

## Sintesis Turunan Diarilpentanoid dari Sinamaldehyda

Reinner I. Lerrick, Karolina T. Sanit, Imanuel Gauru

Program Studi Kimia, Fakultas Sains dan Teknik, Universitas Nusa Cendana

Article Received: 17 April 2022

Article Accepted: 21 Juni 2022

### Abstract

Synthesis of 1,5-Diphenylpenta-2,4-dien-1-one from local cinnamaldehyde has been done. Through aldol condensation reaction submission of local cinnamaldehyde with acetophenone in the presence of KOH resulted in 57% yellow oil confirmed as the desired product by GMMS analysis.

**Keywords:** cinnamaldehyde, diphenylpentanoid, aldol condensation

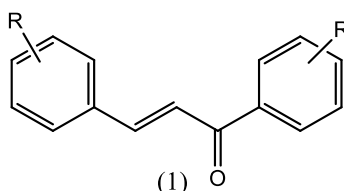
### Abstrak

Telah dilakukan penelitian mengenai sintesis senyawa turunan diarilpentanoid, 1,5-difenil-2,4-petadion dari sinamaldehyda lokal. Tujuan penelitian ini adalah untuk memperoleh kajian baru tentang sintesis senyawa turunan diarilpentanoid dari bahan baku sinamaldehyda. Penelitian ini dilakukan melalui reaksi kondensasi aldol dengan metode refluks selama 24 jam menggunakan katalis KOH. Produk hasil sintesis kemudian dikarakterisasi dengan instrumen GC-MS. Hasil yang diperoleh berupa cairan kuning 1,5-difenil-2,4-petadion dengan rendemen sebesar 56,7 %.

**Kata kunci :** Sinamaldehyda, difenilpentadion, kondensasi aldol

### Pendahuluan

Diarylpropanoid, atau dikenal sebagai kalkon (1) merupakan salah satu jenis metabolit sekunder yang paling sederhana yang terdapat dalam golongan flavonoid. Senyawa kalkon dengan nama lain 1,3-difenil-1-propen-1-on atau benzilidenaasetofenon mengandung dua cincin aromatis dan satu sistem karbonil  $\alpha$ ,  $\beta$ -tak jenuh<sup>1</sup>.



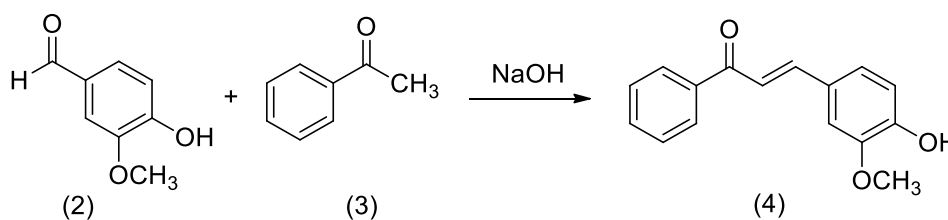
Bersama dengan senyawa diarylheptanon seperti sinamaldehyda, turunan (1) dikenal sebagai senyawa yang memiliki berbagai macam aktivitas biologis seperti antikanker<sup>2</sup>, antiinflamasi<sup>3</sup> dan antimikroba<sup>4</sup>, antialergi dan antimalaria<sup>5</sup>. Aktivitas biologis kalkon tidak

hanya dipengaruhi oleh gugus karbonil  $\alpha,\beta$ -tak jenuh, tapi juga dipengaruhi oleh substituen yang terikat pada kedua cincin aromatik<sup>6</sup>.

Senyawa kalkon juga berperan sebagai prekursor yang digunakan dalam sintesis beberapa senyawa heterosiklik yang penting dalam biologi seperti benzotiazepin, pirazolin, dan 1,4-diketon<sup>7</sup>. Menurut Rao dkk, (2004), senyawa kalkon sangat sulit untuk diisolasi langsung dari tumbuhan karena adanya enzim CSH (*chalcone synthase*) yang dapat mengubah kalkon menjadi flavon<sup>8</sup>.

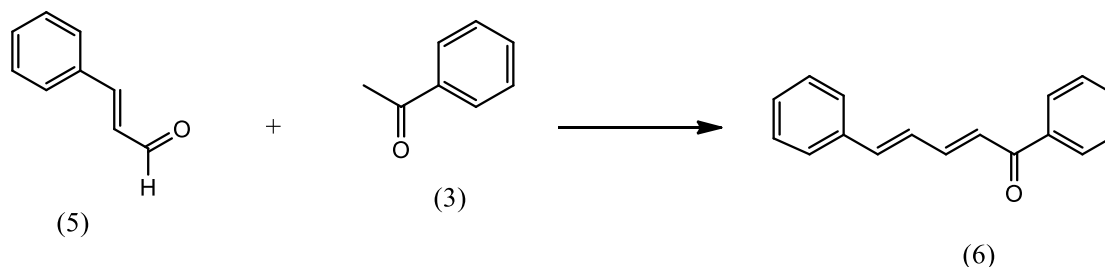
Kalkon yang terdapat dalam tumbuhan memiliki persentase yang sangat kecil dan variasi struktur yang relatif sedikit. Oleh karena itu, untuk mendapatkan kalkon dan variasi struktur yang banyak maka dapat dilakukan melalui proses sintesis.

