

MEMPELAJARI KINETIKA REAKSI SINTESIS 2,5 BIS (4-HIDROKSI-3-METOKSIBENZILIDIN) SIKLOPENTANON DARI VANILLIN DAN SIKLOPENTANON (1:5) DENGAN VANILIN SEBAGI REAKTAN PEMBATA

Imam Santosa

Program Studi Teknik Kimia, FTI-UAD

Kampus III UAD, Jl. Prof. Dr. Soepomo SH, Janturan, Warungboto, Yogyakarta 55164

Email: imamsuad@yahoo.com

Abstrak

Senyawa 2,5-bis (4-hidroksi-3-metoksibenzilidin) siklopentanon atau pentagamanuvon (PGV-O) merupakan salah satu modifikasi struktur senyawa kurkumin rantai tengah dimana gugus asetil aseton diganti dengan siklopentanon. Aktivitas PGV-O sebagai antioksidan dan anti-inflamasinya lebih baik dibanding kurkumin, sehingga sangat potensial untuk dikembangkan sebagai obat anti radang dan anti kanker baru di Indonesia. Untuk mengembangkan sintesis PGV-O menjadi skala industri perlu dicari kinetika reaksi dan variabel yang berpengaruh. Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari kinetika reaksi vanilin dengan siklopentanon yang menghasilkan 2,5-bis (4-hidroksi-3-metoksibenzilidin) siklopentanon (PGV-O) yang dijalankan secara batch, dengan membuat model reaksinya. Vanillin seberat 22,98 gram (0,15 mol) ditambah dengan siklopentanon sebanyak 66,3 ml (0,75 mol) dimasukkan ke dalam gelas beker yang dilengkapi dengan pengaduk. Campuran diaduk dengan kecepatan 400 rpm. Reaksi dimulai dengan penambahan HCl sebanyak 0,15 mol sebagai katalis. Setiap selang waktu 10 menit diambil beberapa mg sampel untuk dianalisis secara spektrofotometri konsentrasi PGV-O yang terbentuk. Variabel penelitian ini adalah waktu (0-60 menit) dan suhu (30-60 °C). Teknik analisa data menggunakan metoda ralat rata-rata, rkuadrat, dan SSE. Dengan model kinetika reaksi mengikuti *shrinking core model* (SCM), pada menit ke 0 sampai 60 dengan pengadukan disimpulkan difusi melalui lapisan film, sehingga persamaan yang tepat adalah :

$$\frac{t}{\tau_1} = Ln(1 - X_B)^{-0.5}$$

Kata kunci : kinetika, SCM, PGV-O

A. Pendahuluan

Pada tahun 1960 Kodak mensintesa senyawa 2,5-bis (4-hidroksi-3-metoksibenzilidin) siklopentanon atau pentagamanuvon (PGV-O) dengan cara kondensasi vanilin dengan siklopentanon dalam suasana asam yang digunakan dalam campuran pembuatan polimer film forming photo-sensitive. Aktivitas sebagai antioksidan dan anti-inflamasinya (Da'i, 1998) lebih baik dibanding kurkumin. Sehingga PGV-O sangat potensial untuk dikembangkan sebagai obat anti radang dan anti kanker baru di Indonesia. Analog kurkumin, 2,5 bis(4-hidroksi-3-metoksibenzilidin) siklopentanon dapat dibuat dengan reaksi kondensasi antara vanillin dengan siklopentanon selama 2 hari dengan perbandingan stoichiometri 2:1 dengan katalisator asam klorida pekat satu bagian dengan tekanan dan suhu kamar (Sardjiman, 2000).

Penelitian ini ingin mengetahui kinetika reaksi sintesa 2,5 bis(4-hidroksi-3-metoksibenzilidin) siklopentanon yang dibuat dengan reaksi kondensasi antara vanillin dengan siklopentanon dengan siklopentanon berlebih pada beberapa suhu.

B. Tinjauan Pustaka

Senyawa 2,5-bis (4-hidroksi-3-metoksibenzilidin) siklopentanon atau

pentagamanuvon (PGV-O) merupakan salah satu modifikasi struktur senyawa kurkumin rantai tengah dimana gugus asetil aseton diganti dengan siklopentanon (Sarjiman, 1994).

