

**SINTESIS SENYAWA 1-(2,4-DIHIDROKSI)-3-
(3,4-DIMETOKSIFENIL)PROP-2-EN-1-ON**



Oleh:

**Laksmiari Sekar Nirwani
20144266A**

**FAKULTAS FARMASI
UNIVERSITAS SETIA BUDI
SURAKARTA
2018**

SINTESIS SENYAWA 1-(2,4-DIHIDROKSI)-3-(3,4-DIMETOKSIFENIL)PROP-2-EN-1-ON

SKRIPSI



Oleh :

**Laksmiari Sekar Nirwani
20144266A**

**FAKULTAS FARMASI
UNIVERSITAS SETIA BUDI
SURAKARTA
2018**

PENGESAHAN SKRIPSI

berjudul

SINTESIS SENYAWA 1-(2,4-DIHIDROKSI)-3-(3,4-DIMETOKSIFENIL)PROP-2-EN-1-ON

Oleh :
Laksmiari Sekar Nirwani
20144266A

Dipertahankan di hadapan Panitia Penguji Skripsi
Fakultas Farmasi Universitas Setia Budi
Pada tanggal : 04 Juli 2018

Mengetahui,
Fakultas Farmasi
Universitas Setia Budi



Dekan

Prof. Dr. R.A. Oetari, SU., MM., M.Sc., Apt.

Pembimbing,

Hery Muhamad Ansory, S.Pd., M.Sc.

Pembimbing Pendamping,

Nuraini Harmastuti, S.Si., M.Si.

Penguji :

1. Prof. Dr. M. Muchalal, DEA.
2. Iswandi, S.Si., M.Farm., Apt.
3. Reslely Harjanti, S.Farm., M.Sc., Apt.
4. Hery Muhamad Ansory, S.Pd., M.Sc.

1.
2.
3.
4.

PERSEMBAHAN

“Janganlah hendaknya kamu kuatir tentang apapun juga, tetapi nyatakanlah dalam segala hal keinginanmu kepada Allah dalam doa dan permohonan dengan ucapan syukur (Filipi 4 : 6)”

Dengan segala kebanggaan dan kerendahan hati, hasil karya ini kupersembahkan untuk :

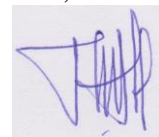
- ✓ Tuhan yang selalu menjaga dan melindungi saya dalam setiap nafas kehidupan.
- ✓ Bapak dan Ibu tersayang, motivator terbesar dalam hidupku yang tak pernah lelah mendoakan dan menyayangiku, atas semua pengorbanan dan kesabaran mendampingiku sampai kini. Tak pernah cukup ku membalas cinta, keringat, dan air mata Bapak dan Ibu kepadaku.
- ✓ Keluarga besarku yang selalu memberi semangat belajarku selama ini.
- ✓ Dosen-dosen Universitas Setia Budi yang selalu memberi ilmu kepada saya dengan ikhlas.
- ✓ Teman seperjuangan di Universitas ini. Terkhusus untuk Teori 4 dan FST-OA 2014.
- ✓ Yang terkasih dan tersayang yang selalu menemaniku serta selalu memberi motivasi, dukungan dalam mengerjakan tugas kuliah dan tugas akhir dengan canda tawa selalu.
- ✓ Almamater, Nusa, Bangsa, dan Agama.

PERNYATAAN

Dengan ini saya menyatakan bahwa skripsi ini adalah hasil pekerjaan saya sendiri dan tidak terdapat karya yang pernah diajukan untuk memperoleh gelar kesarjanaan di suatu Perguruan Tinggi dan sepanjang sepengetahuan saya tidak terdapat karya atau pendapat yang pernah ditulis atau diterbitkan oleh orang lain, kecuali yang secara tertulis diacu dalam naskah ini dan disebutkan dalam daftar pustaka.

Apabila skripsi ini merupakan jiplakan dari penelitian, karya ilmiah, atau skripsi orang lain, maka saya bersedia menerima sanksi baik secara akademis maupun hukum. Demikian pernyataan ini saya buat dengan semestinya.

Surakarta, 04 Juli 2018



Laksmiari Sekar Nirwani

KATA PENGANTAR

Puji syukur kehadiran Tuhan Yesus Kristus yang telah menyertai, sehingga penulis dapat menyelesaikan penyusunan skripsi dengan judul “**SINTESIS SENYAWA 1-(2,4-DIHIDROKSI)-3-(3,4-DIMETOKSIFENIL)PROP-2-EN-1-ON**” guna memenuhi salah satu syarat untuk memperoleh gelar kesarjanaan farmasi (S. Farm) di Fakultas Farmasi Universitas Setia Budi.

Penulis menyadari bahwa tanpa bantuan dan kerjasama dengan pihak-pihak yang berkaitan, skripsi ini tidak akan terselesaikan dengan baik. Oleh karena itu penulis menyampaikan terima kasih kepada :

1. Dr. Ir. Djoni Tarigan, MBA., selaku rektor Universitas Setia Budi.
2. Prof. Dr. R.A. Oetari, SU., MM., M.Sc., Apt, selaku dekan Fakultas Farmasi Universitas Setia Budi di Surakarta.
3. Dr. Gunawan Pamuji Widodo, M.Si., Apt., selaku pembimbing akademik yang senantiasa membimbing dan memberi nasihat sehingga penulis dapat menyelesaikan skripsi dengan baik.
4. Hery Muhamad Ansory, S.Pd., M.Sc., selaku pembimbing utama yang telah memberikan bimbingan dan arahan kepada penulis dari awal hingga akhir penyusunan skripsi ini.
5. Nuraini Harmastuti, S.Si., M.Si., selaku pembimbing pendamping yang telah memberikan bimbingan dan arahan kepada penulis dari awal hingga akhir penyusunan skripsi ini.
6. Dosen penguji yang telah menyediakan waktu untuk menguji dan memberikan masukan dalam menyempurnakan skripsi ini.
7. Kedua orang tua tercinta yang telah memberikan kasih sayang dan doa tiada hentinya, serta dukungan baik moral, spiritual dan material sehingga dapat menyelesaikan skripsi ini.
8. Seluruh sahabat, teman-teman seperjuangan S1 Farmasi angkatan 2014, dosen dan staf pegawai di Universitas Setia Budi.
9. Semua pihak yang telah membantu yang tidak dapat disebutkan satu per satu.

Penulis menyadari sepenuhnya atas keterbatasan waktu, pengetahuan dan kemampuan sehingga skripsi ini masih jauh dari kesempurnaan. Penulis mengharapkan saran dan kritik dari pembaca, demi kebaikan penulisan selanjutnya dimasa yang akan datang. Penulis berharap semoga skripsi ini dapat bermanfaat bagi perkembangan ilmu pengetahuan khususnya dalam bidang kefarmasian.

Penulis

DAFTAR ISI

	Halaman
HALAMAN JUDUL.....	i
HALAMAN PENGESAHAN.....	ii
HALAMAN PERSEMBAHAN	iii
HALAMAN PERNYATAAN	iv
KATA PENGANTAR	v
DAFTAR ISI.....	vii
DAFTAR GAMBAR	ix
DAFTAR TABEL.....	xi
DAFTAR LAMPIRAN.....	xii
INTISARI.....	xiii
ABSTRACT.....	xiv
BAB I PENDAHULUAN.....	1
A. Latar Belakang Masalah	1
B. Perumusan Masalah.....	3
C. Tujuan Penelitian.....	3
D. Manfaat Penelitian.....	3
BAB II TINJAUAN PUSTAKA.....	4
A. Kalkon	4
B. Sintesis Kalkon.....	5
C. Monografi Material Awal.....	7
1. Asam Asetat Glasial	7
2. Resorsinol.....	8
3. Veratraldehida	8
4. Zincy Chloridum	9
D. Analisis Senyawa Hasil Sintesis.....	9
1. Kromatografi Lapis Tipis	9
2. Kromatografi Gas	11
3. Spektrometer Massa	15
4. Spektrofotometri Infra Merah	17
E. Landasan Teori.....	20
1. Reaksi Asilasi Friedel-Crafts.....	21

2. Reaksi Kondensasi Claisen-Schmidt.....	22
F. Hipotesis	24
BAB III METODE PENELITIAN	25
A. Bahan Penelitian	25
B. Alat Penelitian	25
C. Jalannya Penelitian	25
1. Sintesis 2,4-dihidroksiasetofenon.....	25
2. Sintesis 1-(2,4-dihidroksi)-3-(3,4-dimetoksifenil)prop-2-en-1-on.....	26
3. Skema Jalannya Penelitian	26
BAB IV HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN.....	29
A. Sintesis 2,4-dihidroksiasetofenon.....	29
B. Sintesis 1-(2,4-dihidroksi)-3-(3,4-dimetoksifenil)prop-2-en-1-on	34
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN	39
A. Kesimpulan.....	39
B. Saran	39
DAFTAR PUSTAKA	40
LAMPIRAN.....	43

DAFTAR GAMBAR

	Halaman
Gambar 1. Diskoneksi senyawa 1-(2,4-dihidroksi)-3-(3,4-dimetoksifenil)prop-2-en-1-on.....	2
Gambar 2. Struktur Kalkon.....	4
Gambar 3. Senyawa 3,4-dimetoksikalkon	5
Gambar 4. Senyawa 2-hidroksi-3,4-dimetoksikalkon	5
Gambar 5. Senyawa 2,6-dihidroksi-3,4-dimetoksikalkon	6
Gambar 6. Senyawa 2-hidroksikalkon.....	6
Gambar 7. Senyawa 4-dimetoksikalkon	6
Gambar 8. Struktur kimia asam asetat	7
Gambar 9. Struktur kimia resorsinol	8
Gambar 10. Struktur kimia veratraldehida	8
Gambar 11. Struktur kimia seng klorida.....	9
Gambar 12. Instrumentasi kromatografi gas	12
Gambar 13. Instrumentasi spektrometer massa	15
Gambar 14. Instrumentasi spektrofotometer infra merah.....	17
Gambar 15. Mekanisme reaksi asilasi	21
Gambar 16. Reaksi pembentukan senyawa α - β tak jenuh karbonil.....	23
Gambar 17. Reaksi sintesis senyawa 1-(2,4-dihidroksi)-3-(3,4-dimetoksifenil)prop-2-en-1-on	24
Gambar 18. Skema sintesis 2,4-dihidroksiasetofenon	27
Gambar 19. Skema sintesis 1-(2,4-dihidroksi)-3-(3,4-dimetoksifenil) prop-2-en-1-on	28
Gambar 20. Reaksi pembentukan 2,4-dihidroksiasetofenon	29
Gambar 21. Pengaruh gugus -OH sebagai pengarah <i>orto</i> dan <i>para</i>	29
Gambar 22. Mekanisme substitusi pengarah <i>-o</i> dan <i>-p</i>	30
Gambar 23. Padatan senyawa hasil sintesis.....	30
Gambar 24. Profil KLT senyawa hasil sintesis	31
Gambar 25. Kromatogram GC senyawa hasil sintesis	32
Gambar 26. Spektra massa senyawa hasil sintesis	32

Gambar 27. Pola fragmentasi senyawa hasil sintesis	33
Gambar 28. Spektra IR senyawa hasil sintesis	33
Gambar 29. Mekanisme reaksi pembentukan 1-(2,4-dihidroksi)-3-(3,4- dimetoksifenil)prop-2-en-1-on.....	34
Gambar 30. Padatan senyawa hasil sintesis.....	35
Gambar 31. Profil KLT senyawa hasil sintesis n	36
Gambar 32. Kromatogram GC senyawa hasil sintesis n	37
Gambar 33. Spektra massa senyawa hasil sintesis n	37
Gambar 34. Spektra IR senyawa hasil sintesis	38
Gambar 35. Pola fragmentasi senyawa hasil sintesis	38

DAFTAR TABEL

	Halaman
Tabel 1 Penyerap-penyerop untuk kromatografi lapis tipis	10
Tabel 2 Tabel korelasi gugus fungsi spesifik pada bilangan gelombang tertentu	20
Tabel 3 Gugus pengarah substitusi elektrofilik.....	22
Tabel 4 Nilai Rf material awal dan senyawa hasil sintesis	31
Tabel 5 Nilai Rf material awal dan senyawa hasil sintesis	36

DAFTAR LAMPIRAN

	Halaman
Lampiran 1. Perhitungan % yield senyawa hasil sintesis.....	44
Lampiran 2. Perhitungan Rf pada profil KLT senyawa hasil sintesis.....	45
Lampiran 3. Kromatogram GC senyawa hasil sintesis	46
Lampiran 4. Spektra massa senyawa hasil sintesis	47
Lampiran 5. Spektra IR senyawa hasil sintesis	48
Lampiran 6. Sifat fisika kimia senyawa hasil sintesis.....	48

INTISARI

NIRWANI, L.S., 2018, SINTESIS SENYAWA 1-(2,4-DIHIDROKSI)-3-(3,4-DIMETOKSIFENIL)PROP-2-EN-1-ON, SKRIPSI, FAKULTAS FARMASI, UNIVERSITAS SETIA BUDI, SURAKARTA.

Kalkon merupakan suatu prekursor flavonoid yang terdiri dari dua cincin aromatik yang dihubungkan oleh tiga karbon dalam sistem α,β -tidak jenuh karbonil. Senyawa kalkon dan turunannya dilaporkan mempunyai berbagai macam aktivitas biologis antara lain sebagai antibakteri, antikanker, antifungi, antiinflamasi, dan antioksidan. Penelitian ini bertujuan untuk mensintesis senyawa 1-(2,4-dihidroksi)-3-(3,4-dimetoksifenil)prop-2-en-1-on yang merupakan senyawa turunan kalkon.

Penelitian dimulai dengan mensintesis senyawa 2,4-dihidroksiasetofenon melalui reaksi asilasi Friedel-Crafts dari resorsinol. Senyawa 1-(2,4-dihidroksi)-3-(3,4-dimetoksifenil)prop-2-en-1-on disintesis melalui reaksi kondensasi Claisen-Schmidt menggunakan material awal 2,4-dihidroksiasetofenon dan 3,4-dimetoksibenzaldehid dengan katalis NaOH 50%. Hasil sintesis dianalisis menggunakan kromatografi gas, spektrometer massa, dan spektrofotometer inframerah.

Hasil sintesis pertama berupa padatan jingga yang memiliki % *yield* 86,14 %. Hasil analisis menunjukkan bahwa senyawa tersebut adalah senyawa 2,4-dihidroksiasetofenon. Hasil sintesis kedua padatan kuning dengan % *yield* 51,32 % dan hasil analisis menunjukkan bahwa senyawa tersebut adalah senyawa 1-(2,4-dihidroksi)-3-(3,4-dimetoksifenil)prop-2-en-1-on.

Kata kunci : 2,4-dihidroksiasetofenon; 3,4-dimetoksibenzaldehid; kalkon

ABSTRACT

NIRWANI, L.S., 2018, SYNTHESIS OF 1-(2,4-DIHYDROXY)-3-(3,4-DIMETHOXYPHENYL)PROP-2-EN-1-ONE, THESIS, FACULTY OF PHARMACY, SETIA BUDI UNIVERSITY, SURAKARTA.

Chalcones are considered as the precursors of flavonoids which consist of two aromatic rings linked by a three-carbon α,β -unsaturated carbonyl system. Chalcone and its analogues have been reported to possess various biological activities such as antibacterial, anticancer, antifungal, anti-inflammatory and antioxidant. The aim of this study was to synthesize 1-(2,4-dihydroxy)-3-(3,4-dimethoxyphenyl)prop-2-en-1-one is a derivative of chalcone.

The research was started by synthesizing 2,4-dihydroxyacetophenon through Friedel-Crafts acylation from resorsinol. Product of acetophenon was then reacted with 3,4-dimethoxybenzaldehyde in presence of NaOH 50% through Claisen-Schmidt condensation to collect 1-(2,4-dihydroxy)-3-(3,4-dimethoxyphenyl)prop-2-en-1-on. Then the solid obtained was recrystallized using methanol. Thin layer and gas chromatography were used as purity test method. The structure of the compound was elucidated using mass spectrometer and infrared spectrophotometer.

The results showed that product was succesfully synthesized. Yellowish-orange solid was obtained from the first synthesis with 86,14% of yield and it was confirmed as 2,4-dihydroxyacetophenone. Yellow solid was collected from the second synthesis with 51,32% of yield. It was confirmed as 1-(2,4-dihydroxy)-3-(3,4-dimethoxyphenyl)prop-2-en-1-one. Structure elucidation showed that the chemical structure was appropriate to estimated chemical structure.

Keyword : 2,4-dihydroxyacetophenone; 3,4-dimethoxybenzaldehyde;
chalcone

BAB I

PENDAHULUAN

A. Latar Belakang Masalah

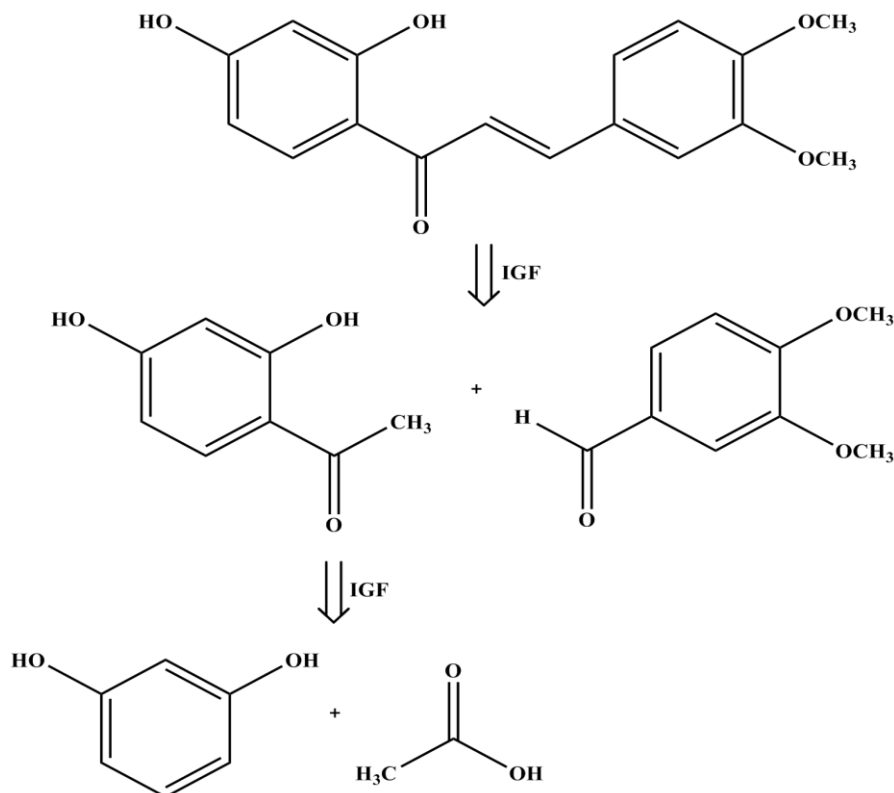
Flavonoid merupakan suatu metabolit sekunder yang terdapat di hampir semua tumbuhan. Salah satu golongan flavonoid yang diketahui memiliki aktivitas farmakologis yang beragam adalah kalkon (Mustapha *et al.* 2009). Aktivitas farmakologi yang dimiliki kalkon dan turunannya antara lain sebagai antibakteri (Prashar *et al.* 2012), antifungi (Arora *et al.* 2012), antiinflamasi, antimalaria (Rahman 2011), dan sebagai antioksidan (Shendarkar *et al.* 2012). Senyawa (E)-1-(4-klorofenil)-3-P-tolilprop2-en-1-on telah teruji aktivitasnya sebagai antikanker dan antibakteri (Brahmana E. I. 2014).

