

SINTESIS TURUNAN KALKON DARI MIRISTISIN MINYAK PALA

Hery Muhamad Ansory*, Anita Nilawati

Jurusan Analisis Farmasi dan Makanan, Fakultas Farmasi, Universitas Setia Budi Surakarta
Jl. Let. Jend. Sutoyo, Mojosongo, Surakarta 57127.

*email: hery.ansory89@setiabudi.ac.id

Abstrak

Telah dilakukan sintesis 4,5-metilendioksi-3-metoksi kalkon dari miristisin hasil isolasi minyak pala. Analisis terhadap produk sintesis dilakukan dengan menggunakan spektrometer FT-IR, dan ^1H NMR. Isolasi miristisin dari minyak pala dengan distilasi fraksinasi pengurangan tekanan menghasilkan miristisin (7,45%). Isomerisasi miristisin dilakukan dengan menggunakan KOH-etanol pada temperatur 84°C selama delapan jam menghasilkan isomiristisin (95,01%) terdiri dari cis-isomiristisin dan trans-isomiristisin. Oksidasi isomiristisin dilakukan dengan menggunakan KMnO_4 dalam suasana asam dengan bantuan katalis misel tween 80 pada temperatur $<40^\circ\text{C}$ menghasilkan 4,5-metilendioksi-3-metoksi benzaldehida (49,53%). Kondensasi antara 4,5-metilendioksi-3-metoksi benzaldehida dengan asetofenon dalam kondisi basa menghasilkan 4,5-metilendioksi-3-metoksi kalkon (55,31%).

Kata kunci: Miristisin, minyak pala, pala, turunan kalkon

1. PENDAHULUAN

Pala (*Myristica fragrans*) adalah salah satu tumbuhan penghasil minyak atsiri yang sangat potensial. Indonesia merupakan negara penghasil pala terbesar didunia dengan total produksi 76% dari keseluruhan produksi pala. Sebagian besar hasil produksi pala tersebut diekspor dalam bentuk biji, fuli, dan minyak pala (Sipahelut, 2010). Seluruh bagian dari buah pala seperti biji, fuli maupun daging buah dapat diolah menjadi minyak pala (Agusta, 2000). Minyak pala sendiri memiliki berbagai kegunaan seperti untuk mengobati rematik, sakit perut, masuk angin, dan insomnia. Kegunaan minyak pala ini tidak terlepas dari kandungan kimia yang terdapat dalam minyak pala yaitu α -pinen (20%), miristisin (6-8%), serta komponen lainnya (Sohilait, 2010).

Miristisin adalah senyawa khas yang terdapat dalam minyak pala dan merupakan penentu kualitas dari minyak pala. Miristisin merupakan senyawa alam yang menarik karena memiliki beberapa gugus fungsional, yaitu alil, fenil, dan eter. Gugus alil yang dimiliki miristisin dapat dikonversi secara kimia menjadi gugus fungsi lain melalui reaksi isomerisasi, oksidasi, adisi dan hidrasi. Miristisin dapat menjadi turunan benzaldehid bahan dasar sintesis dalam pembuatan senyawa turunan kalkon dengan reaksi Claisen-Schmidt (Petrov dkk., 2008).

Dilakukan sintesis turunan kalkon dari miristisin hasil isolasi dari minyak pala. Sintesis ini dibagi menjadi beberapa tahap, meliputi: (1) sintesis miristisin menjadi isomiristisin dengan menggunakan basa KOH, (2) oksidasi isomiristisin menjadi turunan benzaldehida dengan menggunakan KMnO_4 dengan bantuan katalis misel *tween 80* dan (3) sintesis turunan kalkon dengan reaksi kondensasi aldol turunan benzaldehida dengan asetofenon menggunakan katalis basa NaOH.

2. METODOLOGI

2.1. Bahan

Miristisin, bahan kimia dari E-Merck yaitu Etanol, Kalium hidroksida, Heksan, KMnO_4 , Tween 80, Asam asetat glasial, Asam sulfat, Natrium bisulfit, Kloroform, Diklorometana, Asetofenon dan Natrium hidroksida.

