

**SINTESIS SENYAWA 3-(4-HIDROKSI-3-METOKSIFENIL)-1-FENIL-2-PROPEN-1-ON DAN UJI AKTIVITAS ANTIOKSIDAN PRODUKNYA TERHADAP DPPH**

**SKRIPSI**

**Oleh: YUZKIYA  
AZIZAH  
11630006**



**JURUSAN KIMIA FAKULTAS SAINS  
DAN TEKNOLOGI UNIVERSITAS  
ISLAM NEGERI MAULANA MALIK  
IBRAHIM MALANG  
2015**

**SINTESIS SENYAWA 3-(4-HIDROKSI-3-METOKSIFENIL)-1-FENIL-2-PROPEN-1-ON DAN UJI AKTIVITAS ANTIOKSIDAN PRODUKNYA TERHADAP DPPH**

**SKRIPSI**

**Oleh: YUZKIYA  
AZIZAH NIM.  
11630006**

**Diajukan Kepada: Fakultas  
Sains dan Teknologi  
Universitas Islam Negeri (UIN) Maulana Malik Ibrahim Malang  
Untuk Memenuhi Salah Satu Persyaratan dalam Memperoleh  
Gelar Sarjana Sains (S.Si)**

**JURUSAN KIMIA FAKULTAS SAINS  
DAN TEKNOLOGI UNIVERSITAS  
ISLAM NEGERI MAULANA MALIK  
IBRAHIM MALANG  
2015**

SINTESIS SENYAWA 3-(4-HIDROKSI-3-METOKSIFENIL)-1-FENIL-2-PROPEN-1-ON DAN UJI AKTIVITAS ANTIOKSIDAN PRODUKNYA TERHADAP DPPH

SKRIPSI

Oleh: YUZKIYA  
AZIZAH NIM.  
11630006

Telah Diperiksa dan Disetujui untuk Diuji:  
Tanggal: 30 Juni 2015

Pembimbing I

Ahmad Hanapi, M.Sc  
NIPT. 20140201 1 422

Pembimbing II

Umayyatus Syarifah, M.A  
NIP. 19820925 200901 2 005

Mengetahui, Ketua  
Jurusan Kimia

Elok Kamilah Hayati, M.Si  
NIP. 19790620 200604 2 002

SINTESIS SENYAWA 3-(4-HIDROKSI-3-METOKSIFENIL)-1-FENIL-2-PROPEN-1-ON DAN UJI AKTIVITAS ANTIOKSIDAN PRODUKNYA TERHADAP DPPH

SKRIPSI

Oleh: YUZKIYA  
AZIZAH NIM.  
11630006

Telah Dipertahankan di Depan Dewan Penguji Skripsi  
Dan Dinyatakan Diterima Sebagai Salah Satu Persyaratan  
Untuk Memperoleh Gelar Sarjana Sains (S.Si)  
Tanggal: 30 Juni 2015

|                    |  |         |
|--------------------|--|---------|
| Penguji Utama      | : Suci Amalia, M.Sc<br>NIP. 19821104 200901 2 007      | (.....) |
| Ketua Penguji      | : Tri Kustono Adi, M.Sc<br>NIP. 19710311 200312 1 002  | (.....) |
| Sekretaris Penguji | : Ahmad Hanapi, M.Sc<br>NIPT. 20140201 1 422           | (.....) |
| Anggota Peguji     | : Umayatus Syarifah, M.A<br>NIP. 19820925 200901 2 005 | (.....) |

Mengesahkan, Ketua  
Jurusan Kimia

Elok Kamilah Hayati, M.Si  
NIP. 19790620 200604 2 002

## HALAMAN PERSEMBAHAN

### Yang Pertama Dan Paling Utama...

Ucap syukur tiada tara hanya kepada Allah SWT Sang Maha Segalanya. Atas ilmu dan kekuatan yang diberikan melalui Rahman-RahimNya. Atas kemudahan dan persahabatan yang telah dikaruniakan untuk tugas akhir yang telah terselesaikan. Sholawat dan salam selalu terlimpahkan untuk Sang Kekasih dengan kesempurnaan dan kemuliaan Rasulullah Muhammad SAW.

**Kupersembahkan karya sederhana ini untuk orang-orang yang begitu berarti**

### Ibuk dan Bapak Tercinta..

Yang semoga selalu dilimpahi kasih sayangNya serta kemudahan dalam mendidik putra-putrinya. Terima kasih atas segala doa, dukungan, dan cinta kasih tiada terhingga. Semoga doa-doa tulus Ibuk dan Bapak dikabulkan olehNya untuk menjalankan amanahNya, menjadi keluarga yang rukun bahagia.

### My Brother and Sisters..

Yang semoga selalu dimudahkan segala urusan dalam menuntut ilmu. Terima kasih atas semangat dan kasih sayang. Semoga kita bisa menjadi anak sholeh-sholehah sebagai kunci bagi Ibuk dan Bapak menuju rumah SurgaNya.

### My Best friend's..

Yang semoga diberikan kesuksesan semuda mungkin. Terimakasih atas persahabatan yang kalian berikan terkhusus My Patner in this Research “Bai n Putri” never forget that we had played together, guys. Terimakasih buat ARKIMA, RESONANSI, serta keluarga besar MSAA. Semoga tali silaturahmi ini tetap terjaga untuk selamanya.

Remember that **“Don’t STOP when you are tired, just stop when you are DONE!”**

## PERNYATAAN KEASLIAN TULISAN

Saya yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama : Yuzkiya Azizah

NIM : 11630006

Jurusan : Kimia

Fakultas : Sains dan Teknologi

Judul Penelitian : Sintesis Senyawa 3-(4-hidroksi-3-metoksifenil)-1-fenil-2-propen-1-on dan Uji Aktivitas Antioksidan Produknya terhadap DPPH

menyatakan dengan sebenarnya bahwa skripsi yang saya tulis ini benar-benar merupakan hasil karya saya sendiri, bukan merupakan pengambilalihan data, tulisan atau pikiran orang lain yang saya akui sebagai hasil tulisan atau pikiran saya sendiri, kecuali dengan mencantumkan sumber cuplikan pada daftar pustaka. Apabila dikemudian hari terbukti atau dapat dibuktikan skripsi ini hasil jiplakan, maka saya menerima sanksi atas perbuatan tersebut.

Malang, 30 Juni 2015  
Yang Membuat Pernyataan,

Yuzkiya Azizah  
NIM. 11630006

## KATA PENGANTAR

□ □ □ □ □ □ □ □ □ □ □ □ □ □ □

*Assalamu 'alaikum Wr. Wb.*

*Alhamdulillahirobbil 'Alamin*, segala puji bagi Allah SWT Yang Maha Pengasih lagi Maha Penyayang yang telah memberikan nikmat tiada terukur sehingga kami dapat menyelesaikan tugas akhir dengan judul **“Sintesis Senyawa 3-(4-hidroksi-3-metoksifenil)-1-fenil-2-propen-1-on dan Uji Aktivitas Antioksidan Produknya terhadap DPPH”** dengan maksimal. Kami berharap apa yang kami lakukan dapat menjadi manfaat.

Shalawat beriringan salam selalu kami haturkan kepada Baginda Nabi Muhammad SAW yang karenanya kita mendapat pencerahan menuju jalan yang lurus, jalan yang diridhoi dan bukan jalan orang sesat yang dimurkai. Semoga Allah SWT melimpahkan rahmat kepada beliau sebagai pahala atas amal perbuatan beliau, serta kepada semua keluarga, sahabat, para pengikut dan pecintanya yang senantiasa meneruskan perjuangan sampai saat ini hingga akhir zaman.

Penulis sadar bahwa masih banyak kesalahan dan kekurangan dengan adanya keterbatasan pengetahuan penulis, sehingga dalam penyelesaian laporan ini penulis dibantu oleh beberapa pihak. Untuk itu dengan segala ketulusan hati penulis ingin menyampaikan ucapan terimakasih kepada:

1. Prof. Dr. H. Mudjia Raharjo, M.Si, selaku Rektor Universitas Islam Negeri (UIN) Maulana Malik Ibrahim Malang.

2. Dr. Hj. Bayyinatul Muchtaromah, drh., M.Si, selaku Dekan Fakultas Sains dan Teknologi Universitas Islam Negeri (UIN) Maulana Malik Ibrahim Malang.
3. Elok Kamilah Hayati, M.Si, selaku ketua Jurusan Kimia Universitas Islam Negeri (UIN) Maulana Malik Ibrahim Malang.
4. Ahmad Hanapi, M.Sc., Tri Kustono Adi, M.Sc., dan Umaiyyatus Syarifah, M.A. selaku dosen pembimbing skripsi, serta Suci Amalia, M,Sc. selaku penguji skripsi yang telah banyak memberikan pengarahan dan pengalaman yang berharga.
5. Seluruh dosen jurusan Kimia Fakultas Sains dan Teknologi UIN Maulana Malik Ibrahim Malang yang telah memberikan ilmu, pengetahuan serta pengalaman sebagai pedoman dan bekal bagi penulis.
6. Bapak dan Ibu tercinta. Terimakasih atas doa, kepercayaan, serta kasih sayang yang luar biasa sehingga mampu menjadi motivasi yang sangat berarti bagi penulis.
7. Teman-teman seperjuangan dan semua pihak yang ikut membantu dalam menyelesaikan tugas akhir ini.

Penulis menyadari bahwa dalam penyusunan tugas akhir ini masih terdapat kekurangan dan penulis berharap semoga skripsi ini bisa memberikan manfaat kepada para pembaca khususnya penulis secara pribadi. *Amin Yaa Robbal Alamin. Wassalamu'alaikum Wr. Wb.*

Malang, 30 Juni 2015

Penulis



## DAFTAR ISI

|   |             |
|---|-------------|
| <b>HALAMAN JUDUL .....</b>  | <b>i</b>    |
| <b>HALAMAN PERSETUJUAN .....</b>  | <b>ii</b>   |
| <b>HALAMAN PENGESAHAN .....</b>   | <b>iii</b>  |
| <b>HALAMAN PERNYATAAN KEASLIAN TULISAN .....</b>                                      | <b>iv</b>   |
| <b>KATA PENGANTAR .....</b>   | <b>v</b>    |
| <b>DAFTAR ISI .....</b>   | <b>vii</b>  |
| <b>DAFTAR TABEL .....</b>   | <b>ix</b>   |
| <b>DAFTAR GAMBAR .....</b>  | <b>x</b>    |
| <b>DAFTAR PERSAMAAN .....</b>   | <b>xi</b>   |
| <b>DAFTAR LAMPIRAN .....</b>  | <b>xii</b>  |
| <b>ABSTRAK .....</b>  | <b>xiii</b> |
| <br>  |             |
| <b>BAB I PENDAHULUAN</b>  |             |
| 1.1 Latar Belakang .....  | 1           |
| 1.2 Rumusan Masalah .....   | 5           |
| 1.3 Tujuan .....  | 5           |
| 1.4 Batasan Masalah .....   | 5           |
| 1.5 Manfaat .....   | 6           |
| <br>  |             |
| <b>BAB II TINJAUAN PUSTAKA</b>  |             |
| 2.1 Vanilin .....   | 7           |
| 2.2 Modifikasi Struktur Vanilin .....   | 8           |
| 2.3 Kondensasi Aldol .....  | 10          |
| 2.4 Penentuan Struktur Senyawa Hasil Sintesis .....                                   | 15          |
| 2.4.1 Identifikasi Menggunakan KLT .....  | 15          |
| 2.4.2 Karakterisasi Menggunakan Spektrofotometer FTIR .....                           | 16          |
| 2.4.3 Karakterisasi Menggunakan KG-SM .....   | 18          |
| 2.5 Antioksidan .....   | 20          |
| 2.6 Penentuan Aktivitas Antioksidan Metode DPPH .....                                 | 22          |
| <br>  |             |
| <b>BAB III METODOLOGI</b>   |             |
| 3.1 Waktu dan Tempat Penelitian .....   | 24          |
| 3.2 Alat dan Bahan .....  | 24          |
| 3.2.1 Alat .....  | 24          |
| 3.2.2 Bahan .....   | 24          |
| 3.3 Rancangan Penelitian .....  | 24          |
| 3.4 Tahapan Penelitian .....  | 25          |
| 3.5 Prosedur Penelitian .....   | 25          |
| 3.5.1 Sintesis Senyawa 3-(4-hidroksi-3-metoksifenil)-1-fenil-2-propen -<br>1-on ..... | 25          |
| 3.5.2 Identifikasi Senyawa Produk Hasil Sintesis Metode KLT .....                     | 26          |
| 3.5.3 Karakterisasi Struktur Senyawa Produk Hasil Sintesis .....                      | 27          |
| 3.5.3.1 Karakterisasi Menggunakan Spektrofotometer FTIR .....                         | 27          |
| 3.5.3.2 Karakterisasi Menggunakan KG-SM .....   | 27          |
| 3.5.4 Penentuan Aktivitas Antioksidan Senyawa Metode DPPH .....                       | 27          |

