

## OKSIDASI 3-(3,4-DIMETOKSIFENIL)-PROPANOL MENGGUNAKAN OKSIDATOR PIRIDINIUM KLOROKROMAT (PCC)

Ngadiwiyana, Ismiyanto, Ayu Ratri Kartika Iriany

Laboratorium Kimia Organik Jurusan Kimia Fakultas MIPA  
Universitas Diponegoro Semarang

### ABSTRAK

3-(3,4-dimetoksifenil)-propanol mudah dioksidasi menjadi bentuk aldehida-nya menggunakan piridinium klorokromat (PCC) tanpa menimbulkan oksidasi lebih lanjut membentuk asam karboksilat. PCC telah disintesis dengan mereaksikan reacting HCl dan CrO<sub>3</sub>, diikuti dengan penambahan piridin dalam larutan pada suhu 0°C dan hasilnya 85%. Sedangkan, reaksi oksidasi dari 3-(3,4-dimetoksifenil)-propanol dengan PCC sebagai oksidator dilakukan dalam diklorometan selama 3 jam dan direfluks pada suhu 30°C dan rasio mol alkohol:PCC adalah 1:2. Produk oksidasi diekstraksi menggunakan dietileter dan diuapkan, menghasilkan 71,3% dari produk oksidasi dengan indeks refraksi sebesar 1,57. Data FT-IR menunjukkan adanya penyerapan yang kuat pada gugus karbonil (C=O) pada bilangan gelombang 1724,2 cm<sup>-1</sup> dan penyerapan CH aldehida pada 2723,3 cm<sup>-1</sup>, diperkuat oleh data GC-MS di t<sub>R</sub> = 20,797 menit yang menunjukkan ion molekuler pada m/e = 194 dan puncak dasar pada m/e = 151 yang mewakili struktur 3-(3,4-dimetoksifenil)-propanol.

**Kata kunci:** oksidasi, piridinium klorokromat, 3-(3,4-dimetoksifenil)-propanol

### ABSTRACT

3-(3,4-dimethoxyphenyl)-propanol is easily oxidized into its aldehyde form using pyridinium chlorochromate (PCC) without cause further oxidation forming carboxylic acid. PCC was synthesized by reacting HCl and CrO<sub>3</sub>, followed with addition of pyridine into solution at 0°C temperature, it yielded 85%. Whereas, The oxidation reaction of 3-(3,4-dimethoxyphenyl)-propanol with PCC as an oxidator carried out in dichloromethane for 3 hours refluxed at 30°C temperature and alcohol to PCC mol ratio of 1:2. The product of oxidation was extracted by diethyl ether and evaporated, yielded 71.3% of oxidation product with refractive index 1.57. Data of FT-IR showed strong absorption of carbonyl (C=O) at wave number 1724.2 cm<sup>-1</sup> and absorption of C-H aldehyde at 2723.3 cm<sup>-1</sup>, strengthened by GC-MS data at t<sub>R</sub> = 20,797 minutes that showed molecular ion at m/e = 194 and base peak at m/e = 151 which representing the structure of 3-(3,4-dimethoxyphenyl)-propanol.

**Keywords:** Oxidation, pyridinium chlorochromate (PCC), 3-(3,4-dimethoxyphenyl)-propanol

### PENDAHULUAN

Minyak cengkeh mengandung komponen utama yaitu eugenol (80%-90%) dan kariofilena (Anwar, 1994). Saat ini usaha pemanfaatan eugenol mulai banyak dilakukan. Dua senyawa turunan eugenol yang banyak dimanfaatkan adalah metileugenol dan metiliseugenol. Metileugenol dapat dibuat dari reaksi metilasi senyawa eugenol dan dapat digunakan sebagai *sex attractant* dalam jumlah sedikit (Shorey, 1994). Metileugenol memiliki gugus allil yang dapat diubah menjadi gugus alkohol. Fathoni

(2005) telah berhasil mensintesis senyawa 3-(3,4-dimetoksifenil)-propanol dari metileugenol melalui reaksi hidroborasi dengan pelarut dietil eter dan menghasilkan rendemen sebesar 81,29%, senyawa alkohol yang diperoleh dapat dioksidasi lebih lanjut menjadi senyawa 3-(3,4-dimetoksifenil)-propanol, merupakan senyawa antara dalam sintesis antibiotik C-9154.