Aktivitas biologis senyawa ini mirip kurkumin, telah diteliti aktivitas antioksidan, antifungi, antibakteri, penghambatan siklo-ogsigenase serta anti-inflamasi (Sardjiman, 2000). Aktivitas sebagai anti-inflamasinya (Da'i, 1998) lebih baik dibanding kurkumin.

Analog kurkumin, 2,5 bis(4-hidroksi-3-metoksibenzilidin) siklopentanon dapat dibuat dengan reaksi kondensasi antara vanillin dengan siklopentanon selama 2 hari dengan perbandingan stoichiometri 2:1 dengan katalisator asam klorida pekat satu bagian dengan tekanan dan suhu kamar (Sardjiman, 2000).

Reaksi kondensasi antara vanilin dengan siklopentanon kemungkinan ada 2 proses, yaitu

1. Reaksi siklopentanon sebagai nukleofil dengan vanilin sebagai elektrofil dalam suasana asam membentuk PGV-O.
2. Reaksi diri antar siklopentanon dalam suasana asam membentuk aldol.

Nugroho (1998) melakukan penelitian tentang variasi suhu pada proses pengadukan dalam proses sintesis PGV-O dan menemukan pada variasi suhu 28°C, 38°C,

48°C pada pengadukan diperoleh hasil (*yield*) 62,28 %, 62,06 % dan 60,46 %. Hal ini menunjukkan bahwa pengaruh variasi suhu pada fase pengadukan dalam sintesa PGV-O hasilnya tidak jauh berbeda. Husen (1998) meneliti masalah variasi vanilin dan siklopentanon dalam proses sintesis PGV-O, dan menyimpulkan dengan variasi siklopentanon 2:1 ; 2:1,5 ; 2:2 diperoleh hasil (*yield*) 68,15 %, 75 %, 71,2 %. Reaksi sintesa PGV-O dari siklopentanon dan vanillin merupakan reaksi antara zat padat dan cair secara batch, sehingga perlu dicari keterangan mengenai reaksi seperti ini. Reaksi butiran padatan dengan cairan yang tidak atau sedikit larut dalam cairan telah diteliti oleh beberapa peneliti sebelumnya.

Pavel Šlemín, Gerhard Heide, Aleš Helebrant, (2008) dalam *Complex Study of E-Glass Corrosion*, meneliti kinetika korosi gelas membentuk serat SiO₂ menggunakan kinetika *Shrinking Core Models*.

Agnieszka S., Michał Ł., Zygmunt S., (2006) mengaplikasikan kinetika *Shrinking Core Models* pada bioleaching partikel black shale untuk mempelajari kemungkinan mekanisme reaksi yang terjadi.

C. Kerangka Pemikiran

Reaksi yang terjadi antara vanilin padat (B) dengan siklopentanon cair (A) menjadi PGV-O (C) dan air (D) dalam suasana asam adalah :



Katalis asam berpengaruh pada konstanta kecepatan reaksi.

Persamaan akan dikembangkan ke bentuk konversi reaksi butiran silinder pejal untuk mencari langkah mana yang mengontrol reaksi. Anggapannya adalah :

1. Partikel vanillin dianggap berbentuk silinder pejal dengan perbandingan panjang (L) terhadap jari-jarinya cukup besar, dan panjang vanillin selama reaksi dianggap tetap, sehingga penyusutan jumlah vanillin setara dengan penyusutan jari-jarinya.
2. Jumlah partikel tetap selama berlangsungnya reaksi.
3. Reaksi diasumsikan searah.
4. Proses isothermal.
5. Saat proses pengadukan, campuran cairan-padatan dianggap homogen.
6. Konsentrasi asam tetap selama reaksi.

Berikut adalah model-model yang diperkirakan dapat digunakan untuk menjelaskan peristiwa reaksi di atas.

1. Model I : difusi melalui cairan film mengontrol

Model ini dikembangkan dengan anggapan :

1. Di awal waktu reaksi cairan siklopentanon (A) banyak, produk reaksi sedikit, sehingga difusi cairan A ke permukaan padat B melalui lapisan film lebih lambat dibanding melalui *cake*. Konsentrasi A di permukaan *cake* (*exterior*) sama dengan konsentrasi A di permukaan padatan (*center*).
2. Laju reaksi lebih cepat dibanding difusivitas A ke permukaan padat B melalui lapisan film.