|   |    |
|---|----|
| 3.5.4.1 Penentuan Panjang Gelombang Maksimum .....                              | 27 |
| 3.5.4.2 Penentuan Waktu Kestabilan .....  | 28 |
| 3.5.4.3 Penentuan Aktivitas Antioksidan Senyawa Produk.....                     | 28 |
| 3.5.5 Analisis Data .....   | 29 |
| <b>BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN</b>  |    |
| 4.1 Sintesis Senyawa 3-(4-hidroksi-3-metoksifenil)-1-fenil-2-propen -1-on ..... | 30 |
| 4.2 Identifikasi Senyawa Produk Hasil Sintesis Metode KLT .....                 | 31 |
| 4.3 Karakterisasi Senyawa Produk Hasil Sintesis.....                            | 32 |
| 4.3.1 Karakterisasi Menggunakan Spektrofotometer FTIR .....                     | 32 |
| 4.3.2 Karakterisasi Menggunakan KG-SM.....                                      | 34 |
| 4.4 Penentuan Aktivitas Antioksidan Metode DPPH .....                           | 45 |
| 4.4.1 Penentuan Panjang Gelombang Maksimum .....                                | 45 |
| 4.4.2 Penentuan Waktu Kestabilan .....  | 46 |
| 4.4.3 Penentuan Aktivitas Antioksidan Senyawa Produk.....                       | 46 |
| 4.5 Sintesis Senyawa dalam Perspektif Islam .....                               | 48 |
| <b>BAB V PENUTUP</b>  |    |
| 5.2 Kesimpulan .....  | 51 |
| 5.3 Saran.....  | 51 |
| <b>DAFTAR PUSTAKA</b> .....   | 52 |
| <b>LAMPIRAN</b> .....   | 55 |

#### **DAFTAR TABEL**

|   |    |
|---|----|
| 2.1 Karakterisasi serapan inframerah beberapa gugus fungsi .....  | 17 |
| 3.1 Variasi mol vanilin:asetofenon pada sintesis senyawa 3-(4-hidroksi-3-metoksifenil)-1-fenil-2-propen-1-on..... | 26 |
| 3.2 Konsentrasi senyawa pembanding.....   | 29 |
| 4.1 Hasil sintesis senyawa 3-(4-hidroksi-3-metoksifenil)-1-fenil-2-propen-1-on.....                               | 30 |
| 4.2 Hasil analisis menggunakan KLT .....  | 32 |
| 4.3 Hasil analisis spektra FTIR.....  | 34 |
| 4.4 Persen area dan R. Time pada kromatogram produk I .....   | 35 |
| 4.5 Persen area dan R. Time pada kromatogram produk II.....   | 41 |
| 4.6 Persen area dan R. Time pada kromatogram produk III.....  | 42 |
| 4.7 Waktu kestabilan senyawa produk dan senyawa pembanding .....  | 46 |
| 4.8 Nilai aktivitas antioksidan senyawa produk dan senyawa pembanding....   | 47 |
| 4.9 Nilai IC <sub>50</sub> senyawa produk dan senyawa pembanding .....  | 47 |

## DAFTAR GAMBAR

|      |  |    |
|------|--|----|
| 1.1  | Reaksi antara vanilin dan asetofenon .....   | 4  |
| 2.1  | Struktur vanilin .....   | 8  |
| 2.2  | Adisi nukleofilik membentuk produl aldol .....   | 11 |
| 2.3  | Dehidrasi pada reaksi kondensasi aldol .....   | 11 |
| 2.4  | Pembentukan anion enolat senyawa asetofenon .....  | 13 |
| 2.5  | Pembentukan anion alkoksida .....  | 13 |
| 2.6  | Penetralan anion alkoksida .....   | 14 |
| 2.7  | Pembentukan senyawa target 3-(4-hidroksi-3-metoksifenil)-1-fenil-2-propen-1-on melalui tahap dehidrasi ..... | 14 |
| 2.8  | Ion molekuler senyawa 3-(4-hidroksi-3-metoksifenil)-1-fenil-2-propen-1-on .....                              | 19 |
| 2.9  | Reaksi umum penetralan radikal bebas .....   | 20 |
| 2.10 | Reaksi antara senyawa 3-(4-hidroksi-3-metoksifenil)-1-fenil-2-propen-1-on dengan radikal bebas .....         | 21 |
| 2.11 | Resonansi radikal senyawa 3-(4-hidroksi-3-metoksifenil)-1-fenil-2-propen-1-on .....                          | 21 |
| 2.12 | Struktur DPPH .....  | 22 |
| 2.13 | Reaksi penetralan DPPH oleh senyawa 3-(4-hidroksi-3-metoksifenil)-1-fenil-2-propen-1-on .....                | 23 |
| 4.1  | Hasil identifikasi menggunakan KLT di bawah cahaya ruang .....   | 31 |
| 4.2  | Hasil identifikasi menggunakan KLT di bawah sinar UV .....   | 31 |
| 4.3  | Spektra FTIR senyawa vanilin .....   | 32 |
| 4.4  | Spektra FTIR senyawa produk hasil sintesis I .....   | 33 |
| 4.5  | Kromatogram senyawa produk I .....   | 35 |
| 4.6  | Spektra massa puncak I kromatogram senyawa produk I .....  | 36 |
| 4.7  | Mekanisme reaksi pembentukan 1-fenil-1-butanon .....   | 36 |
| 4.8  | Pola fragmentasi senyawa 1-fenil-1-butanon .....   | 37 |
| 4.9  | Spektra massa senyawa 3-(4-hidroksi-3-metoksifenil)-1-fenil-2-propen-1-on .....                              | 38 |
| 4.10 | Pola fragmentasi senyawa 3-(4-hidroksi-3-metoksifenil)-1-fenil-2-propen-1-on .....                           | 38 |
| 4.11 | Mekanisme reaksi Adisi Michael senyawa 3-(4-hidroksi-3-metoksifenil)-1,5-difenilpentana-1,5-dion .....       | 39 |
| 4.12 | Spektra massa senyawa 3-(4-hidroksi-3-metoksifenil)-1,5-difenilpentana-1,5-dion .....                        | 40 |
| 4.13 | Pola fragmentasi senyawa 3-(4-hidroksi-3-metoksifenil)-1,5-difenilpentana-1,5-dion .....                     | 40 |
| 4.14 | Kromatogram senyawa produk II .....  | 41 |
| 4.15 | Kromatogram senyawa produk III .....   | 42 |
| 4.16 | Spektra massa senyawa vanilin .....  | 43 |
| 4.17 | Pola fragmentasi senyawa vanilin .....   | 43 |
| 4.18 | Pola fragmentasi senyawa vanilin dengan isotop .....   | 44 |

## DAFTAR PERSAMAAN

|     |                                 |    |
|-----|---------------------------------|----|
| 2.1 | Nilai Rf .....                  | 16 |
| 2.2 | Aktivitas Antioksidan (%) ..... | 23 |
| 3.1 | Aktivitas Antioksidan (%) ..... | 29 |

## DAFTAR LAMPIRAN

|             |  |    |
|-------------|--|----|
| Lampiran 1. | Diagram alir .....                       | 55 |
| Lampiran 2. | Perhitungan .....                        | 61 |
| Lampiran 3. | Hasil karakterisasi senyawa produk ..... | 71 |
| Lampiran 4. | Dokumentasi .....                        | 78 |
| Lampiran 5. | Halaman Persembahan .....                | 81 |
| Lampiran 6. | Kartu Bukti Konsultasi .....             | 82 |

## ABSTRAK

Azizah, Y. 2015. **Sintesis Senyawa 3-(4-hidroksi-3-metoksifenil)-1-fenil-2-propen-1-on dan Uji Aktivitas Antioksidan Produknya terhadap DPPH.** Pembimbing I: Ahmad Hanapi, M.Sc. Pembimbing II: Umaiyatus Syarifah, M.A. Konsultan: Tri Kustono Adi, M.Sc.

**Kata kunci:** vanilin, kondensasi aldol, antioksidan

Vanilin merupakan salah satu senyawa yang memiliki aktivitas antioksidan. Aktivitas antioksidan yang dimiliki vanilin masih cukup rendah sehingga perlu ditingkatkan agar vanilin lebih bermanfaat. Usaha yang dapat dilakukan adalah dengan memperpanjang sistem konjugasi vanilin melalui modifikasi struktur. Modifikasi struktur vanilin dapat dilakukan melalui reaksi kondensasi aldol dengan senyawa asetofenon. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mengetahui hasil reaksi kondensasi aldol antara vanilin dengan asetofenon dan mengetahui aktivitas antioksidan produknya menggunakan metode DPPH.

Reaksi kondensasi aldol antara vanilin dengan asetofenon dilakukan menggunakan metode refluks pada suhu 70 °C selama 1,5 jam dengan variasi mol antara vanilin dan asetofenon sebesar 1:1; 1:1,5; dan 1,5:1. Senyawa produk yang terbentuk diidentifikasi menggunakan KLT dan dikarakterisasi menggunakan FTIR dan KG-SM. Senyawa produk selanjutnya diuji aktivitas antioksidannya dengan metode DPPH dan dibandingkan nilainya dengan senyawa vanilin, vitamin C, dan BHT.

Hasil penelitian menunjukkan bahwa masing-masing produk hasil sintesis mengandung senyawa target 3-(4-hidroksi-3-metoksifenil)-1-fenil-2-propen-1-on. Variasi terbaik didapatkan dari reaksi melalui perbandingan mol (vanilin:asetofenon) 1:1,5 dengan produk berbentuk padatan berwarna kuning, memiliki kemurnian sebesar 87,02 % dan persen hasil 76,56 %. Uji aktivitas antioksidan produk hasil sintesis melalui metode DPPH menunjukkan bahwa produk memiliki aktivitas antioksidan yang lebih tinggi dari vanilin, yaitu dengan nilai  $IC_{50}$  sebesar 0,179 mM.

## ABSTRACT

Azizah, Y. 2015. **Synthesis of 3-(4-hidroxy-3-methoxyphenil)-1-phenylprop-2-en-1-one and Its Antioxidant Activity Assay Using DPPH (2,2-diphenyl-1-picrylhidrazyl)**. Supervisor I: Ahmad Hanapi, M.Sc. Supervisor II: Umaiatus Syarifah, M.A. Consultant: Tri Kustono Adi, M.Sc.

