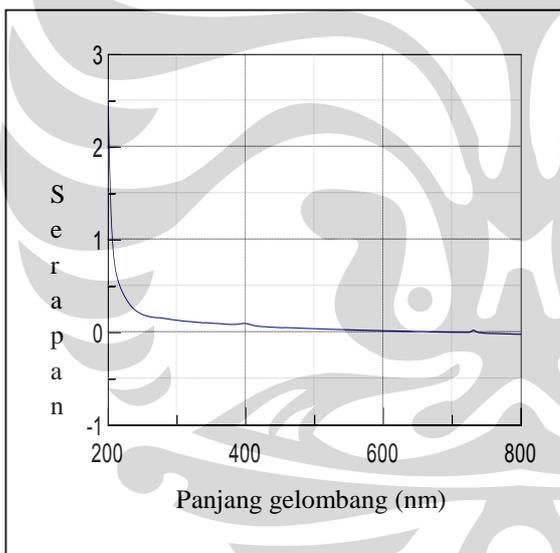
Gambar 4.3 Hasil kromatografi lapis tipis larutan benzaldehida dalam etanol (a), larutan sikloheksanon dalam etanol (b), dan larutan senyawa hasil sintesis tahap pertama dalam etanol (c) dengan fase gerak heksan-toluen (2:1)



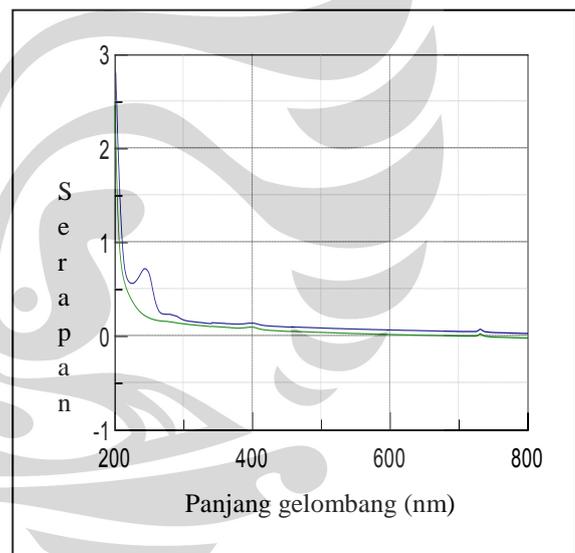
Gambar 4.4 Spektrum serapan UV-Vis senyawa hasil sintesis tahap pertama



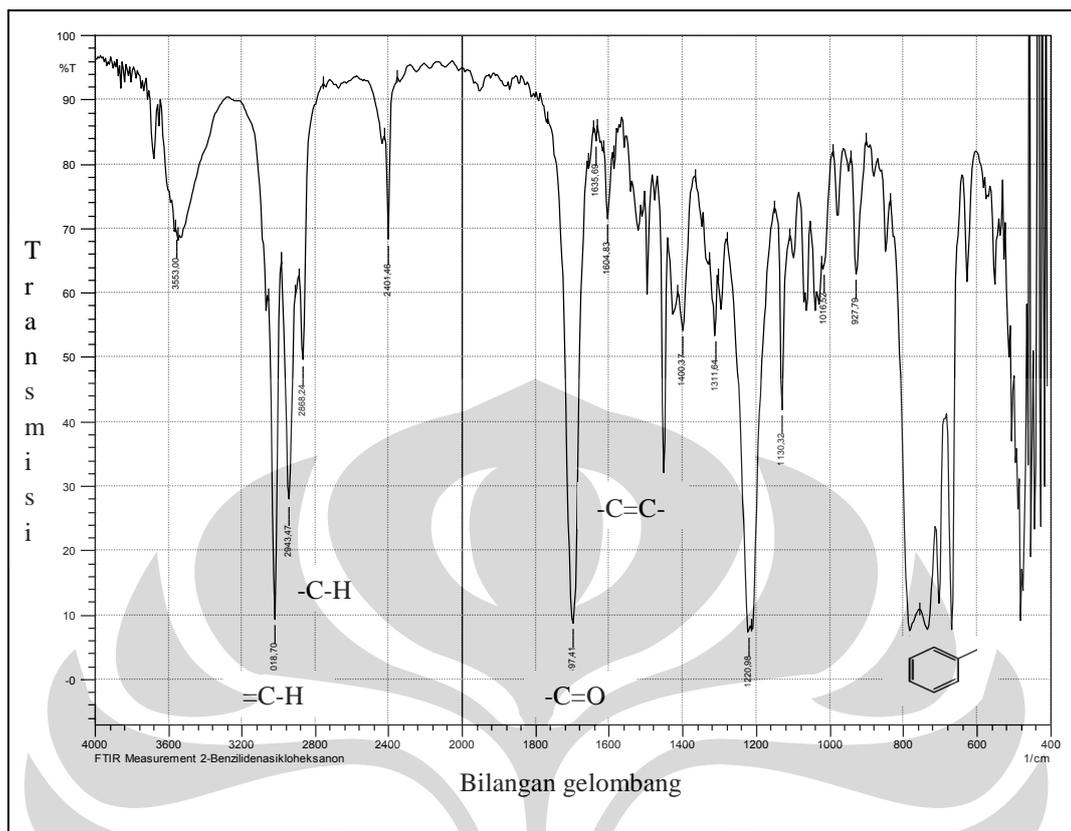
Gambar 4.5 Spektrum serapan UV-Vis benzaldehida