Berdasar persamaan (1) setiap mol A bereaksi dengan 2 mol B.

Dimana t_i adalah waktu proses selama difusi melalui lapisan film mengontrol. Substitusi persamaan (6) dan (10) dengan penyusunan kembali menghasilkan :

$$t_i = \tau_i Ln(1 - X_B)^{-0.5} \dots\dots\dots(11)$$

dengan

$$\tau_i = \frac{\rho_B LR}{2(L + R)k_1 C_{A0}} \dots\dots\dots(12)$$

Jika difusi film mengontrol laju reaksi maka hubungan waktu (t) terhadap fraksi mol padatan $Ln(1 - X_B)^{-0.5}$ adalah linear. Nilai k_1 dapat dihitung dari konstanta kemiringan persamaan linear.

2. Model 2 : reaksi kimia mengontrol

Model ini disusun dengan anggapan :

1. Di awal reaksi siklopentanon (A) masih banyak, produk reaksi sedikit, sehingga difusivitas cairan melalui ash layer cepat.
2. Laju reaksi lebih lambat dibanding difusivitas A ke permukaan B melalui lapisan film karena perbedaan fase.

Dimana t_r adalah waktu selama reaksi kimia mengontrol. Substitusi persamaan (16) dengan persamaan (6) menghasilkan :

$$t_r = \tau_r [(1 - X_B)^{-0.5} - 1] \dots\dots\dots(17)$$

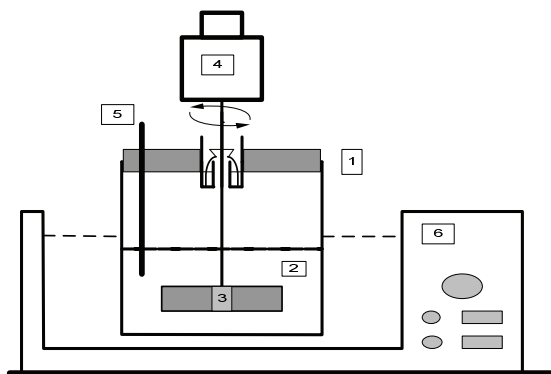
dengan

$$\tau_r = \frac{\rho_B R}{2k_r C_{A0}} \dots\dots\dots(18)$$

Jika reaksi kimia mengontrol kecepatan reaksi maka hubungan waktu (t) terhadap $[(1 - X_B)^{-0.5} - 1]$ adalah linear. Nilai k_r dapat dihitung dari konstanta kemiringan persamaan linear.

D. Metode Penelitian

Alat yang digunakan dalam penelitian ini terdiri dari gelas beker, water bath, termometer, pengaduk. Rangkaian alat percobaan di tunjukkan di Gambar 5.



Keterangan :

1. Tangki dengan penutup
2. Pengaduk
3. Termometer
4. Larutan
5. Termometer
6. Water Bath
7. Motor Penggerak

Gambar 4. Rangkaian alat percobaan

Water bath dihidupkan dan diset pada suhu reaksi. Vanillin seberat 22,98 gram (0,15 mol) dimasukkan ke dalam gelas beker, diikuti dengan siklopentanon sebanyak 66,3 ml (0,75 mol). Kemudian diaduk dengan kecepatan 400 rpm, setelah campuran homogen, HCl sebagai katalis sebanyak 0,15 mol dimasukkan. Suhu reaksi dijaga dengan water bath. Setiap selang waktu 10 menit diambil beberapa miligram sampel diencerkan dengan NaOH 0,1 N agar dapat dianalisis secara spektrofotometri.