**Key words:** vanillin, aldol condensation, antioxidant

3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-1-phenylprop-2-en-1-one has been synthesized using aldol condensation reaction from vanillin. The research aims to increase the potency of vanillin as antioxidant. The synthesis was carried out using reflux method at 70 °C for 1,5 hours at various moles between vanillin and acetophenone i.e. 1:1; 1:1,5; and 1,5:1. The products were characterized by TLC, FTIR, GC-MS and evaluated for their antioxidant potential using DPPH (2,2-diphenyl-1-picrylhidrazyl) assay. The best product was obtained by various moles between vanillin and acetophenone at 1:1,5 as a bright yellow solid with a melting point at 65 °C; 76.56 % yield; and 87.02 % purities, with IC<sub>50</sub> of the product is 0.179 mM.

## صخللما

تقزیزع الثري. ٥١٠٥. قیلنغ بلقرم ٣-٤-يسكوردید-٣-يسكورتیم لیلیند-١-لیند بوبرلا-٢-نبا-١-نوا رابتخاو طاشنلا داضلما قدس کلأل نم تاجتسلا م ادخس اب DPPH. فرشها لولأا: دحمأ يندح برنس جاها يهاغلا. قورشها قبنانلا: قيمأ قنيرشلا قيرتس جاها قبنيدلا. راشتسها: يرتونو طسوك ي دا برنس جاها يهاغلا.

تاملك ث حبالا: بيليند لودلا، بيثكتلا داضم قدس کلأل

٣-٤-يسكوردید-٣-يسكورتیم لیلیند-١-لیند بوبرلا-٥-نبا-٠-نوا وه بلقرم قلن نم يیلیند قيرطه لودلا فینک نلا عاندرلا طاشنلا داضها قدس کلأل هدم. لم عتس يو اذه قیلخنلا قيرطه لئاسلا داعها في ٧١ و نيوللا قجرد قبونم ليا قعاس فصناو م ادخس اب تاغلانخا دلنا بب يیلیند و، نونینو نیسأ یا ٠،٠:٠،٥ و ٠،٠:٠،٥ و ترهظأ قجیند ث حبالا ٠،٥:٠،٥. ددم قیلخنلا م ادخس اب ققبط ققیر نیوللا و لیونع خروف فايطم قعیشغلا تتع، غارما زاغلا فايطم قاتکلا. برنخا طاشنلا داضها قدس کلأل نم تاجتسلا م ادخس اب DPPH. نأ یخ قیلخنلا قلن نم فلانخا دلنا بب بیلیند و نونینو نیسأ یا ٠،٠:٠،٥ دم الا رفصلاً هل جئانلا ٧٦:٥٦ في، قنھا و عاقنلا ٨٧:١٥ في، قنھا و قنطن راصنلا في ٦٥ قجرد، ققونم طاشنلاو داضها قدس کلأل لعا نم، يیلیند یا ١:٠،٧٩ م في قجیند IC<sub>50</sub>.

# BAB I

## PENDAHULUAN

### 1.1 Latar Belakang

Allah SWT berfirman dalam al Qur'an surat Qaaf (50): 7;

وَوَجَدَ الْجِبَالَ رَاكِدَاتٍ غَابِطَاتٍ مُّسَوَّيَاتٍ  
مِّمَّاتٍ مُّسَوَّيَاتٍ كَالْعِهْنِ الْمَنْجُوتِ  
وَأَنزَلْنَا السَّمَاءَ سَاقِطَاتٍ مَّزِجَاتٍ  
مَّزِجَاتٍ فَسَوَّيْنَاهَا بَرْدًا وَعِشْوَةً  
وَقَدَرْنَا لَهَا أَجْرًا كَثِيرًا  
قَدَرًا كَثِيرًا وَنَبَاتًا

Artinya: *“Dan kami hamparkan bumi itu dan kami letakkan padanya gunung-gunung yang kokoh dan kami tumbuhkan padanya segala macam tanaman yang indah dipandang mata.”*

Kata *zaujin bahijj* di dalam ayat tersebut memiliki arti tumbuhan yang beraneka ragam dengan berbagai macam bentuk dan warna sehingga indah dipandang mata (Jamaluddin, 2003). Berbagai macam tumbuhan tersebut Allah SWT tumbuhkan di bumi sebagai salah satu makhluk ciptaan-Nya untuk memperlihatkan tanda kekuasaan-Nya. Firman Allah SWT di dalam al Quran surat asy Syuara (26): 7 – 8;

أَلَمْ نَجْعَلِ لَهُمُ الْحَدِيثَ  
فِي الْعِبَادِ أَن يُسَبِّحُوا بِحَمْدِ رَبِّهِمْ  
رُكُوعًا وَقِيَامًا  
وَقَدَرْنَا لَهَا أَجْرًا كَثِيرًا  
قَدَرًا كَثِيرًا وَنَبَاتًا

Artinya: *“Dan Apakah mereka tidak memperhatikan bumi, berapakah banyaknya Kami tumbuhkan di bumi itu berbagai macam tumbuh-tumbuhan yang baik? Sesungguhnya pada yang demikian itu benar-benar terdapat suatu tanda kekuasaan Allah. dan kebanyakan mereka tidak beriman”.*

Kata *zaujin karim* pada ayat memiliki arti tumbuh-tumbuhan yang baik. Menurut Shihab (2002) yang dimaksud dengan tumbuh-tumbuhan yang baik adalah tumbuh-tumbuhan yang bermanfaat. Savitri (2008) menambahkan bahwa tumbuhan yang baik dalam hal ini adalah tumbuhan yang bermanfaat bagi makhluk hidup yang dapat digunakan dalam pengobatan.



Allah SWT menciptakan berbagai macam tumbuhan dengan kandungan zat aktif tertentu agar dapat dimanfaatkan manusia untuk memenuhi kebutuhan hidupnya sebagai *khalifah* di bumi. Tumbuhan vanila merupakan salah satu tumbuhan yang diciptakan Allah SWT dengan kandungan zat aktif berupa vanilin. Vanilin merupakan komponen utama hasil ekstraksi biji vanila. Senyawa inilah yang memberi aroma khas pada vanila. Senyawa vanilin dapat diisolasi dari buah vanila melalui tahap hidrolisis dengan bantuan asam kuat (Handayani dkk., 2011).

Vanilin merupakan senyawa fenol turunan benzena yang memiliki rumus molekul  $C_8H_8O_3$  dengan gugus fungsi metoksi ( $-OCH_3$ ) pada posisi orto dan gugus aldehida ( $-COH$ ) pada posisi para. Sarifudin (2002) dalam Budimarwanti (2009) memaparkan bahwa gugus fenol yang terdapat pada senyawa vanilin menjadikan vanilin aktif sebagai senyawa antioksidan dan berpotensi untuk meredam senyawa radikal bebas. Menurut Prabawati dkk. (2012), gugus fenol suatu senyawa dapat menstabilkan radikal bebas dengan cara menyumbangkan atom hidrogennya sehingga senyawa radikal dapat membentuk senyawa yang stabil, sedangkan senyawa antioksidan menjadi senyawa radikal baru yang lebih stabil dengan adanya sistem resonansi yang dimiliki.

Antioksidan dikenal sebagai senyawa yang mampu mencegah penuaan dini. Ciri utama dari antioksidan adalah kemampuannya untuk menangkal radikal bebas (Prakash, 2007). Menurut Setiadi (2008), senyawa antioksidan didefinisikan sebagai senyawa yang dapat menghambat proses oksidasi dalam tubuh dengan cara bereaksi dengan senyawa radikal bebas membentuk senyawa hasil oksidasi yang lebih stabil. Berbagai bukti ilmiah menunjukkan bahwa senyawa antioksidan

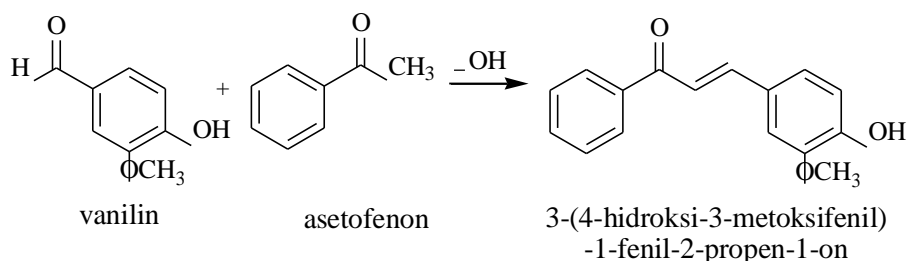
mengurangi risiko terhadap penyakit kronis, seperti kanker dan penyakit jantung koroner (Suhartono, 2002).

Shyamala dkk., (2007) dalam penelitian yang berjudul *Studies on the Antioxidant Activities of Natural Vanilla Extract and Its Constituent Compounds through in Vitro Models* menyatakan bahwa ekstrak vanila dengan konsentrasi 200 ppm memiliki aktivitas antioksidan sebesar 26 % dengan metode  $\beta$ -carotene-linoleate dan aktivitas antioksidan 43 % dengan metode DPPH. Dari pernyataan tersebut dapat diketahui bahwa aktivitas antioksidan senyawa vanilin masih cukup rendah sehingga untuk menetralkan radikal bebas dibutuhkan vanilin dengan konsentrasi yang tinggi.

Berdasarkan penelitian tersebut, maka sekiranya perlu dilakukan penelitian untuk menaikkan aktivitas antioksidan dari vanilin. Salah satu cara yang bisa dilakukan adalah memperpanjang sistem konjugasi dari vanilin sehingga dengan adanya sistem konjugasi yang lebih panjang diharapkan pula mampu memperpanjang sistem resonansinya. Penelitian Naik *et al.* (2013) menyatakan bahwa semakin panjang sistem konjugasi, maka semakin kecil nilai  $IC_{50}$  suatu senyawa, dengan kata lain semakin besar aktivitas antioksidannya.

Madiyono (2002) telah mereaksikan vanilin dan asetofenon menggunakan katalis basa NaOH 60 % selama 1,5 jam dengan variasi suhu. Pada penelitian tersebut gugus aldehida pada senyawa vanilin dimanfaatkan untuk reaksi kondensasi aldol sehingga didapatkan senyawa 3-(4-hidroksi-3-metoksifenil)-1-fenil-2-propen-1-on yang merupakan suatu senyawa dengan sistem konjugasi yang lebih panjang dari vanilin. Berdasarkan hasil yang diperoleh, dapat diketahui

bahwa hasil terbaik reaksi dilakukan pada suhu 70 °C. Gambar 1.1 menunjukkan reaksi yang terjadi antara vanilin dan asetofenon dengan bantuan katalis basa.



Gambar 1.1 Reaksi antara vanilin dan asetofenon

Mengacu pada penelitian Madiyono (2002) tersebut, maka pada penelitian ini dilakukan sintesis ulang dengan mereaksikan senyawa vanilin dan asetofenon menggunakan variasi mol antara vanilin dan asetofenon untuk mendapatkan hasil terbaik. Perbandingan mol vanilin:asetofenon yang digunakan pada penelitian ini adalah 1:1; 1:1,5; dan 1,5:1. Hasil dari masing-masing variasi selanjutnya diidentifikasi menggunakan Kromatografi Lapis Tipis (KLT) dan dibandingkan dengan hasil KLT dari vanilin untuk menentukan terbentuknya senyawa hasil sintesis. Ketiga produk hasil sintesis yang didapatkan selanjutnya dianalisis dengan Spektrofotometer FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectrofotometer*) dan Kromatografi Gas–Spektrofotometer Massa (KG-SM) untuk mengetahui struktur senyawanya.