Puyvelde *et al.* (1989) telah melakukan penelitian mengenai isolasi senyawa helikrisetin (2',4',4'-trihidroksi-6-metoksikalkon) yang termasuk senyawa kalkon dari bunga *Helichrysum odoratissimum* dengan rendemen sebesar 0,48%. Hasil isolasi kalkon yang didapat relatif rendah disebabkan oleh jumlah kalkon dalam tumbuhan termasuk kategori minor flavonoid sehingga kurang menguntungkan dan dibutuhkan banyak tumbuhan untuk mendapatkan isolat yang lebih besar maka diperlukan suatu metode sintesis untuk mendapatkan senyawa turunan kalkon dalam jumlah banyak. Keuntungan lain dari hasil sintesis kalkon adalah memiliki stabilitas yang lebih baik dibandingkan hasil isolasi. Kalkon dalam jumlah yang cukup serta variasi struktur yang banyak dapat didapatkan melalui sintesis di laboratorium (Eryanti *et al.* 2009). Sintesis senyawa ini menarik perhatian berkaitan dengan aktivitas farmakologinya dan dalam rangka pengembangannya sebagai obat.

Kalkon dapat disintesis melalui reaksi kondensasi Claisen-Schmidt yang merupakan reaksi kondensasi aldol silang dari senyawa aldehid aromatik dan senyawa keton aromatik. Reaksi dapat menggunakan katalis asam atau katalis basa yang diikuti dengan reaksi dehidrasi untuk menghasilkan kalkon (Balaji *et al.* 2010). Karim dan Cornelia (2016) berhasil mensintesis senyawa 4-metoksikalkon

menggunakan bahan dasar 4-metoksibenzaldehid dan asetofenon menghasilkan rendemen 86,21%.

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan oleh beberapa peneliti telah ditemukan sintesis senyawa kalkon dengan substituen metoksi (-OCH₃) dan hidroksi (-OH). Pada penelitian ini akan dilakukan sintesis senyawa turunan kalkon melalui reaksi awal resorsinol dan asam asetat glasial menghasilkan 2,4-dihidroksi asetofenon dengan 3,4-dimetoksibenzaldehid melalui reaksi kondensasi Claisen-Schmidt. Dilihat dari strukturnya senyawa 2,4-dihidroksiasetofenon memiliki dua gugus hidroksi yaitu pada posisi orto dan para. Gugus hidroksi tersebut dapat digunakan untuk siklisasi pembentukan flavon dan substituen pada senyawa flavon. Gugus metoksi pada posisi para dan meta senyawa 3,4-benzaldehid dapat meningkatkan persentase hasil senyawa produk reaksi. Berdasarkan uraian tersebut, senyawa 2,4-dihidroksiasetofenon dan 3,4-dimetoksibenzaldehid menjadi lebih reaktif sehingga dapat diperkirakan sintesis kalkon dengan substituen -OCH₃ dan -OH dapat dilakukan.



Gambar 1. Diskoneksi senyawa 1-(2,4-dihidroksi)-3-(3,4-dimetoksifenil)prop-2-en-1-on.

B. Perumusan Masalah

Apakah senyawa 1-(2,4-dihidroksi)-3-(3,4-dimetoksifenil)prop-2-en-1-on dapat disintesis menggunakan 2,4-dihidroksiasetofenon dan 3,4-dimetoksibenzaldehida?

C. Tujuan Penelitian

Untuk mengetahui apakah senyawa 1-(2,4-dihidroksi)-3-(3,4-dimetoksifenil)prop-2-en-1-on dapat disintesis menggunakan 2,4-dihidroksi asetofenon dan 3,4-dimetoksibenzaldehida.

D. Manfaat Penelitian

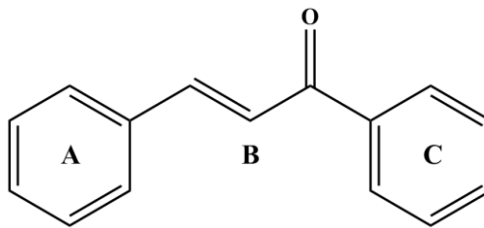
Penelitian ini diharapkan mampu menjadi dasar dalam pengembangan flavonoid melalui sintesis organik dengan sifat farmakologi yang baik dan beragam serta yang lebih banyak.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

A. Kalkon

Kalkon adalah produk alami yang termasuk dalam golongan flavonoid. Secara kimiawi, kalkon terdiri dari flavonoid rantai terbuka di mana dua cincin aromatik dihubungkan oleh tiga karbon dalam sistem α,β -tak jenuh karbonil (Syam *et al.* 2012). Senyawa ini merupakan keton aromatik yang memiliki struktur C6-C3-C6 artinya kerangka karbonnya terdiri atas dua gugus C6 (cincin benzen tersubstitusi) yang dihubungkan oleh tiga karbon alifatik (Tonder 2008).



Gambar 2. Struktur Kalkon.

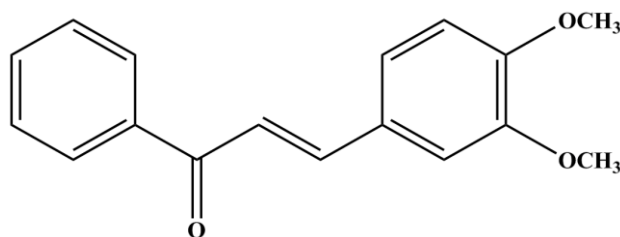
Struktur kalkon dibagi menjadi tiga bagian farmakofor (Gambar 2) yaitu bagian A yang berhadapan pada posisi β berupa cincin aromatis, bagian B pada ikatan α, β -karbonil tidak jenuh dan bagian C yang langsung terikat pada karbonil keton berupa cincin aromatis. Cincin A dan cincin C sangat berpengaruh yang berperan sebagai potensi ikatan antara obat dengan reseptor, untuk mengetahui aktivitasnya secara maksimal, modifikasi terhadap kedua cincin aromatis tersebut harus dilakukan (Robinson 2003).

Aktivitas utama dari kalkon disebabkan adanya gugus enon pada bagian farmakofor B yang bersifat elektrofilik sehingga dapat berinteraksi dengan suatu nukleofil biologis. Dua cincin aromatis pada bagian farmakofor A dan C struktur kalkon baik simetris maupun tidak simetris mempengaruhi sifat gugus enon kalkon sehingga menentukan besarnya potensi ikatan antara obat dengan reseptor, hal ini mendasari dilakukannya modifikasi pada kedua cincin aromatis (Robinson *et al.* 2003).

B. Sintesis Kalkon

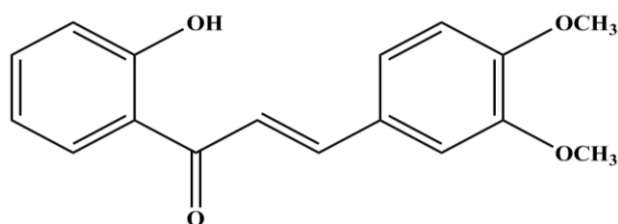
Metode yang digunakan sebagai dasar dalam mensintesis senyawa kalkon adalah kondensasi Claisen-Schmidt yang dilakukan dengan mereaksikan suatu aldehid aromatik dengan suatu keton aromatik baik dalam kondisi asam maupun basa (Eryanti *et al.* 2009). Reaksi ini melibatkan ion enolat dari senyawa keton yang bertindak sebagai nukleofil untuk menyerang karbon karbonil dari senyawa aldehida aromatik sehingga menghasilkan senyawa β -hidroksi keton yang kemudian mengalami dehidrasi dan menghasilkan senyawa α,β -keton tak jenuh (Budimarwanti dan Handayani 2010).

Ismiyarto *et al.* (2000) telah berhasil mensintesis senyawa 3,4-dimetoksikalkon menggunakan bahan dasar veratraldehida dan asetofenon dengan rendemen 76 %.



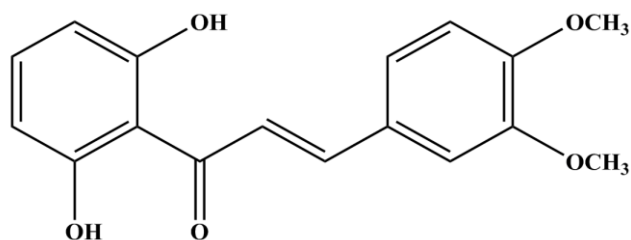
Gambar 3. Senyawa 3,4-dimetoksikalkon.

Senyawa 2-hidroksi-3,4-dimetoksikalkon berhasil disintesis menggunakan bahan dasar veratraldehida dan orto-hidroksiasetofenon menghasilkan rendemen 74,29% (Ismiyarto *et al.* 2000).



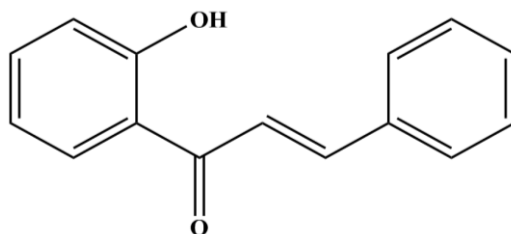
Gambar 4. Senyawa 2-hidroksi-3,4-dimetoksikalkon.

Susanti *et al.* 2014 telah berhasil mensintesis senyawa 2,6-dihidroksi-3,4-dimetoksibenzaldehid menggunakan bahan dasar 2,6-dihidroksi-3,4-dimetoksibenzaldehid menghasilkan rendemen 65%.



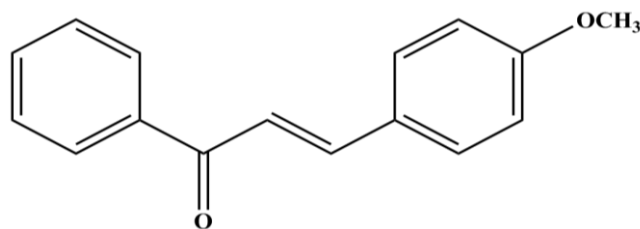
Gambar 5. Senyawa 2,6-dihidroksi-3,4-dimetoksikalkon.

Senyawa 2-hidroksikalkon telah disintesis menggunakan bahan dasar 2,4-dihidroksiasetofenon dan 3,4,5-trihidroksibenzaldehid menghasilkan rendemen 26,17% (Irfana 2015).



Gambar 6. Senyawa 2-hidroksikalkon.

Senyawa 4-metoksikalkon telah berhasil disintesis menggunakan bahan dasar 4-metoksibenzaldehid dan asetofenon menghasilkan rendemen 86,21% (Karim dan Cornelia 2016).



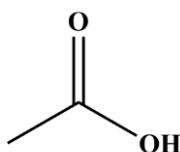
Gambar 7. Senyawa 4-metoksikalkon.

Adanya gugus metoksi dan hidroksi yang merupakan gugus pendonor elektron akan memberikan elektron bebasnya dari gugus ke cincin aromatis, sehingga terjadi resonansi (Srinivasan *et al.* 2007). Secara teoritis gugus metoksi bersifat sebagai pendorong elektron sehingga dapat menyumbangkan elektron pada cincin aromatis. Atom O pada gugus metoksi yang terikat langsung pada cincin benzena memiliki 2 pasang elektron bebas yang dapat mendonorkan elektronnya yang berikatan dengan atom lain. Adanya resonansi pada cincin aromatis membuat dorongan elektron dari metoksi akan meningkatkan rapatan

elektron cincin aromatis. Hal ini menyebabkan cincin benzena menjadi lebih elektronegatif sehingga atom C karbonil menjadi lebih elektropositif, dengan demikian atom C karbonil menjadi lebih mudah diserang oleh nukleofil sehingga reaksi lebih mudah berlangsung (Suzana *et al.* 2013).

C. Monografi Material Sintesis

1. Asam asetat glasial

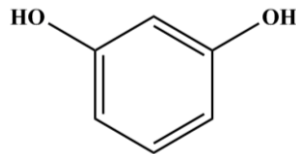


Gambar 8. Struktur kimia asam asetat (DepKes 1995).

- Nama lain : asam asetat pekat, asam cuka, asam etanoat
 Rumus molekul : $C_2H_4O_2$
 Berat molekul : 60,05 g/mol
 Berat jenis : 1,049 g/cm³
 Pemerian : cairan jernih tak berwarna, bau khas, tajam jika dilarutkan dengan air.
 Kelarutan : dapat larut dalam air, etanol 95% dan gliserol.
 Titik didih : 118 °C
 Titik beku : 16,7 °C
 Penyimpanan : dalam wadah tertutup rapat.

Asam asetat merupakan asam lemah monoprotik dengan nilai $pK_a=4,76$. Asam asetat merupakan salah satu asam karboksilat yang sederhana biasa ditulis CH_3COOH . Asam asetat berperan penting dalam reaksi kimia dan sebagai bahan baku industri. Dalam industri, asam asetat digunakan dalam produksi polimer seperti polietilena tereftalat, selulosa asetat, dan polivinil asetat, maupun berbagai macam serat dan kain. Dalam industri makanan, asam asetat digunakan sebagai pengatur keasaman, di rumah tangga asam asetat encer juga sering digunakan sebagai pelunak air.

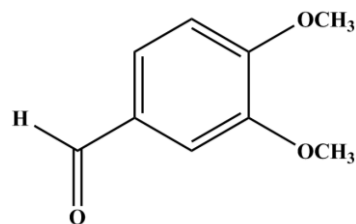
2. Resorsinol



Gambar 9. Struktur kimia resorsinol (DepKes 1995).

- Nama lain : Resorsinol, resorcinolum
- Rumus molekul : $C_6H_6O_2$
- Berat molekul : 110,11 g/mol
- Pemerian : hablur berbentuk jarum atau serbuk hablur, berwarna putih atau hampir putih, bau khas, rasa manis diikuti rasa pahit.
- Kelarutan : larut dalam 1 bagian air dan dalam 1 bagian etanol 95%, larut dalam eter, gliserol P, dan minyak lemak.
- Titik lebur : 109 – 111 °C
- Titik didih : 277 °C
- Penyimpanan : dalam wadah tertutup rapat.

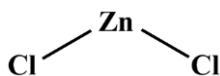
3. Veratraldehida



Gambar 10. Struktur kimia veratraldehid (DepKes 1995).

- Nama lain : 3,4-dimetoksibenzaldehida, metilvanillin
- Rumus molekul : $C_9H_{10}O_3$
- Berat molekul : 166,18 g/mol
- Pemerian : cairan bening dengan aroma yang kuat
- Titik didih : 281 °C
- Titik lebur : 42-45 °C
- Penyimpanan : dalam wadah tertutup rapat

4. Seng Klorida



Gambar 11. Struktur kimia seng klorida (DepKes 1995).

Nama lain : Zincy Chloridum

Rumus molekul : ZnCl_2

Berat molekul : 132,286 g/mol

Pemerian : serbuk hablur atau granul hablur, putih atau hampir putih

Kelarutan : sangat mudah larut dalam air, mudah larut dalam etanol
95% P dan gliserin P.

Titik didih : 732 °C

Titik lebur : 292 °C

Dalam dunia sintesis ZnCl_2 berperan sebagai katalis Asam Lewis.

D. Analisis Senyawa Hasil Sintesis

1. Kromatografi Lapis Tipis

Kromatografi Lapis Tipis (KLT) merupakan cara pemisahan campuran senyawa menjadi senyawa murninya dan mengetahui kuantitasnya yang digunakan. KLT didasarkan atas bahan adsorpsi yang berfungsi sebagai fase diamnya yang tersebar merata sebagai lapisan tipis pada suatu pendukung berupa gelas, plastik, aluminium, sedangkan fase gerak berupa cairan yang akan merambat dengan arah tertentu di sepanjang lapisan tipis. Penggunaan secara umum KLT adalah untuk analisis kualitatif dan analisis kuantitatif (Sastrohamidjojo 2001).

KLT dapat digunakan untuk memisahkan senyawa-senyawa yang sifatnya hidrofobik seperti lipida-lipida dan hidrokarbon yang sukar dikerjakan dengan kromatografi kertas. KLT juga dapat digunakan untuk mencari eluen untuk kromatografi kolom, analisis fraksi yang diperoleh dari kromatografi kolom, identifikasi senyawa secara kromatografi, dan isolasi senyawa murni skala kecil. Pelarut yang dipilih untuk pengembang disesuaikan dengan sifat kelarutan senyawa yang dianalisis. Bahan lapisan tipis seperti silika gel adalah senyawa

yang tidak bereaksi dengan pereaksi-pereaksi yang lebih reaktif seperti asam sulfat.

Data yang diperoleh dari KLT adalah nilai Rf (*retardation factor*) yang berguna untuk identifikasi senyawa. Nilai Rf untuk senyawa murni dapat dibandingkan dengan nilai Rf dari senyawa standar. Nilai Rf dapat didefinisikan sebagai jarak yang ditempuh oleh senyawa dari titik asal dibagi dengan jarak yang ditempuh oleh pelarut dari titik asal. Oleh karena itu bilangan Rf selalu lebih kecil dari 1,0 (Sastrohamidjojo 2001).