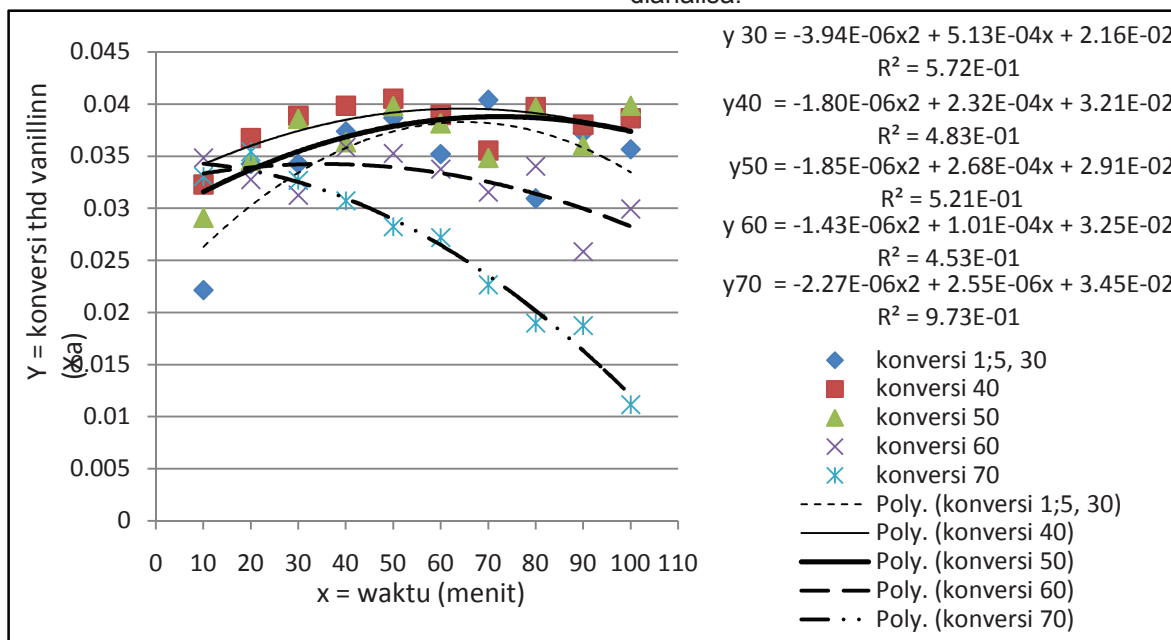
Variabel yang dipelajari adalah suhu (30, 40, 50, 60, 70°C) dan waktu pada kisaran 0 sampai dengan 100 menit.

Kadar PGV-O yang terbentuk dianalisa dengan alat spektrofotometer. Untuk mengetahui konsentrasi PGV-O, nilai absorbansi sampel tiap waktu tertentu diplot ke kurva standar. Kurva standar diperoleh dengan cara membuat kurva hubungan antara konsentrasi PGV-O yang diencerkan dengan NaOH 0,1 N terhadap absorbansi. Pengamatan pada panjang gelombang 517 nm.

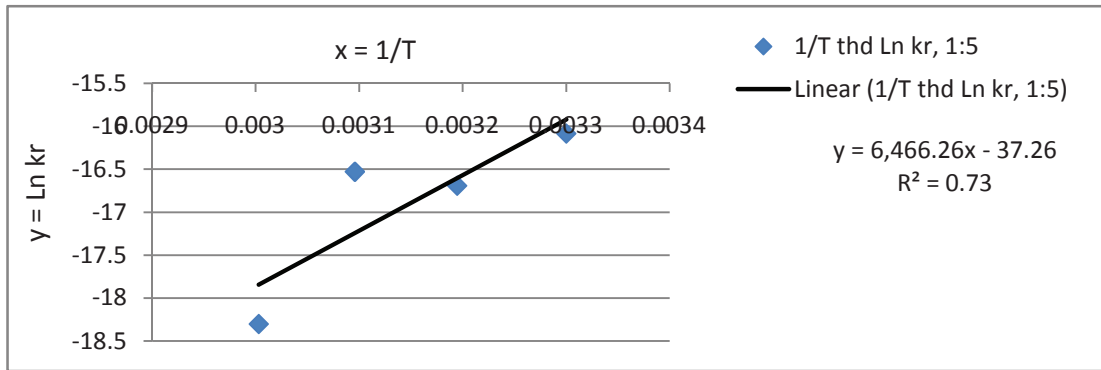
E. Hasil Penelitian dan Pembahasan

Pada reaksi dengan perbandingan siklopentanon terhadap vanillin 1:5 hubungan antara waktu reaksi dan konversi terhadap siklopentanon dapat dilihat di gambar 4. Pendekatan dengan nilai R^2 terbaik adalah menggunakan persamaan kuadrat. Data yang diperoleh ini di luar harapan, karena konversi yang diperoleh pada kondisi optimal sangat kecil, bahkan kemudiam PGV-0 yang terbentuk menghilang, berubah menjadi senyawa lain. Hal ini menunjukkan PGV-0 merupakan senyawa yang tidak stabil dalam larutan siklopentanon.