Berdasarkan struktur yang dimiliki, senyawa produk hasil sintesis pada penelitian ini memiliki gugus -OH fenolat dan sistem terkonjugasi yang panjang sehingga dimungkinkan memiliki aktivitas sebagai senyawa antioksidan. Aktivitas antioksidan pada penelitian ini ditentukan dengan menggunakan metode DPPH (*2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl*). Metode DPPH dipilih karena metode ini

merupakan metode uji aktivitas antioksidan yang sangat sederhana, mudah dan cepat dilakukan, serta hanya memerlukan sedikit sampel (Purwaningsih, 2012).

### **1.2 Rumusan Masalah**

1. Apa produk hasil reaksi kondensasi aldol antara vanilin dan asetofenon?
2. Berapa nilai  $IC_{50}$  produk hasil sintesis berdasarkan uji aktivitas antioksidan?

### **1.3 Tujuan**

1. Untuk mengetahui produk hasil reaksi kondensasi aldol antara vanilin dan asetofenon.
2. Untuk mengetahui nilai  $IC_{50}$  produk hasil sintesis berdasarkan uji aktivitas antioksidan.

### **1.4 Batasan Masalah**

1. Senyawa vanilin yang digunakan pada penelitian ini adalah vanilin p.a produksi Merck.
2. Sintesis senyawa dilakukan menggunakan metode refluks pada suhu  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  selama 1,5 jam.
3. Aktivitas antioksidan produk hasil sintesis ditentukan dengan metode DPPH yang dinyatakan dalam satuan mM.
4. Proses reaksi diidentifikasi menggunakan Kromatografi Lapis Tipis (KLT), kemudian produk hasil sintesis dikarakterisasi menggunakan instrumen spektrofotometer FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectrofotometer*) dan Kromatografi Gas–Spektrofotometer Massa (KG-SM).

### **1.5 Manfaat**

Hasil dari penelitian ini diharapkan dapat memberikan pengetahuan kepada masyarakat tentang modifikasi struktur dari senyawa vanilin melalui perpanjangan sistem konjugasi. Senyawa produk hasil sintesis diharapkan mampu memiliki aktivitas antioksidan lebih tinggi dari pada vanilin sehingga dapat digunakan sebagai alternatif senyawa antioksidan yang lebih aman dan efektif.

## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1 Vanilin

Allah SWT berfirman dalam al Quran surat Thaha (20): 53;

وَالَّذِي جَعَلَ لَكُمُ الْيَمِينَ وَالشَّامِيَّ  
 وَجَعَلَ لَكُمُ السَّمْعَ وَالْأَبْصَارَ  
 وَجَعَلَ لَكُمُ الْفَرْسَ وَالْخِجْلَ  
 وَجَعَلَ لَكُمُ اللَّيْلَ وَالنَّهَارَ  
 إِنَّ فِي ذَلِكَ لَآيَاتٍ لِّمَنْ يَعْقِلُ

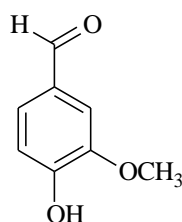
Artinya: “Yang telah menjadikan bagimu bumi sebagai hamparan dan yang telah menjadikan bagimu di bumi itu jalan-jalan, dan menurunkan dari langit air hujan. Maka kami tumbuhkan dengan air hujan itu berjenis-jenis dari tumbuh-tumbuhan yang bermacam-macam.”

Kata *azwaaajan* merupakan bentuk *jama'* dari kata *zauj* yang berarti sesuatu atau seseorang yang memiliki perbedaan. Kata *nabaatin* berarti tumbuh-tumbuhan, yaitu segala sesuatu yang Allah SWT tumbuhkan di bumi, sedangkan kata *syattaa* berarti sesuatu yang terpisah-pisah (Jamaluddin, 2003). Allah SWT menurunkan air hujan sehingga dengan air hujan tersebut dapat menjadi sebab munculnya tumbuh-tumbuhan. Di dalam ayat tersebut tumbuh-tumbuhan yang dimaksud disebut menggunakan kata *azwaaajan* dan dijelaskan menggunakan kata *nabaatin syattaa* yang dapat diartikan sebagai tumbuh-tumbuhan yang bermacam-macam, baik jenisnya, bentuknya, maupun warnanya (al Qurthubi, 2008).

Berbagai macam tumbuhan yang Allah SWT ciptakan di bumi dalam berbagai jenis, bentuk, dan warna merupakan suatu hal yang sangat menakjubkan untuk membuktikan keagungan Sang Maha Pencipta. Allah SWT menciptakan berbagai macam tumbuhan di bumi disertai dengan kandungan zat aktif tertentu agar dapat dimanfaatkan oleh makhluk hidup. Vanilin merupakan zat aktif yang terkandung di dalam tumbuhan yang biasa disebut sebagai tumbuhan vanila.

Vanilin berbentuk kristal berwarna putih atau putih kekuningan yang banyak digunakan sebagai pewangi makanan (Sastrapradja, 1978). Senyawa vanilin memberikan aroma yang khas pada vanila. Isolasi vanilin dari buah vanila dapat terjadi melalui tahap hidrolisis dengan bantuan asam kuat. Proses hidrolisis akan memutuskan ikatan glikosida antara vanilin dan glukosa (Handayani dkk., 2011).

Vanilin merupakan senyawa fenol turunan benzena yang memiliki rumus molekul  $C_8H_8O_3$  dengan gugus fungsi metoksi ( $-OCH_3$ ) pada posisi orto dan gugus aldehida ( $-COH$ ) pada posisi para. Vanilin memiliki nama lain berupa 4-hidroksi-3-metoksibenzaldehida. Dilihat dari struktur kimianya, vanilin dapat dikelompokkan sebagai senyawa organik yang memiliki aktivitas antioksidan (Shyamala dkk., 2007).



Gambar 2.1 Struktur vanilin

## 2.2 Modifikasi Struktur Vanilin

Gugus fenol yang terdapat pada senyawa vanilin menjadikannya aktif sebagai senyawa antioksidan. Penelitian Shyamala, dkk (2007) melaporkan bahwa aktivitas antioksidan senyawa vanilin masih cukup rendah sehingga untuk menetralkan senyawa radikal bebas dibutuhkan vanilin dalam konsentrasi tinggi. Berdasarkan alasan tersebut, maka perlu adanya usaha untuk meningkatkan aktivitas antioksidan vanilin, yaitu dengan cara modifikasi struktur.

Kumar *et al.* (2013) menyatakan bahwa gugus fungsi yang paling mudah bereaksi pada senyawa vanilin adalah gugus aldehida, sebab ikatan C=O pada gugus aldehida mempunyai kemampuan untuk menarik elektron yang cukup tinggi. Gugus aldehida tersebut dapat mengalami reaksi kondensasi aldol dengan senyawa yang sama-sama memiliki gugus aldehida atau pun senyawa yang memiliki gugus keton.

Modifikasi struktur merupakan salah satu bentuk usaha yang dilakukan oleh manusia untuk menambah manfaat dari vanilin. Firman Allah SWT dalam al Quran surat Ali Imran (3): 190-191:

وَاللَّيْلِ إِذَا يَغْشَىٰ وَالنَّجْمِ إِذَا تَوَلَّىٰ ۖ سُبْحَانَ الَّذِي يَخْلُقُ مَا يَشَاءُ وَيَخْتَارُ ۚ إِنَّ إِلَٰهَنَا لَعَلِيمٌ بِمَا تَعْمَلُونَ ۚ وَاللَّيْلِ إِذَا يَغْشَىٰ وَالنَّجْمِ إِذَا تَوَلَّىٰ ۖ سُبْحَانَ الَّذِي يَخْلُقُ مَا يَشَاءُ وَيَخْتَارُ ۚ إِنَّ إِلَٰهَنَا لَعَلِيمٌ بِمَا تَعْمَلُونَ ۚ

Artinya: *“Sesungguhnya dalam penciptaan langit dan bumi, dan silih bergantinya malam dan siang terdapat tanda-tanda bagi orang-orang yang berakal. (yaitu) Orang-orang yang mengingat Allah sambil berdiri atau duduk atau dalam keadan berbaring dan mereka memikirkan tentang penciptaan langit dan bumi (seraya berkata): "Ya Tuhan kami, tiadalah Engkau menciptakan Ini dengan sia-sia, Maha Suci Engkau, Maka peliharalah kami dari siksa neraka”*.

Kata *ulul albab* dalam ayat tersebut berarti orang-orang yang berakal, yaitu akal-akal yang sempurna serta memiliki kecerdasan sehingga dapat mengetahui segala sesuatu dengan hakikatnya masing-masing secara jelas dan gamblang (Katsir, 2000). Maksudnya adalah orang-orang yang selalu menggunakan pikirannya untuk mengambil manfaat dari apa-apa yang telah diciptakan oleh Allah SWT, berpikir tajam, mendalami pemahamannya, serta senantiasa

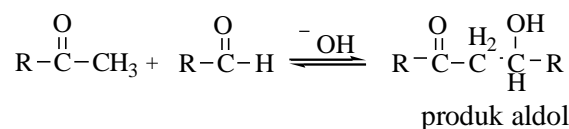
mengingat Allah SWT dalam setiap keadaan karena tidaklah Allah SWT menciptakan sesuatu tanpa adanya manfaat (sia-sia) (Shihab, 2002). Vanilin termasuk salah satu ciptaan Allah SWT yang memiliki banyak manfaat. Manfaat vanilin akan lebih banyak lagi jika manusia mau menggunakan akalinya untuk selalu berpikir, mencari, serta menggali manfaat yang dimilikinya.

### **2.3 Kondensasi Aldol**

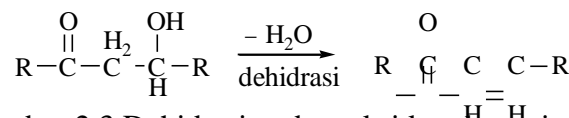
Kondensasi aldol adalah suatu reaksi di mana dua molekul kecil bergabung membentuk satu molekul besar dengan atau tanpa kehilangan molekul dari keduanya. Kondensasi aldol merupakan reaksi organik yang terjadi antara ion enolat dengan senyawa karbonil membentuk  $\beta$ -hidroksialdehida atau  $\beta$ -hidroksiketon dan diikuti dengan dehidrasi, menghasilkan sebuah enon terkonjugasi (Wade, 2006).

Secara umum ada 2 tahap mekanisme reaksi kondensasi aldol dengan katalis basa, yaitu tahap adisi dan dehidrasi. Anion enolat dapat bereaksi dengan aldehida atau keton melalui reaksi adisi nukleofilik. Anion enolat bertindak sebagai nukleofil, sedangkan aldehida atau keton bertindak sebagai elektrofil (Patrick, 2000). Menurut Fessenden dan Fessenden (1982) adisi nukleofilik pada reaksi kondensasi aldol bertujuan untuk membentuk ion alkoksida, yang kemudian merebut sebuah proton dari dalam air untuk menghasilkan produk aldol. Sedangkan dehidrasi pada kondensasi aldol menurut Grossman (2002) terjadi melalui reaksi eliminasi. Dehidrasi ini terjadi sebagai akibat dari katalis basa yang digunakan (Sykes, 1985). Reaksi kondensasi aldol secara umum terlihat pada Gambar 2.2 dan Gambar 2.3.