Melalui pendekatan retrosintesis, senyawa kalkon dan turunannya dapat disintesis melalui reaksi kondensasi aldol dari aldehida aromatik dan keton. Pada tahun 2015 Azizah dkk, telah berhasil mensintesis senyawa turunan kalkon 4-hidroksi 3-metoksi kalkon (4) dengan bahan dasar vanilin (2), suatu senyawa aldehida yang direaksikan dengan asetofenon (3) dan memiliki rendemen sebesar 76,56 %<sup>9</sup>.



Gambar 1. Contoh reaksi sintesis kalkon

Dilihat dari bahan baku aldehida yang digunakan untuk mensintesis kalkon di atas, senyawa sinamaldehida (5) yang juga memiliki gugus aldehida dapat digunakan sebagai bahan baku untuk mensintesis turunan diarilpentanon. Oleh karena itu, pada penelitian ini akan dilakukan sintesis 1,5-difenil-2,4-pentadion dari sinamaldehida hasil isolasi minyak atsiri tumbuhan kayu manis lokal yang belum banyak dikembangkan.

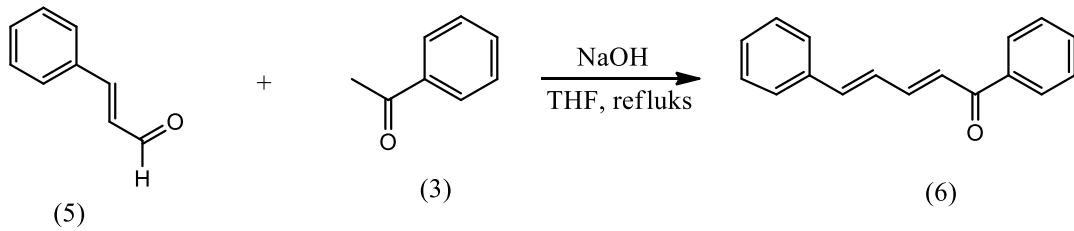


Gambar 2. Reaksi Sintesis Kalkon dari Sinamaldehida (5)

## Hasil dan Pembahasan

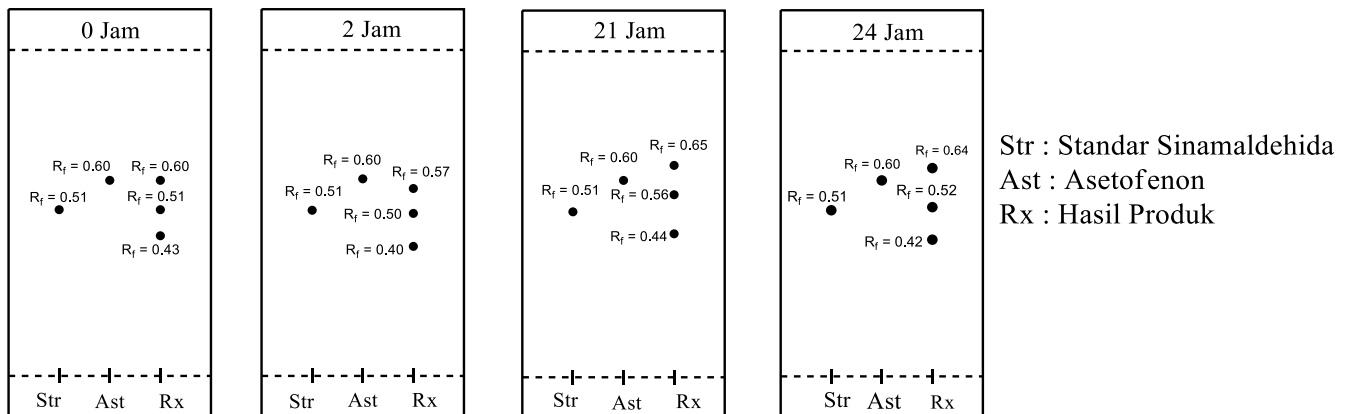
Pada penelitian ini telah dilakukan sintesis senyawa turunan diarilpentanon (6) dari senyawa sinamaldehida (5) dengan menggunakan metode kondensasi aldol dan katalis yang digunakan adalah NaOH dan KOH.

### Sintesis (6) dari sinamaldehida menggunakan katalis NaOH



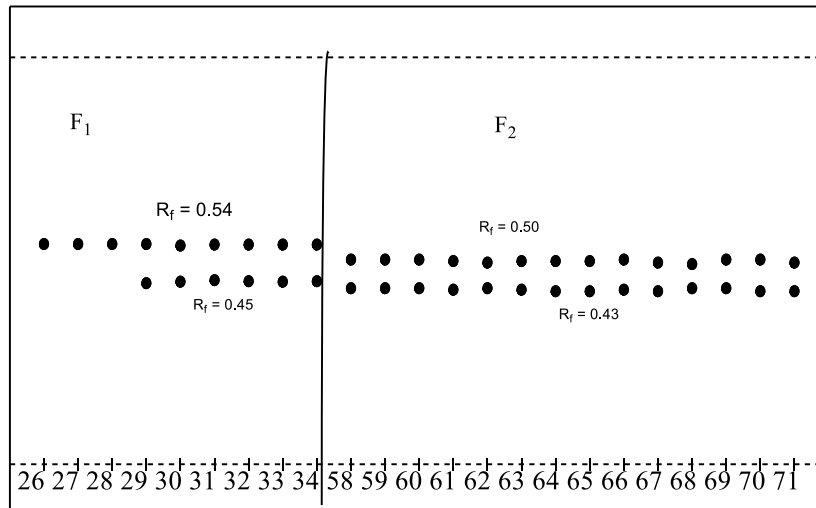
Gambar 3. Alur Sintesis Senyawa (6) menggunakan katalis NaOH