Gambar 4.6 Spektrum serapan UV-Vis senyawa sikloheksanon

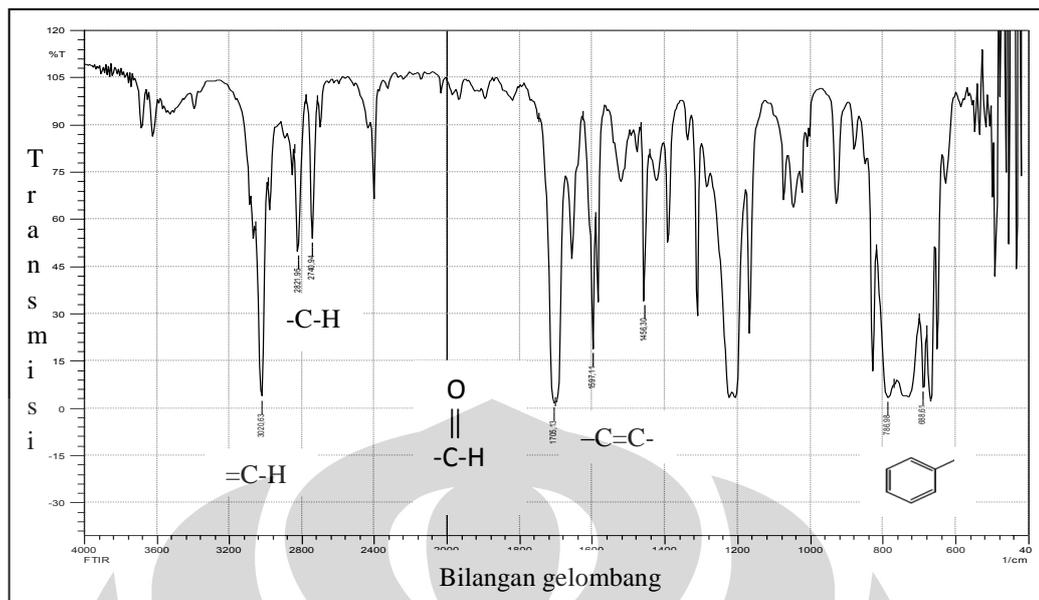


Gambar 4.7 Spektrum overlay senyawa asal sintesis tahap pertama



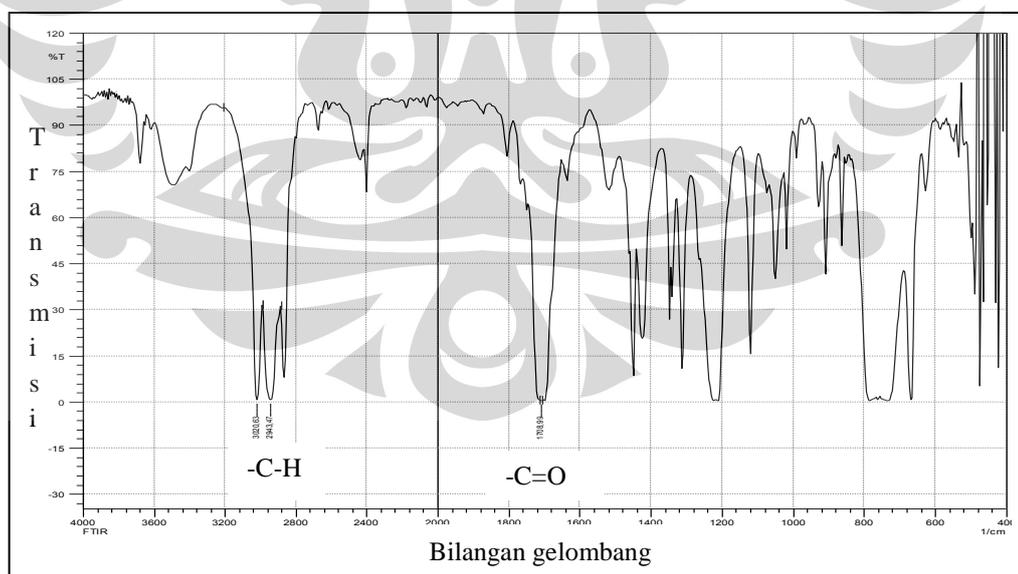
Gambar 4.8 Spektrum inframerah senyawa hasil sintesis tahap pertama