Gambar 2.2 Adisi nukleofilik membentuk produk aldol



Gambar 2.3 Dehidrasi pada reaksi kondensasi aldol

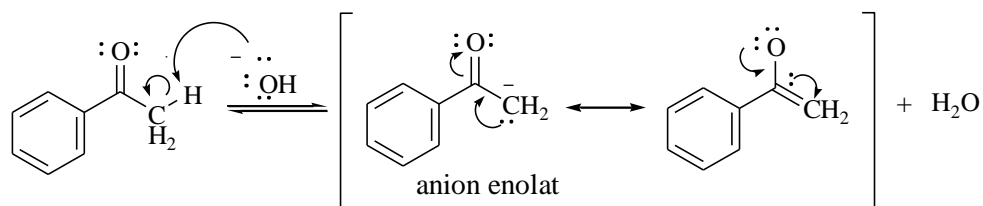
Vanilin merupakan senyawa fenol dengan gugus aldehyd tanpa memiliki atom  $\text{H}_\alpha$ , sehingga untuk membentuk senyawa baru melalui mekanisme kondensasi aldol diperlukan senyawa keton atau aldehyda lain yang memiliki atom  $\text{H}_\alpha$ . Reaksi aldol yang terjadi antara suatu aldehyda tanpa  $\text{H}_\alpha$  dengan aldehyda lain yang memiliki hidrogen  $\alpha$  disebut sebagai reaksi kondensasi aldol silang (*cross aldol condensation*). Kondensasi aldol silang juga dapat terjadi pada reaksi antara aldehyda tanpa  $\text{H}_\alpha$  dengan suatu keton (Pranowo dkk., 2010), misalnya dengan asetofenon. Asetofenon memiliki  $\text{H}_\alpha$ , yaitu atom hidrogen yang terikat langsung pada karbon karbonil. Hidrogen yang berposisi  $\alpha$  bersifat asam karena terstabilisasi-resonansi dari ion enolat produknya (Fessenden dan Fessenden, 1982).

Keberadaan NaOH sebagai katalis dalam reaksi kondensasi aldol juga memegang peranan penting. Konsentrasi NaOH yang tepat akan membantu reaksi kondensasi aldol sehingga reaksi dapat berjalan dengan baik dan produk yang dihasilkan pun akan semakin banyak (Pranowo dkk., 2010). Penelitian dari Budimarwanti dan Handayani dkk. (2010) tentang perbandingan efektivitas katalis asam dan basa dalam sintesis 2-hidroksikalkon menunjukkan bahwa sintesis senyawa organik melalui reaksi kondensasi aldol silang lebih efektif

menggunakan katalis basa dibandingkan dengan katalis asam. Sedangkan hasil penelitian dari Widyastuti (2008) tentang optimasi sintesis senyawa melalui kondensasi *Claisen-Smidt* dengan variasi konsentrasi NaOH (% b/v) 40 %; 50 %; 60 %; 70 %; dan 80 %, didapatkan hasil maksimal pada penambahan katalis basa 60 %.

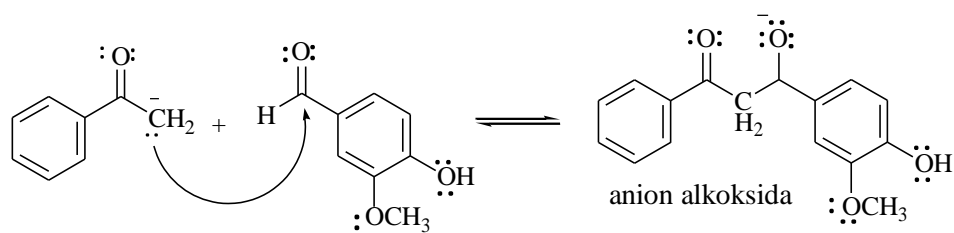
Madiyono (2002) telah mereaksikan vanilin dan asetofenon sehingga didapatkan senyawa produk berupa 3-metoksi-4-hidroksikalkon. Gugus aldehid yang dimiliki oleh senyawa vanilin dimanfaatkan untuk mereaksikan vanilin dengan asetofenon melalui reaksi kondensasi aldol. Pada penelitian tersebut, reaksi antara vanilin dan asetofenon dilakukan selama 1,5 jam dengan bantuan katalis basa NaOH 60 % menggunakan variasi suhu 30, 40, 50, 60, 70, dan 80 °C. Hasil dari penelitian tersebut menunjukkan bahwa reaksi terbaik antara senyawa vanilin dan asetofenon dilakukan pada suhu 70 °C.

Terdapat beberapa tahap mekanisme reaksi kondensasi aldol yang terjadi antara senyawa vanilin dan asetofenon, tahap pertama adalah pembentukan senyawa enolat asetofenon melalui deprotonasi senyawa akibat penambahan basa. Atom H $\alpha$  pada senyawa asetofenon memiliki sifat asam sehingga diperlukan katalis basa untuk mempercepat reaksi. Ion OH<sup>-</sup> pada katalis basa akan menyerang atom H $\alpha$  pada asetofenon sehingga senyawa asetofenon mengalami deprotonasi dan membentuk anion enolat. Pembentukan anion enolat senyawa asetofenon terlihat pada Gambar 2.4.



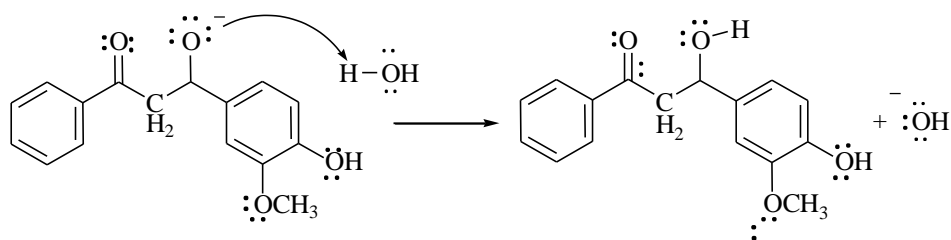
Gambar 2.4 Pembentukan anion enolat senyawa asetofenon

Tahap kedua adalah pembentukan ikatan karbon-karbon baru antara atom C $\alpha$  anion enolat senyawa asetofenon dan atom C karbonil gugus aldehida senyawa vanilin atau biasa disebut sebagai adisi nukleofilik. PEB (Pasangan Elektron Bebas) pada atom C anion enolat menyebabkannya bersifat nukleofil dan mudah menyerang atom C karbonil pada vanilin yang memiliki parsial positif sehingga didapatkan anion alkoksida. Gambar 2.5 menunjukkan pembentukan anion alkoksida dari anion asetofenon dan vanilin.



Gambar 2.5 Pembentukan anion alkoksida

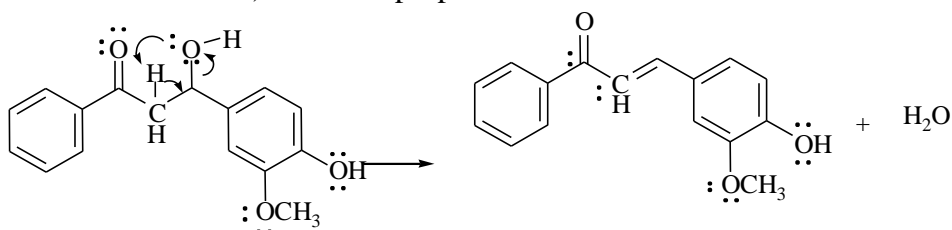
Tahap ketiga adalah pembentukan produk aldol melalui penetralan anion alkoksida dengan bantuan senyawa H<sub>2</sub>O. Tiga PEB atom oksigen pada anion alkoksida menjadikannya bersifat nukleofilik. Hal ini menyebabkan atom oksigen mudah mengikat atom hidrogen molekul H<sub>2</sub>O dalam rangka menstabilkan diri. Ikatan O-H baru yang terlepas dari molekul air akan kembali menjadi basa untuk menggantikan basa yang telah digunakan sebagai katalis. Penetralan anion alkoksida ditunjukkan pada Gambar 2.6.



Gambar 2.6 Penetrulan anion alkoksida

Tahap keempat adalah reaksi intramolekuler anion alkoksida serta dehidrasi secara spontan. Adanya gugus fenol yang berdekatan dengan atom hidrogen alfa menjadikannya tidak stabil sehingga terjadi penyerangan terhadap atom  $H_{\alpha}$ . Di sisi lain, senyawa  $H_2O$  merupakan gugus pergi yang baik sehingga dehidrasi mudah terjadi.

Terlepasnya senyawa  $H_2O$  merupakan tahap akhir dari proses reaksi dan juga penentu keberhasilan reaksi. Menurut Fessenden (1982), dehidrasi pada proses kondensasi aldol sering terjadi secara spontan bilamana produk yang dihasilkan setelah proses dehidrasi memiliki suatu ikatan rangkap yang berkonjugasi dengan suatu cincin aromatis. Senyawa target sintesis adalah senyawa 3-(4-hidroksi-3-metoksifenil)-1-fenil-2-propen-1-on. Senyawa tersebut merupakan senyawa yang memiliki cincin aromatis serta ikatan rangkap terkonjugasi. Gambar 2.7 menunjukkan pembentukan senyawa target 3-(4-hidroksi-3-metoksifenil)-1-fenil-2-propen-1-on.



Gambar 2.7 Pembentukan senyawa target (3-(4-hidroksi-3-metoksifenil)-1-fenil-2-propen-1-on) melalui tahap dehidrasi

## 2.4 Penentuan Struktur Senyawa Hasil Sintesis

### 2.4.1 Identifikasi Menggunakan KLT

Kromatografi Lapis Tipis merupakan salah satu analisis kualitatif dari suatu sampel yang ingin dideteksi dengan memisahkan komponen-komponen sampel berdasarkan perbedaan kepolaran. Prinsip kerja dari metode ini adalah memisahkan sampel berdasarkan perbedaan kepolaran antara sampel dengan pelarut yang digunakan. Biasanya fase diam yang digunakan adalah plat silika, sedangkan fase geraknya disesuaikan dengan jenis kepolaran sampel yang ingin dipisahkan. Larutan yang digunakan sebagai fase gerak disebut eluen. Semakin dekat kepolaran antara sampel dan eluen maka sampel akan semakin mudah terbawa oleh fase gerak (Skoog *et al.*, 1996).

Menurut Gandjar dan Rohman (2007) fase gerak pada KLT dapat dipilih dari beberapa referensi, akan tetapi lebih sering dengan mencoba-coba. Pada penelitian ini digunakan pelarut kloroform yang bersifat non polar karena diperkirakan senyawa hasil sintesis bersifat semi polar.

Penotolan sampel biasanya dilakukan dengan jarak tepi 1 cm. Penotolan sampel harus dilakukan dengan ukuran sekecil dan sesempit mungkin. Penotolan yang tidak tepat akan menyebabkan bercak yang menyebar dan puncak ganda. Penggunaan sampel yang terlalu banyak dapat menurunkan resolusi. Volume sampel yang ditotolkan paling sedikit adalah 0,5  $\mu\text{L}$ . Jika volume sampel yang ditotolkan lebih besar dari 2-10  $\mu\text{L}$  maka penotolan harus dilakukan secara bertahap disertai dengan pengeringan antar totolan (Gandjar dan Rohman, 2007).

Bercak pemisahan dengan metode KLT umumnya tidak berwarna sehingga perlu dilakukan pengamatan di bawah lampu ultra violet pada panjang gelombang

254 nm untuk menampakkan solut sebagai bercak yang gelap (Gandjar dan Rohman, 2007).