Pada percobaan awal senyawa (6) disintesis dengan mereaksikan sinamaldehida (5), NaOH dan THF yang direfluks (Gambar 3) dan teramati tidak berwarna dan berbusa, setelah penambahan asetofenon campuran berubah menjadi warna kuning. Reaksi yang terjadi dikontrol dengan menggunakan KLT (Gambar 4). Adapun standar yang digunakan yaitu standar sinamaldehida dan standar asetofenon sedangkan eluen yang digunakan yaitu n-heksana dan dietil eter (7:3).



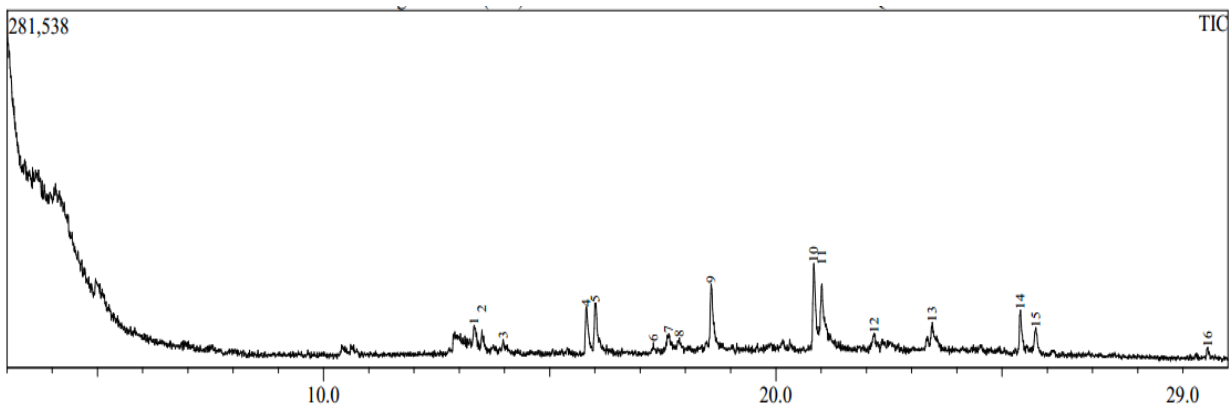
Gambar 4. KLT Reaksi Senyawa Turunan kalkon dengan Katalis NaOH

Pada titik reaksi untuk 0 jam-24 jam dilihat bahwa terdapat tiga noda dimana dua noda diantaranya memiliki nilai  $R_f$  yang sama dengan bahan baku dan satu noda lainnya memiliki  $R_f$  yang berbeda dari bahan baku yang diduga sebagai produk baru yang terbentuk. Campuran kemudian diekstraksi dua kali dengan menggunakan DCM dan pencucian dengan aquades dengan perbandingan volume 1:1. Selanjutnya dilakukan evaporasi dan hasil evaporasi berupa cairan kental berwarna kuning. Cairan kuning tersebut kemudian dimurnikan dengan kolom kromatografi dengan eluen yang digunakan yaitu n-heksana dan dietil eter dengan perbandingan 20:1, 15:1, dan 10:1. Hasil yang diperoleh kemudian dianalisis menggunakan KLT.