Keberhasilan untuk menghasilkan senyawa aldehid dari alkohol sangat bergantung pada oksidator yang digunakan, bila oksidator yang digunakan terlalu kuat maka oksidasi akan

berjalan terus sampai terbentuk asam karboksilat (Smith, 1994). Oksidator-oksidator yang dapat digunakan untuk mengoksidasi alkohol menjadi aldehid adalah reagen Jones dan reagen Collins, tetapi penggunaan reagen Jones pada proses oksidasi ini akan sangat rawan karena sifatnya yang asam sehingga dapat mengoksidasi aldehid menjadi asam karboksilat dalam kondisi oksidator berlebih (Sastrohamidjojo dan Pranowo, 2001; Wade, 1987). Sedangkan reagen Collins memiliki sifat yang higroskopis dan membutuhkan jumlah oksidator yang banyak sehingga kurang efisien dari segi proses. Oksidator lain yang juga dapat digunakan dalam reaksi oksidasi senyawa alkohol menjadi aldehid adalah Piridinium Klorokromat (PCC) karena tidak menyebabkan terjadinya oksidasi lebih lanjut membentuk asam karboksilat (Morrison, 1987). Keunggulan lain dari oksidator PCC adalah hasil yang memuaskan baik secara kualitas maupun kuantitas, prosedur sintesis yang mudah serta sifat PCC cenderung stabil (Servi, 2002).

Faktor-faktor lain yang mempengaruhi reaksi oksidasi adalah kondisi reaksi, perbandingan mol reaktan dan oksidator, serta waktu dan suhu reaksi. Rowlands (2002) menjelaskan dalam reaksi oksidasi alkohol dengan PCC sebagai oksidator memerlukan kondisi reaksi bebas air karena dapat menyebabkan terjadinya oksidasi berlanjut menjadi asam karboksilat, sehingga pelarut yang biasa digunakan adalah pelarut organik. Terkait dengan perbandingan mol, Busroni (2000) telah melakukan reaksi oksidasi alkohol sekunder menggunakan oksidator PCC dengan perbandingan mol 2:1 (PCC:alkohol) dan diperoleh senyawa keton dengan rendemen mencapai 75,92 %. Suhu dan waktu reaksi juga mempengaruhi jumlah produk yang dihasilkan dengan memperpanjang waktu reaksi dan

mengatur suhu reaksi maka produk yang dihasilkan semakin bagus.

## **METODE PENELITIAN**

Tahap-tahap kerja yang dilakukan pada penelitian ini adalah sintesis piridinium klorokromat (PCC), oksidasi senyawa 3-(3,4-dimetoksifenil)-propanol dan analisis FT-IR dan GC-MS.

### **Sintesis Piridinium Klorokromat (PCC)**

Ke dalam labu leher tiga yang dilengkapi dengan pendingin bola, pengaduk magnet dan corong penetes dimasukkan 49,5 mL HCl 6 M (0,3 mol) dan 27 gram CrO<sub>3</sub> (0,27 mol), campuran diaduk sampai terjadi larutan homogen. Setelah 5 menit larutan homogen yang terbentuk didinginkan sampai suhu 0°C dan 22 mL piridin (0,27 mol) ditambahkan dalam waktu 20 menit dan diaduk selama 2 jam. Selanjutnya disaring dan endapan dikeringkan dalam desikator, kemudian di ukur titik lelehnya.

