



PROSIDING

SEMINAR NASIONAL KIMIA DAN PENDIDIKAN KIMIA III

"Teori dan Aplikasi Sains dalam Isu Globalisasi Lingkungan, Profesionalisasi Pembelajaran dan Kewirausahaan"

Program Studi Pendidikan Kimia Jurusan PMIPA FKIP UNS

Surakarta, 7 Mei 2011



MAKALAH PENDAMPING

KIMIA ORGANIK
(Kode : E-05)

ISBN : 978-979-1533-85-0

OPTIMASI SINTESIS KALKON DARI VERATRALDEHID DAN 2,4-DIHIDROKSI ASETOFENON

Elfi Susanti VH¹, Tri Redjeki¹

FKIP, Universitas Sebelas Maret, Surakarta, Indonesia (bunda3f@gmail.com)

Abstrak

Sintesis kalkon banyak dilakukan karena isolasi langsung senyawa dari bahan alam kurang menguntungkan dan dibutuhkan banyak tumbuhan untuk mendapatkannya, sehingga sintesis merupakan alternatif yang terbaik untuk mendapatkan kalkon dalam jumlah besar. Disamping itu sintesis kalkon dan turunannya menarik perhatian berkaitan dengan aktivitas biosida, farmasetikal dan antioksidan. Telah dilakukan optimasi sintesis kalkon dari veratraldehid dan 2,4-dihidroksi asetofenon. Optimasi sintesis meliputi waktu reaksi (24, 48, dan 72 jam) dan jenis basa yang digunakan (KOH dan NaOH). Hasil penelitian diperoleh bahwa reaksi aldolkondensasi 2,4 dihidroksi asetofenon dengan veratraldehid menghasilkan 2',4'-dihidroksi 3,4-dimetoksikalkon, optimum menggunakan NaOH dengan waktu reaksi 24 jam.

Kata Kunci: chalcone, veratraldehyde, aldol condensation

PENDAHULUAN

Kalkon adalah 1,3-difenil-2-propena-1-one, di mana dua cincin aromatik yang dihubungkan oleh tiga karbon sistem karbonil α , β -tak jenuh. Senyawa ini terkandung pada tanaman yang dapat dimakan dan dianggap menjadi prekursor flavonoid dan isoflavonoids. Kalkon memiliki ikatan rangkap terkonjugasi dan sistem elektron π terdelokalisasi pada kedua sistem cincin benzena. Molekul yang memiliki sistem tersebut memiliki potensial redoks relatif rendah dan memiliki probabilitas yang lebih besar mengalami reaksi transfer elektron.

Metode utama untuk sintesis kalkon adalah kondensasi Claisen-Schmidt dalam adanya basa alkali berair, dan diikuti oleh dehidrasi untuk menghasilkan kalkon. Sintesis kalkon dan turunannya banyak dilakukan karena isolasi langsung senyawa kalkon dari bahan alam kurang menguntungkan dan dibutuhkan banyak tumbuhan untuk mendapatkannya, sehingga sintesis

merupakan alternatif yang terbaik untuk mendapatkan kalkon dalam jumlah besar. Disamping itu sintesis kalkon dan turunannya menarik perhatian berkaitan dengan aktivitas biosida, farmasetikal dan antioksidan.

Dalam penelitian ini akan dilakukan optimasi sintesis kalkon dari veratraldehid dan 2,4-dihidroksiasetofenon. Tujuan penelitian ini adalah pengembangan ilmiah sintesis kalkon dengan mencari kondisi reaksi sintesis kalkon yang memberikan hasil optimal.

PROSEDUR PERCOBAAN

Alat: rotari evaporator, corong pisah, kolom kromatografi, spektrofotometer ultraviolet, IR, HNMR, CNMR dan peralatan gelas laboratorium.