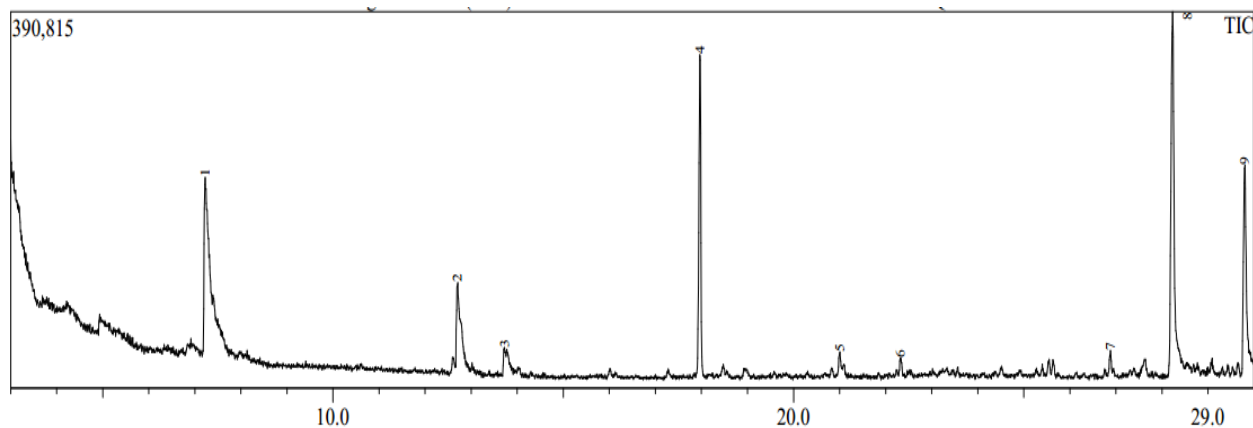


Gambar 5. KLT Uji Kemurnian Hasil Kolom

Berdasarkan data KLT pada Gambar 5, terdapat 2 fraksi yang diperoleh dimana pada fraksi pertama ( $R_f = 0,54 ; 0,45$ ) merupakan campuran dari senyawa bahan baku dan senyawa hasil. Pada fraksi kedua ( $R_f = 0,50 ; 0,43$ ) juga merupakan campuran dari senyawa bahan baku dan senyawa hasil. Hasil evaporasi yang diperoleh berupa cairan kuning untuk kedua fraksi dengan rendemen masing-masing fraksi berturut-turut adalah 43,7 % dan 5,5 %. Untuk membuktikan bahwa cairan kuning kedua fraksi merupakan senyawa target maka kedua fraksi dianalisis menggunakan instrument GC-MS yang kromatogramnya dapat dilihat pada Gambar 6 dan Gambar 7.



Gambar 6. Kromatogram Fraksi 1



Gambar 7. Kromatogram Fraksi 2

Dari data yang dilihat dari kromatogram fraksi 1 (Gambar 6) dan fraksi 2 (Gambar 7) dapat dikatakan bahwa senyawa ini tidak murni dikarenakan banyaknya puncak dengan kelimpahan masing-masing senyawa yang berbeda seperti pada Tabel 1 dan Tabel 2 berturut-turut untuk fraksi 1 dan 2.

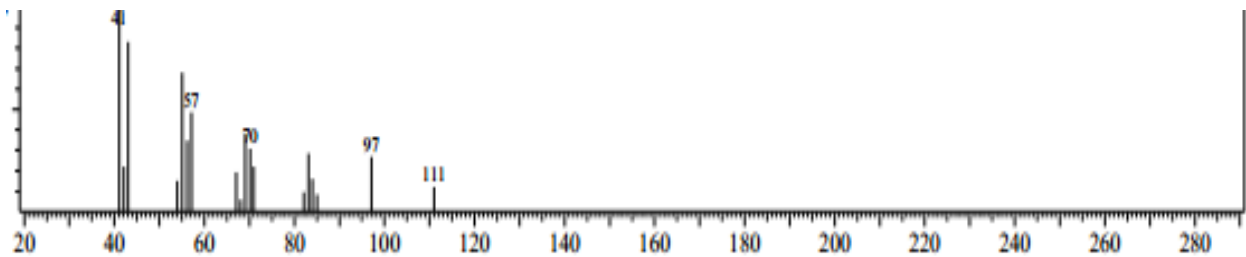
Tabel 1. Waktu Retensi dan Persentase Kelimpahan Masing-Masing Senyawa Fraksi 1

No	Waktu Retensi	Luas Area	Persentase (%)
1	13.330	35161	2.62
2	13.501	16209	1.21
3	13.970	10178	0.76
4	15.811	127195	9.47
5	16.003	146344	10.90
6	17.292	37162	2.77
7	17.634	43899	3.27
8	17.865	24828	1.85
9	18.570	204907	15.26
10	20.840	206861	15.41
11	21.015	161249	12.01
12	22.168	38978	2.90
13	23.459	59260	4.41
14	25.407	124552	9.28
15	25.748	84892	6.32
16	29.547	20799	1.35

Tabel 2. Waktu Retensi dan Persentase Kelimpahan Masing-Masing Senyawa Fraksi 2

No	Waktu Retensi	Luas Area	Persentase (%)
1	7.224	1643037	27.39
2	12.706	630803	10.52
3	13.723	213798	3.56
4	17.970	977714	16.30
5	21.006	116019	1.93
6	22.317	31794	0.53
7	26.883	104697	1.75
8	28.232	1484107	24.74
9	29.797	796593	13.28

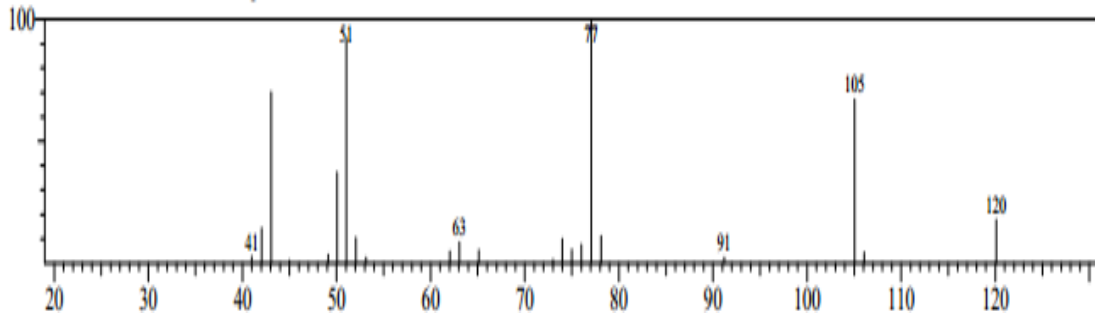
Dari data spektrogram fraksi 1 dilihat bahwa terdapat 16 puncak yang memiliki waktu retensi dan kelimpahan yang berbeda. Puncak yang memiliki persentase paling besar yaitu puncak ke-10 dengan kelimpahan sebesar 15.41 %. Adapun Spektra massa dari puncak 10 dapat dilihat pada Gambar 8.