Dua sifat penting dari penyerap adalah besar partikel dan homogenitasnya, karena adhesi terhadap penyokong sangat tergantung pada keduanya. Besar partikel yang biasa digunakan adalah 1 – 25 mikron . Partikel yang butirannya sangat kasar tidak akan memberikan hasil yang memuaskan dan salah satu alasan untuk menaikkan hasil pemisahan adalah menggunakan penyerap yang butirannya halus. Kebanyakan penyerap yang digunakan adalah silika gel. Silika gel yang digunakan diberi pengikat yang dimaksudkan untuk memberi kekuatan pada lapisan dan menambah adhesi pada gelas penyokong. Pengikat yang digunakan kebanyakan kalsium sulfat. Tetapi biasanya dalam perdagangan silika gel telah diberi pengikat. Penyerap yang digunakan disesuaikan dengan senyawa yang akan dianalisis.

Tabel 1 Penyerap-penyerap untuk kromatografi lapis tipis.

Zat padat	Digunakan untuk memisahkan
- Silika	- Asam-asam amino, alkaloid, gula, asam-asam lemak, lipida, minyak essensial, anion dan kation organik, sterol, terpenoid
- Alumina	- Alkaloid, zat warna, fenol, steroid, vitamin-vitamin, karoten, asam-asam amino
- Kieselgubr	- Gula, oligosakarida, asam-asam dibasa, asam-asam lemak, trigliserida, asam-asam amino, steroid
- Bubuk selulose	- Asam-asam amino, alkaloid, nukleotida
- Pati	- Asam-asam amino
- Sephadex	- Asam-asam amino, protein

(Sastrohamidjojo 2001)

Fase gerak pada KLT dapat dipilih dari pustaka, tetapi lebih sering dengan orientasi karena waktu yang diperlukan hanya sebentar. Sistem yang paling sederhana ialah campuran 2 pelarut organik karena daya elusi campuran kedua

pelarut ini dapat mudah diatur sedemikian rupa sehingga pemisahan dapat terjadi secara optimal. Berikut adalah beberapa petunjuk dalam memilih dan mengoptimasi fase gerak (Sastrohamidjojo 2001) yang pertama adalah fase gerak harus mempunyai kemurnian yang sangat tinggi karena KLT merupakan teknik yang sensitif, kedua daya elusi fase gerak harus diatur sedemikian rupa sehingga harga R_f terletak antara 0,2-0,8 untuk memaksimalkan pemisahan dan untuk pemisahan dengan menggunakan fase diam polar seperti silika gel, polaritas fase gerak akan menentukan kecepatan migrasi solut yang berarti juga menentukan nilai R_f . Penambahan pelarut yang bersifat sedikit polar seperti dietil eter ke dalam pelarut non polar seperti metil benzen akan meningkatkan harga R_f secara signifikan.

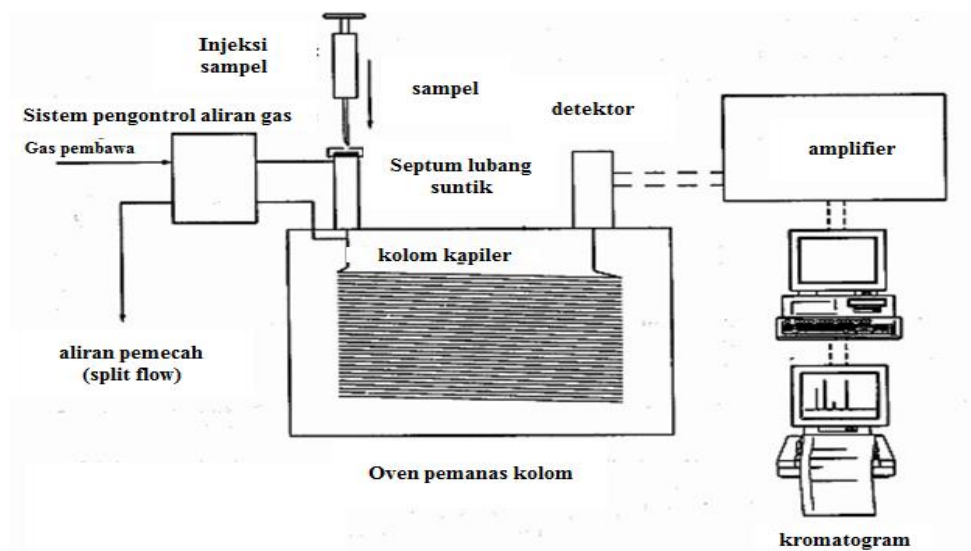
2. Kromatografi Gas

Kromatografi gas adalah metode analisis yang didasarkan pemisahan fisik zat organik atau anorganik yang stabil pada pemanasan dan mudah diatsirikan. Kromatografi gas digunakan untuk memisahkan campuran yang komponen-komponennya dapat menguap pada suhu percobaan (sampai 400°C) dengan menggunakan gas sebagai fase gerak (Sastrohamidjojo 2001).

Pada kromatografi gas, fase diam selalu ditempatkan di dalam sebuah kolom. Fase diam ini dapat berupa suatu padatan (Kromatografi Gas-Padat/*Gas Solid Chromatography*), atau berupa suatu cairan yang ditopang oleh butir-butir halus bahan padat pendukung (Kromatografi Gas-Cair/*Gas Liquid Chromatography*). Cara penyerapan komponen pada Kromatografi Gas-Padat adalah proses adsorpsi pada permukaan, sedangkan Kromatografi Gas-Cair adalah proses partisi (Sastrohamidjojo 2001).

Pada prinsipnya analisis kromatografi gas adalah sampel disuntikkan lewat injektor ke dalam ruang contoh, kemudian uap komponen dalam ruang contoh akan terbawa oleh aliran gas, yang seterusnya akan terbagi ke dalam fase gerak yaitu gas maupun ke dalam fase diamnya. Karena gas terus mengalir maka komponen yang ada pada fase diam akan menguap kembali dan selanjutnya akan terbawa oleh aliran gas, keluarnya contoh pada ujung akhir kolom untuk

komponen yang diamati dapat dilihat pada kromatogramnya dengan alat detektor (Gandjar & Rahman 2007).



Gambar 12. Instrumentasi kromatografi gas (Sastrohamidjojo 2001).

Instrumentasi dari kromatografi gas yang terpenting adalah :

2.1. Gas pembawa. Tangki gas bertekanan tinggi berlaku sebagai sumber gas pembawa. Suatu pengatur tekanan digunakan untuk menjamin tekanan yang seragam pada kolom sehingga diperoleh laju aliran gas tetap. Gas yang biasa dipakai adalah hidrogen, helium, argon, dan nitrogen. Syarat gas pembawa adalah lembam untuk mencegah antaraksi dengan cuplikan atau pelarut, mudah dipakai dan murni, cocok untuk detektor yang digunakan (Gandjar & Rahman 2007).

2.2. Sistem Injeksi Sampel. Komponen utama selanjutnya adalah ruang suntik atau inlet. Fungsinya adalah untuk menghantarkan sampel ke aliran gas pembawa menuju kolom (Gandjar 2007). Pada kromatografi gas biasanya yang digunakan yaitu sampel berupa cairan, dan diinjekkan ke dalam kotak panas yang berfungsi untuk mengubah sampel cair menjadi fase gas (*flash vaporization*) tanpa terfraksinasi dan terdekomposisi. Pada kolom kapiler biasanya digunakan sampel yang sedikit yaitu 0,1 nL yang membutuhkan gas pembawa, sehingga hanya dalam jumlah kecil sampel yang masuk ke dalam kolom (Gandjar & Rahman 2007).

Dikarenakan sampel yang diperlukan sangat kecil dalam pengukurannya akan sulit maka akan digunakan teknik pemecah suntikan (*split injection*) sehingga aliran gas akan dibagi 2 setelah sampel diinjeksikan, satu aliran akan dimasukkan ke dalam kolom, dan aliran lainnya akan dibuang (Gandjar & Rahman 2007).

2.3. Kolom. Kolom merupakan tempat terjadinya proses pemisahan karena di dalamnya terdapat fase diam, sehingga merupakan komponen yang sentral (Gandjar 2007). Kolom tersebut terbuat dari logam, gelas, atau silika. Kolom pada kromatografi gas dikelompokkan menjadi dua kelompok utama, yaitu kolom kemas (*packed column*) dan kolom kapiler (*capillary column*). Kolom kemas terdiri atas fase cair yang tersebar pada permukaan penyangga (*support*) yang inert yang terdapat dalam tabung yang relatif besar, panjang antara 1-10 meter dengan diameter dalam antara 3-10 mm atau sampai lebih dari 10 cm bagi kolom preparatif. Kolom kapiler panjangnya dapat mencapai 10-50 meter dengan diameter dalam sangat kecil yaitu 0,2-1,2 mm. Fase diam pada kolom kapiler dilapiskan pada dinding kolom atau bahkan dapat bercampur dengan sedikit penyangga yang inert yang sangat halus untuk memperbesar luas permukaan efektif (Gandjar dan Rohman 2007).

2.4. Fase diam. Fase diam yang dipilih berdasarkan polaritas dari sampel yang akan diujikan dengan prinsip "*like dissolve like*", oleh karena itu fase diam yang polar akan lebih berinteraksi dengan senyawa yang lebih polar, dan begitulah sebaliknya fase diam yang non polar akan lebih berinteraksi dengan senyawa yang lebih non polar (Christian 2004).

2.5. Suhu. Dalam sistem kromatografi diperlukan sekali untuk memiliki tiga pengendali suhu yang berlainan. Macam – macam suhu yang ada pada instrumen kromatografi gas adalah :

2.5.1. Suhu injektor. Injektor harus cukup luas untuk menguapkan cuplikan sedemikian cepat sehingga tidak menghilangkan keefisienan yang disebabkan oleh cara penyuntikan. Sebaliknya, suhu injektor harus cukup rendah untuk mencegah peruraian akibat panas.

2.5.2. Suhu kolom. Suhu kolom harus cukup tinggi sehingga analisis dapat diselesaikan dalam waktu yang layak dan harus cukup rendah sehingga pemisahan yang dikehendaki tercapai. Pada suhu yang lebih tinggi, waktu retensi menurun. Suhu yang lebih rendah memerlukan waktu analisis yang lebih lama, tetapi koefisien partisi dalam fase diam semakin tinggi sehingga resolusinya lebih baik. Isotermal menyatakan analisis kromatografi yang dilakukan pada suatu suhu yang konstan. Suhu terprogram dijelaskan sebagai kenaikan suhu kolom yang linier terhadap waktu. Untuk senyawa yang rentang titik didihnya lebar tidak dapat digunakan suhu rendah, maka suhu perlu diprogram.

2.5.3. Suhu detektor. Pengaruh suhu pada detektor sangat bergantung pada jenis detektor yang digunakan. Tetapi secara umum dapat dikatakan bahwa detektor dan sambungan antara kolom dan detektor harus cukup panas sehingga cuplikan dan/atau fase diam tidak mengembun. Pelebaran puncak dan hilangnya puncak komponen merupakan ciri khas terjadinya pengembunan. Suhu minimum untuk detektor ionisasi nyala adalah 125°C (Gandjar & Rahman 2007).

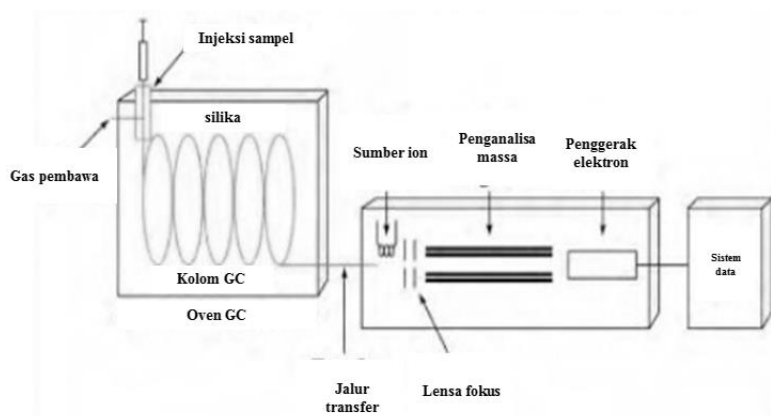
2.6. Detektor. Detektor merupakan perangkat yang berada di ujung kolom tempat keluarnya fase gerak yang membawa sampel yang telah dipisahkan menjadi komponennya. Detektor harus mempunyai karakteristik antara lain sensitivitas yang tinggi, waktu respon terhadap senyawa yang cepat, respon yang baik pada semua komponen organik, dan kemudahan penggunaan (Gandjar & Rahman 2007). Detektor ionisasi nyala (*Flame Ionization Detector/FID*) adalah detektor yang paling populer dikarenakan memiliki sensitivitas yang tinggi 0,02 coulomb per gram dari hidrokarbon (Gandjar 2007). Detektor ini tidak sensitif terhadap kebanyakan bahan anorganik dan termasuk air, sehingga pelarut dapat diinjeksikan dan tidak mengganggu hasil kromatogram (Christian 2004). Detektor lainnya adalah Detektor tangkap elektron (*Electron Capture Detector/ECD*), Detektor daya hantar panas (*Thermal Conductivity Detector/TCD*), Detektor nitrogen-fosfor (*Nitrogen Phosphorous Detector/NPD*), Detektor fotometrik nyala (*Flame Photometric Detector/FPD*), Detektor foto-ionisasi (*Photoionization Detectors/PID*), Detektor spektrofotometer massa (*Mass Selective Detector/MSD*)

(Gandjar dan Rohman 2007).

2.7. Perekam. Kromatografi gas modern menggunakan komputer yang dilengkapi dengan perangkat lunaknya (*software*) untuk digitalisasi signal detektor; memfasilitasi pengaturan parameter instrument; menampilkan kromatogram; merekam data kalibrasi, retensi, serta perhitungan-perhitungan dengan statistik; dan menyimpan data parameter analisis untuk analisis senyawa tertentu (Gandjar & Rahman 2007).

3. Spektrometer Massa

Spektrometri massa (*Mass Spectroscopy*) merupakan suatu instrumen yang dapat menyeleksi molekul-molekul gas bermuatan berdasarkan massa atau beratnya. Spektrum massa adalah suatu plot perbandingan antara kelimpahan relatif dengan perbandingan m/z (massa/muatan). Spektrum massa diukur secara otomatis pada selang waktu tertentu atau pada maksimum atau tengah-tengah puncak ketika keluar dari kolom, kemudian data disimpan di dalam komputer dan dapat diperoleh hasil kromatogram disertai integrasi semua puncak (Gross 2004).



Gambar 13. Intrumentasi spektrometer massa (Sastrohamidjojo 2001).

3.1. Sistem penanganan cuplikan. Sistem ini meliputi alat untuk memasukkan cuplikan, mikromanometer untuk menentukan jumlah cuplikan yang masuk, alat pengukur cuplikan yang masuk ruang pengionan serta sistem pemompaan. Cairan dimasukkan dengan menyentuh pipet mikro ke piringan gelas. Cuplikan selanjutnya diuapkan sebelum masuk ke ruang pengionan.

3.2. Ruang pengionan atau pemercepat. Kamar pengion (serta instrumen keseluruhan) dijaga agar tetap dalam keadaan vakum (tekanan 10^{-6} hingga 10^{-5} Torr), untuk meminimalkan tabrakan dan reaksi antara radikal, molekul udara, dan lain-lain. Di dalam kamar ini cuplikan melewati suatu aliran elektron berenergi tinggi, yang menyebabkan ionisasi beberapa molekul cuplikan menjadi ion-ion molekul. Setelah terbentuk sebuah ion molekul dapat mengalami fragmentasi dan penataan ulang. Proses ini dapat berjalan sangat cepat (10^{-10} - 10^{-6} detik).

3.3. Tabung analisator. Tabung analisator berupa tabung logam yang dihampakan (10^{-7} - 10^{-8} Torr), yang berbentuk lengkung, dan dipasang elektromagnet yang tegak lurus bidang bagan. Medan magnet yang digunakan harus seragam. Dalam tabung analisator partikel-partikel yang bermuatan positif ini dibelokkan oleh medan magnet sehingga lintasannya melengkung. Jari-jari lintasan melengkung bergantung pada kecepatan partikel, yang pada gilirannya bergantung pada kuat medan magnet, voltase pemercepat, dan m/e partikel. Pada kuat medan magnet dan voltase yang sama, partikel dengan m/e tinggi akan memiliki jari-jari yang lebih besar, sedangkan yang m/e nya rendah akan mempunyai jari-jari lebih kecil.

3.4. Pengumpul ion dan penguat. Pengumpul ion terdiri atas satu lubang atau lebih lubang pengumpul, serta suatu silinder faraday, berkas ion menumbuk pengumpul dalam arah tegak lurus, kemudian isyarat diperkuat (amplifikasi) oleh suatu pengganda elektron.

3.5. Pencatat. Pencatat yang digunakan secara luas memakai lima buah galvanometer terpisah yang mencatat serentak. Tinggi puncak sebanding dengan jumlah ion dari masing-masing massa, dan digandakan sesuai dengan faktor kepekaan yang memadai.

Prinsip dasar dari spektrometri massa adalah pembentukan ion baik dari senyawa organik maupun anorganik dengan metode tertentu dan terjadi pemisahan ion tersebut berdasarkan masanya dalam satuan (m/z) sehingga dapat terdeteksi secara kualitatif dan kuantitatif (Gross 2004).

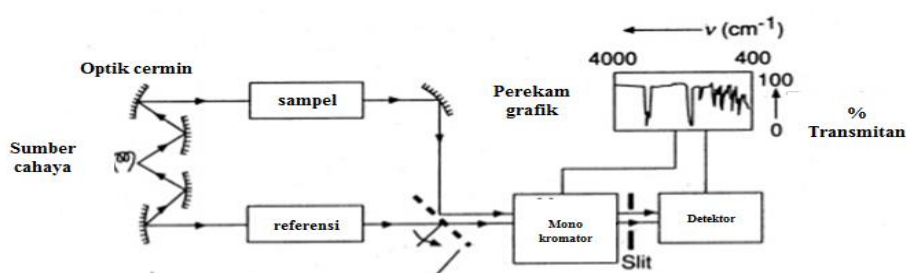
Spektra massa digunakan untuk menunjukkan berat molekul dan pola fragmentasi senyawa hasil sintesis. Metode ionisasi yang digunakan pada

spektrometer MS dalam menganalisis senyawa hasil sintesis adalah metode ionisasi Electron Impact (EI). Pada metode ionisasi EI, fase gas dari senyawa dibombardir dengan elektron berenergi tinggi (70eV) yang akan menyebabkan terlepasnya satu elektron dari molekul senyawa sehingga terbentuk radikal kation.