Keterangan: Bilangan gelombang  $3018,70\text{ cm}^{-1}$  (aromatis =C-H);  $1604,83\text{ cm}^{-1}$  dan  $1450,52\text{ cm}^{-1}$  (aromatis -C=C-);  $702,11\text{ cm}^{-1}$  dan  $669,32\text{ cm}^{-1}$  (monosubstitusi);  $2943,47\text{ cm}^{-1}$  (-C-H);  $1697,41\text{ cm}^{-1}$  (-C=O yang berkonjugasi dengan alkena)



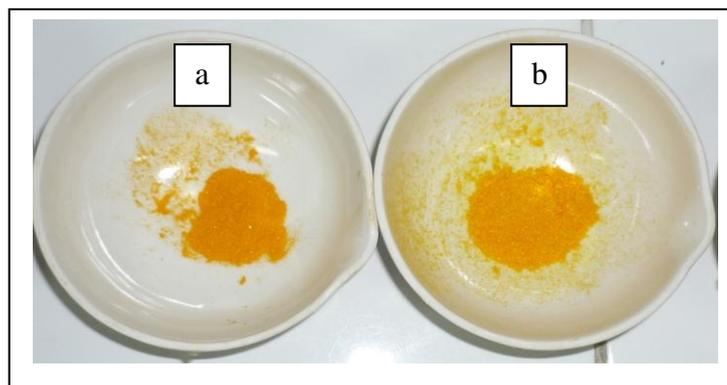
Gambar 4.9 Spektrum inframerah benzaldehida

Keterangan: Bilangan gelombang 3020,63 cm<sup>-1</sup> (aromatis =C-H); 1597,11 cm<sup>-1</sup> dan 1456,30 cm<sup>-1</sup> (aromatis -C=C-); 786,98 cm<sup>-1</sup> dan 688,61 cm<sup>-1</sup> (monosubstitusi); 1705,13 cm<sup>-1</sup> (aldehid); 2740,94 cm<sup>-1</sup> dan 2821,95 cm<sup>-1</sup> (-C-H karbonil dari gugus aldehid)

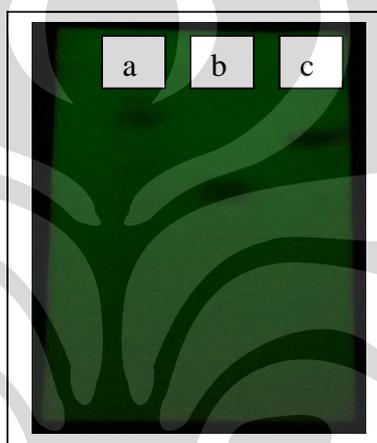


Gambar 4.10 Spektrum inframerah sikloheksanon

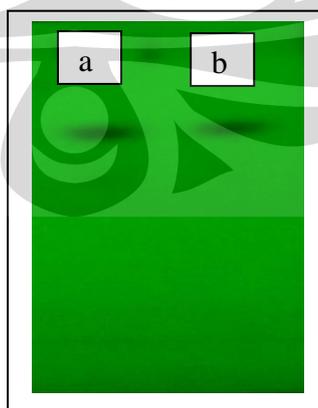
Keterangan: Bilangan gelombang 1708,99 cm<sup>-1</sup> (-C=O); 2943,47 cm<sup>-1</sup> dan 3020,63 cm<sup>-1</sup> (-C-H)



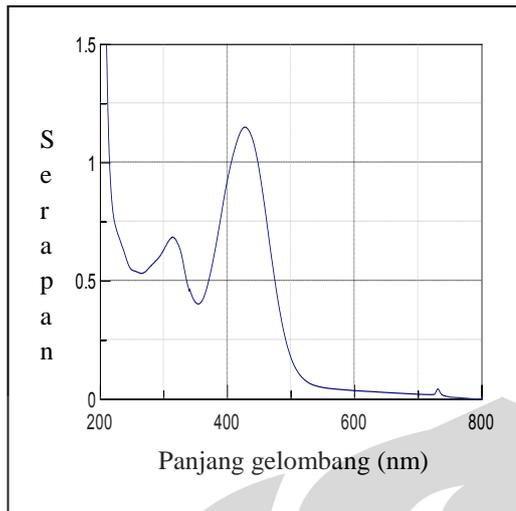
Gambar 4.11 Senyawa hasil sintesis tahap kedua katalis  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{p})$  (a) dan senyawa hasil sintesis tahap kedua katalis  $\text{HCl}(\text{p})$  (b)