Gambar 8. Spektra Massa Puncak Nomor 10

Pada data spektra massa diatas dilihat bahwa pada puncak keenam dengan nilai  $m/z = 111$ , menunjukkan senyawa dengan massa molekul relatif sebesar 111 g/mol. Berdasarkan massa molekul relatif tersebut, dapat dikatakan bahwa cairan kuning dari fraksi 1 tidak mengandung senyawa target yang diinginkan.

Sedangkan untuk cairan kuning fraksi 2 memiliki 9 puncak dengan persentase kelimpahan yang berbeda dan puncak yang memiliki kelimpahan paling besar adalah puncak pertama dengan persentase kelimpahan sebesar 27.39 %. Adapun spektra massa puncak nomor 1 dapat dilihat pada Gambar 9.

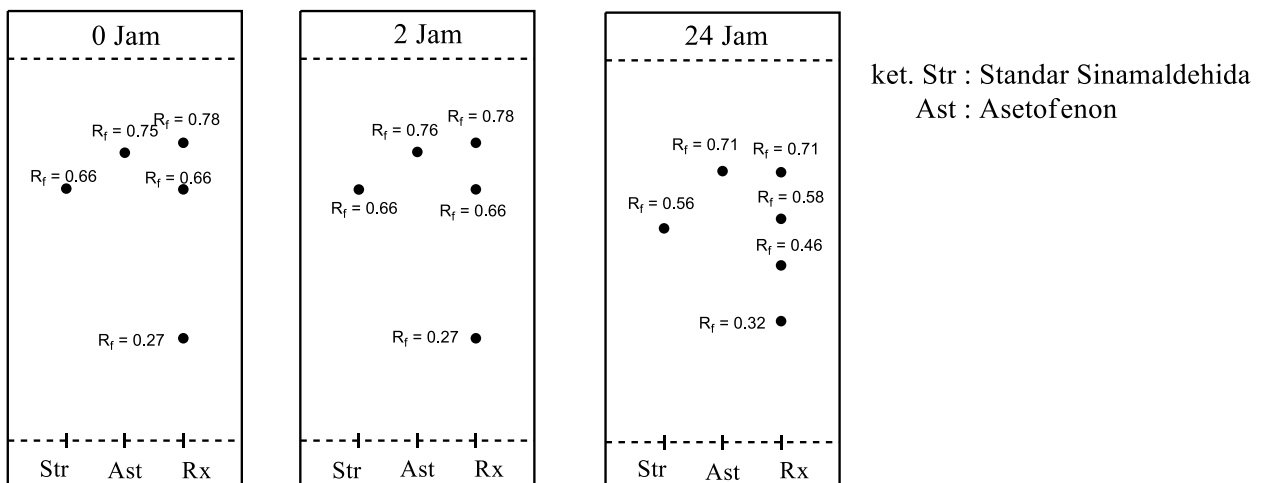


Gambar 9. Spektra Massa Puncak Nomor 1

Dari spektra massa tersebut dapat dilihat bahwa pada puncak ketujuh dengan nilai  $m/z = 120$ , yang menunjukkan adanya senyawa dengan massa molekul relatif sebesar 120 g/mol. Oleh karena itu dapat dikatakan bahwa cairan kuning fraksi 2 ini juga tidak mengandung senyawa target yang diinginkan. Dimana senyawa target memiliki massa molekul relatif sebesar 234 g/mol.

### Sintesis 1,5-difenil-2,4-petadion dari Sinamaldehida Menggunakan Katalis KOH

Selanjutnya dilakukan sintesis senyawa (6) dengan menggunakan katalis basa KOH. Campuran sinamaldehida, KOH dan THF yang direfluks teramati berwarna kuning keruh dan berbusa, setelah penambahan dengan asetofenon campuran berubah warna menjadi kuning jernih. Reaksi yang terjadi dikontrol dengan menggunakan KLT (Gambar 10) dimana eluen yang digunakan yaitu n-heksana dan dietil eter dengan perbandingan volume 15:1.