Spektra massa digambarkan dengan grafik batang. Setiap *peak* dalam spektra menyatakan suatu fragmen molekul. Fragmen-fragmen disusun sedemikian rupa sehingga *peak-peak* ditata menurut kenaikan m/e dari kiri ke kanan dalam spektra. Intensitas *peak* sebanding dengan kelimpahan relatif fragmen-fragmen, yang tergantung pada stabilitas relatifnya. *Peak* tertinggi dalam suatu spektra disebut *peak* dasar dengan nilai intensitas sebesar 100%; *peak-peak* yang lebih kecil memiliki nilai intensitas sebesar 20%, 30% (relatif terhadap *peak* dasar). Kadang-kadang *peak* dasar ini disebabkan oleh ion molekul, tetap sering berasal dari suatu fragmen yang lebih kecil (Fessenden 1994).

4. Spektrofotometri Infra Merah

Spektrofotometri infra merah (IR) merupakan suatu analisis yang mempunyai resapan elektromagnetik. Spektrum IR memberikan gambaran mengenai berbagai gugus fungsional dalam suatu molekul. Spektrum IR menggambarkan antara persen absorpsi atau persen transmitansi lawan frekuensi (Sastrohamidjojo 2001).



Gambar 14. Instrumentasi spektrofotometri infra merah (Sastrohamidjojo 2001).

Instrumentasi dari spektrofotometri infra merah yang terpenting antara lain :

4.1. Sumber radiasi. Prinsip sumber radiasi IR dipancarkan oleh padatan lembam yang dipanaskan sampai pijar dengan aliran listrik. 3 macam sumber radiasi IR adalah pertama Kawat Nikhrom yang dipijar dengan aliran listrik

sampai temperature 1100 °C akan memancarkan radiasi IR akan tetapi pancaran radiasi IR dari pijaran kawat nikhrom ini memberikan bilangan gelombang lebih dari 5000 cm^{-1} dengan intensitas yang lemah. Kedua Nernst Glower, juga sebagai hasil pijaran Zirkonium oksida yang dijepit kedua ujungnya dengan keramik pada temperature 1200 K – 2200 K. Ketiga Global, senyawa silicon karbida yang mempunyai kehandalan dapat dipijarkan langsung sampai temperature 1300 – 1500 K, sumber radiasi sangat banyak dipakai.

4.2. Sampel. Cuplikan atau sampel yang dianalisis dapat berupa cairan, padatan, atau gas. Karena energy vibrasi radiasi IR tidak terlalu besar, sampel dapat diletakkan langsung berhadapan dengan sumber radiasi IR karena gelas kuarsa atau mortar dari batu porselen memberikan kontaminasi yang menyerap radiasi IR, hendaklah pemakaiannya dihindari preparasi cuplikan harus memakai mortar dari batu agate dan pengempaan dipakai logam monel.

4.3. Monokromator. Fungsinya sama seperti pada spektrofotometer UV-Vis. Hanya saja monokromator dalam spektrofotometer IR tidak terbuat dari kwarsa (leburan silika) tetapi terbuat dari garam NaCl, KBr, CsBr, LiF. Oleh sebab itu, spektrofotometer IR harus diletakkan di suatu tempat dengan kelembapan yang rendah untuk mencegah rusaknya peralatan optiknya. Ada 2 macam monokromator dengan fungsi yang berbeda yang keduanya sama fungsinya dengan monokromator spektrofotometer UV-Vis. Pertama adalah monokromator celah berfungsi untuk lebih memurnikan radiasi IR yang dari cuplikan sehingga masuk dalam rentang bilangan gelombang yang dikehendaki. Kedua adalah monokromator prisma yang terbuat dari garam anorganik berfungsi sebagai pengurai dan pengarah radiasi IR menuju detektor. Monokromator prisma yang terbuat dari hablur NaCl yang paling banyak dipakai sebab memberikan resolusi radiasi IR yang terbaik dibanding lainnya. Prisma leburan garam bromida pada umumnya dipakai sebagai resolusi radiasi IR jauh, sedangkan garam flourida untuk radiasi IR dekat. Monokromator yang umum dipakai untuk spektrofotometer IR saat ini adalah kisi difraksi (*grating*). Kisi difraksi terbuat dari kaca atau bahan plastik yang tertoreh dengan halus permukaannya dan terlapsi oleh kondensasi uap aluminium keunggulannya

memberikan resolusi yang jauh lebih bagus dengan dispersi yang sinambung lurus ,disamping itu tetap menjaga keutuhan radiasi IR menuju detektor.

4.4. Detektor. Berfungsi mengubah sinyal radiasi IR menjadi sinyal listrik. Detektor spektrofotometer yang bersifat menggandakan elektron tidak dapat dipakai pada spektrofotometer IR sebab radiasi IR lemah dan tidak dapat melepaskan elektron dikatoda yang ada pada sistem detektor.

4.5. Penguat dan pencatat. Penguat dalam sistem optik spektrofotometer IR sangat diperlukan mengingat sinyal IR yang sangat kecil (lemah). Penguat berhubungan erat dengan derau instrument serta celah monokromator, jadi keduanya harus diselaraskan dengan tujuan mendapatkan resolusi puncak spektrum yang baik dengan derau yang minimal. Sedangkan pencatat harus mampu mengamati spektrum IR secara keseluruhan pada setiap frekuensi yang sinambung.

Spektrofotometri Infra Merah atau *Fourier Transform Infrared* (FTIR) *Spectroscopy* merupakan suatu metode yang mengamati interaksi molekul dengan radiasi elektromagnetik yang berada pada daerah panjang gelombang 0,75-1.000 μm . Dibandingkan dengan panjang gelombang sinar ultraviolet dan tampak, panjang gelombang infra merah lebih panjang dan dengan demikian energinya lebih rendah. Energi sinar inframerah berkaitan dengan energi vibrasi molekul. Pada daerah antara $1400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ di bagian kiri spektrum inframerah merupakan daerah untuk identifikasi gugus fungsi pada suatu senyawa. Sedangkan daerah di sebelah kanan 1400 cm^{-1} disebut daerah sidik jari (*fingerprint region*) (Giwangkara 2007).

Sinar inframerah dilewatkan melalui cuplikan senyawa organik, maka sejumlah frekuensi akan diserap sedangkan frekuensi yang lain diteruskan atau ditransmisikan. Hal tersebut digambarkan antara persen absorbansi atau persen transmittan versus frekuensi maka akan dihasilkan suatu spektra infra merah (Sastrohamidjojo 2001).

Pada tabel 2 ditunjukkan korelasi gugus fungsi spesifik pada bilangan gelombang tertentu.

Tabel 2. Tabel korelasi gugus fungsi spesifik pada bilangan gelombang tertentu

Gugus	Jenis Vibrasi	Frekuensi (cm ⁻¹)	Intensitas
C-H	(Csp ³) Alkana (rentang)	3000 – 2850	Tajam
	-CH ₃ (bengkok)	1450 – 1375	Sedang
	-CH ₂ - (bengkok)	1465 – 1450	Sedang
	(Csp ²) Alkena (rentang)	3100 – 3000	Sedang
	(keluar bidang)	1000 – 650	Tajam
	Aromatik (rentang)	3150 – 3050	Lemah
	(keluar bidang)	900 – 690	Sedang
	(Csp) Alkuna (rentang)	3300	Sedang
C-H	Aldehida	2900 – 2800	Lemah
		2800 – 2700	Lemah
	Amina	1350 – 1000	Sedang-lemah
C=C	Alkena	1680 – 1600	Sedang-lemah
	Aromatik	1600 – 1475	Sedang-lemah
C=C	Alkuna	2250 – 2100	Sedang-lemah
C=O	Aldehida	1740 – 1720	Tajam
	Keton	1725 – 1705	Tajam
	Asam karboksilat	1725 – 1700	Tajam
	Ester	1750 – 1730	Tajam
	Amida	1670 – 1640	Tajam
	Anhidrida	1810- 1760	Tajam
	Klorida asam	1800	Tajam
C-O	Alkohol, Ester, Eter, Asam karboksilat, anhidrida	1300 -1000	Tajam
O-H	Alkohol, Fenol, -bebas	3650 – 3600	Sedang
	ikatan –H	3500 – 3200	Sedang
	Asam karboksilat	3400 – 2400	Sedang
N-H	Amida primer dan sekunder dan amina (rentang)	3500 – 3100	Sedang
	(bengkok)	1640 – 1550	Sedang-tajam
C=N	Imina dan Oksim	1690 – 1640	Lemah-tajam
C=N	Nitril	2260 – 2240	Tajam
X=C=Y	Allena, Ketena, Isosianat, Isotiosianat	2270 – 1450	Lemah-tajam
N=O	Nitro (R-NO ₂)	1550 dan 1350	Tajam
S-H	Merkaptan	2550	Lemah
S=O	Sulfon, Sulfonil-klorida, Sulfat, sulfonamida	1375 – 1300 dan 1200 – 1140	Tajam Tajam
C-X	Florida	1400 – 1000	Tajam
	Klorida	800 – 600	Tajam
	Bromida, Iodida	667	Tajam

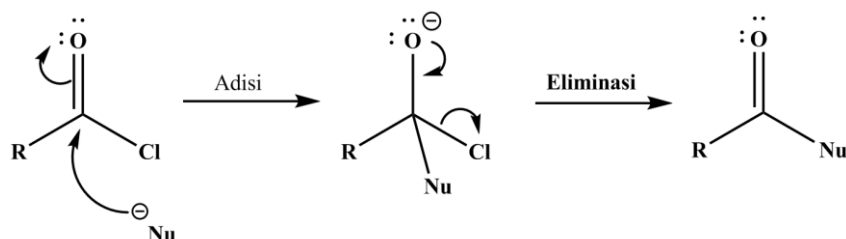
Sumber : Sastrohamidjojo 1992

E. Landasan Teori

Reaksi-reaksi yang mendasari sintesis senyawa 1-(2,4-dihidroksi)-3-(3,4-dimetoksifenil)prop-2-en-1-on adalah sebagai berikut :

1. Reaksi Asilasi Friedel-Crafts

Reaksi asilasi senyawa aromatik, disebut juga reaksi asilasi Friedel-Crafts berdasarkan penemunya Charles Friedel dan James Mason Crafts yang pertama kali menemukan reaksi ini pada tahun 1877. Reaksi asilasi merupakan proses substitusi gugus asil dari suatu senyawa ke senyawa lain. Reaksi ini diawali dengan pembentukan elektrofilik. Dimana elektrofilya adalah karbokation, yang dapat terbentuk dengan mengambil ion halida dari suatu asil halida dengan katalis asam Lewis seperti AlCl_3 , maupun dengan menambahkan proton pada alkena (Harold Hart *et al.* 2003). Dijelaskan mekanisme reaksi 2 tahap seperti pada Gambar 15.



Gambar 15. Mekanisme reaksi asilasi.

Suatu benzena yang sudah tersubstitusi dapat mengalami substitusi kedua dan menghasilkan disubstitusi benzena. Struktur dari substitusi pertama menentukan tempat dari substitusi kedua dalam cincin benzena. Gugus pada cincin akan mengarahkan substituen yang baru masuk pada posisi *orto*, *para* atau *meta* sesuai dengan gugus mulanya. Gugus mula tersebut yang disebut sebagai penentu orientasi. Gugus yang merupakan aktivator kuat adalah gugus pengarah *orto*, *para* (adisi elektrofilik mengambil tempat pada posisi *orto* dan *para* bergantung pada aktivator). Orientasi ini terutama disebabkan oleh kemampuan substituen pengaktif kuat untuk melepaskan elektron (gugus amino dan gugus hidoksil merupakan gugus aktivator yang baik) (Fessenden 1986).

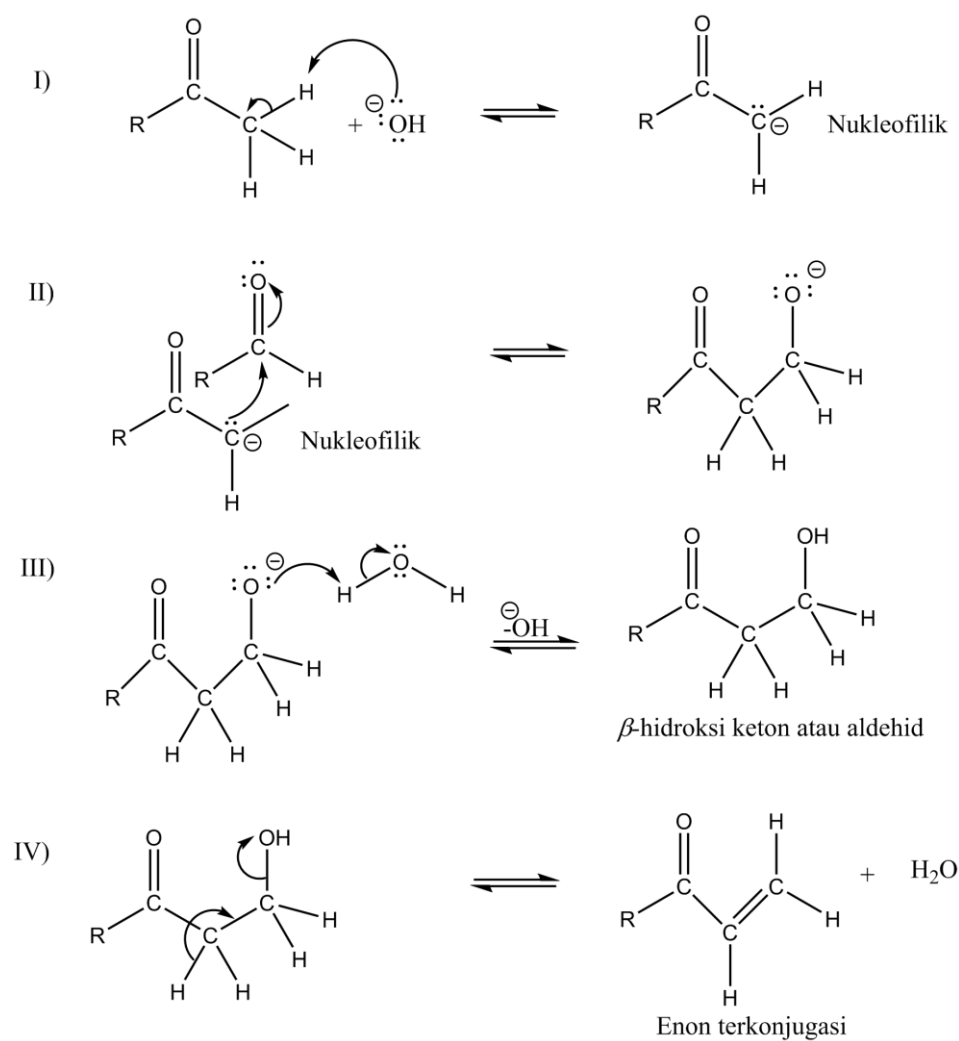
Substituen tidak saja mempengaruhi posisi substitusi, tetapi juga mempengaruhi laju substitusi, yaitu apakah akan berlangsung lebih lambat atau lebih cepat dibandingkan benzena. Suatu substituen dianggap sebagai pengaktif (*activating*) jika lajunya lebih cepat dan pendeaktif (*deactivating*) jika lajunya lebih lambat (Fessenden 1986).

Tabel 3 Gugus pengarah substitusi elektrofilik.

Arah	Gugus	Peranan
<i>Orto dan Para</i>	R ₂ N-, -NH ₂ RO-, -OH Alkena Aril Alkil -CO ₂ , -H Halida	<i>Electron donating</i> (mendorong elektron menjauh) Netral
<i>Meta</i>	-CX ₃ (X = F dan Cl) -CO ₂ H -COR dan -CHO -SO ₃ H -NO ₂	<i>Electron withdrawing</i> (menarik elektron mendekat)

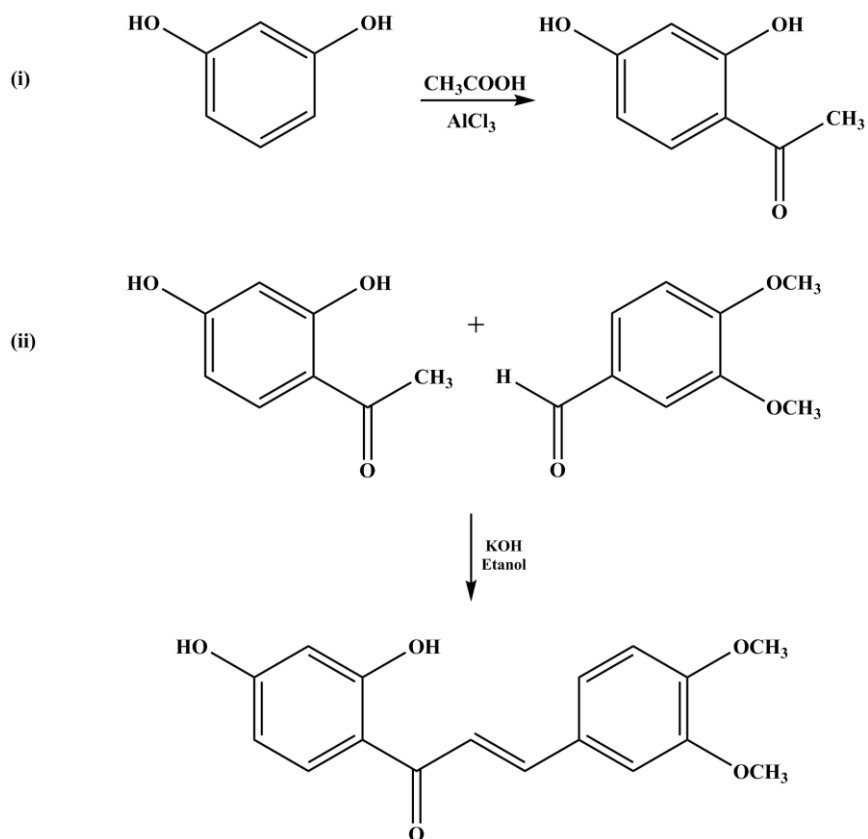
2. Reaksi Kondensasi Claisen-Schmidt

Reaksi kondensasi Claisen-Schmidt adalah reaksi dimana dua molekul atau lebih bergabung menjadi molekul yang lebih besar dengan atau tanpa hilangnya suatu molekul kecil. Reaksi tersebut termasuk reaksi kondensasi aldol. Reaksi kondensasi aldol merupakan reaksi yang melibatkan ion enolat dan gugus karbonil dari molekul aldehid lainnya. Reaksi aldol tidak hanya terjadi pada dua senyawa karbonil sejenis, seperti aldehida-aldehida dan keton-keton, namun reaksi ini dapat terjadi antara dua senyawa karbonil yang berbeda yaitu aldehida-keton (Fessenden 1986). Reaksi kondensasi aldol dilakukan menggunakan katalis basa. Reaksi pembentukan α - β tak jenuh karbonil dimulai dari bertemunya suatu keton dengan suatu basa (OH⁻). Basa (OH⁻) mengikat H α untuk membentuk H₂O sehingga membuat keton bersifat nukleofil. Keton yang bersifat nukleofil akan mampu bereaksi dengan gugus karbonil yang bersifat elektrofil sehingga mengalami reaksi kondensasi aldol. Senyawa yang terbentuk kemudian mendapat transfer proton (H⁺) dari molekul H₂O untuk membentuk β -hidroksi keton atau aldehid. Aldehid akan mengalami dehidrasi membentuk senyawa enon terkonjugasi atau α - β tak jenuh karbonil (McMurry 2000) (Gambar 16).