Model kinetika yang dijadikan landasan perhitungan adalah model linear, sehingga tidak cocok jika semua data percobaan dipakai. Pada analisa model kinetika dipilih 5 data awal dari 0 sampai 50 menit dan range suhu 30 C - 60 C. Data-data yang menunjukkan menghilangnya produk PGV-0 tidak dianalisa.



Gambar 5. Grafik hubungan antara waktu (menit) terhadap konversi pada berbagai suhu pada perbandingan siklopentanon : vanillin 1:5.



Gambar 6. Hubungan antara $\ln k_r$ terhadap $1/T$ pada Model 2 pada perbandingan siklopentanon : vanillin 1:5.

Dari Gambar 6 nampak bahwa hubungan antara titik data kelurusan kurva garis tidak cukup baik. Hal ini karena fase reaktan tidak homogen. Hubungan antara k_r dengan T mengikuti persamaan Arrhenius dengan persamaan :

$$k_r = -37,26 e^{6466,26/T} \quad (39)$$

Kenaikan nilai konstanta kecepatan reaksi tiap 10°C selama waktu pengadukan dapat dilihat di Tabel 1.

Tabel 1. Kenaikan nilai konstanta kecepatan reaksi tiap 10°C pada pada perbandingan siklopentanon : vanillin 1:5.

No.	Suhu, $^\circ\text{C}$	Nilai k_r perhitungan, m/s	k_{n+1}/k_n
1	30	1.22E-07	0.505699
2	40	6.17E-08	0.527505
3	50	3.25E-08	0.548163
4	60	1.78E-08	0

Kenaikan nilai konstanta kecepatan reaksi tiap 10°C sekitar 0,525, sehingga dapat dinyatakan difusi mengontrol (Johnstone dan Thring, 1957).

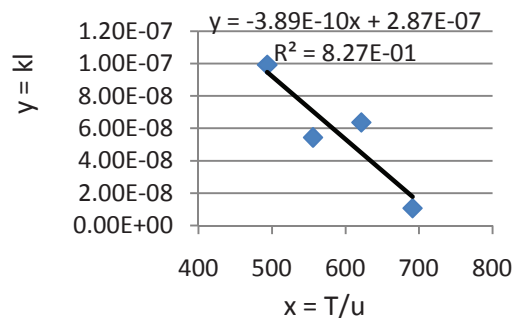
Selanjutnya dicari hubungan antara koefisien transfer masa cairan (k_i) terhadap T dengan persamaan Stokes-Einstein dimana didapat hubungan linear antara T/μ terhadap k_i . Hasil pengolahan data dapat dilihat pada Gambar 7.

Hubungan antara koefisien transfer masa cairan (k_i) terhadap T adalah :

$$k_i = 3,89 \cdot 10^{-10} T/\mu - 2,87 \cdot 10^{-07} \text{ (m/detik)} \quad (40)$$

Sebagai pembanding nilai untuk KOH = $4,3 \cdot 10^{-6}$ m/s sedang NaOH = $1,15 \cdot 10^{-6}$ m/s. (Levenspiel, 1993). Dengan :

$$\tau_l = \frac{\rho_B LR}{2(L + R)k_1 C_{A0}} \dots \dots \dots$$



◆ data k_i thd T/μ , 1:5
— Linear (data k_i thd T/μ , 1:5)

Gambar 7. Hubungan antara k_i terhadap T/μ pada model 1 pada perbandingan siklopentanon : vanillin 1:5.

$$\frac{t}{\tau_1} = \text{Ln}(1 - X_B)^{-0.5}$$

F. Daftar Lambang

- A = faktor frekuensi, cm/menit
- B = lebar *baffle*, cm
- C_{Ac} = konsentrasi A (Siklopentanon) di permukaan pejal vanillin, mol/m³
- C_A = konsentrasi A (Siklopentanon), mol/m³
- C_{Ai} = konsentrasi A (Siklopentanon) di fase cair, mol/m³
- C_{As} = konsentrasi A (Siklopentanon) di fase padat, mol/m³
- D = diameter pengaduk, cm
- D_t = diameter tangki, cm
- D_e = koefisien difusifitas efektif dari reaktan cair dalam lapisan produk, m²/s
- E = tenaga pengaktif, cal/gmol
- K_r = konstanta kecepatan reaksi, m/s
- k_i = koefisien transfer massa antara cairan dan partikel, m/s.