Gambar 10. KLT campuran reaksi dengan Katalis KOH

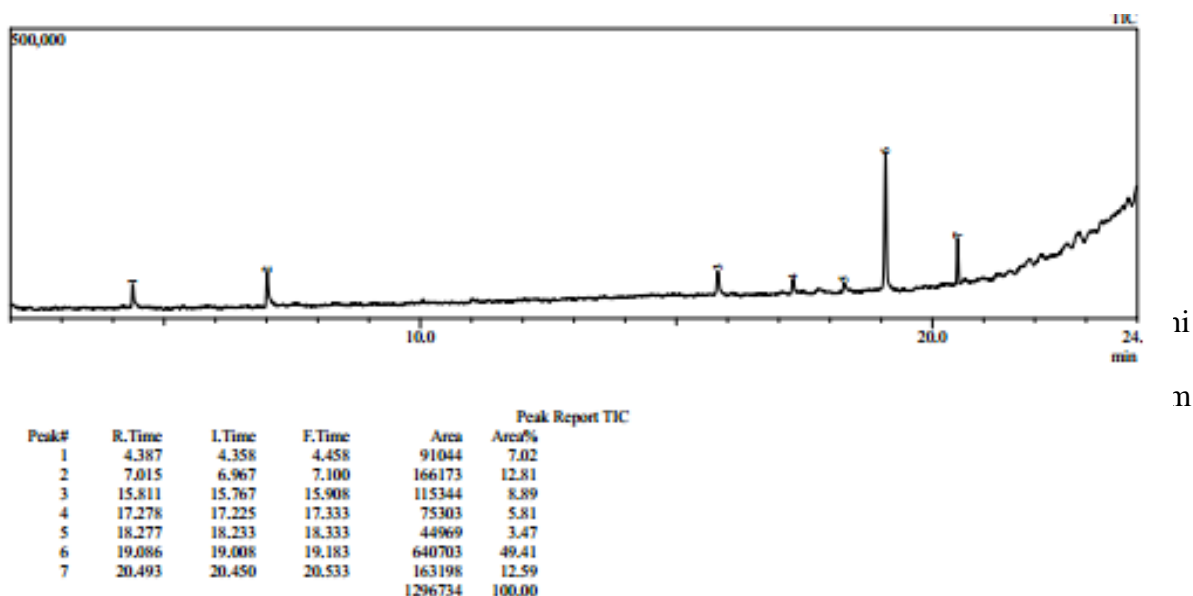
Pada Gambar 10 menunjukkan bahwa pada titik reaksi 0 jam – 2 jam terdapat tiga noda dimana terdapat satu noda yang memiliki R<sub>f</sub> berbeda dengan bahan baku. Hal ini menandakan bahwa telah terbentuk produk baru. Setelah 24 jam proses refluks terjadi

perubahan pola noda dimana terdapat empat noda. Dari empat noda tersebut terdapat dua noda ( $R_f = 0,32$  dan  $R_f = 0,46$ ) yang memiliki nilai  $R_f$  berbeda dari bahan baku dan diduga noda tersebut merupakan produk senyawa target.

Hasil reaksi yang berupa campuran berwarna kuning kemudian diekstrak dua kali yang bertujuan untuk menghilangkan sisa KOH dengan menggunakan pelarut DCM dan pencucian dengan aquades dalam perbandingan 1:1. Hasil ekstraksi ditambahkan dengan  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidrat dan kemudian dilanjutkan dengan evaporasi untuk menghilangkan sisa-sisa pelarut. Hasil evaporasi yang dihasilkan berupa cairan berwarna kuning dengan rendemen sebesar 53,5 %.

No.	Waktu Retensi	Luas Area	Persentase (%)
1.	4.387	91044	7.02
2.	7.015	166173	12.81
3.	15.811	115344	8.89
4.	17.278	75303	5.81
5.	18.277	44969	3.47
6.	19.086	640703	49.41
7.	20.493	163198	12.59

Untuk membuktikan bahwa produk cairan berwarna kuning merupakan senyawa target dari hasil sintesis maka dilakukan analisis dengan menggunakan GC-MS yang kromatogramnya dapat dilihat pada Gambar 11.