Gambar 16. Reaksi pembentukan senyawa α - β tak jenuh karbonil.

Dari reaksi-reaksi yang terlibat dalam sintesis turunan kalkon, maka dapat digambarkan persamaan reaksi senyawa 1-(2,4-dihidroksi)-3-(3,4-dimetoksifenil)prop-2-en-1-on seperti Gambar 17.



Gambar 17. Reaksi sintesis senyawa 1-(2,4-dihidroksi)-3-(3,4-dimetoksifenil)prop-2-en-1-on.

F. Hipotesis

Berdasarkan tinjauan pustaka dan landasan teori yang ada, maka senyawa 1-(2,4-dihidroksi)-3-(3,4-dimetoksifenil)prop-2-en-1-on dapat disintesis dengan reaksi awal antara 2,4-dihidroksiasetofenon dan 3,4-dimetoksibenzaldehida.

BAB III

METODE PENELITIAN

A. Bahan Penelitian

Material untuk mensintesis senyawa 1-(2,4-dihidroksi)-3-(3,4-dimetoksifenil)prop-2-en-1-on meliputi : resorsinol p.a. (Laboratorium Kimia Organik Universitas Setia Budi), asam asetat glasial p.a. (Laboratorium Kimia Organik Universitas Setia Budi), 3,4-dimetoksibenzaldehida p.a. (Laboratorium Kimia Organik Universitas Setia Budi), reagen, yaitu $ZnCl_2$ (teknis), natrium hidroksida p.a. , etanol p.a. , asam klorida (teknis) , *n*-heksan p.a., etil-asetat p.a., kloroform p.a., *aqua destilata* (Ramayana Laboratorium).

B. Alat Penelitian

Alat yang digunakan dalam penelitian ini meliputi : Erlenmeyer, timbangan analitik, pengaduk magnet, kertas saring, kertas indikator *pH* universal (Sigma), lempeng KLT silika gel 60 GF₂₅₄, chamber dengan ukuran tinggi 12,6 cm dan diameter 6 cm, tutup chamber dari kaca dengan ukuran panjang 8 cm, lebar 8 cm dan tebal 5 mm, spektrofotometer IR (FTIR-8201 PC, Shimadzu), Spektrometer Massa (GCMS-QP2010S, Shimadzu).

C. Jalannya Penelitian

1. Sintesis 2,4-dihidroksiasetofenon

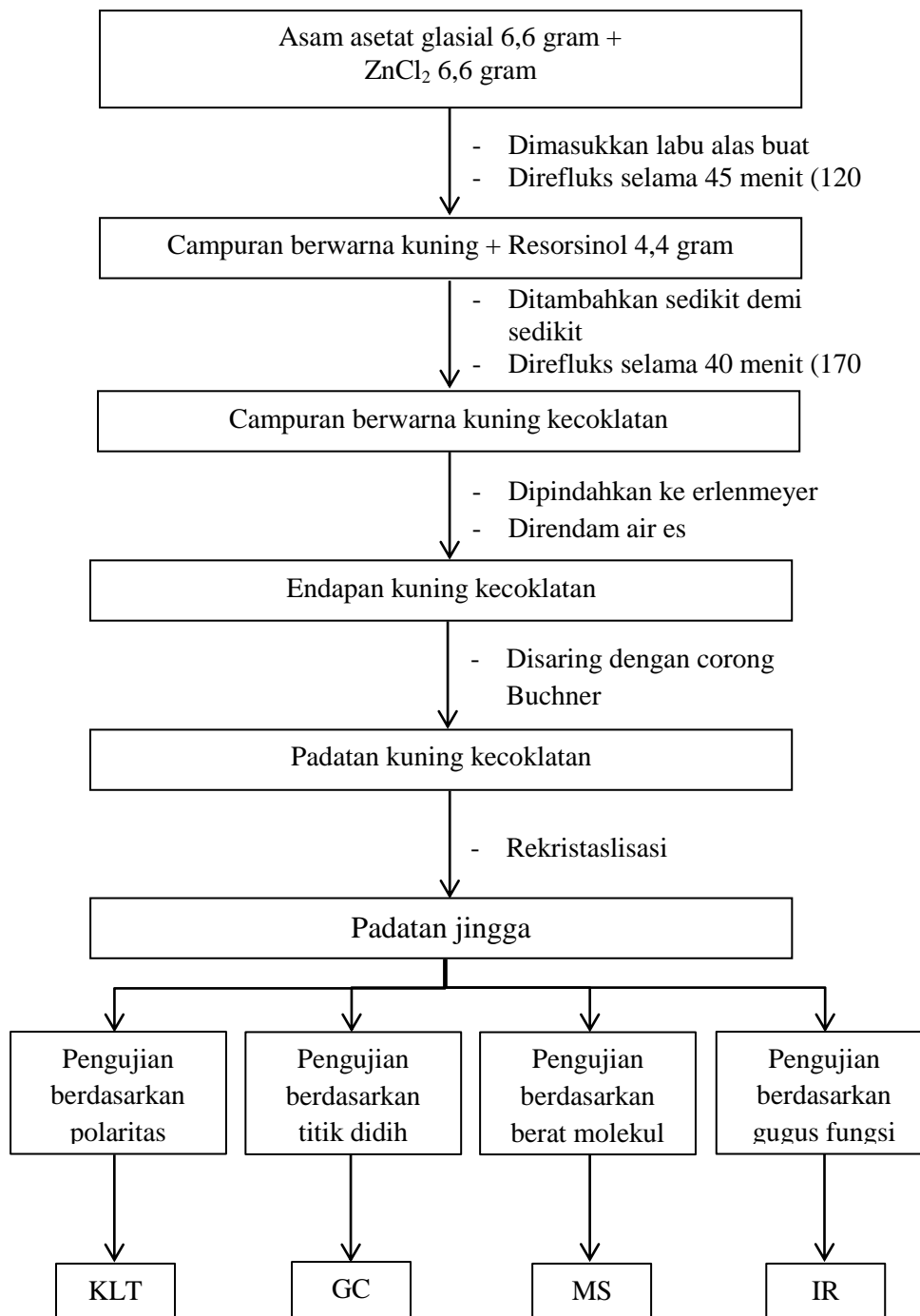
Asam asetat glasial sebanyak 0,1 mol dimasukkan dalam labu leher tiga dan ditambah katalis $ZnCl_2$ 0,05 mol. Campuran direfluks selama 45 menit. Resorsinol sebanyak 0,04 mol ditambahkan perlahan ke dalam campuran dan direfluks. Selanjutnya didinginkan. Endapan disaring dan direkristalisasi. Rekristalisasi dilakukan dengan memanaskan padatan dalam campuran HCl : metanol : air (2 : 8 : 15) kemudian disaring panas dan didinginkan dalam rendaman es. Endapan disaring menggunakan corong *Buchner*. Hasil diuji kemurniannya dengan kromatografi lapis tipis dan kromatografi gas selanjutnya dielusidasi dengan spektrometer massa dan spektrofotometri infra merah.

2. Sintesis 1-(2,4-dihidroksi)-3-(3,4-dimetoksifenil)prop-2-en-1-on

Senyawa 2,4-dihidroksiasetofenon sebanyak 0,01 mol dilarutkan dalam etanol. Ditambah dengan katalis NaOH 50% tetes demi tetes. Kemudian ditambah 3,4-dimetoksibenzaldehida 0,01 mol secara perlahan-lahan. Selanjutnya diaduk selama 48 jam. Kemudian ditambahkan *aqua destilata* dingin dan diasamkan dengan HCl 10%. Endapan yang terbentuk disaring. Endapan yang didapat kemudian dikering-anginkan hingga diperoleh serbuk kering. Hasil dianalisis dengan kromatografi lapis tipis dan kromatografi gas selanjutnya dielusidasi spektrometer massa dan spektrofotometri infra merah.

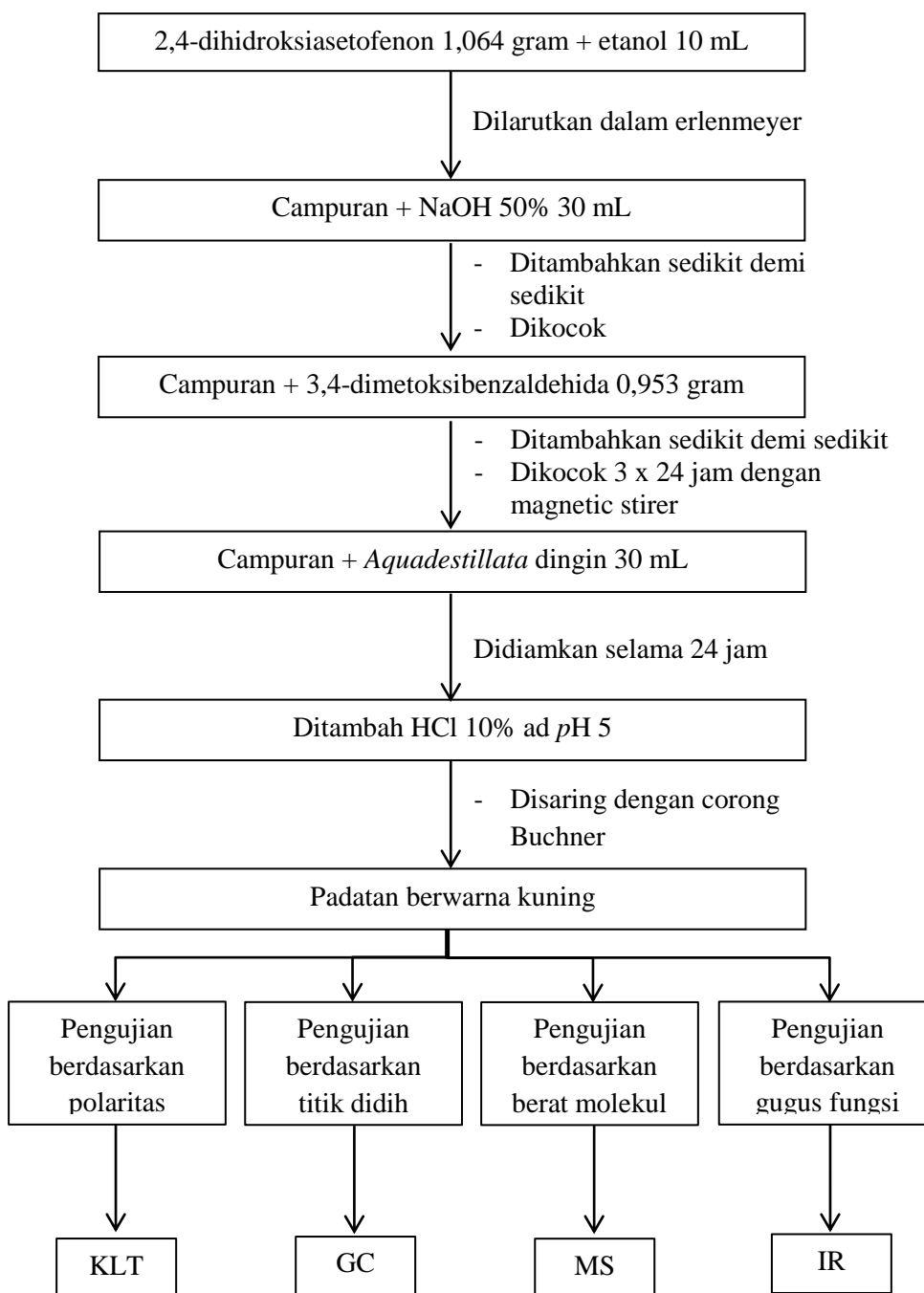
3. Skema Jalannya Penelitian

3.1. Sintesis 2,4-dihidroksiasetofenon



Gambar 18. Skema sintesis 2,4-dihidroksiasetofenon.

3.2. Sintesis 1-(2,4-dihidroksi)-3-(3,4-dimetoksifenil)prop-2-en-1-on



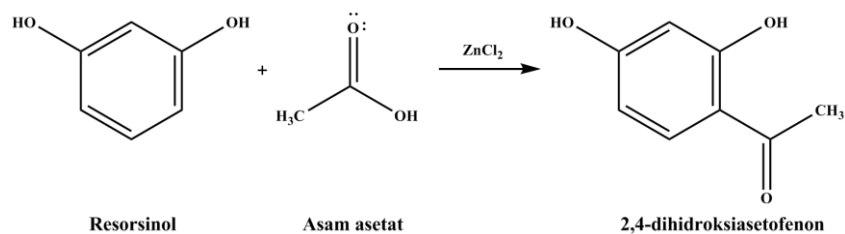
Gambar 19. Skema sintesis 1-(2,4-dihidroksi)-3-(3,4-dimetoksifenil)prop-2-en-1-on.

BAB IV

HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN

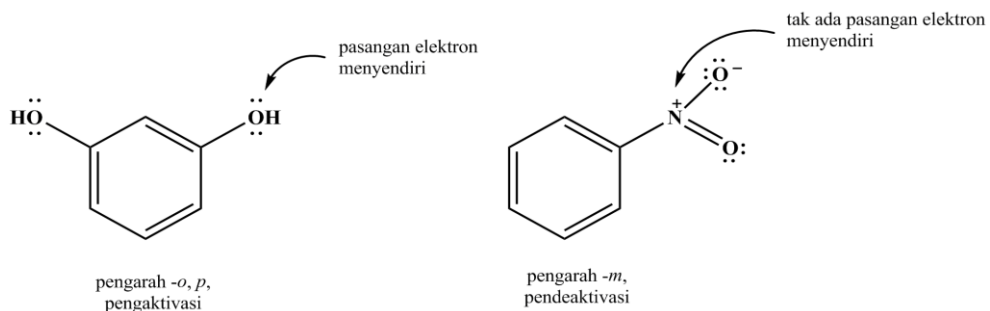
A. Sintesis senyawa 2,4-dihidroksiasetofenon

Senyawa 2,4-dihidroksiasetofenon disintesis dengan mereaksikan asam asetat glasial dan resorsinol menggunakan katalis ZnCl_2 melalui reaksi asilasi Friedel-Crafts. Asam asetat digunakan sebagai senyawa pengasilasi dan ZnCl_2 sebagai katalis asam Lewis. Adapun reaksi pembentukan senyawa 2,4-dihidroksiasetofenon adalah sebagai berikut :



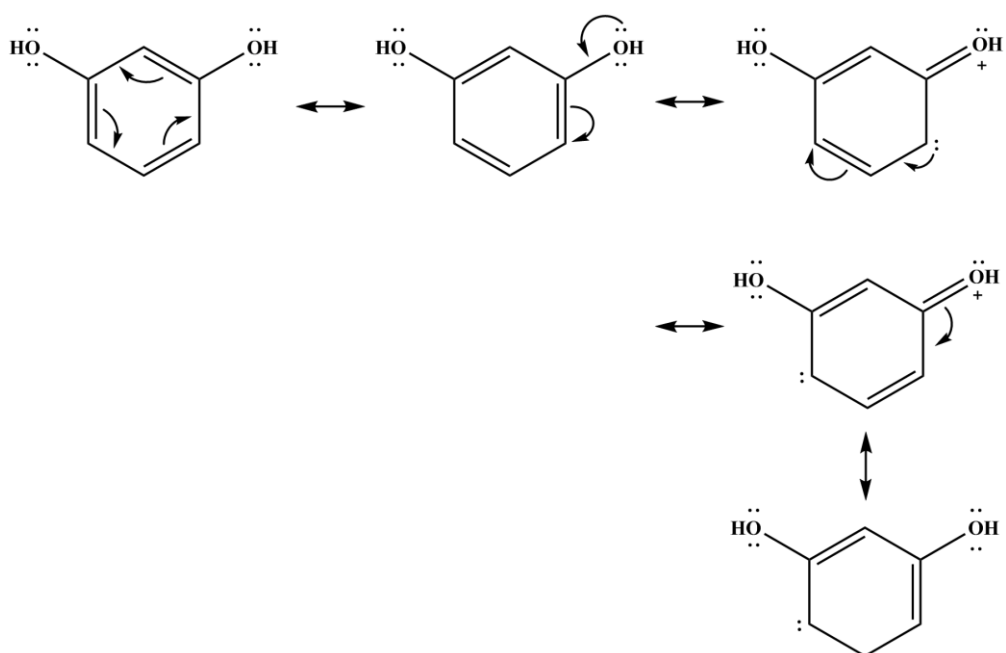
Gambar 20. Reaksi pembentukan 2,4-dihidroksiasetofenon.

Cincin benzen yang dimiliki resorsinol bereaksi dengan gugus asil (RCO-) dari asam asetat (CH_3COOH) membentuk 2,4-dihidroksiasetofenon dengan bantuan katalis ZnCl_2 . Katalis membantu pembentukan elektrofil RCO^+ dengan muatan parsial positif pada atom C. Asilasi terjadi pada posisi *orto* terhadap salah satu gugus hidroksi fenolik. Hal ini dikarenakan gugus hidroksi ($-\text{OH}$) merupakan pengarah *orto-para*. Gugus pengarah *orto-para* mempunyai pasangan elektron menyendiri (*unshared*) pada atom yang terikat pada cincin seperti yang dimiliki oleh resorsinol sedangkan gugus pengarah *meta* tidak memiliki pasangan elektron menyendiri pada atom yang terikat pada cincin (Gambar 21).