### **Oksidasi 3-(3,4-dimetoksifenil)-propanol**

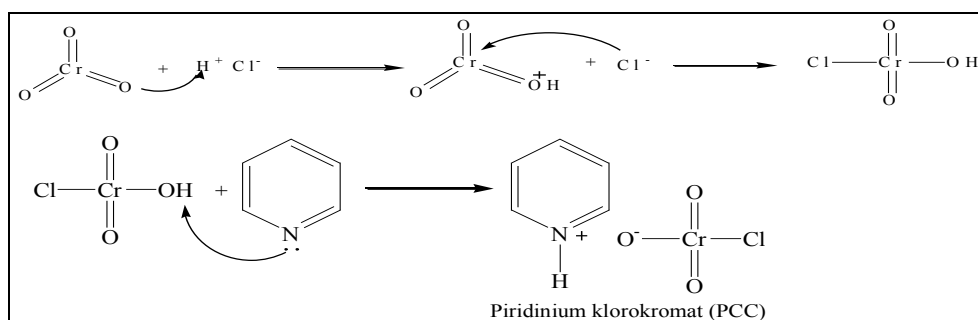
Ke dalam labu leher tiga dimasukkan 4,74 gram PCC (0,022 mol) dalam 29 mL diklorometan dan 2 mL senyawa 3-(3,4-dimetoksifenil)-propanol (0,011 mol) dalam 11 mL diklorometan, direfluks selama 3 jam dengan suhu reaksi 30 °C dan akan terbentuk pasta hitam. Selanjutnya larutan hasil didekantir. Pasta hitam yang terjadi diekstrak dengan dietil eter 3x20 mL. Semua filtrat dicampur dan dimasukkan Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidrat, disaring dan dievaporasi, kemudian diukur indeks bias larutan. Untuk mengetahui hasil oksidasi dilakukan analisis dengan Spektrofotometer FT-IR dan GC-MS.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Sintesis Piridinium Klorokromat (PCC)

Sintesis piridinium klorokromat dilakukan dengan menambahkan piridin pada senyawa kromat-klorida pada suhu 0°C. Pada mekanisme reaksi elektron bebas yang dimiliki atom oksigen pada krom trioksida akan menyerang H<sup>+</sup> pada HCl. Selanjutnya reaksi yang terjadi adalah reaksi adisi, dimana ikatan rangkap Cr=O akan terputus menjadi ikatan tunggal dan nukleofil Cl<sup>-</sup> akan menyerang atom Cr yang bermuatan parsial positif. Tahap selanjutnya adalah penambahan piridin pada suhu reaksi 0°C, suhu reaksi dibuat

rendah karena reaksi yang melibatkan senyawa krom dengan piridin adalah reaksi eksotermik. Untuk mekanisme reaksi yang terjadi pasangan elektron bebas pada piridin bertindak sebagai nukleofil dan akan menyerang atom hidrogen pada senyawa kromat membentuk garam piridinium klorokromat (PCC). Produk dari sintesis ini adalah padatan berwarna jingga dengan rendemen sebesar 85 % dan titik leleh 160°C-163°C. Secara keseluruhan reaksi yang terjadi adalah:



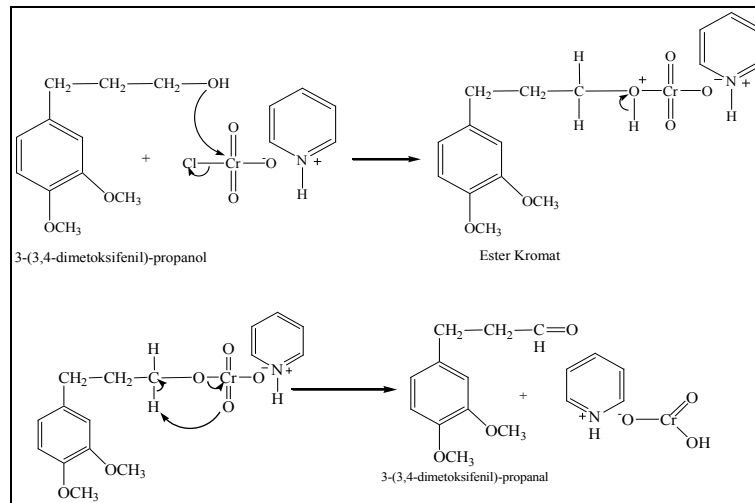
**Gambar 1.** Mekanime Reaksi Sintesis Piridinium Klorokromat (PCC)