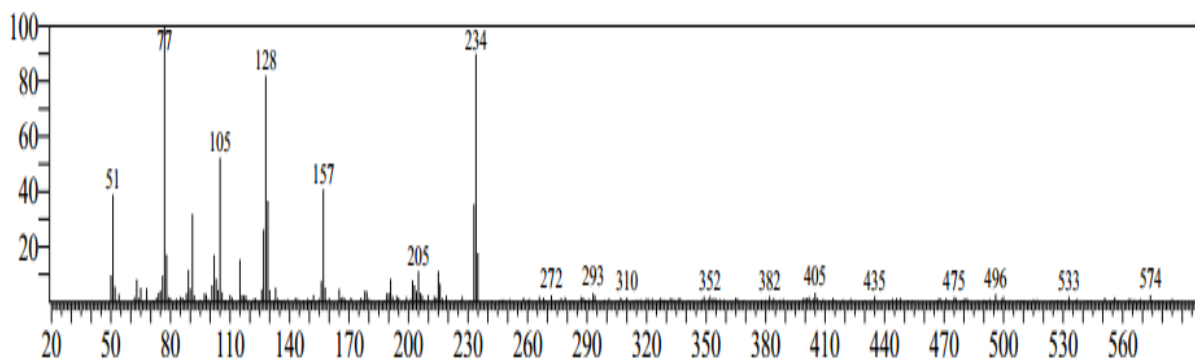


Gambar 11. Kromatogram cairan kuning hasil reaksi terkatalisis KOH

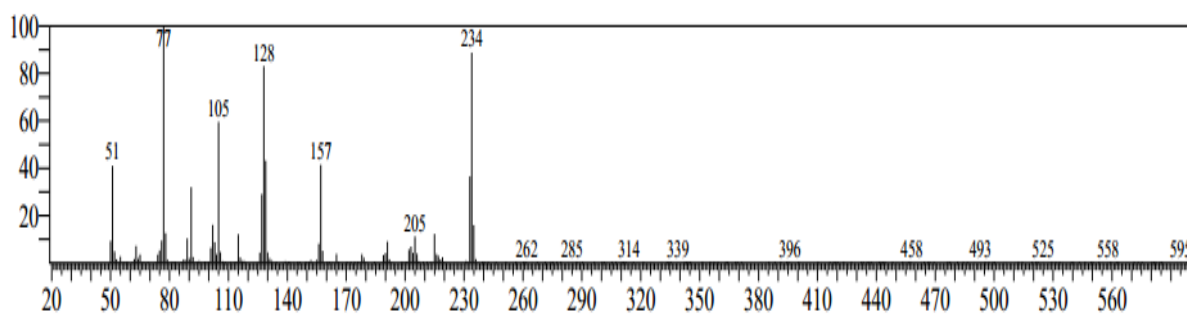
Dari data tersebut dapat dilihat bahwa puncak yang memiliki luas paling besar adalah puncak nomor 6, dengan kelimpahan sebesar 49,41 %. Kelimpahan yang diperoleh kecil diduga karena cairan yang dianalisis masih mengandung bahan baku asetofenon (puncak



nomor 1) dan sinamaldehida (puncak nomor 2). Adapun spektra massa dari puncak nomor 5 dan 6 dapat dilihat pada Gambar 12 dan Gambar 13.



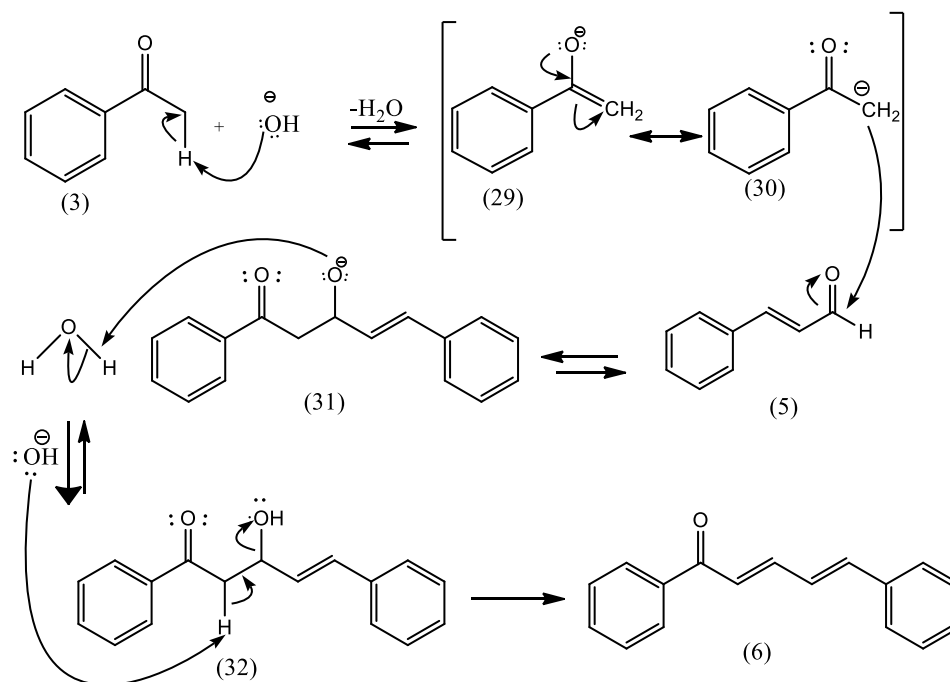
Gambar 12. Spektra Massa Puncak Nomor 5



Gambar 13. Spektra Massa Puncak Nomor 6

Pada kedua spektra massa di atas dapat dilihat bahwa pada puncak ke 6 dengan besar  $m/z = 234$ , menunjukkan suatu senyawa dengan massa molekul relatif ( $M_r$ ) sebesar 234 g/mol yang bersesuaian dengan massa molekul relatif ( $M_r$ ) senyawa 1,5-difenil-2,4-petadion (6) yang ingin disintesis. Berdasarkan massa molekul relatif tersebut, dapat dikatakan bahwa cairan kuning hasil sintesis mengandung 3,47 % (Gambar 12) dan 49,41 % (Gambar 13) yang diperkirakan sebagai senyawa 1,5-difenil-2,4-petadion (6).