Gambar 21. Pengaruh gugus $-\text{OH}$ sebagai pengarah *orto* dan *para*.

Kebanyakan pengarah *-o*, *p* merupakan gugus pengaktivasi akibat stabilisasi-resonansi bahwa cincin menjadi negatif sebagian dan sangat menarik bagi elektrofil yang masuk. Semua posisi (*o*-, *m*-, dan *p*-) pada cincin benzena teraktifkan terhadap substitusi elektrofilik; namun posisi *-o* dan *-p* lebih teraktifkan daripada posisi *-m* dikarenakan posisi *-o* dan *-p* mengemban muatan negatif parsial, sedangkan posisi *-m* tidak (Gambar 22).



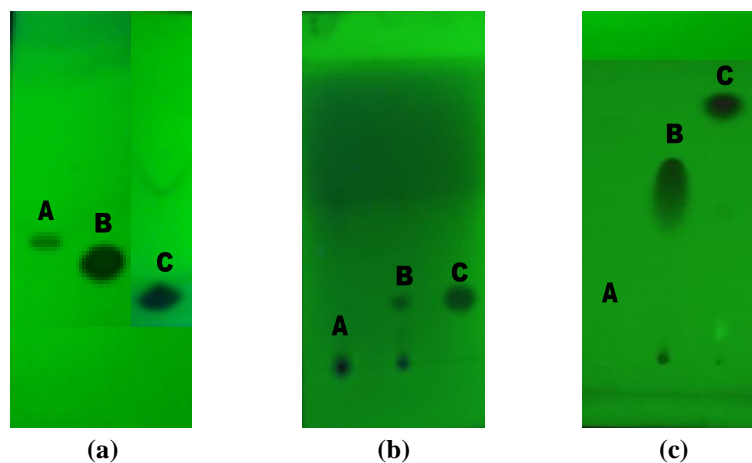
Gambar 22. Mekanisme substitusi pengarah *-o* dan *-p*.

Senyawa 2,4-dihidroksiasetofenon hasil sintesis berupa padatan berwarna jingga dengan persentase *yield* 86,14 %, memiliki titik lebur 143 °C. Senyawa ini larut dalam etanol dan praktis tidak larut dalam air.



Gambar 23. Padatan senyawa hasil sintesis.

Analisis KLT senyawa hasil sintesis menggunakan 3 sistem fase gerak pada plat silika gel 60 GF 254 menunjukkan bercak tunggal pada UV 254 nm (Gambar 24).



Gambar 24. Profil KLT senyawa hasil sintesis.

Keterangan : (a) fase gerak polar (butanol : asetil asetat : air 3:1:1), (b) fase gerak semi polar (kloroform : n-heksan 3:1), (c) fase gerak non polar (etil asetat : n-heksan 3:1)

Senyawa hasil sintesis dikatakan berhasil secara KLT karena memberikan satu bercak tunggal pada sinar UV 254 nm. Hal tersebut dibuktikan pada nilai Rf senyawa hasil sintesis dan material awal yang berbeda (Tabel 4).

Tabel 4 Nilai Rf material awal dan senyawa hasil sintesis.

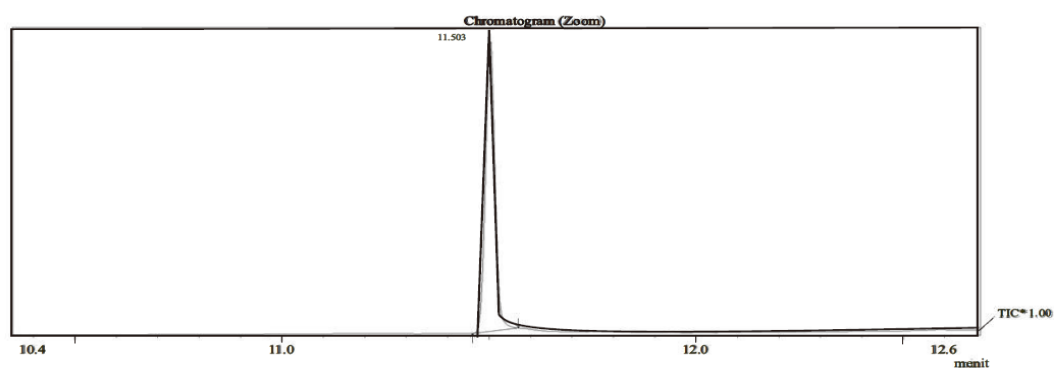
Sistem fase gerak	Zat	Rf
Polar (butanol : asetil asetat : air 3:1:1)	A	0,20
	B	0,16
	C	0,08
Semi polar (kloroform : n-heksan 3:1)	A	0,02
	B	0,20
	C	0,26
Non polar (etil asetat : n-heksan 3:1)	A	0,16
	B	0,76
	C	0,84

Keterangan : A = asam asetat glasial, B = resorsinol, C = senyawa hasil sintesis

Nilai Rf senyawa hasil sintesis pada setiap sistem fase gerak berbeda dikarenakan tingkat polaritasnya yang berbeda. Senyawa hasil sintesis memiliki Rf tertinggi yaitu 0,84 pada sistem fase gerak non polar hal ini menunjukkan bahwa senyawa hasil sintesis bersifat non polar. Hal tersebut dikarenakan fase diam bersifat polar dan fase gerak bersifat non polar. Senyawa yang lebih polar

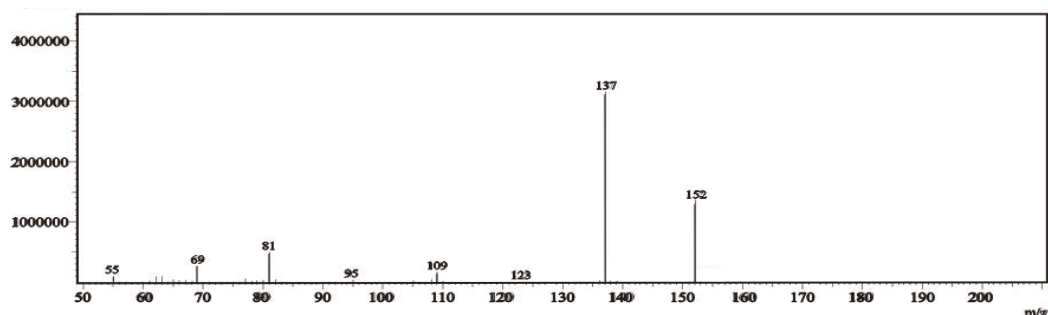
akan tertahan kuat pada fase diam, sedangkan senyawa yang non polar akan tertarik oleh eluen.

Analisis senyawa hasil sintesis dengan kromatografi gas menunjukkan bahwa senyawa 2,4-dihidroksiasetofenon hasil sintesis memiliki puncak tunggal dengan kemurnian mencapai 100% (Gambar 25) pada waktu retensi (t_R) 11,503 menit (Lampiran 3).

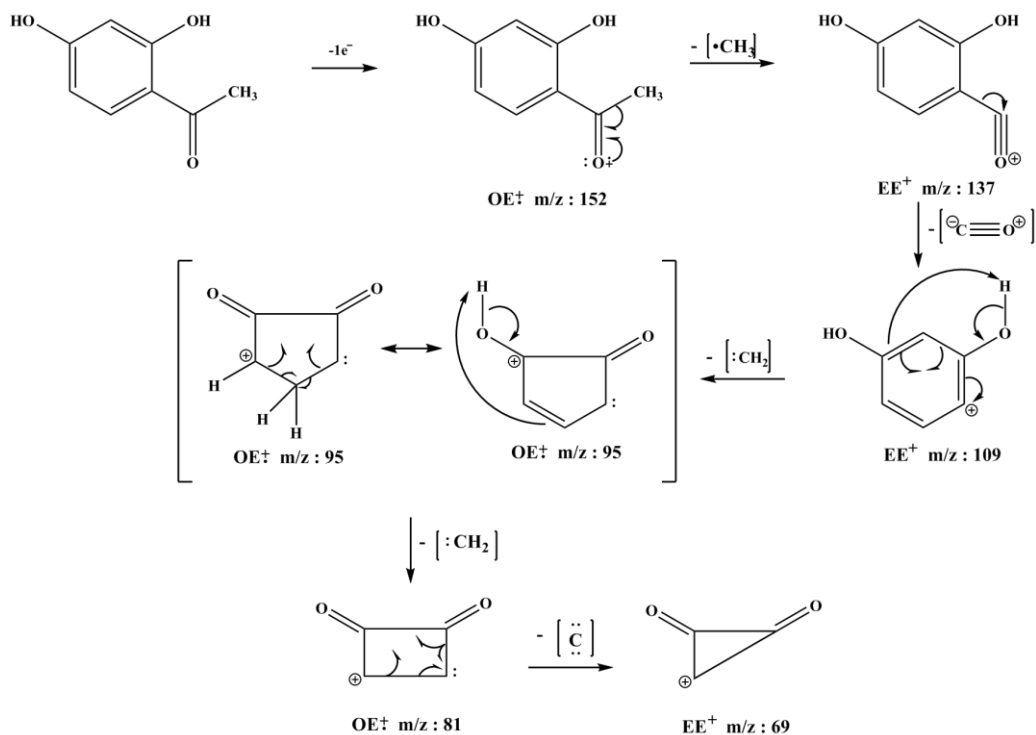


Gambar 25. Kromatogram GC senyawa hasil sintesis.

Kemurnian senyawa hasil sintesis diperkuat dengan data spektra massa (MS) yang menunjukkan ion molekuler (M^+) yang sesuai dengan berat molekul senyawa 2,4-dihidroksiasetofenon yaitu 152 g/mol. Senyawa 2,4-dihidroksiasetofenon mempunyai atom O yang mengandung pasangan elektron bebas, jika pada senyawa ini ditembakkan elektron, maka akan terbentuk ion molekuler pada atom yang mengandung pasangan elektron bebas tersebut. Elektron berenergi tinggi tersebut juga akan menyebabkan pemutusan ikatan pada molekul sehingga molekul akan mengalami fragmentasi yang ditunjukkan dengan harga m/z setiap fragmentasi yang menjadi lebih kecil sesuai dengan pola pemutusan ikatan (Gambar 26).

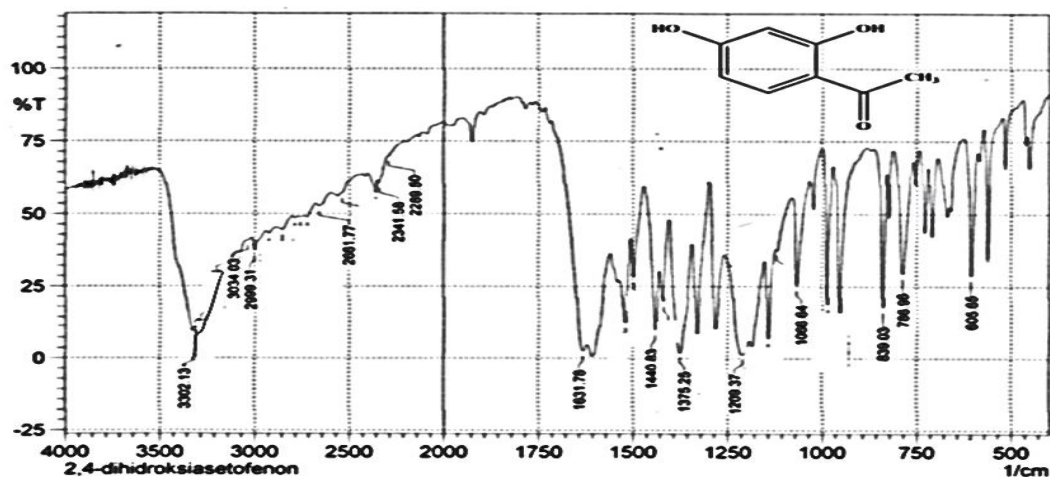


Gambar 26. Spektra massa senyawa hasil sintesis.



Gambar 27. Pola fragmentasi senyawa hasil sintesis.

Pada pengukuran spektrum inframerah (IR), senyawa 2,4-dihidroksiasetofenon yang dihasilkan menunjukkan adanya puncak-puncak khas yang menandakan adanya gugus fungsi tertentu (Gambar 28).



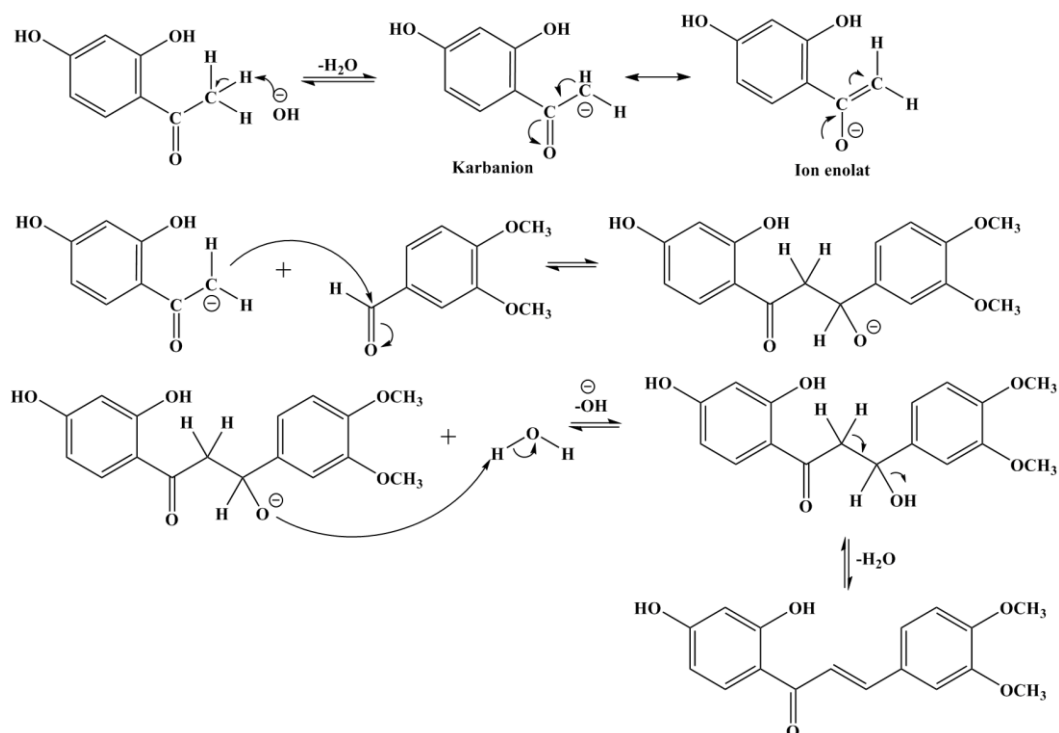
Gambar 28. Spektra IR senyawa hasil sintesis.

Serapan pada bilangan gelombang 3302 cm^{-1} menunjukkan gugus -OH alkohol dengan vibrasi rentang. Serapan pada 3034 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi ulur $=\text{C-H}$ (Csp^2) akibat adanya gugus tak jenuh. Gugus tak jenuh ini

diperkuat oleh serapan vibrasi ulur pada 1631 cm^{-1} yang disebabkan oleh gugus $\text{C}=\text{C}$. Serapan – serapan kuat antara 3000 cm^{-1} hingga 2800 cm^{-1} menunjukkan adanya gugus-gugus alkil. Hal ini diperkuat oleh vibrasi tekuk pada 1440 cm^{-1} yang menunjukkan gugus metilen, $-\text{CH}_2-$. Serapan kuat pada 1631 cm^{-1} dengan *overtone*-nya pada 3302 timbul dari gugus karbonil, $\text{C}=\text{O}$. Pergeseran ke daerah bilangan gelombang yang lebih rendah menunjukkan bahwa gugus karbonil dari senyawa hasil sintesis dimungkinkan terkonjugasi dengan cincin aromatis dan ikatan rangkap $-\text{C}=\text{C}$. Ikatan rangkap pada gugus karbonil $\text{C}=\text{O}$ yang terkonjugasi akan cenderung memiliki karakter ikatan tunggal akibat terjadinya resonansi. Ikatan tunggal mudah mengalami *stretching* dari pada ikatan rangkap dua, sehingga akibat adanya resonansi serapan gugus karbonil akan bergeser ke daerah bilangan gelombang yang lebih rendah.

B. Sintesis 1-(2,4-dihidroksi)-3-(3,4-dimetoksifenil)prop-2-en-1-on

Senyawa 1-(2,4-dihidroksi)-3-(3,4-dimetoksifenil)prop-2-en-1-on disintesis dengan mereaksikan 2,4-dihidroksiasetofenon dan 3,4-dimetoksibenzaldehid melalui reaksi kondensasi Claisen-Schmidt (Gambar 29).



Gambar 29. Mekanisme reaksi pembentukan senyawa 1-(2,4-dihidroksi)-3-(3,4-dimetoksifenil)prop-2-en-1-on.

Mekanisme reaksi senyawa 1-(2,4-dihidroksi)-3-(3,4-dimetoksifenil)prop-2-en-1-on diawali dengan pembentukan karbanion dalam kondisi basa, dimana senyawa 2,4-dihidroksiasetofenon mempunyai atom $H\alpha$ terhadap gugus karbonilnya. Karbanion tersebut relatif stabil karena dapat terkonjugasi menghasilkan ion enolat.

Tahap selanjutnya adalah reaksi adisi nukleofilik. Pada tahap ini karbanion dari 2,4-dihidroksiasetofenon menyerang karbon dari gugus karbonil 3,4-dimetoksibenzaldehida. Hasil reaksi adisi nukleofilik mengalami transfer proton dari molekul air menghasilkan β -hidroksiketon yang selanjutnya menghasilkan senyawa 1-(2,4-dihidroksi)-3-(3,4-dimetoksifenil)prop-2-en-1-on. Senyawa β -hidroksiketon mempunyai $H\alpha$ terhadap gugus karbonil, sehingga dalam suasana basa atom $H\alpha$ mudah lepas. Hal ini mempercepat dehidrasi senyawa β -hidroksiketon menghasilkan produk yang stabil karena mempunyai ikatan rangkap yang terkonjugasi dengan cincin aromatis (Gambar 29).