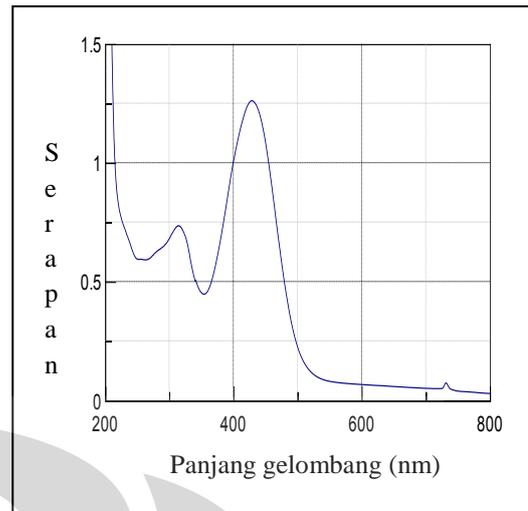
Gambar 4.13 Hasil kromatografi lapis tipis larutan 2-benzilidenasikloheksanon dalam etanol (a), larutan p-dimetilaminobenzaldehida dalam etanol (b), dan larutan senyawa hasil sintesis tahap kedua dalam etanol (c) dengan fase gerak heksan-etil asetat (5:2)



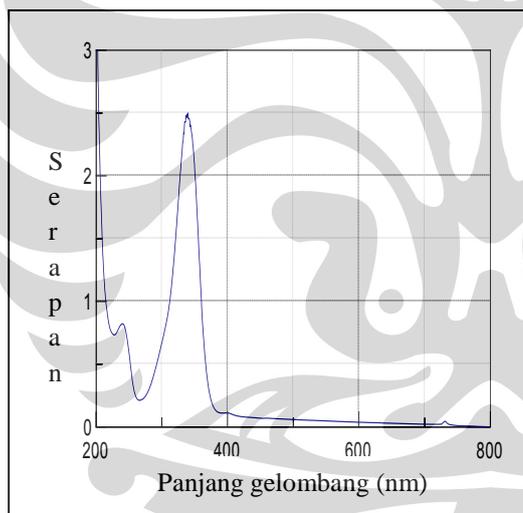
Gambar 4.14 Hasil kromatografi lapis tipis larutan senyawa hasil sintesis tahap kedua katalis  $\text{HCl}(\text{p})$  dalam etanol (a) dan larutan senyawa hasil sintesis tahap kedua katalis  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{p})$  dalam etanol (b) dengan fase gerak heksan-etil asetat (5:2)



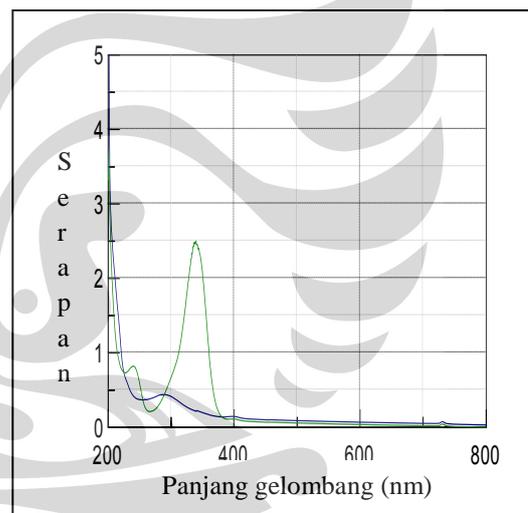
Gambar 4.15 Spektrum serapan UV-Vis senyawa hasil sintesis tahap kedua katalis  $\text{HCl}_{(p)}$



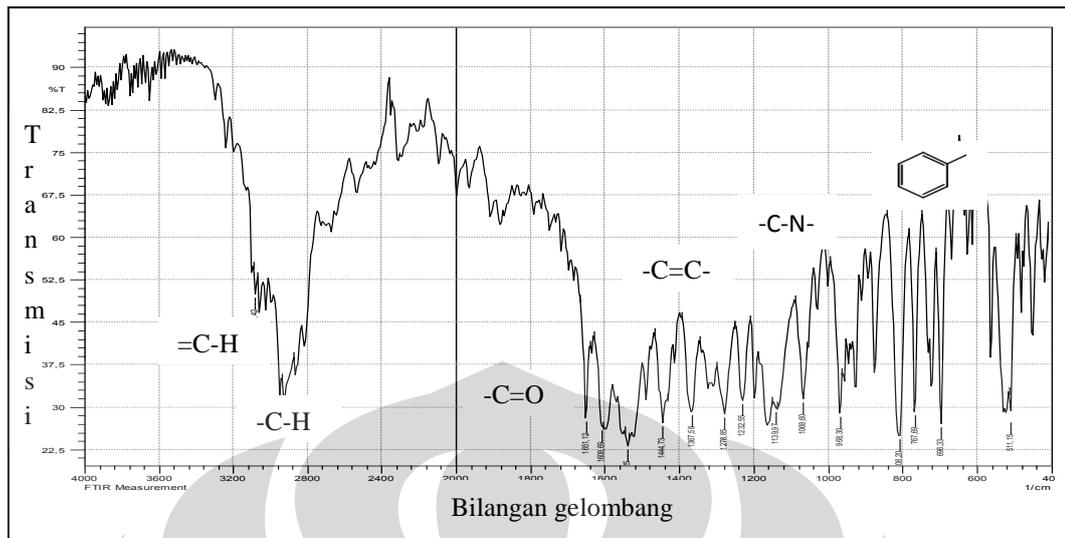
Gambar 4.16 Spektrum serapan UV-Vis senyawa hasil sintesis tahap kedua katalis  $\text{H}_2\text{SO}_{4(p)}$