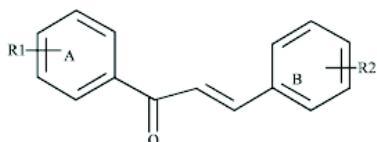
Bahan: etanol, aceton, kloroform, dietil eter, KOH, NaOH, HCl, Na₂SO₄ anhidrous, EtOAc, n-hexane, 2,4 dihidroksi asetofenon,

Prosedur:

Campurkan 2,4 hidroksi asetofenon (0,01 mol) dan Veratraldehid (0,01 mol) dalam 15mL larutan etanol. Setelah larut, tambahkan basa sebanyak 12 mL (NaOH 50%, NaOH 25%, NaOH 10%, KOH 50%, KOH 25%, KOH 10%). Campuran reaksi disimpan pada temperatur ruang selama 24 jam, 48 jam dan 72 jam. Campuran reaksi diencerkan dengan air dingin-es, diasamkan dengan HCl encer dingin dan diekstrak dengan dietileter. Lapisan dietileter dicuci dengan dengan air, dikeringkan dengan NaSO₄ anhidrat berlebih dan pelarut diuapkan menggunakan rotari evaporator. Campuran reaksi dimurnikan dengan kolom kromatografi menggunakan n-heksana : aceton (7:3) sebagai eluen. Karakterisasi senyawa dilakukan menggunakan spektotometer IR, HNMR dan CNMR.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Senyawa Kalkon disintesis melalui kondensasi Claisen-Shimidt berkatalisis basa dari suatu keton aromatik atau keton aromatik tersubstitusi dengan benzaldehid atau benzaldehid tersubstitusi. Mekanisme reaksi : tahap 1 adalah kondensasi aldol yang melibatkan adisi nukleofilik turunan karbanion dari keton aril ke karbon karbonil dari adehid aromatik. Dihidrasi dari keton hidroksi untuk membentuk keton α , β tak jenuh terkonyugasi atau kalkon.



Struktur molekul induk dari kalkon terdiri dari 2 cincin fenil (A dan B) dan satu ikatan rangkap α , β tak jenuh. Cincin A harus mengandung gugus kekurangan elektron (etil, metil, atau gugus alkil) untuk aktivitas lebih baik.

Cincin B harus mengandung gugus hidrofobik seperti halogen, nitro, dan siano untuk aktivitas lebih baik. Ikatan rangkap takjenuh berperan penting untuk aktivitas tetapi modifikasi marginal dalam ikatan ini tidak memiliki efek terhadap aktivitas. Posisi para pada cincin B penting untuk aktivitas. Posisi orto pada cincin B juga meningkatkan aktivitas tetapi dalam perbandingan dengan posisi para lebih rendah.

Sintesis kalkon merupakan metode satu tahap. Sintesis yang memberikan hasil terbaik adalah reaksi menggunakan basa NaOH 50%, dan campuran reaksi disimpan selama 24 jam.

Kondensasi Claisen-Schmidt dari 2-4 dihidroksiasetofenon dengan veratraldehid dalam kondisi basa (NaOH 50%) dalam etanol menghasilkan 2',4'-dihidroksi 3,4-dimetoksi kalkon, kristal orange berbentuk jarum, dengan rendemen 82%. Struktur senyawa hasil sintesis dikonfirmasi dengan IR, NMR (H dan C). Data spektrum IR dan NMR senyawa hasil sintesis ditampilkan pada lampiran. Kalkon mempunyai serapan IR yang khas dari karbonil (1622 cm^{-1}), aromatik C=C (1584 dan 1444 cm^{-1}) dan C-O (1219 cm^{-1}).

Spektrum ¹H NMR dari 2',4'-dihidroksi 3,4-dimetoksi kalkon mmperlihatkan adanya multiplet untuk 2 gugus metoksi pada δ 3,88. Tiga proton aromatik dari cincin B ada di δ 6,84, δ 6,90 dan δ 6,92. Signal khas untuk kalkon muncul sebagai doublet pada δ 7,75 dan δ 7,77.

Spektrum C NMR dari kalkon memperlihatkan adanya 17 signal. Signal karbon metil overlap di δ 56,1.