Data yang diperoleh dari KLT adalah nilai Rf (*Retention factor*). Nilai Rf didefinisikan sebagai perbandingan antara jarak senyawa titik awal dan jarak tepi muka pelarut dari titik awal (Gandjar dan Rohman, 2007).

$$\text{Nilai Rf} = \frac{\text{jarak yang ditempuh senyawa}}{\text{jarak yang ditempuh eluen}} \dots\dots (2.1)$$

Semakin besar nilai Rf dari sampel maka semakin besar pula jarak yang ditempuh senyawa tersebut untuk bergerak pada plat KLT. Pada identifikasi nilai Rf yang sama maka senyawa yang didapatkan dapat dikatakan memiliki karakteristik yang sama, sedangkan pada nilai Rf yang berbeda maka senyawa yang didapatkan merupakan senyawa yang berbeda (Peter, 2010).

#### **2.4.2 Karakterisasi Menggunakan Spektrofotometer FTIR**

Spektrofotometer FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectrofotometer*) merupakan suatu instrumen yang digunakan untuk analisis gugus fungsi suatu senyawa dengan memanfaatkan radiasi pada daerah infra merah. Menurut Sastrohamidjojo (2007), apabila seberkas sinar infra merah dilewatkan melalui cuplikan senyawa organik, maka sejumlah frekuensi diserap sedangkan sebagian frekuensi yang lain diteruskan atau ditransmisikan. Daerah spektra pada instrumen FTIR dibagi menjadi 3, yaitu daerah dekat (antara 0,8-2,5  $\mu\text{m}$  atau 12.500-4.000  $\text{cm}^{-1}$ ), daerah tengah (antara 2,5-25  $\mu\text{m}$  atau 4.000-400  $\text{cm}^{-1}$ ), dan daerah jauh (antara 25-1.000  $\mu\text{m}$  atau 400-10  $\text{cm}^{-1}$ ) (Gandjar dan Rohman, 2007).

Menurut Setiadi (2008), dua senyawa yang berbeda tidak akan mempunyai serapan infra merah yang sama. Sebab tipe ikatan setiap senyawa memiliki vibrasi serta lingkungan yang berbeda-beda. Setiap ikatan dalam molekul mengalami

gerakan vibrasi ke depan dan ke belakang yang konstan, rotasi atom, dan sedikit gerakan bengkakan. Ketika molekul mengabsorpsi sinar infra merah, gerakan molekul akan menaikkan intensitas. Oleh karena masing-masing frekuensi radiasi berkaitan dengan gerakan spesifik, maka jenis gerakan molekul yang dimiliki oleh sampel dapat dilihat dengan mengukur spektrum infra merahnya (Indyah, 2001). Tabel 2.1 menunjukkan karakteristik serapan inframerah dari beberapa gugus fungsi (Miryanti dkk., 2011).

Tabel 2.1 Karakteristik serapan inframerah beberapa gugus fungsi

| Gugus | Jenis Senyawa                            | Frekuensi Literatur ( $\text{cm}^{-1}$ ) |
|-------|--|--|
| C-H   | Alkana                                   | 2850 – 2960; 1350 – 1470                 |
| C-H   | Alkena                                   | 3020 - 3080; 675 – 870                   |
| C-H   | Aromatik                                 | 3000 - 3100; 675 – 870                   |
| C=C   | Alkena                                   | 1620 – 1680                              |
| C=C   | Cincin Aromatik                          | 1500 – 1600                              |
| C-O   | Alkohol, eter, asam karboksilat, ester   | 1080 – 1300                              |
| C=O   | Aldehida, keton, asam karboksilat, ester | 1690 – 1760                              |
| O-H   | Alkohol, fenol (monomer)                 | 3610 – 3640                              |
| O-H   | Alkohol, fenol (ikatan H)                | 2000 – 3600                              |

Perbedaan gugus fungsi yang diharapkan muncul pada senyawa 3-(4-hidroksi-3-metoksifenil)-1-fenil-2-propen-1-on daripada senyawa vanilin adalah hilangnya gugus aldehida pada senyawa vanilin yang diganti oleh gugus keton pada senyawa hasil sintesis. Secara umum gugus karbonil ( $\text{C}=\text{O}$ ) memberikan serapan tajam pada  $1870\text{-}1540\text{ cm}^{-1}$  yang meliputi gugus aldehida, keton, asam karboksilat, ester, amida dan laktam. Gugus keton pada senyawa asetofenon menyerap radiasi IR pada  $1686\text{ cm}^{-1}$ . Selain itu, dengan adanya sistem konjugasi yang lebih panjang dapat menurunkan frekuensi serapan IR (Silverstein *et al.*, 2005).

### 2.4.3 Karakterisasi Menggunakan KG-SM

Penelitian ini menggunakan instrumen Kromatografi Gas–Spektrofotometer Massa (KG-SM) sebagai pendukung karakterisasi struktur senyawa produk hasil sintesis. Instrumen ini dapat digunakan untuk meramalkan struktur kimia suatu senyawa dengan *output* berupa kromatogram dari KG yang didukung dengan spektra dari SM.

Kromatografi Gas–Spektrofotometer Massa merupakan gabungan dari dua instrumen dengan dua fungsi berbeda, yaitu kromatografi gas yang berfungsi untuk memisahkan komponen-komponen senyawa dalam sampel, sedangkan spektrofotometer massa berfungsi sebagai detektor untuk menganalisis komponen-komponen yang berhasil dipisahkan pada kromatografi gas (Willard, 1988).

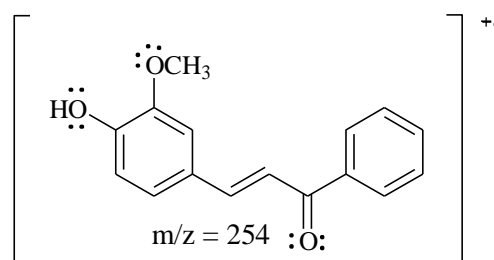
Kromatografi gas menggunakan fase gerak berupa gas yang inert, sedangkan fase diamnya dapat berupa zat padat atau zat cair (Khopkar, 2008). Pemisahan pada kromatografi gas didasarkan pada titik didih suatu senyawa dikurangi dengan semua interaksi yang mungkin terjadi antara solut dan fase diam. Fase gerak berupa gas akan mengelusi solut dari ujung kolom kemudian menghantarkannya menuju detektor sehingga diperoleh kromatogram (Gandjar dan Rohman, 2007). Pada instrumen ini, senyawa yang lebih terdistribusi pada fase gerak akan keluar dari kolom terlebih dahulu, sedangkan senyawa yang lebih terdistribusi pada fase diam akan tertahan dan keluar dari kolom lebih lama.

Analisis kualitatif dengan kromatografi gas dapat memberikan informasi tentang jumlah senyawa yang terkandung dalam sampel, sedangkan analisis kuantitatif dapat memberikan informasi kadar senyawa-senyawa dalam suatu



sampel dalam satuan perser (%). Kadar (%) suatu senyawa pada kromatografi gas dihitung berdasarkan luas puncak kromatogram, dimana puncak-puncak tersebut mirip seperti segitiga (Sastrohamidjojo, 2007).

Selanjutnya, komponen yang telah dipisahkan oleh kromatografi gas masuk ke dalam instrumen spektrofotometer massa. Pada instrumen ini, komponen senyawa sebagai molekul ditembak dengan berkas elektron sehingga didapatkan ion bermuatan positif dengan energi yang tinggi sebab adanya elektron yang terlepas dari molekul menjadi ion yang lebih kecil (Sastrohamidjojo, 2007). Spektra yang didapatkan menunjukkan grafik perbandingan massa fragmen ( $m/z$  atau  $m/e$ ) dengan kelimpahan relatif masing-masing berdasar pada tingkat kestabilannya. Kestabilan fragmen ini dipengaruhi oleh kemampuannya untuk beresonansi. Semakin stabil suatu fragmen maka kelimpahan relatifnya akan semakin tinggi. Fragmen-fragmen tersebut disusun menurut kenaikan  $m/z$  dari kiri ke kanan dan intensitas puncak sebanding dengan kelimpahan relatif fragmen-fragmen (Supratman, 2010). Berdasarkan strukturnya, hasil identifikasi senyawa produk hasil sintesis diharapkan muncul spektra dengan  $m/z$  254 seperti pada Gambar 2.8.

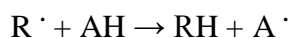


Gambar 2.8 Ion molekuler senyawa 3-(4-hidroksi-3-metoksifenil)-1-fenil-2-propen-1-on

## 2.5 Antioksidan

Antioksidan merupakan senyawa yang dapat memperlambat atau mencegah terjadinya kerusakan yang diakibatkan oleh radikal bebas dengan jalan meredam aktivitas radikal bebas atau memutus rantai reaksi oksidasi yang disebabkan oleh radikal bebas (Miryanti, 2011). Antioksidan dikenal sebagai zat yang dapat menghambat penuaan dini. Antioksidan dibagi dalam dua kelompok, yaitu antioksidan alami (antioksidan hasil ekstraksi bahan alami) dan antioksidan sintetik (antioksidan yang diperoleh dari hasil sintesis reaksi kimia) (Setiadi, 2008).

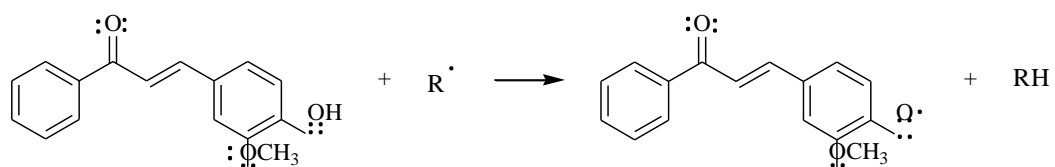
Berdasarkan mekanisme kerjanya antioksidan memiliki dua fungsi. Fungsi pertama merupakan fungsi utama dari antioksidan yaitu sebagai pemberi atom hidrogen. Antioksidan (AH) yang mempunyai fungsi utama tersebut sering disebut sebagai antioksidan primer. Fungsi kedua merupakan fungsi sekunder antioksidan, yaitu memperlambat laju antioksidan dengan berbagai mekanisme di luar mekanisme pemutusan rantai oksidasi dengan mengubah radikal ke bentuk lebih stabil (Richa, 2009). Secara umum reaksi penetralan radikal bebas oleh antioksidan seperti terlihat pada Gambar 2.9.



Gambar 2.9 Reaksi umum penetralan radikal bebas

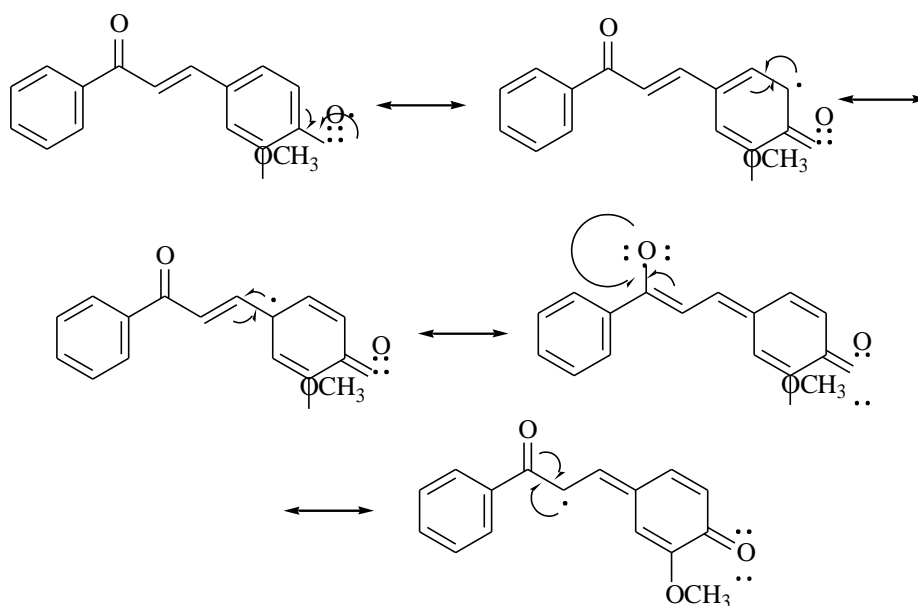
( $R \cdot$ ) sebagai senyawa radikal bebas akan menerima atom hidrogen dari senyawa antioksidan (AH) sehingga menjadi senyawa yang stabil (RH). Sedangkan senyawa antioksidan akan menjadi senyawa radikal ( $A \cdot$ ) yang lebih stabil dan tidak reaktif daripada senyawa radikal awal ( $R \cdot$ ) karena adanya sistem terkonjugasi yang dimilikinya. Gambar 2.10 memperlihatkan reaksi antara

senyawa 3-(4-hidroksi-3-metoksifenil)-1-fenil-2-propen-1-on dengan radikal bebas.