Gambar 4.17 Spektrum serapan UV-Vis senyawa p-dimetilaminobenzaldehida

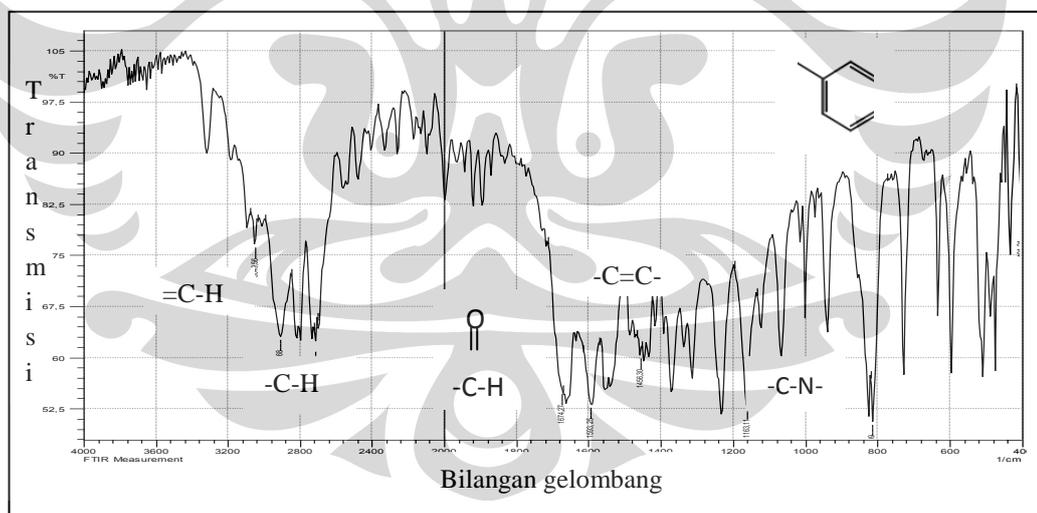


Gambar 4.18 Spektrum overlay senyawa asal sintesis tahap kedua



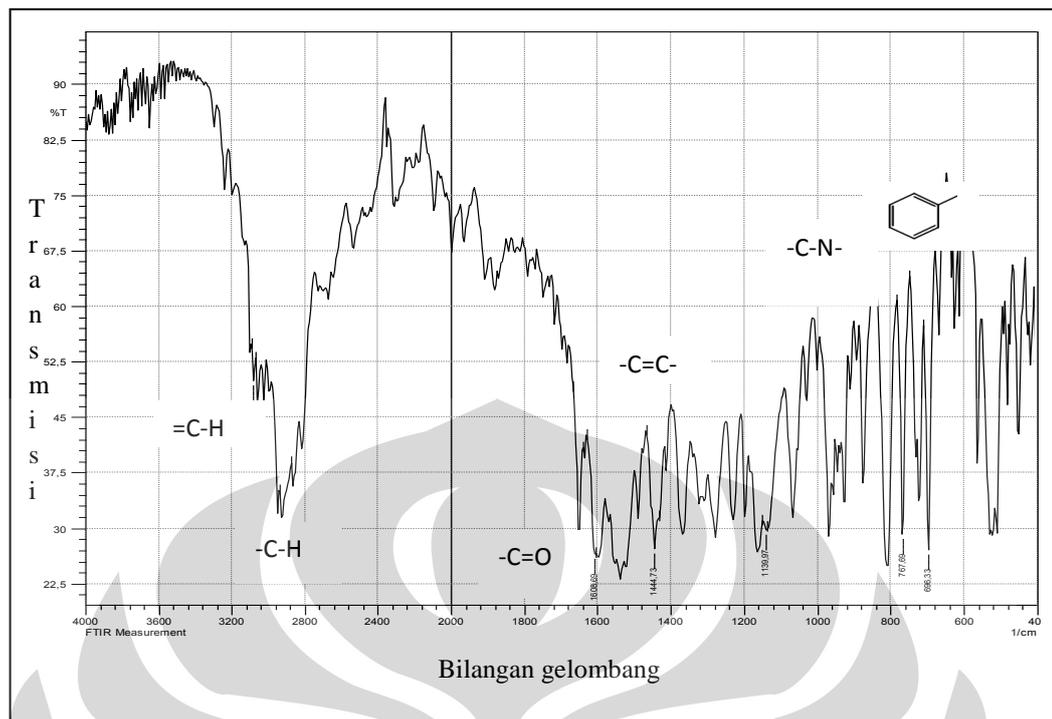
Gambar 4.19 Spektrum inframerah senyawa hasil sintesis tahap kedua katalis  $\text{HCl}_{(p)}$