KESIMPULAN

Reaksi kondensasi Claisen-Shimidt 2,4 dihidroksiasetofenon dengan veratraldehid menghasilkan 2',4'-dihidroksi 3,4-dimetoksikalkon menggunakan katalis NaOH 50% dengan waktu reaksi 24 jam.

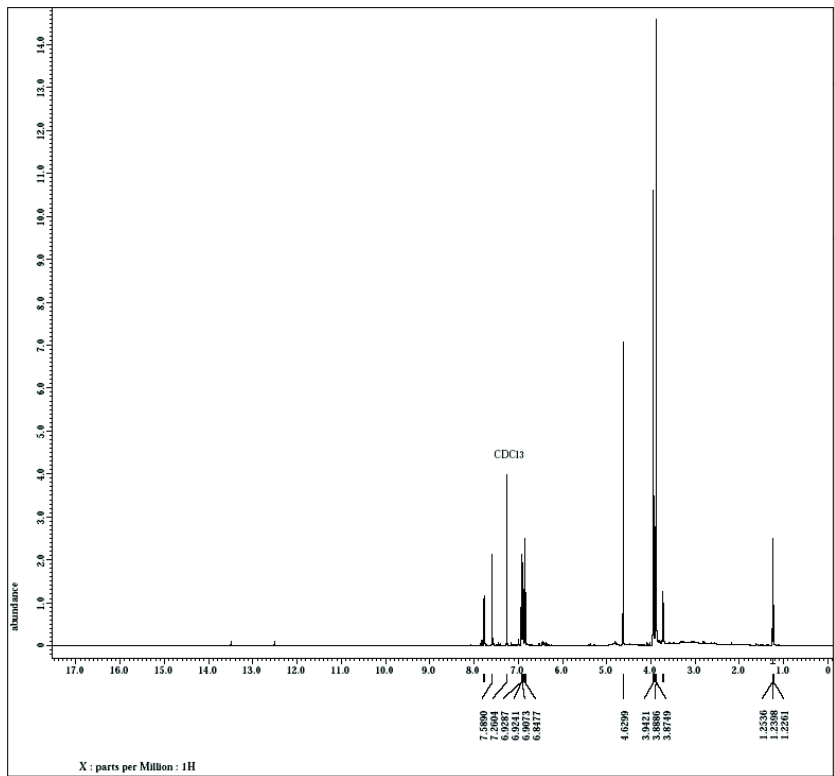
UCAPAN TERIMA KASIH

Terima kasih kepada Semua pihak yang memberikan kontribusi pada penelitian ini.