2.2. Instrumentasi

Seperangkat peralatan gelas, pengaduk magnet, pemanas listrik, timbangan, vacuum rotavapor R-215 Buchii, kromatografi gas (GC 2010, Shimadzu), spektrofotometer FTIR (IR Prestige-21, Shimadzu), spektrometer resonansi magnetik inti (^1H -NMR, 400 MHz Agilent), TLC Scanner (CAMAG), spektrometer massa (GC-MS QP-2010 Plus, Shimadzu).

2.3. Prosedur eksperimen

2.3.1. Isomerisasi miristisin

Sebanyak 0,05 mol miristisin, 50 mL etanol, dan 0,11 mol KOH dimasukkan ke dalam labu leher tiga kapasitas 250 mL. Campuran direfluks selama 8 jam. Hasil yang didapat diekstrak dengan kloroform, kloroform diuapkan dengan *vacum rotary evaporator* dan struktur dianalisis dengan FTIR dan ^1H NMR.

2.3.2. Oksidasi Isomiristisin

Sebanyak 0,02 mol isomiristisin, 2 mL asam asetat glasial, 15 mL asam sulfat 50%, 100 mg katalis misel *tween* 80 dan 100 mL diklorometan dimasukkan ke dalam labu leher tiga 500 ml, labu diletakkan dalam penangas es, selanjutnya 9,79 g KMnO_4 dimasukkan dengan menjaga suhu di bawah 30°C , kemudian labu dipanaskan perlahan-lahan pada suhu 40°C sampai semua warna ungu hilang. Hasil diekstrak dengan diklorometan, kemudian pelarut diuapkan dengan *vacum rotary evaporator*. Struktur hasil dianalisis dengan FTIR dan ^1H NMR.

2.3.3. Sintesis 4,5-metilendioksi-3-metoksi kalkon

Sebanyak 0,9 g 4,5-metilendioksi-3-metoksi benzaldehid dan 10 ml etanol dimasukkan dalam labu leher tiga ukuran 50 mL yang dilengkapi dengan pengaduk magnet, 0,6 gasetofenon dituangkan ke dalam campuran, selanjutnya 10 ml NaOH 60 % dimasukkan bertetes-tetes dan diaduk selama 3 jam pada suhu kamar. Padatan yang didapatkan disaring dan dianalisis dengan FTIR, TLC scanner dan ^1H -NMR.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

3.1. Sintesis Isomiristisin

Reaksi isomerisasi terhadap miristisin menghasilkan 29,21 gram isomiristisin berupa cairan berwarna jingga bening, berbau harum, berat jenis 0,95 g/ml dan tidak larut dalam air, larut dalam etanol, kloroform, dan eter dengan randemen 95,01 %.

Elusidasi isomiristisin dengan menggunakan FTIR menunjukkan gugus fungsi yang sama dengan miristisin karena merupakan isomernya. Untuk melihat perubahan struktur yang terjadi digunakan ^1H NMR. Perubahan struktur tersebut dapat dilihat dengan munculnya puncak proton dari CH_3 yang berada di daerah terlindungi.

Serapan pada bilangan gelombang 3001 cm^{-1} menunjukkan adanya ikatan $=\text{C}-\text{H}(\text{sp}^2)$. Serapan pada bilangan gelombang 2908 cm^{-1} merupakan serapan dari regangan asimetri $-\text{C}-\text{H}(\text{sp}^3)$. Serapan $\text{C}=\text{C}$ aromatik muncul pada bilangan gelombang 1627 cm^{-1} dan 1504 cm^{-1} . Serapan $-\text{CH}_2-$ muncul pada bilangan gelombang 1435 cm^{-1} . Pita pada daerah 1134 cm^{-1} menunjukkan rentangan $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ (eter) didukung dengan pita masing-masing 918 cm^{-1} dan 810 cm^{-1} .

Perubahan struktur miristisin menjadi isomiristisin yaitu pada pergeseran ikatan rangkap gugus alil dari ujung (terminal) ke posisi terkonjugasi dengan benzena yang menyebabkan perubahan $=\text{CH}_2$ menjadi $-\text{CH}_3$. Perubahan ini dibuktikan dengan analisis ^1H NMR dengan munculnya serapan proton pada δ 1,9 ppm dengan integrasi 3 atom hidrogen yang sesuai dengan jumlah proton dari $-\text{CH}_3$.