Gugus metoksi yang terdapat pada 3,4-dimetoksibenzaldehid dapat mempengaruhi hasil sintesis. Senyawa 3,4-dimetoksibenzaldehida mempunyai gugus metoksi pada posisi *meta* dan *para* dari gugus aldehidnya. Harga tetapan substituen gugus metoksi pada posisi *meta* adalah $\sigma^o=0,1$ (gugus penarik elektron), sedangkan untuk posisi *orto* adalah $\sigma^o= -0,12$ (gugus pemberi elektron). Gugus metoksi pada posisi *orto* tersebut dapat menambah kerapatan elektron atau karbon gugus karbonil pada 3,4-dimetoksibenzaldehid. Pengaruh gugus metoksi pada posisi *para* tersebut juga mempengaruhi hasil sintesis yang diperoleh.

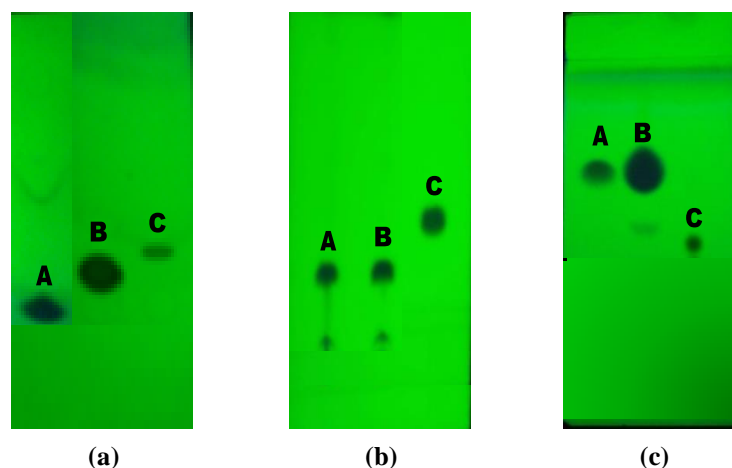
Senyawa 1-(2,4-dihidroksi)-3-(3,4-dimetoksifenil)prop-2-en-1-on hasil sintesis berupa padatan berwarna kuning dengan persentase *yield* 51,32 %.



Gambar 30. Padatan senyawa hasil sintesis.

Senyawa 1-(2,4-dihidroksi)-3-(3,4-dimetoksifenil)prop-2-en-1-on memiliki titik lebur 195 °C. Senyawa ini larut dalam etanol dan metanol, agak larut dalam kloroform, dan praktis tidak larut dalam air.

Profil KLT senyawa hasil sintesis pada plat silika gel 60 GF 254 menunjukkan bercak tunggal pada sinar UV 254 nm (Gambar 31).



Gambar 31. Profil KLT senyawa hasil sintesis.

Keterangan : (a) fase gerak polar (butanol : asetil asetat : air 3:1:1), (b) fase gerak semi polar (kloroform : n-heksan 3:1), (c) fase gerak non polar (etil asetat : n-heksan 3:1)

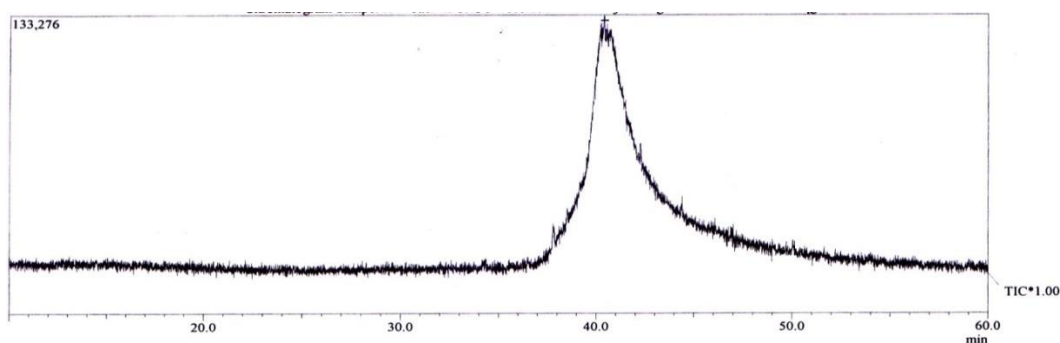
Dilihat dari posisi ketiga bercak menunjukkan telah terbentuk senyawa baru ditunjukkan dengan nilai R_f yang berbeda dengan kedua material awal. Nilai R_f senyawa hasil sintesis dari 3 sistem pelarut berbeda-beda lebih. Hal ini menunjukkan tingkat kepolaran senyawa hasil sintesis dengan kedua material awal.

Tabel 5 Nilai R_f material awal dan senyawa hasil sintesis.

Sistem fase gerak	Zat	R_f
Polar (butanol : asetil asetat : air 3:1:1)	A	0,22
	B	0,80
	C	0,10
Semi polar (kloroform : n-heksan 3:1)	A	0,20
	B	0,22
	C	0,32
Non polar (etil asetat : n-heksan 3:1)	A	0,76
	B	0,78
	C	0,26

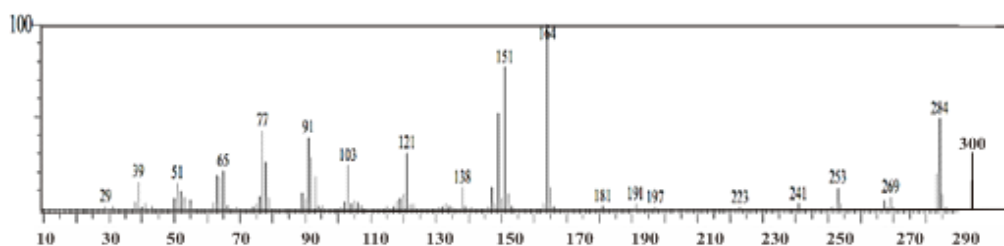
Keterangan : A = 2,4-dihidroksiasetofenon, B = 3,4-dimetoksibenzaldehida, C = senyawa hasil sintesis

Hasil analisis dengan menggunakan kromatografi gas (GC) menunjukkan senyawa 1-(2,4-dihidroksi)-3-(3,4-dimetoksifenil)prop-2-en-1-on hasil sintesis memiliki kemurnian 100% dengan puncak tunggal (Gambar 32) pada waktu retensi (t_R) 40,43 menit (Lampiran 3).



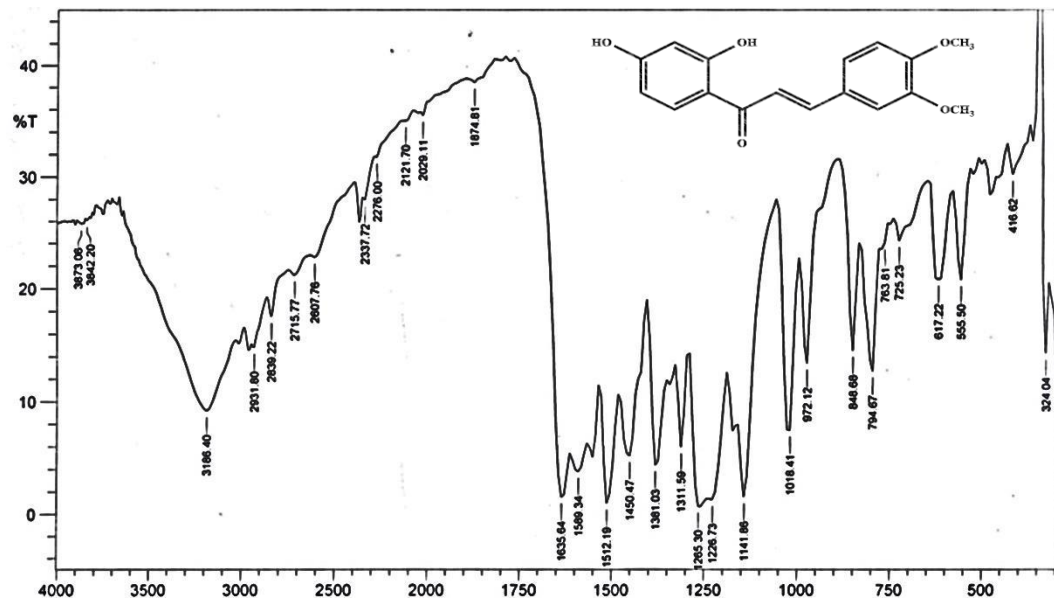
Gambar 32. Kromatogram GC senyawa hasil sintesis.

Berdasarkan spektra massa, terlihat bahwa senyawa 1-(2,4-dihidroksi)-3-(3,4-dimetoksifenil) prop-2-en-1-on mempunyai harga ion molekuler (M^+) dengan $m/z = 300$ (Gambar 33).

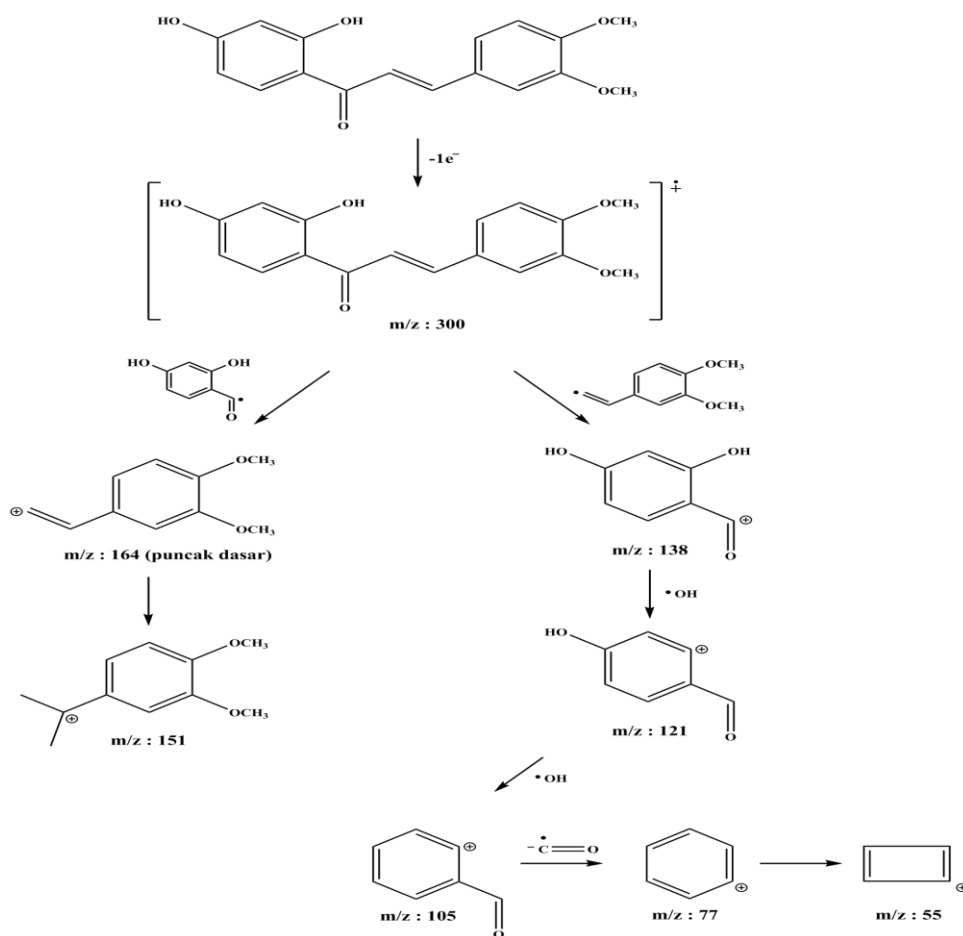


Gambar 33. Spektra massa senyawa hasil sintesis.

Spektrum IR dari senyawa hasil sintesis menunjukkan serapan melebar pada daerah 3186 cm^{-1} yang merupakan karakteristik untuk gugus hidroksi ($-\text{OH}$) dan diperkuat dengan adanya serapan pada daerah 1141 cm^{-1} yang menunjukkan serapan vibrasi rentang $\text{C}-\text{O}$ fenol. Serapan pada daerah 1512 cm^{-1} dan 1589 cm^{-1} menunjukkan adanya ikatan rangkap $-\text{C}=\text{C}-$ pada cincin aromatik. Serapan pada daerah 1635 cm^{-1} menunjukkan serapan vibrasi rentang pada gugus karbonil ($-\text{C}=\text{O}$) yang terkonjugasi dengan cincin aromatik. Ikatan rangkap pada gugus karbonil $\text{C}=\text{O}$ yang terkonjugasi akan cenderung memiliki karakter ikatan tunggal akibat terjadinya resonansi. Ikatan tunggal mudah mengalami *stretching* dari pada ikatan rangkap dua, sehingga akibat adanya resonansi serapan gugus karbonil akan bergeser ke daerah bilangan gelombang yang lebih rendah.



Gambar 34. Spektra IR senyawa hasil sintesis.



Gambar 35. Pola fragmentasi senyawa hasil sintesis.

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

A. Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian yang didapat disimpulkan bahwa senyawa 1-(2,4-dihidroksi)-3-(3,4-dimetoksifenil)prop-2-en-1-on dapat disintesis melalui reaksi kondensasi Claisen-Schmidt dari 2,4-dihidroksiasetofenon dan 3,4-dimetoksibenzaldehida.

B. Saran

Berdasarkan hasil penelitian yang diperoleh, perlu dilakukan pengujian aktivitas farmakologis dari senyawa 2,4-dihidroksiasetofenon dan 1-(2,4-dihidroksi)-3-(3,4-dimetoksifenil)prop-2-en-1-on.

DAFTAR PUSTAKA

- Arora V, Arora P, Lamba HS. 2012. Synthesis and Evaluation of Chalcone Derivatives Of 2-Acetyl Naphthalene for Antifungal and Antibacterial Activity. *Der Pharmacia Lettre* 4: 554-557.
- Balaji, P.N. Sreevani, M.S. Harini, P. Rani, P.J. Pratusha, K & Chandu, T.J. 2010. Antimicrobial Activity of Some Novel Synthesized Heterocyclic Compounds from Substituted Chalcone. *J. Chem Pharm. Res.*, 2(4): 754-758.
- Brahmana, E. I. 2016. Sintesis Senyawa Kalkon (E)-1-(4-klorofenil)-3-P-tolil prop-2-en-1-on. Di dalam : Vivi Purwandari, editor. Sinergi Riset Kimia dan Pendidikan Kimia Dalam Meningkatkan Daya Saing Bangsa Berbasis Sumber Daya Alam Sumatera Utara; Hotel Madani Medan, 30-31 Mei 2016. Medan: ISBN: 978-602-432-004-2. hlm 41-44.
- Budimarwanti C, Handayani S. 2010. Efektivitas Katalis Asam Basa Pada Sintesis 2-Hidroksikalkon, Senyawa Yang Berpotensi Sebagai Zat Warna. Yogyakarta: *Juridik Kimia FMIPA* Universitas Negeri Yogyakarta
- Christian GD. 2004. *Analytical Chemistry*, Sixth Edition, Jhon Wiley & Sons, Inc., USA, 65, 66, 555-565, 574.
- Eryanti Y, Zamri A, Jasril, Rahmita. 2009. Sintesis Turunan 2'-Hidroksi Kalkon Melalui Kondensasi Claisen-Schmidt Dan Uji Aktivitasnya Sebagai Antimikroba. *Jurnal Natur Indonesia* 12: 223-227
- Gandjar, I, G., & Rohman, A., 2007. *Kimia Farmasi Analisis*. Yogyakarta: Pustaka pelajar. hlm. 419-437.
- Giwangkara, S.E.G. 28 Mei 2007. *Spektrofotometer Infra Merah Transformasi Fourier*. www.wordpress.com. Diakses pada tanggal 10/10/2017.
- Gross, J.H., 2004. *Mass Spectrometry A textbook*. Springer Berli Heidelberg. Germany.
- Hart, Harlod, Leslie E. Craine dan David J. Hart. 2003. *Kimia Organik: Suatu Kuliah Singkat*. Jakarta: Erlangga.
- I Wayan S. 2016. Sintesis Senyawa Kalkon Serta Uji Aktivitas Sebagai Antioksidan. *Jurnal Kimia*. Universitas Udayana. Bali. hlm. 75-78.
- Ismiyarto, Matsjeh S., Anwar, C., 2000. Sintesis Senyawa Kalkon dan Flavanon menggunakan Bahan Dasae Senyawa Turunan Asetofenon dan Benzaldehid.

- Indonesian Journal of Chemistry. Universitas Diponegoro. Semarang. hlm. 81-89
- Karim, T., & Cornelia B., 2016. Pengaruh Gugus *p*-Metoksi pada Reaksi Kondensasi Claisen-Schmidt menggunakan Metode Grinding. *Jurnal Sains Dasar*. Universitas Negeri Yogyakarta. hlm. 124-132.
- Luthfan, I., 2015. Sintesis Flav-3-ena dari 2,4-dihidroksiasetofenon dan 3,4,5-trihidroksibenzaldehid [*tesis*]. Sekolah Pasca Sarjana. Institut Pertanian Bogor. Bogor.
- Mc Murry J. 2000. *Organic Chemistry, 5th Edition*. Pacific Grove, CA: Brooks/Cole.
- Musthapa, I., Lia, D., Juliawati, Euis, H., Hakim, Yana, Syamsul, A. M. 2009. Aktivitas Sitotoksik Senyawa Turunan Flavanoid Terprenilasi Dari Beberapa Spesies Tumbuhan Artocarpus Asal Indonesia. ([http://file.upi.edu/direktori/FP MIPA/ Jur_Pen_Kimia/197512232001121-iqbal_musthapa/sititiksik_artocarpus_pdf](http://file.upi.edu/direktori/FP_MIPA/Jur_Pen_Kimia/197512232001121-iqbal_musthapa/sititiksik_artocarpus_pdf))
- Prashar et al. 2012. Chalcone As A Versatile Moiety For Diverse Pharmacological Activities. *International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research*, Vol. 3: 1913-1927.
- Puyvelde, I.V., N.D. Kimpe., S. Costa., V. Munyjabo., S. Nyirankuliza., E. Hakizamungu., dan N. Schamp., 1989, Isolation of Flavanoids and A Chalcone from *Helichrysum Odoratissimum* and Synthesis of Helichrysetin, *Journal of Natural Product*. 52, (3), 629-633.
- Rahman, M A. 2011. Chalcone: A Valuable Insight into the Recent Advances and Potential. 2011 (3):11-6.
- Robinson T P, Ehlers T, Hubbard R B IV, Bai Xianhe Arbisser JL, Goldsmith DJ, Bowen JP. 2003. *Design, Synthesis and Biological Evaluation of Angiogenesis Inhibitors: Aromatic Enone and Dienone Analogues of Curcumin*. *Bioorganic and Medical Chemistry Letters*. Hlm 13, 115-117.
- Sastrohamidjojo H, 2001, *Kromatografi*, Penerbit Liberty, Yogyakarta, 1-58, 84-88.
- Sastrohamidjojo H, 1992, *Spektroskopi Infra Merah*, Edisi I, Cetakan I, Penerbit Liberty, Yogyakarta, 13.
- Shendarkar GR, Savant DM, Badole KD, Waghmare GS. 2012. Synthesis And Pharmacological Evaluation Of Some Chalcone Derivatives. *International Journal of PharmTech Research* 4: 1129-1135.