Gambar 2.10 Reaksi antara senyawa 3-(4-hidroksi-3-metoksifenil)-1-fenil-2-propen-1-on dengan radikal bebas

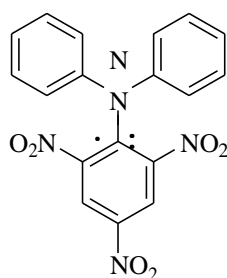
Reaksi pada Gambar 2.10 menyebabkan senyawa 3-(4-hidroksi-3-metoksifenil)-1-fenil-2-propen-1-on menjadi radikal, akan tetapi sistem terkonjugasi yang dimiliki menjadikannya tetap stabil dengan adanya struktur resonansi. Struktur resonansi yang terbentuk seperti ditunjukkan pada Gambar 2.11.



Gambar 2.11 Resonansi radikal senyawa 3-(4-hidroksi-3-metoksifenil)-1-fenil-2-propen-1-on

## 2.6 Penentuan Aktivitas Antioksidan Metode DPPH

Metode DPPH (1, 2-diphenylpicrylhydrazyl) merupakan metode uji aktivitas antioksidan yang paling sering digunakan. Larutan DPPH berwarna biru keunguan dan mempunyai absorbansi maksimal pada panjang gelombang 517 nm (Naik *et al.*, 2013). DPPH merupakan senyawa yang memiliki satu elektron tidak berpasangan pada atom Nitrogen. Elektron tak berpasangan tersebut menjadikannya sebagai senyawa radikal.

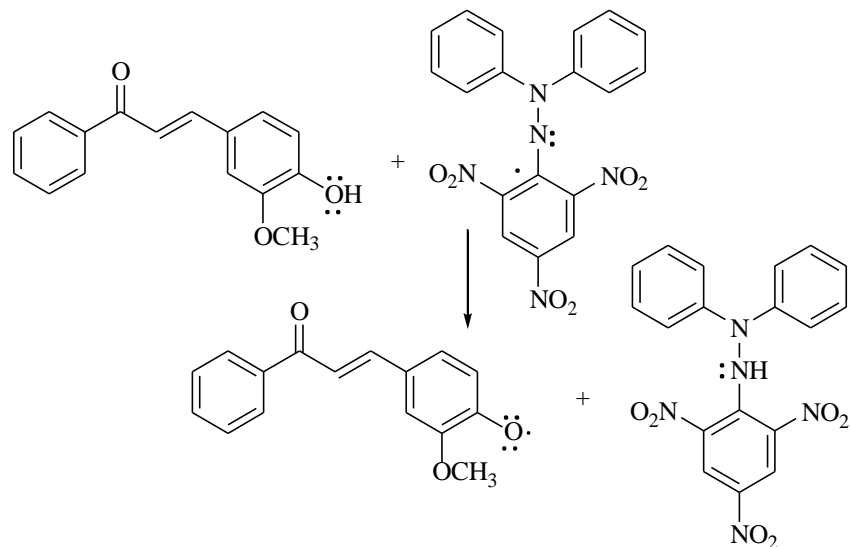


Gambar 2.12 Struktur DPPH

Radikal DPPH merupakan senyawa radikal bebas yang stabil akibat adanya delokalisasi elektron tak berpasangan. Delokalisasi elektron tersebut menjadikannya memiliki warna ungu pekat. Menurut Purwaningsih (2012), metode DPPH dipilih karena merupakan metode yang sangat sederhana, mudah dan cepat dilakukan, sangat peka, dan hanya memerlukan sedikit sampel. Molyneux (2003) menambahkan bahwa metode DPPH akan bekerja dengan baik menggunakan pelarut metanol atau etanol karena kedua pelarut tersebut tidak mempengaruhi reaksi antara sampel uji sebagai antioksidan dengan DPPH sebagai radikal bebas.

Senyawa radikal DPPH akan tereduksi menjadi DPPH-H jika larutan DPPH dicampurkan dengan senyawa yang mampu mendonorkan satu atom hidrogen.

Proses reduksi tersebut ditandai dengan hilangnya warna ungu pekat menjadi kuning pucat (Molyneux, 2003). Pengurangan intensitas warna yang terjadi berhubungan dengan jumlah elektron DPPH yang menangkap atom hidrogen (Prakash, 2007). Reaksi penetralan DPPH oleh senyawa 3-(4-hidroksi-3-metoksifenil)-1-fenil-2-propen-1-on seperti terlihat pada Gambar 2.13.



Gambar 2.13 Reaksi penetralan DPPH oleh senyawa 3-(4-hidroksi-3-metoksifenil)-1-fenil-2-propen-1-on

Parameter yang digunakan untuk menyatakan aktivitas antioksidan metode DPPH adalah nilai  $IC_{50}$  (*Inhibitory Concentration 50*), yaitu nilai yang menyatakan besar konsentrasi senyawa yang mampu menetralkan DPPH total hingga 50%. Penentuan aktivitas antioksidan senyawa dengan metode DPPH dilakukan dengan menggunakan variasi konsentrasi. Nilai  $IC_{50}$  yang rendah menunjukkan bahwa suatu senyawa mempunyai aktivitas antioksidan tinggi dan sebaliknya. Persamaan (2.2) dapat digunakan untuk menentukan nilai aktivitas antioksidan senyawa dalam satuan persen (%) (Prabawati dkk., 2012).

$$\text{Aktivitas antioksidan (\%)} = \frac{\text{Absorbansi kontrol} - \text{Absorbansi sampel}}{\text{Absorbansi kontrol}} \times 100 \quad \dots \dots (2.2)$$

## **BAB III METODE**

### **PENELITIAN**

#### **3.1 Waktu dan Tempat Penelitian**

Penelitian ini dilaksanakan pada bulan Januari - Maret 2015 di Laboratorium Kimia Organik Jurusan Kimia Universitas Islam Negeri (UIN) Maulana Malik Ibrahim Malang.

#### **3.2 Alat dan Bahan**

##### **3.2.1 Alat**

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah seperangkat alat gelas, seperangkat alat refluks, termometer, desikator, pengaduk magnet, alat penentu titik leleh, inkubator, spektronik 20, spektrofotometer UV-Vis, plat KLT GF<sub>254</sub>, spektrofotometer FTIR, dan KG-SM.

##### **3.2.2 Bahan**

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah vanilin p.a Merck, asetofenon, etanol 96 %, NaOH p.a, akuades, HCl 37 %, DPPH, kloroform, aseton, vitamin C, dan BHT (*Butylated Hydroxytoluene*).

#### **3.3 Rancangan Penelitian**

Penelitian ini dilakukan melalui pengujian eksperimental di laboratorium. Sintesis senyawa dilakukan dengan menggunakan variasi mol vanilin:asetofenon sebesar 1:1, 1:1,5, dan 1,5:1. Sintesis dilakukan dengan mereaksikan semua bahan menggunakan metode refluks pada suhu 70 °C selama 1,5 jam. Senyawa hasil sintesis diuji kemurniannya dengan mengukur titik lelehnya. Kemudian

identifikasi senyawa target hasil sintesis dilakukan menggunakan KLT, selanjutnya senyawa produk hasil sintesis dikarakterisasi menggunakan instrumen spektrofotometer FTIR dan KG-SM.

Uji aktivitas antioksidan terhadap DPPH dilakukan dengan variasi konsentrasi (K) yaitu:  $K_1 = 0,025$  mM;  $K_2 = 0,05$  mM;  $K_3 = 0,1$  mM;  $K_4 = 0,2$  mM; dan  $K_5 = 0,5$  mM.

### **3.4 Tahapan Penelitian**

Penelitian ini dilakukan dengan tahapan sebagai berikut:

1. Sintesis senyawa 3-(4-hidroksi-3-metoksifenil)-1-fenil-2-propen-1-on dengan mereaksikan vanilin dan asetofenon melalui reaksi kondensasi aldol.
2. Identifikasi senyawa target dilakukan dengan metode KLT.
3. Karakterisasi senyawa produk hasil sintesis dilakukan menggunakan spektrofotometer FTIR dan KG-SM.
4. Uji aktivitas antioksidan senyawa produk terhadap DPPH.
5. Analisis data.

### **3.5 Prosedur Penelitian**

#### **3.5.1 Sintesis Senyawa 3-(4-hidroksi-3-metoksifenil)-1-fenil-2-propen-1-on (Madiyono, 2002)**

Sebanyak 2,5 g vanilin (0,0164 mol) dilarutkan dalam 15 mL etanol 96 %. Dimasukkan larutan ke dalam labu leher tiga yang dilengkapi dengan pendingin, pengaduk magnet, termometer, dan penangas air. Ditambah 1,91 mL (0,0164 mol) asetofenon dan 10 mL NaOH 60 %. Campuran direfluks pada suhu 70 °C selama



1,5 jam, kemudian didinginkan pada suhu kamar. Campuran kemudian diencerkan dengan akuades secukupnya dan diasamkan dengan HCl 10 % hingga pH = 1. Padatan yang terbentuk dipisahkan dengan cara dekantasi, kemudian dikeringkan dalam desikator. Setelah kering, padatan ditimbang, ditentukan titik lelehnya dengan alat penentu titik leleh dan diidentifikasi senyawa target hasil sintesis menggunakan KLT.

Variasi mol vanilin:asetofenon yang digunakan pada sintesis senyawa 3-(4-hidroksi-3-metoksifenil)-1-fenil-2-propen-1-on tertera pada Tabel 3.1.

Tabel 3.1 Variasi mol vanilin:asetofenon pada sintesis senyawa 3-(4-hidroksi-3-metoksifenil)-1-fenil-2-propen-1-on

| No. | Vaasi mol vanilin: setofenon | Vanilin (g) | Asetofenon (mL) |
|-----|------------------------------|-------------|-----------------|
| 1.  | 1,0 : 1,0                    | 2,5         | 1,91            |
| 2.  | 1,0 : 1,5                    | 2,5         | 2,87            |
| 3.  | 1,5 : 1,0                    | 3,74        | 1,91            |

### 3.5.2 Identifikasi Senyawa Produk Hasil Sintesis Metode KLT

Dilakukan aktivasi terhadap plat KLT silika GF<sub>254</sub> menggunakan oven pada suhu 100 °C selama 20 menit. Selanjutnya vanilin dan ketiga senyawa hasil sintesis ditotolkan pada plat KLT dengan jarak 1,0 cm dari tepi bawah plat menggunakan pipa kapiler sebanyak 1 totolan. Plat dimasukkan ke dalam *chamber* yang berisikan eluen berupa kloroform sebanyak 5 mL. Selanjutnya, plat silika gel diangkat dan dikeringkan. Lalu disinari dengan sinar UV pada panjang gelombang 254 nm. Diamati dan dibandingkan spot yang terbentuk dari masing-masing totolan. Senyawa produk hasil sintesis selanjutnya dikarakterisasi menggunakan instrumen spektrofotometer FTIR dan KG-SM.