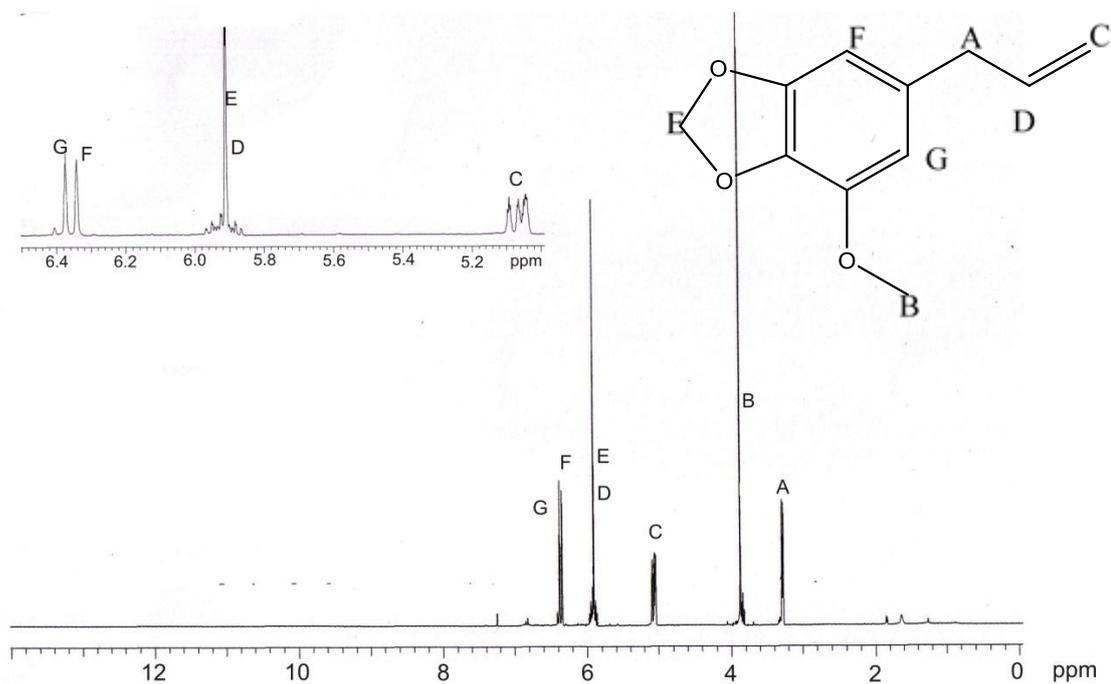
3.2. Sintesis 4,5-metilendioksi-3-metoksi benzaldehida

Reaksi oksidasi isomiristisin dilakukan dengan menggunakan KMnO_4 pada suasana asam menghasilkan 4,5-metilendioksi-3-metoksi benzaldehida berupa padatan berwarna coklat muda, berbau harum, tidak larut dalam air tapi larut dalam metanol dan kloroform serta memiliki titik lebur $52-53^\circ\text{C}$ dengan randemen 49,53%.