L = panjang rata-rata padatan vanillin mula-mula, m
N = kecepatan pengadukan, rpm
R = jari-jari vanillin rata-rata awal, m
r = jari-jari produk padat terhadap pusat silinder vanillin, m
 r_A = Laju reaksi Siklopentanon
 r_B = Laju reaksi vanillin
 r_c = jari-jari permukaan terhadap pusat silinder vanillin, m
 ρ_B = molar volum vanillin, mol/m³
 S_c = luas permukaan pejal vanillin, m²
 S_{ex} = luas permukaan vanillin awal, m²
 S_r = luas permukaan silinder dengan jari-jari r, m²
t = waktu, menit
 τ = konstanta, menit
T = suhu mutlak, K
 V_{ii} = volume siklopentanon, ml
 V_t = Volume tangki, ml
 X_B = fraksi mol vanillin yang telah bereaksi, mol/mol
 μ = Viskositas Siklopentanon, g/cm detik
s = tegangan muka antar fasa, dyne/cm

G. Daftar Pustaka

- Agnieszka S., Michał Ł., Zygmunt S., 2006, "Applicatio of Shrinking Core Model to Bioleaching of Black Shale Particles", *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 40, 211-225
- Da'i, M., 1998, "Pengaruh Gugus Diketon terhadap Daya Reduksi Kurkumin dan Turunannya pada Ion Ferri", Skripsi, Fak. Farmasi UGM, Yogyakarta.
- Husen, 1998, "Optimasi Sintesis 2,5-Bis(4'-Hidroksi-3'-Metoksibenzilidin) Siklopentanon dengan Variasi Konsentrasi Siklopentanon", Skripsi, Fak. Farmasi UGM, Yogyakarta.
- Johnstone, R.E., and Thring, M.W., 1957, "Pilot Plants, Models, and Scale-up Methods in Chemical Engineering", Mc. Graw Hill Book Company, New York.
- Kodak, 1961, "Film-Forming Photosensitive Polimers", *Chem. Abstrs*, Vol. 55, p. 11154h.
- Levenspiel, O., 1999, "Chemical Reactor Engineering", third ed., John Wiley and Sons, New York, p. 566-586
- Nugroho, A., 1998, "Sintesa 2-5-Bis(4'-Hidroksi-3'-Metoksibenzilidin) Siklopentanon dengan variasi suhu 28° C, 38° C, 48° C pada Fase Pengadukan", Skripsi, Fak. Farmasi UGM, Yogyakarta.
- Pabon, J.J.H., 1964, "A Synthetic of Curcumin and related compounds", *Rec. Trav. Chim., Pays Bas*, p. 83,379-386.
- Pavel Šlemín, Gerhard Heide, Aleš Helebrant, 2008, "Complex Study of E-Glass Corrosion", *Journal Advanced Materials Research (Volumes 39 – 40, Pages 279-286*
- Sardjiman, 1994, "Sintesis 2,6-Bis (3,5-Dimetil 4 Hidroksi Benzilidin) Siklohexanon; 2,5-Bis (3,5-Dimetil-4-Hidroksi Benzilidine) Siklopentanon dan 1,5-Bis (3,5-Dimetil-4-Hidroksi Fenil) 4 Pentadien 3 on dan Daya antioksidannya", Laporan penelitian, Fak. Farmasi UGM, Yogyakarta.
- Sardjiman, 2000, "Synthesis of Some New Series of Curcumin Analogues, Anti Oxidative, Anti Inflammamatory, Anti Bacterial Activities and Qualitative Strusture Activity Relationship", A Desertation, Departement of Pharmaeceutical, Gadjah Mada University, hal. 1,12-15,23.