- Silverstein, R.M, Webster, F.X dan Kiemle, D. J. 2005. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. Hoboken: John Willey & Sons Inc.
- Srinivasan, M., Sudheer, A. R., and Menon, V.P., 2007, Ferulic Acid Therapeutic Potential Through Its Antioxidant Property, *Journal of clinical biochemistry and nutrition*, 40, 92-100.
- Susanti, E. V. H., Matsjeh, S., Mustofa dan Wahyuningsih, T.D. 2014. Improved Synthesis of 2,6-dihydroxy-3,4-dimethoxychalcone By Grinding Technique To Synthesize 5-hydroxy-3,4-dimethoxyflavone. *Indo. J. Chem.*, Vol. 14, No. 2: 174-178
- Suzana, Melanny I.S, Kholis A.N, Juni E, Marcellino R, Hadi P, dan Tutuk B. 2013. *Pengaruh Gugus Metoksi Posisi orto (o) dan para (p) pada Benzaldehida terhadap sintesis turunan kalkon dengan metode kondensasi aldol*. Berkala Ilmiah Kimia Farmasi, Vol.2, No 1, pp. 22-27.
- Syam S, Abdelwahab SI, Al Mamary MA, Mohan S. 2012. Synthesis of Chalcones with Anticancer Activities. *Molecules* 17: 6179-6195.
- Tonder JH. 2008. *Studies Directed at The Stereoselective Synthesis of Flavonoids Through The Hydrogenation of Prochiral Precursors* [Disertasi]. Bloemfontein: Faculty of Natural and Agricultural Sciences, University of the Free State.

**L
A
M
P
I
R
A
N**

Lampiran 1. Perhitungan % yield senyawa hasil sintesis

I) Senyawa 2,4-dihidroksiasetofenon

$$\begin{aligned} (\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3) &= \text{mol} \times \text{BM} \\ &= 0,04 \text{ mol} \times 152 \text{ g/mol} \\ &= 6,08 \text{ gram} \end{aligned}$$

$$\text{Yields (\%)} = \frac{\text{massa serbuk (g)}}{\text{massa hasil (g)}} \times 100 \%$$

$$= \frac{5,2375 \text{ g}}{6,08 \text{ g}} \times 100 \%$$

$$= 86,14 \% \text{ b/b}$$

II) Senyawa 1-(2,4-dihidroksi)-3-(3,4-dimetoksifenil)prop-2-en-1-on

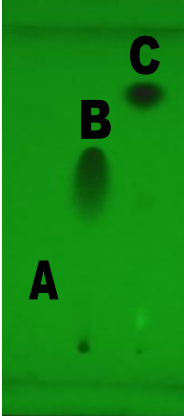
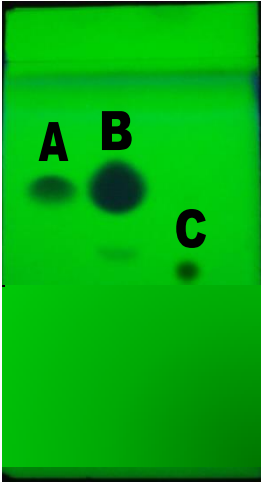
$$\begin{aligned} (\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_5) &= \text{mol} \times \text{BM} \\ &= 0,01 \text{ mol} \times 300 \text{ g/mol} \\ &= 3 \text{ gram} \end{aligned}$$

$$\text{Yields (\%)} = \frac{\text{massa serbuk (g)}}{\text{massa hasil (g)}} \times 100 \%$$

$$= \frac{1,5396 \text{ g}}{3 \text{ g}} \times 100 \%$$

$$= 51,32 \% \text{ b/b}$$

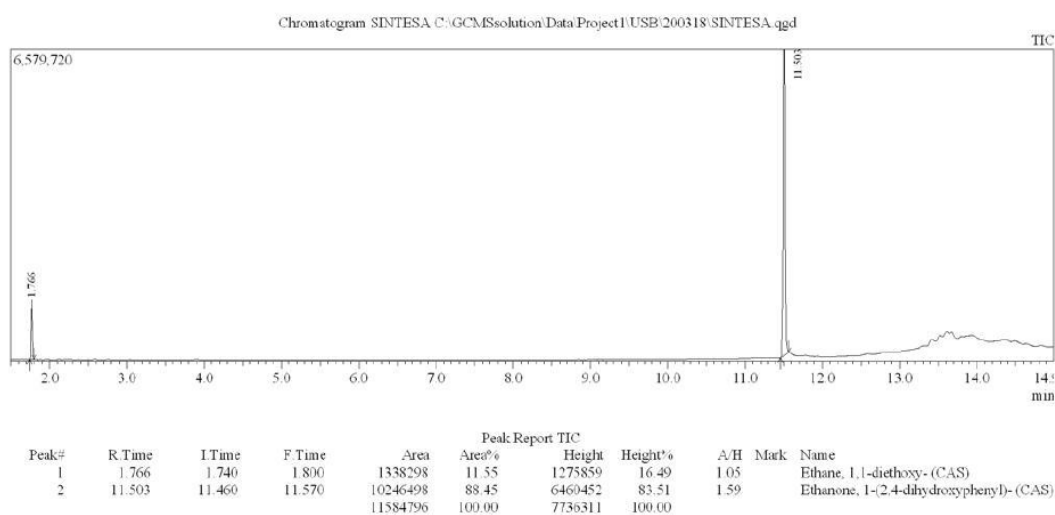
Lampiran 2. Perhitungan Rf pada profil KLT senyawa hasil sintesis

Detektor UV 254 nm	Sistem fase gerak
<p>I) 2,4-dihidroksiasetofenon</p>  <p>A : asam asetat B : resorsinol C : 2,4-dihidroksiasetofenon</p>	<p>etil asetat : kloroform 1 : 3</p> $R_f = \frac{\text{Jarak yang ditempuh senyawa}}{\text{Jarak yang ditempuh pelarut}}$ $= \frac{4,2}{5,0}$ $= 0,84$
<p>II) 1-(2,4-dihidroksi)-3-(3,4-dimetoksifenil)prop-2-en-1-on</p>  <p>A : 2,4-dihidroksiasetofenon B : 3,4-dimetoksibenzaldehid C : 1-(2,4-dihidroksi)-3-(3,4-dimetoksifenil)prop-2-en-1-on</p>	<p>etil asetat : n-heksana 2 : 3</p> $R_f = \frac{\text{Jarak yang ditempuh senyawa}}{\text{Jarak yang ditempuh pelarut}}$ $= \frac{1,3}{5,0}$ $= 0,26$

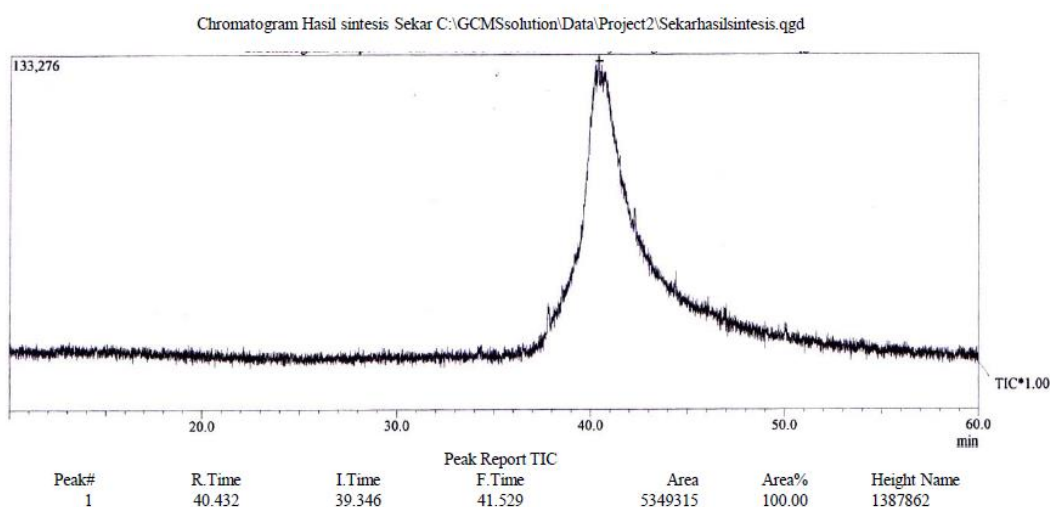
Lampiran 3. Kromatogram GC senyawa hasil sintesis

Analisis KG dilakukan pada Shimadzu QP-2010S Gas Chromatography, Shimadzu dengan fase diam Cpsil-5 CB (semi polar) fused silica column (30m x 0,25mm, tebal film 0,33 μ m). Kolom terprogram suhu 100-300 °C dengan kenaikan suhu 10 °C/menit, suhu injektor 320 °C, dengan helium sebagai pembawa pada kecepatan total 60 ml/menit.

I) Senyawa 2,4-dihidroksiasetofenon



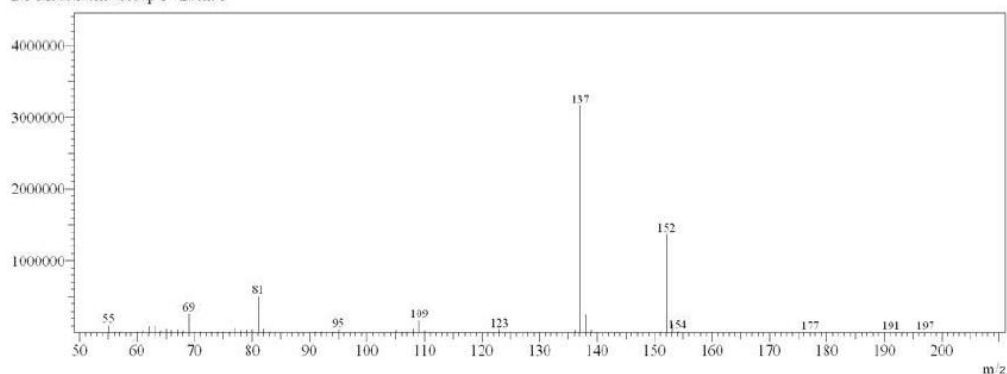
II) Senyawa 1-(2,4-dihidroksi)-3-(3,4-dimetoksifenil)prop-2-en-1-on



Lampiran 4. Spektra MS senyawa hasil sintesis

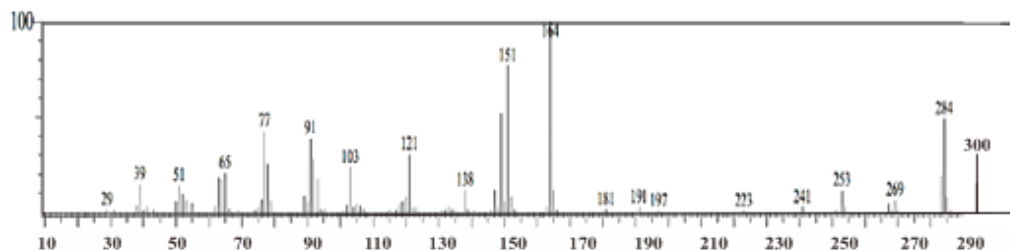
I) Senyawa 2,4-dihidroksiasetofenon

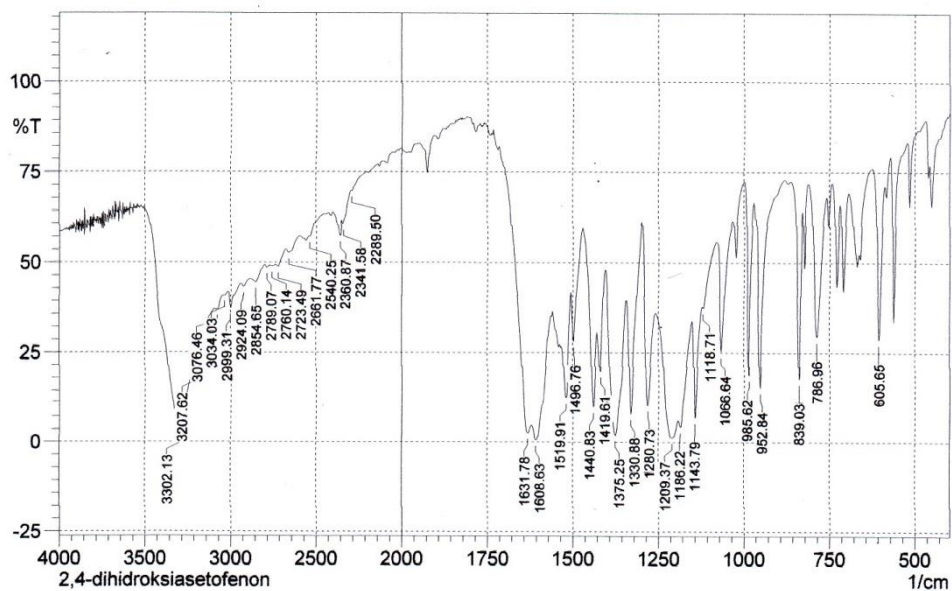
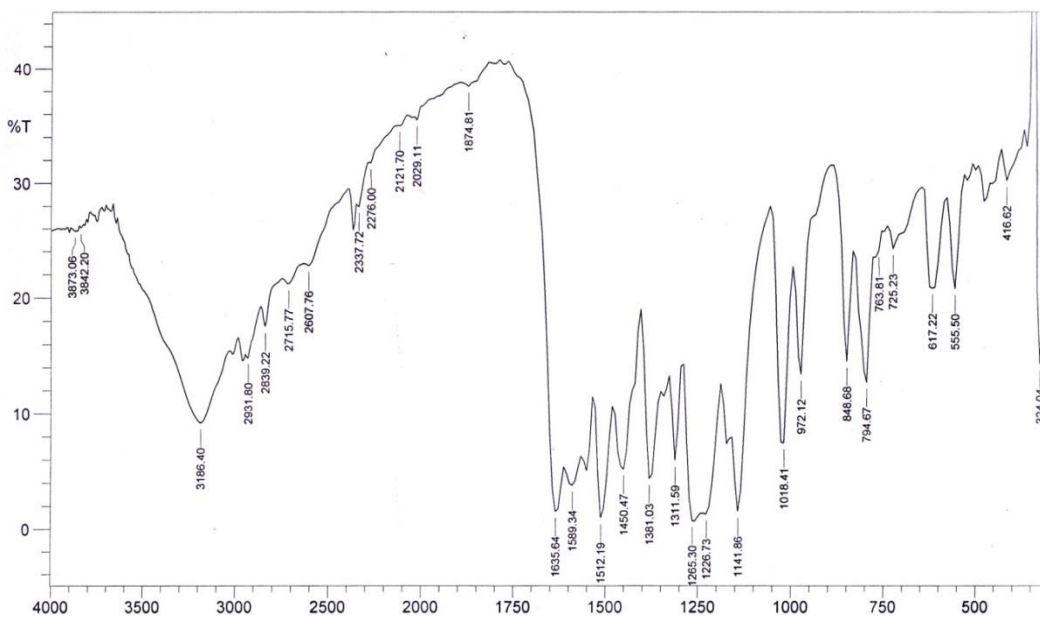
Line#:1 R.Time: 11.505(Scan#:2002)
MassPeaks:146
RawMode:Single 11.505(2002) BasePeak:137.05(3157138)
BG Mode:None Group 1 - Event 1



II) Senyawa 1-(2,4-dihidroksi)-3-(3,4-dimetoksifenil)prop-2-en-1-on

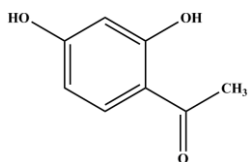
Line#:1 R.Time: 40.432(Scan#:7598)
MassPeaks:300
RawMode:Single 40.432(7598) BasePeak:164.00(2847647)
BG Mode:Chalk Group 1-Event 1



Lampiran 5. Data Spektra IR senyawa hasil sintesis**I) Senyawa 2,4-dihidroksiasetofenon****II) Senyawa 1-(2,4-dihidroksi)-3-(3,4-dimetoksifenil)prop-2-en-1-on**

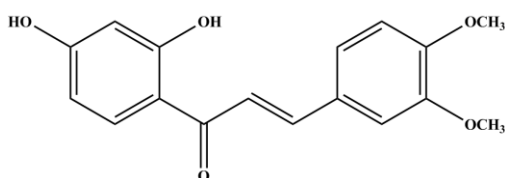
Lampiran 6. Sifat fisika kimia senyawa hasil sintesis menurut ChemDraw

I) Senyawa 2,4-dihidroksiasetofenon



Boiling Point	: 624.43 K
Melting Point	: 479.21 K
Critical Temp.	: 792.85 K
Critical Pres.	: 59.72 Bar
Critical Vol.	: 412.5 cm ³ /mol
Gibbs Energy	: -309.27 kJ/mol
Log P	: -439.12 kJ/mol
MR	: 40.15 cm ³ /mol
Henry's Law	: 11.36
Heat of From	: -439.12 kJ/mol
tPSA	: 57.53
ClogP	: 1.40978
CMR	: 3.9581
LogS	: -1726
pKa	: 12.581, 8. 648

II) Senyawa 1-(2,4-dihidroksi)-3-(3,4-dimetoksifenil)prop-2-en-1-on



Boiling Point	: 915.99 K
Melting Point	: 671.48 K
Critical Temp.	: 917.72 K
Critical Pres.	: 29.57 Bar
Critical Vol.	: 825.5 cm ³ /mol
Gibbs Energy	: -270.12 kJ/mol
Log P	: 2.55 kJ/mol
MR	: 85.54 cm ³ /mol
Henry's Law	: 15.45
Heat of From	: -558.51 kJ/mol
tPSA	: 75.99
ClogP	: 3.11078
CMR	: 8.4455
LogS	: -3.814
pKa	: 7.800, 12.692