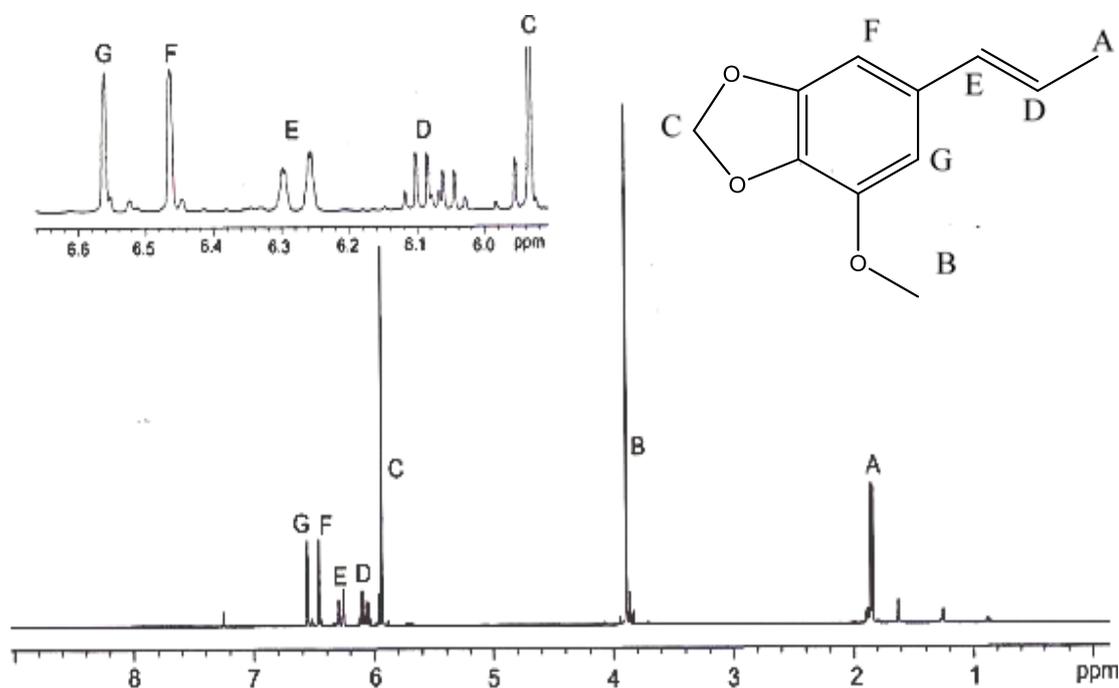
Reaksi oksidasi isomiristisin dengan menggunakan KMnO_4 melalui pembentukan diol yang kemudian mengalami oksidasi lebih lanjut dengan terjadinya pemutusan ikatan antara diol dan pembentukan gugus aldehida.

Analisis perubahan struktur yang terjadi dari hasil oksidasi dapat dilihat pada hasil spektrum inframerah. Karakterisasi dengan menggunakan spektrofotometer FT-IR menunjukkan beberapa pita serapan dari gugus aldehida yang ditunjukkan dengan adanya serapan lemah pada daerah 2839 cm^{-1} yang sangat khas untuk senyawa aldehida dan diperkuat dengan serapan pada 1651 cm^{-1} yang menunjukkan gugus $\text{C}=\text{O}$ karbonil aldehida.

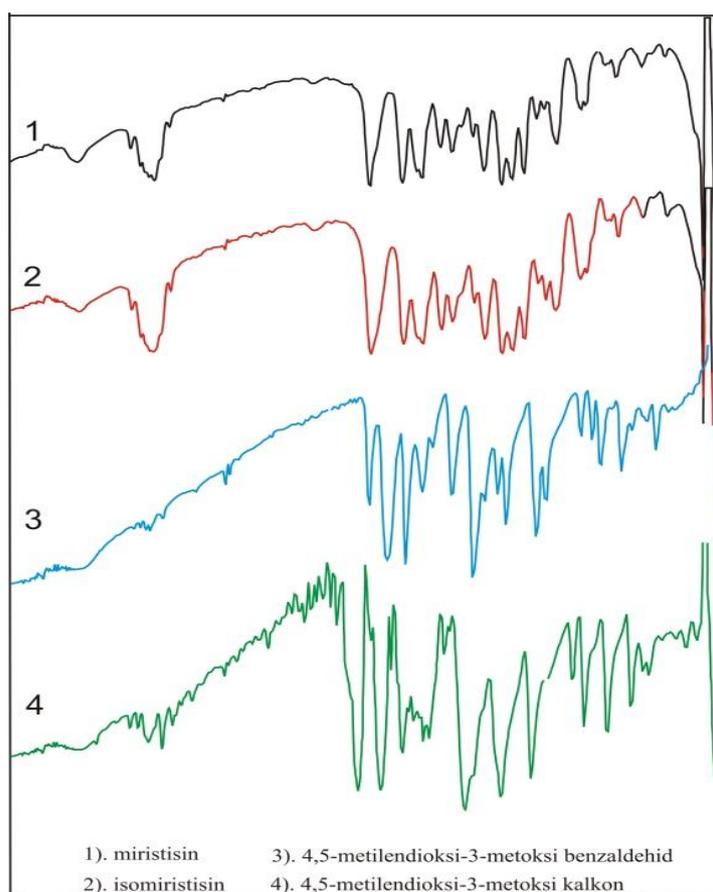
Selanjutnya analisis dengan menggunakan ^1H NMR menunjukkan adanya puncak proton aldehida pada daerah kurang terlindungi yang menunjukkan reaksi oksidasi isomiristisin menjadi turunan aldehida telah berhasil dilakukan.