Keterangan: Bilangan gelombang  $3082,85 \text{ cm}^{-1}$  (aromatis  $=\text{C-H}$ );  $1595,18 \text{ cm}^{-1}$  dan  $1444,73 \text{ cm}^{-1}$  (aromatis  $-\text{C}=\text{C}-$ );  $769,62 \text{ cm}^{-1}$  dan  $696,33 \text{ cm}^{-1}$  (monosubstitusi);  $1155,40 \text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{C-N}-$ );  $1654,98 \text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{C}=\text{O}$ );  $2920,32 \text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{C-H}$ )



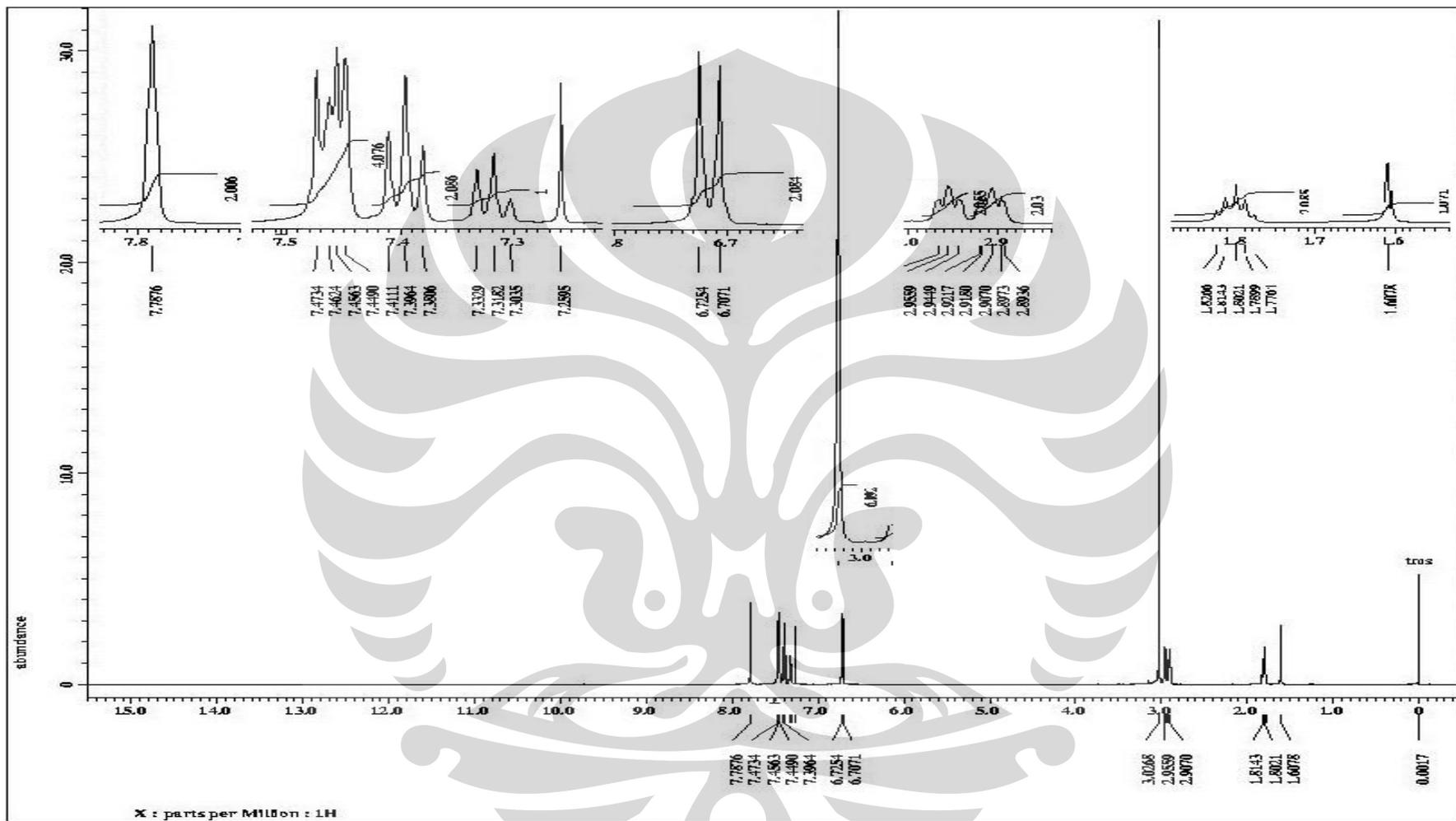
Gambar 4.20 Spektrum inframerah p-dimetilaminobenzaldehida