### Oksidasi 3-(3,4-dimetoksifenil)-propanol

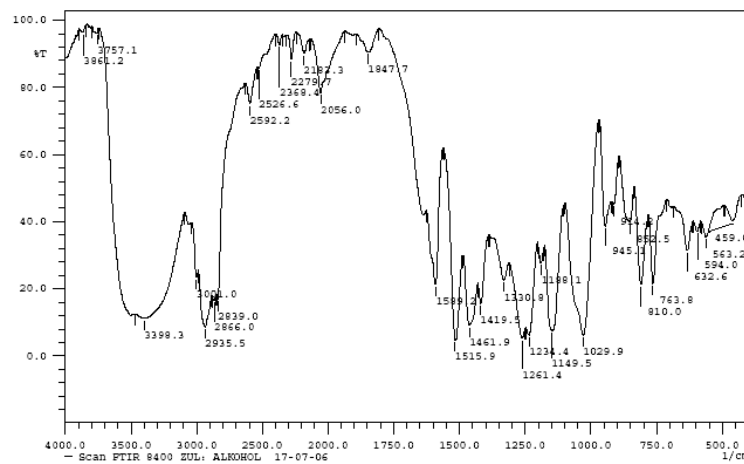
Pada reaksi oksidasi senyawa 3-(3,4-dimetoksifenil)-propanol dengan oksidator Piridinium Klorokromat kondisi reaksi oksidasi harus bebas air, apabila terdapat air maka aldehyd yang dihasilkan akan teroksidasi lebih lanjut membentuk produk samping suatu senyawa asam karboksilat. Reaksi oksidasi senyawa 3-(3,4-dimetoksifenil)-propanol berlangsung melalui pembentukan senyawa antara ester kromat. Reaksi yang terjadi adalah atom Cr akan diserang oleh nukleofil yang berasal dari gugus -OH pada 3-(3,4-dimetoksifenil)-propanol dan gugus Cl akan lepas sehingga membentuk suatu senyawa kromat ester. Produk antara yang terjadi

selanjutnya mengalami reaksi substitusi intramolekuler menghasilkan larutan aldehyd dan garam krom (IV) yang telah tereduksi membentuk pasta hitam yang mengendap didasar labu. Senyawa hasil reaksi oksidasi 3-(3,4-dimetoksifenil)-propanol memiliki rendemen sebesar 71,3% dengan indeks bias sebesar 1,57, secara lengkap mekanisme reaksi yang terjadi sebagai berikut:

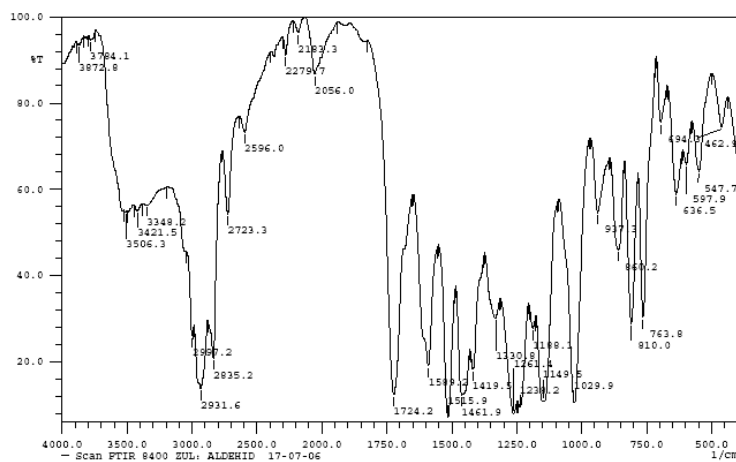
Perlakuan selanjutnya permukaan logam dilapis dengan menggunakan agen penchelate dengan cara memasukkan logam kedalam agen pengchelate, dengan cara ini diharapkan semua permukaan logam bisa lapis oleh agen chelat. Pada perlakuan inilah terjadi reaksi antara permukaan logam dengan agen pengchelate yaitu:



Gambar 2. Mekanisme Reaksi Oksidasi 3-(3,4-dimetoksifenil)-propanol



Gambar 3. Spektra FTIR senyawa 3-(3,4-dimetoksifenil)-propanol



Gambar 4. Spektra FTIR hasil oksidasi senyawa 3-(3,4-dimetoksifenil)-propanol

Hasil analisis senyawa 3-(3,4-dimetoksifenil)-propanol dengan spektrofotometer FTIR tercantum pada gambar 3 dan untuk spektra FT-IR hasil oksidasi senyawa 3-(3,4-

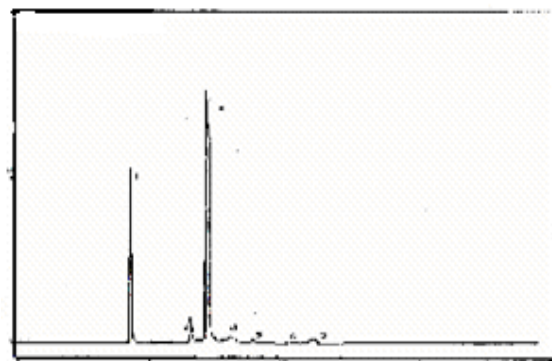
dimetoksifenil)-propanol tercantum pada gambar 4.