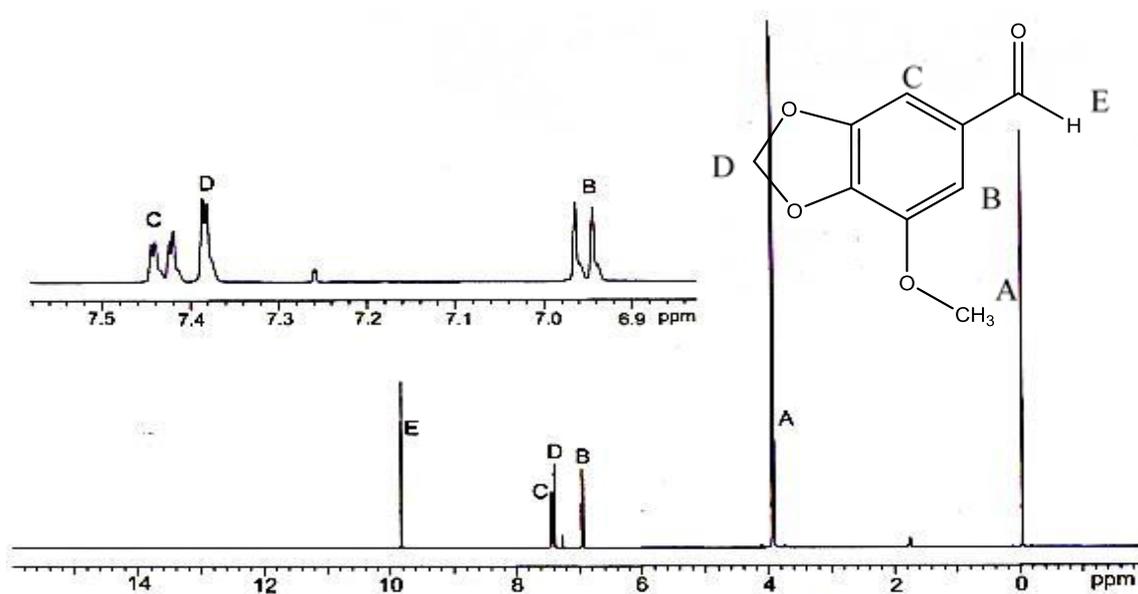
Gambar 1. Spektrum ^1H NMR miristisin



Gambar 2. Spektrum ^1H NMR isomiristisin



Gambar 3. Spektra IR dari hasil sintesis.



Gambar 4. Spektrum ^1H NMR Hasil Oksidasi

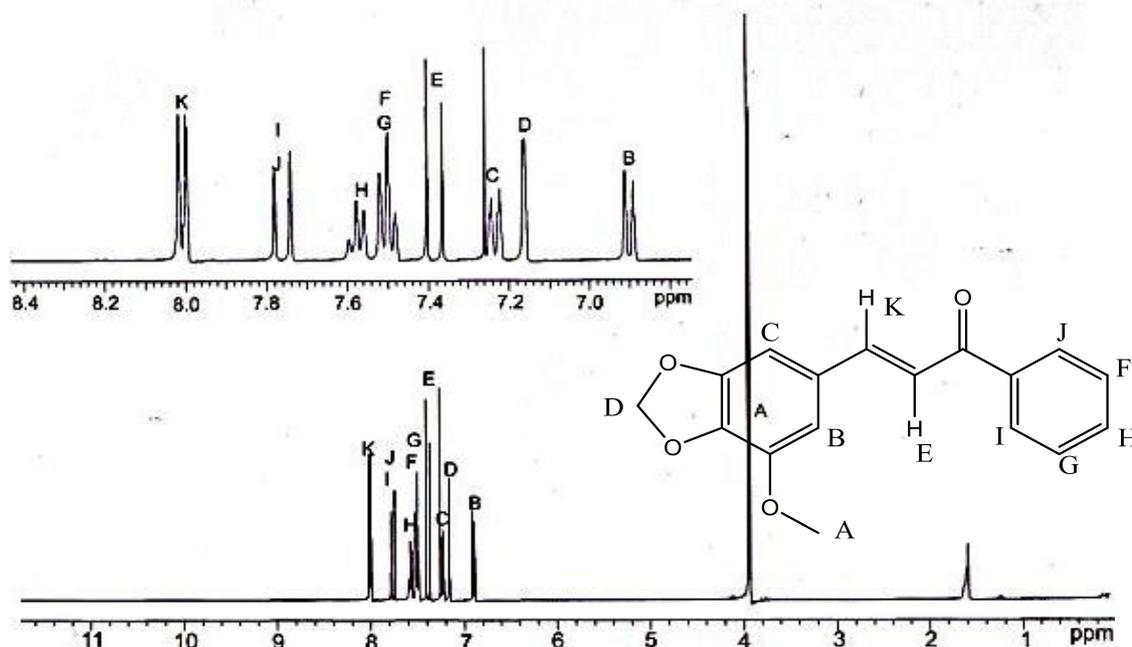
3.3. Sintesis 4,5-metilendioksi-3-metoksi kalkon