Mekanisme reaksi yang terjadi pada sintesis senyawa turunan kalkon 1,5-difenil-2,4-petadion dapat dilihat pada Gambar 14. Reaksi yang terjadi adalah reaksi kondensasi aldol yang dimulai dengan gugus hidroksil dari katalis basa KOH menyerang  $H_\alpha$  pada asetofenon (3) sehingga terbentuk ion enolat (29-30) dan melepaskan molekul air. Ion enolat (30) ini kemudian menyerang karbonil pada senyawa sinamaldehida (5) dan kemudian terbentuk ion alkoksida (31) yang kemudian menyerang proton dari air untuk menghasilkan suatu aldehida- $\beta$ -hidroksi (32). Hasil samping dari penyerangan ini adalah ion  $HO^-$  dari senyawa aldol (32) mengalami dehidrasi sehingga terbentuklah produk 1,5-difenil-2,4-petadion (6).



Gambar 14. Mekanisme Reaksi Sintesis Senyawa 1,5-difenil-2,4-petadion

## Kesimpulan

Senyawa 1,5-difenil-2,4-petadion dapat disintesis dari senyawa sinamaldehyda lokal menggunakan metode refluks dan katalis KOH dengan rendemen sebesar 53,5 %.

## Daftar Pustaka

- Belsare, D. P., Pal, S. C., Kazi, A. A., Kankate, R. S., dan Vanjari, S. S. 2010. Evaluation Of Antioxidant Activity Of Chalcones and Flavonoids. *Journal Of ChemTech Research*. 2 (2) : 1080-1089.
- Syam, S., Abdelwahab, S. I., Al-Mamary, M. A., and Mohan, S. 2012. Synthesis Of Chalcones with Anticancer Activities. *Molecules*. 17 : 6179-6195.
- S. M. Mohd Faudzi,, S. W. Leong, F. Abas, M. F. F. Mohd Aluwi, K. Rullah, K..W. Lam, S. Ahmad, C. L. Tham, K. Shaari, and N. H. Lajis., *Med. Chem. Commun.*, 2015,6, 1069-1080.
- Kashyap, S.J., Garg, V.K., Dudhe, R., Sharma, P. K., dan Kumar, N. 2011. Synthesis and In-Vitro Antioxidant Activity of Subtituted Chalcone Derivatives. *International Journal of Drug Formulation and Research*. 4 (2) : 324-336.
- Doan, T. N., dan Tran, D. T. 2011. Synthesis, Antioxidant and Antimicrobial Activities of a Novel Series of Chalcones, Pyrazolic Chalcones, and Allylic Chalcones. *Scientific Research*. 2 : 282-288.
- Kamble, V. M., Hatnapure, G. D., Keche, A. P., Biradjar, S., Patil, S.G., Tale, R. H., Rodge, A. H., Turkar, S.S., & Gour, K. 2011. Synthesis and Biological Evaluation Of a Novel Series of Metoxylated Chalcone as Antioxidant and Anti-microbial Agents. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research Research*. 3 (6) : 639-648.
- Tiwari, B., Pratapwar, A. S., Tapas, A. R., Butle, S. R., and Vatkar, B. S. 2010. Synthesis and Antimicrobial Activity of Some Chalcone Derivatives. *International Journal of ChemTech Research*. 2 (1) : 499-503.

8. Rao, Y.K., Fang, S., Tzeng, Y. 2004. Differential Effects of Synthesized 2'-oxygenate Chalcone Derivatives: Modulation of Human Cell Cycle Phase Distribution. *Bioorganic and Medicinal Chemistry*.12(10): 2679-2686.
9. Azizah, Y., Hanapi, A., dan Adi, T. K. 2015. Synthesis Of 3-(4-Hydroxy-3 Metoxyphenil)-1-Phenyl-2-Propen-1-On and its Antioxidant Activity Assay Using DPPH. *Jurnal ALCHEMY*. 4 (1) : 67-72.

## Metodologi

### Alat dan Bahan

Alat-alat yang digunakan pada penelitian ini adalah gelas kimia, gelas ukur, pipet tetes, botol vial, labu leher tiga, thermometer, pengaduk magnetik, corong pisah, erlenmeyer, penyaring buncher, labu alas bulat, labu alas datar, tabung reaksi, plat KLT, pipa kapiler, evaporator, UV-VIS, dan GC-MS.

Bahan-bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah sinamaldehyda hasil distilasi kulit batang tanaman kayu manis, NaOH, THF, KOH, asetofenon, aquades, DCM, dietil eter, n-heksan, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidrat dan aseton.

### Prosedur Kerja

#### Sintesis 1,5-difenil-2,4-petadion (6)

Sebanyak 100 mg sinamaldehyda hasil isolasi minyak kayu manis lokal dimasukkan kedalam 100 mL labu leher tiga yang telah dilengkapi dengan magnetik stirer, kemudian ditambahkan dengan 42 mg KOH dalam 5 mL THF. Campuran direfluks pada suhu 66 °C. Setelah beberapa menit, campuran ditambahkan dengan asetofenon tetes demi tetes kemudian dibiarkan proses refluks berlangsung selama 24 jam. Reaksi yang terjadi dikontrol dengan menggunakan KLT. Selanjutnya, campuran diekstraksi dua kali dengan menggunakan 1:1 campuran aquades dan DCM. Lapisan organik kemudian dikeringkan dengan Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidrat dan dilanjutkan dengan proses penyaringan. Filtrat yang diperoleh kemudian dievaporasi. Hasil evaporasi yang diperoleh dianalisis menggunakan GC-MS.