Keterangan: Bilangan gelombang  $813,99 \text{ cm}^{-1}$  (aromatis substitusi para);  $3049,56 \text{ cm}^{-1}$  (aromatis  $=\text{C-H}$ );  $1593,25 \text{ cm}^{-1}$  dan  $1456,30 \text{ cm}^{-1}$  (aromatis  $-\text{C}=\text{C}-$ );  $1163,11 \text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{C-N}-$ );  $1674,27 \text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{CHO}$ );  $2713,93 \text{ cm}^{-1}$  dan  $2910,68 \text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{C-H}$  karbonil dari gugus aldehid)



Gambar 4.21 Spektrum inframerah senyawa hasil sintesis tahap kedua katalis  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{p})$

Keterangan: Bilangan gelombang  $3080,42 \text{ cm}^{-1}$  (aromatis =C-H);  $1608,69 \text{ cm}^{-1}$  dan  $1444,73 \text{ cm}^{-1}$  (aromatis -C=C-);  $767,69 \text{ cm}^{-1}$  dan  $696,33 \text{ cm}^{-1}$  (monosubstitusi);  $1139,97 \text{ cm}^{-1}$  (-C-N-);  $1651,12 \text{ cm}^{-1}$  (-C=O);  $2924,18 \text{ cm}^{-1}$  (-C-H)



Gambar 4.22 Spektrum  $^1\text{H-NMR}$  senyawa hasil sintesis tahap kedua



Tabel 4.1  
Karakterisasi jarak lebur

Senyawa	Jarak Lebur (°C)
Benzaldehida	- 56,5
Sikloheksanon	- 32,1
Hasil sintesis tahap pertama	52 – 54

Tabel 4.2

Karakterisasi nilai Rf yang dihasilkan senyawa pemula dan senyawa hasil sintesis tahap pertama

Fase Gerak	Nilai Rf		
	Benzaldehida	Sikloheksanon	Hasil sintesis
toluen-etil asetat (1:1)	0,62	0,71	0,32 dan 0,64
heksan-toluen-etil asetat (2:1:1)	0,83	0,84	0,76 dan 0,85
heksan-toluen (2:1)	0,46	0,77	0,10 dan 0,29

Tabel 4.3

Spektrum inframerah senyawa hasil sintesis tahap pertama

Gugus fungsi	Bilangan gelombang ( $\text{cm}^{-1}$ )
Gugus Aromatis : =C-H	3018,70
-C=C-	1604,83
	1450,52
Monosubstitusi	702,11
	669,32
Gugus Alifatis : -C-H	2943,47
Keton (-C=O) yang berkonjugasi dengan alkena	1697,41

Tabel 4.4

Karakterisasi nilai Rf yang dihasilkan senyawa pemula dan senyawa hasil sintesis tahap kedua

Fase Gerak	Nilai Rf		
	2-Benzilidena sikloheksanon	p-Dimetilamino benzaldehida	Hasil sintesis
heksan-etil asetat (2:5)	0,75 dan 0,88	0,81	0,90
heksan-etil asetat (4:2)	0,74 dan 0,87	0,65	0,79
heksan-etil asetat (5:2)	0,74 dan 0,87	0,49	0,68

Tabel 4.5

## Karakterisasi jarak lebur sintesis tahap kedua

Senyawa	Jarak Lebur (°C)
Hasil sintesis tahap pertama	52 - 54
p-Dimetilaminobenzaldehida	74
Hasil sintesis tahap kedua katalis HCl <sub>(p)</sub>	131 – 133
Hasil sintesis tahap kedua katalis H <sub>2</sub> SO <sub>4(p)</sub>	130 – 133

Tabel 4.6

Spektrum inframerah senyawa hasil sintesis tahap kedua katalis HCl<sub>(p)</sub>

Gugus fungsi	Bilangan gelombang (cm <sup>-1</sup> )
Gugus Aromatis : =C-H	3082,85
-C=C-	1595,18
	1444,73
Monosubstitusi	769,62
	696,33
Gugus – C – N-	1155,40
Gugus Alifatis : - C-H	2920,32
Karbonil α, β tidak jenuh	1654,98

Tabel 4.7

Spektrum inframerah senyawa hasil sintesis tahap kedua katalis  $\text{H}_2\text{SO}_{4(p)}$ 

Gugus fungsi	Bilangan gelombang ( $\text{cm}^{-1}$ )
Gugus Aromatis : =C-H	3080,42
-C=C-	1608,69 dan 1444,73
Monosubstitusi	767,69 dan 696,33
Gugus - C - N-	1139,97
Gugus Alifatis : - C-H	2924,18
Karbonil $\alpha$ , $\beta$ tidak jenuh	1651,12