Sintesis dilakukan dengan mereaksikan 4,5-metilendioksi-3-metoksi benzaldehida dengan asetofenon menggunakan katalis NaOH 60% menghasilkan 4,5-metilendioksi-3-metoksi kalkon

berupa padatan berwarna kuning muda dan tidak berbau, tidak larut dalam air tapi larut dalam metanol dan kloroform dan titik lebur 88-89°C dengan randemen 55,32%.

Serapan pada 1674 cm^{-1} yang menunjukkan gugus karbonil dari keton. Perubahan struktur yang dapat diamati dari hasil spektrum inframerah adalah perubahan gugus fungsi dari karbonil aldehida dari 4,5-metilendioksi-3-metoksi benzaldehida menjadi gugus karbonil keton senyawa 4,5-metilendioksi-3-metoksi kalkon.

Analisis struktur dari 4,5-metilendioksi-3-metoksi kalkon diperkuat dengan spektrum ^1H NMR yang ditunjukkan dengan hilangnya puncak proton aldehida pada 9,9 ppm dan munculnya pergeseran dari proton alkena pada 8,01 dan 7,38 ppm akibat reaksi kondensasi yang terjadi antara 4,5-metilendioksi-3-metoksi benzaldehida dengan asetofenon, sehingga dapat disimpulkan bahwa reaksi telah berhasil.



Gambar 5. Spektrum ^1H NMR Turunan Kalkon

4. KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian dapat disimpulkan bahwa:

- 1) Reaksi isomerisasi miristisin hasil isolasi dari minyak pala dengan katalis KOH menghasilkan isomiristisin dengan randemen 95,01%.
- 2) Reaksi oksidasi isomiristisin dengan menggunakan KMnO_4 dalam suasana asam pada suhu di bawah 40°C menghasilkan 4,5-metilendioksi-3-metoksi benzaldehida dengan randemen 49,53%.
- 3) Senyawa 4,5-metilendioksi-3-metoksi kalkon dapat disintesis dari 4,5-metilendioksi-3-metoksi benzaldehid dan asetofenon melalui reaksi Claisen-Schmidt dengan katalis NaOH 60% dengan randemen 55,31%.

DAFTAR PUSTAKA

- Agusta, A., (2000), *Minyak Atsiri Tumbuhan Tropika Indonesia*, ITB, Bandung.
- Sophia, Sipahelut., (2010), *Pengaruh Cara Pengeringan dan Destilasi Terhadap Randemen dan Mutu Minyak Daging Buah Pala*, Thesis-UGM, Yogyakarta.
- Sohilait, M., (2010). *Sintesis Senyawa Tabir Surya 3,4-Metilendioksi Isoamil Sinamat Dari Safrol Hasil Isolasi Minyak Kulit Lawang*. Skripsi-UNPATTI, Ambon.
- Petrov, O., Ivanova, V., Gerova, M., (2008), *$\text{SOCl}_2/\text{CtOH}$: Catalytic System For Synthesis Of Chalcones*. J-Catal, Commun., 9, 315-316.