Berdasarkan kedua spektra FT-IR tersebut, telah terjadi konversi dari gugus alkohol menjadi

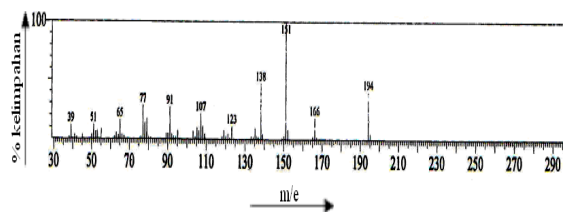
aldehid, hal ini ditunjukkan dengan munculnya serapan pada bilangan gelombang 1724,2  $\text{cm}^{-1}$  yang menunjukkan gugus karbonil  $\text{C}=\text{O}$  diperkuat dengan munculnya puncak pada bilangan gelombang 2723,3  $\text{cm}^{-1}$  yang merupakan serapan khas dari gugus  $\text{C}-\text{H}$  aldehid pada spektra FT-IR hasil oksidasi dan serapan-serapan tersebut tidak muncul pada spektra FT-IR senyawa 3-(3,4-dimetoksifenil)-propanol. Serapan lain yang terdapat pada spektra hasil oksidasi adalah serapan pada bilangan gelombang 1515,9  $\text{cm}^{-1}$  yang menunjukkan serapan dari gugus aromatik, diperkuat dengan adanya serapan pada bilangan gelombang 810  $\text{cm}^{-1}$  yang menunjukkan adanya substitusi pada gugus aromatik tersebut. Serapan pada 2931,6  $\text{cm}^{-1}$  menunjukkan vibrasi  $\text{C}_{\text{sp}^3}-\text{H}$ . Serapan pada 1330,9  $\text{cm}^{-1}$  menunjukkan adanya gugus metil dan gugus metilen ditunjukkan pada serapan 1419,5  $\text{cm}^{-1}$ . Gugus metoksi ( $-\text{OCH}_3$ ) ditunjukkan oleh serapan rentangan  $\text{C}-\text{O}$  yang terjadi pada bilangan gelombang 1234,2  $\text{cm}^{-1}$ . Berdasarkan spektra FTIR yang didapat, diketahui bahwa senyawa hasil oksidasi senyawa 3-(3,4-dimetoksifenil)-propanol diperkirakan memiliki gugus aldehid, metoksi dan cincin aromatis. Kemudian untuk mengetahui struktur dari senyawa hasil oksidasi dilakukan analisis dengan menggunakan instrument GC-MS. Alat GC-MS dioperasikan pada suhu kolom 60-280  $^{\circ}\text{C}$  dengan kenaikan temperatur 10  $^{\circ}\text{C}$ /menit, gas pem-bawa helium, fase diam RTX-5 dengan panjang 30 m dan menggunakan detektor FID bersuhu 280  $^{\circ}\text{C}$ .

Dari hasil analisis GC-MS dapat terlihat untuk puncak kromatogram nomor 3 dengan waktu retensi 20,797 menit adalah puncak senyawa 3-

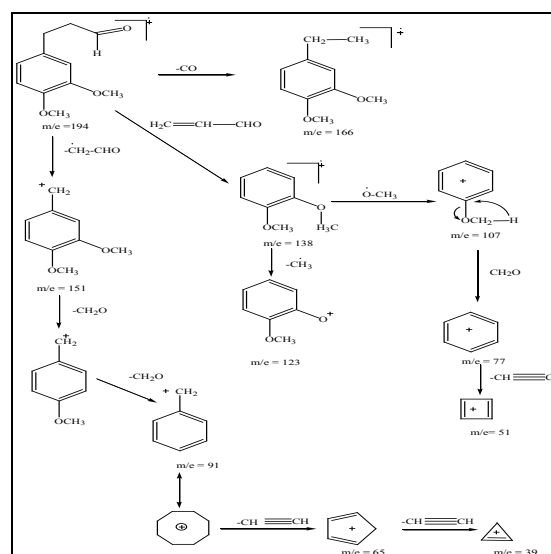
(3,4-dimetoksifenil)-propanal dengan  $m/e = 194$  dan memiliki kelimpahan sebesar 64,5 %, sedangkan senyawa 3-(3,4-dimetoksifenil)-propanol yang belum bereaksi ditunjukkan pada puncak nomor 7 dengan  $m/e = 196$  dan kelimpahan sebesar = 2,3 % ( $t_{\text{R}} = 22,1$  menit).