Tabel 4.8

Geseran kimia spektrum  $^1\text{H-NMR}$  senyawa hasil sintesis tahap kedua

$\delta$ (ppm)	Integrasi	Posisi	Proton
1,7701(m)	2,085	C4	2
2,8036 - 2,9180 (t)	2,03	C3	2
2,9217 - 2,9550 (t)	2,055	C5	2
3,0268(s)	6,092	( $\text{CH}_3$ ) <sub>2</sub>	6
6,7071-6,7254 (d)	2,084	C10 dan C12	2
7,3035-7,3329 (t)	1	C11'	1
7,3506-7,4111 (t)	2,056	C 10' dan C12'	2
7,4490-7,4734 (k)	4,076	C9, C9',C13 dan C13'	4
7,7876 (s)	2,006	C7 dan C7'	2

Pelarut  $\text{CDCl}_3$ ; frekuensi 500MHz; s = singlet; d = doublet; t = triplet; k = kuartet; m = multiplet;  $\delta$  = geseran kimia



# LAMPIRAN

## Lampiran 1. Persentase rendemen hasil sintesis

## 1. Sintesis 2-benzilidenasikloheksanon



Jumlah 2-benzilidenasikloheksanon yang seharusnya terbentuk:

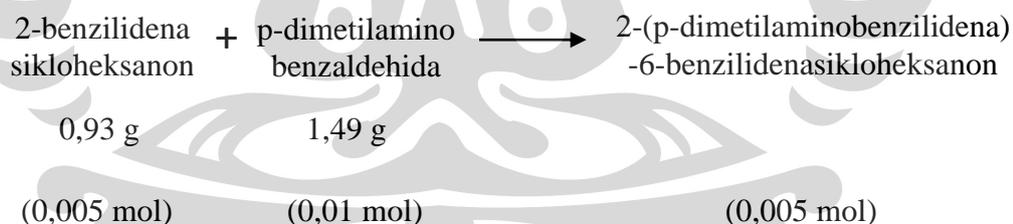
$$(\text{Mol} \times \text{BM}) \text{ 2-benzilidenasikloheksanon} = 0,32 \text{ mol} \times 186,25 \text{ g/mol} = 59,6 \text{ g}$$

Jumlah 2-benzilidenasikloheksanon yang diperoleh = 53,9368 g

Persentase rendemen sintesis 2-benzilidenasikloheksanon:

$$(53,9368 \text{ g} / 59,6 \text{ g}) \times 100 \% = 90,49 \%$$

## 2. Sintesis 2-(p-dimetilaminobenzilidena)-6-benzilidenasikloheksanon



2-(p-dimetilaminobenzilidena)-6-benzilidenasikloheksanon yang seharusnya terbentuk:

$$(\text{Mol} \times \text{BM}) \text{ 2-(p-dimetilaminobenzilidena)-6-benzilidenasikloheksanon} =$$

$$0,005 \text{ mol} \times 317 \text{ g/mol} = 1,585 \text{ g}$$

(lanjutan)

Jumlah 2-(p-dimetilaminobenzilidena)-6-benzilidenasikloheksanon yang diperoleh = 0,6617 g

Persentase rendemen sintesis 2-(p-dimetilaminobenzilidena)-6-benzilidena sikloheksanon

$$= (0,6617 \text{ g} / 1,585 \text{ g}) \times 100 \%$$

$$= 41,75 \%$$

Keterangan :

BM Benzaldehida = 106,12 g/mol

BM Sikloheksanon = 98,14 g/mol

BM 2-benzilidenasikloheksanon = 186,25 g/mol

BM 2-(p-dimetilaminobenzilidena)-6-benzilidena sikloheksanon = 317 g/mol



# Certificate of Analysis

<http://certificates.merck.de>

Date of print: 26.05.2010

8.01756.0500 BENZALDEHYDE FOR SYNTHESIS

Batch S31588

Assay [GC, area%]	99.9%
Density [d 20°/4°]	1.045
Identity [IR]	conforms

Date of examination:	04.01.2002
minimum shelf life:	04.01.2004

Dr. Bolkart Tel. (08102) 802-167  
Analytical department Dr. Th. Schuchardt & Co.

*This document has been produced electronically and is valid without a signature.*

# Certificate of Analysis

<http://certificates.merck.de>

Date of print: 26.05.2010

1.03058.0100 4-(Dimethylamino)benzaldehyde GR for analysis Reag.  
Ph Eur  
Batch G240958

	Spec. Values		Batch Values	
Assay (perchloric acid titration)	≥ 99	%	100.7	%
Identity (IR-spectrum)	passes test		passes test	
Melting point				
lower value	≥ 73	°C	72.9	°C
upper value	≤ 75	°C	73.1	°C
Heavy metals (as Pb)	≤ 0.001	%	≤ 0.001	%
Fe (Iron)	≤ 0.001	%	≤ 0.001	%
Readily carbonisable substance	passes test		passes test	
Sulfated ash	≤ 0.1	%	≤ 0.1	%
Loss on drying	≤ 0.5	%	< 0.01	%

Test date (DD.MM.YYYY): 10.04.2008  
Minimum shelf life (DD.MM.YYYY): 30.04.2011

Dr. Günter Koch

responsible laboratory manager quality control

*This document has been produced electronically and is valid without a signature*