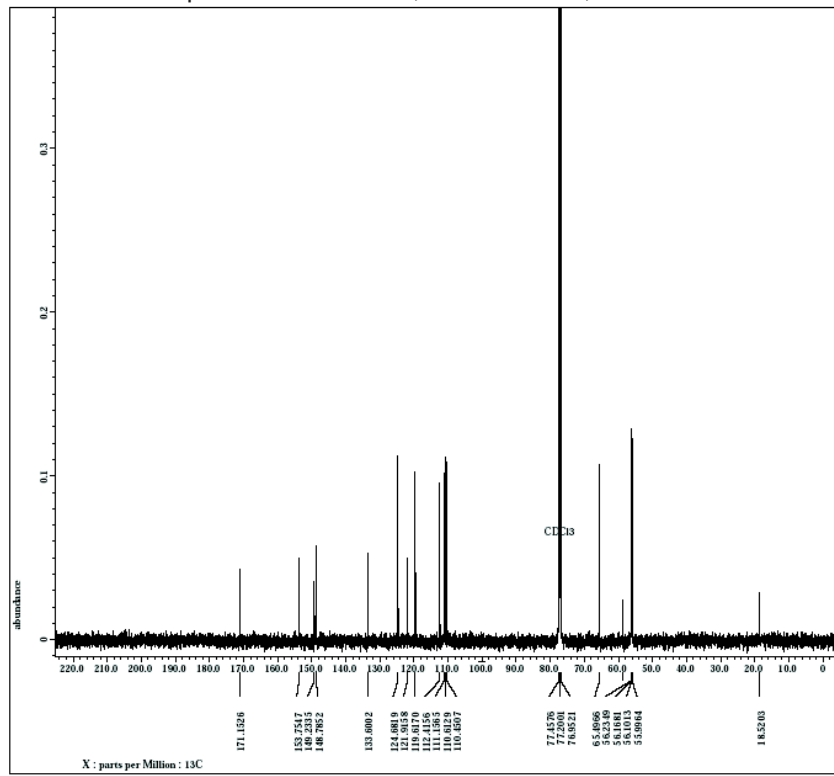
DAFTAR RUJUKAN

- Elliott Middleton, Jr., Chithan Kandaswami, And Theoharis C. Theoharides. 2000. The American Society For Pharmacology And Experimental Therapeutics. Vol. 52, No. 4
- Furuta, T., Kimura, T., Kondo, S., Wakimoto, T., Nukaya, H., Tsuji, K. and Tanaka, K. 2004. *Tetrahedron*. 60: 9375-9379.
- Ganguly, A. K., Kaur, S., Mahata, P. K., Biswas, D., Pramanik, B. N. and Chan T. M. 2005. *Tetrahedron Letters*. 46: 4119-4121)
- Husain SR, Cillard J, Cillard P. 1987. *Phytochemistry*. 26:2489-2492.
- Jae In Lee, Hwa Soo Son, and Hyun Park, 2004, *Bull. Korean Chem. Soc.* Vol. 25, No. 12
- Mellou, F., Lazari, D., Skaltsa, H., Tselepis, A. D., Kolisis, F. N., Stamats, H. 2005. *Journal of Biotechnology*. 116: 295-304.
- Nakanishi, K. Natural Products Chemistry. Vol 2. Tokyo: Kodansha Ltd. 225-228).
- Lei ZOU, Xiao Juan YE, Yuan Lian LIU, Zhen Bai CAO, 2000, *Chinese Chemical Letters*, Vol. 11, No. 7, pp. 565-566
- Proestos, C., Boziaris I.S. and Nychas, J.E. 2005. *Food Chem*. 93: 1998-2004.
- Rajendra Y.Prasad, A. Lakshmana Rao And R. Rambabu, 2008. *E-Journal of Chemistry*, Vol. 5, No.3, pp. 461-466
- Rice Evans, C. A., Miller, N. J., Paganga, G., 1997. *Trends in Plants. Science Reviews*. April 2: 152-159.
- Seelinger G, Irmgard Merfort, and Christoph M. Schempp, 2008. *Planta Med*. 74(14):1667-77
- Seelinger G, Irmgard Merfort, Ute Wölfle, and Christoph M. Schempp, 2008, *Molecules*, 13, 2628-2651
- Wright, J. S., Johnson, E. R., Dilabio, G. A. 2001. *J. Am. Chem. Soc.* 123: 1173-1183
- Xia, Y., Yang, Z. Y., Xia, P., Bastow, K. F., Nakanishi, Y. and Lee, K.H. 2000. *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*. 10: 699-701.
- Yenjai, C., Prasanphen, K., Daodee, S. Kittakoop, P. 2004. *Fitoterapia*. 75: 89-92.
- Zambare Abhay S., Jaiprakash N., Sangshetti., Nagnath D. Kokare., Devanand B. Shinde., 2009, *Chinese Chemical Letters* 20, 171-174
- Zhao, F.P., Strack, D., Baumert, A., Subramaniam, R., Ngah, K. G., Tett, F. C., Swee, N. T., Lian, S. C. 2003. *Phytochemistry*. 62: 219-228.

LAMPIRAN



Gambar 1. Spektrum ¹H NMR 2',4'-dihidroksi 3,4-dimetoksikalkon



Gambar 2. Spektrum ¹³C NMR 2',4'-dihidroksi 3,4-dimetoksikalkon