**Gambar 5.** Kromatogram Hasil Oksidasi Senyawa 3-(3,4-dimetoksi fenil)-propanol

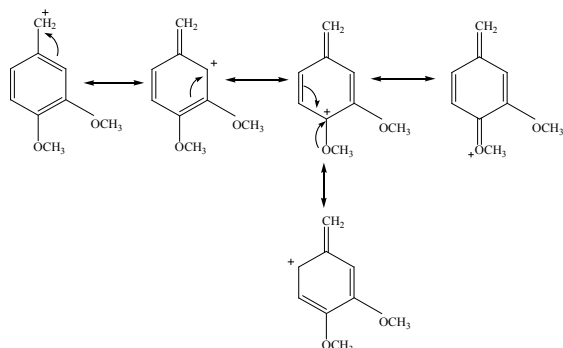


**Gambar 6.** Spektrogram Senyawa 3-(3,4-dimetoksifenil)-propanal



**Gambar 7.** Pola Fragmentasi Senyawa 3-(3,4-dimetoksifenil)-propanal

Dari pola fragmentasi tersebut, didapatkan puncak dasar pada  $m/e = 151$  dan mengalami stabilisasi struktur karena adanya resonansi gugus fenil sebagai berikut:



Gambar 8. Resonansi gugus fenil

Sehingga dari hasil penelitian didapatkan data untuk kondisi reaksi oksidasi senyawa 3-(3,4-dimetoksifenil)-propanol selama 3 jam pengadukkan dengan perbandingan mol oksidator reaktan 2:1 dan suhu reaksi 30 °C menghasilkan kemurnian senyawa 3-(3,4-dimetoksifenil)-propanal sebesar 64,5%, hasil yang diperoleh belum optimal terbukti dengan masih terdapatnya senyawa 3-(3,4-dimetoksifenil)-propanol dalam larutan.

## KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian ini oksidator PCC dapat disintesis dengan mereaksikan HCl, CrO<sub>3</sub> dan piridin pada suhu 0 °C dan menghasilkan padatan jingga dengan titik leleh 160 °C-163 °C dan rendemen sebesar 85 % dan PCC dapat mengoksidasi senyawa 3-(3,4-dimetoksifenil)-propanol menjadi senyawa 3-(3,4-

dimetoksifenil)-propanal yang berwarna coklat kehitaman dengan indeks bias = 1,57 dan rendemen sebesar 71,3 %.

## DAFTAR PUSTAKA

- Anwar, C., 1994, "The Conversion of Eugenol to more Valuable Substance", Desertasi, Mathematics and Natural Science Faculty.
- Busroni, 2000, "Sintesis 1-(3,4 dimetoksi fenil)-2-propanon turunan eugenol melalui Pembentukan Senyawa 1-(3,4 Dimetoksi Fenil)-2-Propanil Format pada suhu 250-300°C", Jurnal Ilmu Dasar, Vol 1, 35-46.
- Fathoni, A., 2005, "Sintesis 3-(3,4-dimetoksifenil)-1-propanol melalui Hidroborasi Metileugenol Menggunakan H<sub>3</sub>B: dietileter", Skripsi, F-MIPA UNDIP, Semarang.
- Morrison, R. T., and Boyd, R. N., 1987, "Organic Chemistry", 5<sup>th</sup> ed., Allyn and Bacon, Inc., New york.
- Rowland, G., 2002, "Reduction and Oxidation", pdf.
- Sastrohamidjojo, H., dan Pranowo, H. D., 2001, "Sintesis Senyawa Organik", Penerbit UGM-Press, Yogyakarta.
- Servi, and Acar, A., 2002, "Investigation of the Reaction of Substitued Homoallylic Alcohols with Various Oxidation Reagents", *Moleculs*, 7, 104-111.
- Shorey, H. H., and Mckelvey, J. R., 1977, "Chemical Control of Insect Behaviour, Theory and Application", John Willey and Sons, New York.
- Smith, M.B., 1994, "Organic Synthesis", McGraw-Hill, Inc., USA.
- Wade, L.G., 1987, "Organic Chemistry", Prentice Hall, New Jersey, hal. 449-452.