### 3.5.3 Karakterisasi Struktur Senyawa Produk Hasil Sintesis

#### 3.5.3.1 Karakterisasi Menggunakan Spektrofotometer FTIR

Identifikasi gugus fungsi senyawa produk dikarakterisasi dengan spektrofotometer FTIR Varian tipe FT 1000. Senyawa produk dicampurkan dengan gerusan *pellet* KBr. Selanjutnya campuran diletakkan di *cell holder* yang dilewati berkas sinar dan dibuat spektra IR pada rentang bilangan gelombang 4000 – 400  $\text{cm}^{-1}$ . Hasil spektra IR senyawa produk dibandingkan dengan spektra IR senyawa vanilin.

#### 3.5.3.2 Karakterisasi Menggunakan KG-SM

Sebanyak 1  $\mu\text{L}$  senyawa produk yang telah dilarutkan dengan aseton diinjeksikan dengan menggunakan *syringe* ke dalam tempat KG-SM QP2010S SHIMADZU dengan kondisi operasional sebagai berikut:

|                      |  |
|----------------------|--|
| Jenis kolom          | : AGILENTJ%W DB-1                                |
| Panjang kolom        | : 30 meter                                       |
| Detektor             | : QP2010   |
| Oven                 | : terprogram 80 °C (5 menit) → 270 °C (57 menit) |
| Temperatur injektor  | : 300 °C   |
| Tekanan gas          | : 16,5 kPa                                       |
| Kecepatan aliran gas | : 0,5 mL/menit (konstan)                         |
| Gas pembawa          | : Helium   |

### 3.5.4 Penentuan Aktivitas Antioksidan Senyawa Metode DPPH (Naik *et al.*, 2013)

#### 3.5.4.1 Penentuan Panjang Gelombang Maksimum

Dimasukkan etanol sebanyak 1 mL ke dalam kuvet, kemudian ditambahkan larutan DPPH 0,1 mM sebanyak 4 mL. Selanjutnya dicari panjang gelombang maksimum larutan dengan spektrofotometer UV-Vis dan dicatat hasil pengukuran yang diperoleh untuk digunakan sebagai data pada tahap selanjutnya.

#### 3.5.4.2 Penentuan Waktu Kestabilan

Dibuat larutan senyawa produk dengan konsentrasi 0,5 mM sebanyak 100 mL, kemudian diambil larutan sebanyak 1 mL dan dimasukkan ke dalam tabung reaksi. Ditambahkan 0,1 mM larutan DPPH sebanyak 4 mL, kemudian dicari waktu kestabilan setelah inkubasi pada suhu 37 °C pada rentangan waktu 5 – 200 menit dengan interval 5 menit. Campuran diukur menggunakan spektrometri pada panjang gelombang maksimum.

#### 3.5.4.3 Penentuan Aktivitas Antioksidan Senyawa Produk

Pembuatan kontrol: pelarut etanol diambil sebanyak 1 mL dan dimasukkan dalam tabung reaksi, kemudian ditambahkan larutan DPPH 0,1 mM sebanyak 4 mL. Tabung reaksi ditutup dengan *aluminium foil*, kemudian diinkubasi pada suhu 37 °C selama waktu kestabilan yang diperoleh pada tahap sebelumnya. Setelah itu diukur absorbansi campuran dengan menggunakan UV-Vis pada panjang gelombang maksimum.

Dilakukan senyawa produk hasil sintesis dalam pelarut etanol dengan konsentrasi 0,025; 0,05; 0,1; 0,2; dan 0,5 mM. Kemudian disiapkan 5 tabung reaksi dan di isi masing-masing tabung reaksi dengan 1 mL larutan sampel yang berbeda kemudian ditambahkan DPPH 0,1 mM sebanyak 4 mL. Setelah itu larutan ditutup dengan *aluminium foil* dan diinkubasi dengan suhu 37 °C pada waktu kestabilan. Larutan campuran kemudian diukur absorbansinya menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang maksimum. Data absorbansi yang diperoleh dari tiap konsentrasi dihitung nilai persen (%) aktivitas antioksidan dengan persamaan 3.1.

$$(\ ) \text{ ————— } \dots\dots(3.1)$$

Setelah didapatkan nilai persen (%) aktivitas antioksidan sampel, selanjutnya sampel dihitung nilai  $IC_{50}$  nya dengan menggunakan persamaan regresi.

Senyawa pembanding berupa vanilin, vitamin C, dan BHT diperlakukan sama seperti sampel akan tetapi larutan sampel yang digunakan diganti dengan larutan vanilin, vitamin C, dan BHT secara bergantian dengan masing-masing konsentrasi seperti tertera pada Tabel 3.2.

Tabel 3.2 Konsentrasi senyawa pembanding

| Senyawa          | Konsentrasi |       |       |       |       |
|------------------|-------------|-------|-------|-------|-------|
|                  | $K_1$       | $K_2$ | $K_3$ | $K_4$ | $K_5$ |
| <b>Vanilin</b>   | 0,2         | 0,4   | 0,6   | 0,8   | 1,0   |
| <b>Vitamin C</b> | 0,025       | 0,05  | 0,1   | 0,2   | 0,5   |
| <b>BHT</b>       | 0,025       | 0,05  | 0,1   | 0,2   | 0,5   |

### 3.5.5 Analisis Data

Analisis data pada penelitian ini dilakukan dengan menghitung persen (%) aktivitas antioksidan yang diperoleh dari data absorbansi sampel dan pembanding vanilin, vitamin C, serta BHT pada konsentrasi masing-masing. Setelah didapatkan data persen (%) aktivitas antioksidan pada masing-masing konsentrasi sampel dan pembanding, kemudian dilakukan perhitungan nilai  $IC_{50}$  dengan menggunakan persamaan regresi yang menyatakan hubungan antara log konsentrasi sampel (x) dengan persen (%) aktivitas antioksidan (y). Setelah itu, dibandingkan nilai  $IC_{50}$  sampel dengan senyawa pembanding.

## BAB IV

### HASIL DAN PEMBAHASAN

#### 4.1 Sintesis Senyawa 3-(4-hidroksi-3-metoksifenil)-1-fenil-2-propen-1-on

Senyawa 3-(4-hidroksi-3-metoksifenil)-1-fenil-2-propen-1-on disintesis dengan cara mereaksikan senyawa vanilin dan asetofenon melalui reaksi kondensasi aldol. Larutan basa NaOH 60 % digunakan untuk mempercepat laju reaksi kondensasi aldol yang terjadi. Pada penelitian ini, metode refluks digunakan untuk memaksimalkan proses sintesis, yaitu dengan menggunakan suhu pemanasan 70 °C selama 1,5 jam.

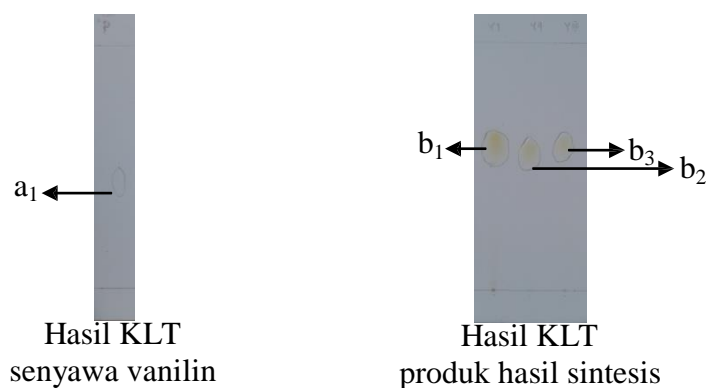
Sintesis senyawa 3-(4-hidroksi-3-metoksifenil)-1-fenil-2-propen-1-on dilakukan melalui tiga variasi perbandingan mol antara senyawa vanilin dan asetofenon yaitu sebesar (vanilin:asetofenon) 1:1; 1:1,5; dan 1,5:1. Hasil dari masing-masing sintesis senyawa tertera pada Tabel 4.1. Berdasarkan data pada Tabel 4.1, produk hasil sintesis terbaik didapatkan dari hasil reaksi kedua melalui perbandingan mol (vanilin:asetofenon) 1:1,5, yang memiliki kemurnian 87,02 % dan persen hasil sebesar 76,56 %.

Tabel 4.1 Hasil sintesis senyawa 3-(4-hidroksi-3-metoksifenil)-1-fenil-2-propen-1-on

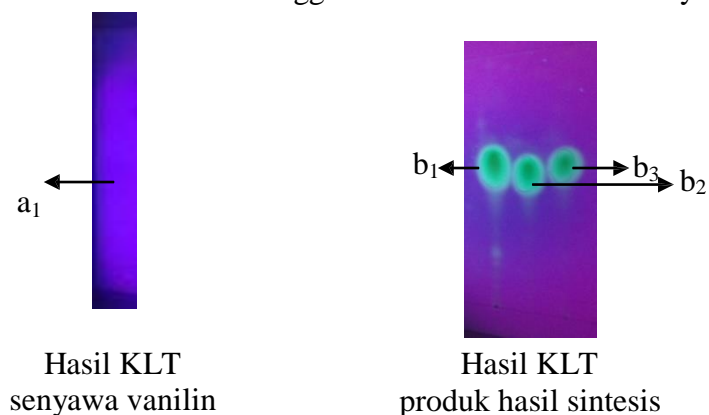
| Sifat               | Produk hasil sintesis I<br>(vanilin:asetofenon 1:1) | Produk hasil sintesis II<br>(vanilin:asetofenon 1:1,5) | Produk hasil sintesis III<br>(vanilin:asetofenon 1,5:1) |
|---------------------|---|--|---|
| <b>Bentuk</b>       | Padatan   | Padatan  | Padatan   |
| <b>Warna</b>        | Kuning  | Kuning terang  | Kuning kecoklatan                                       |
| <b>Titik leleh</b>  | 76 °C   | 65 °C  | 72 °C   |
| <b>Berat</b>        | 2,2284 g  | 3,6689 g   | 2,1812 g  |
| <b>Kemurnian</b>    | 84,91 %   | 87,02 %  | 68,05 %   |
| <b>Persen hasil</b> | 45,37 %   | 76,56 %  | 35,59 %   |

#### 4.2 Identifikasi Senyawa Produk Hasil Sintesis Metode KLT

Produk hasil sintesis yang didapatkan diidentifikasi dengan metode KLT (Kromatografi Lapis Tipis) menggunakan kloroform sebagai eluen. Identifikasi senyawa menggunakan KLT dilakukan untuk mengetahui adanya kemungkinan terbentuknya senyawa target berdasarkan spot yang terbentuk. Spot yang memiliki jarak tempuh berbeda dengan spot bahan awal dapat dinyatakan sebagai senyawa produk hasil sintesis. Ketiga produk hasil sintesis yang didapatkan dielusi pada satu plat silika GF<sub>254</sub> 10x5 cm menggunakan vanilin sebagai pembanding. Hasil dari identifikasi menggunakan KLT terlihat seperti pada Gambar 4.1 dan Gambar 4.2.



Gambar 4.1 Hasil identifikasi menggunakan KLT di bawah cahaya ruang



Gambar 4.2 Hasil identifikasi menggunakan KLT di bawah sinar UV

Gambar 4.1 dan Gambar 4.2 menunjukkan bahwa masing-masing totolan memiliki spot dengan warna dan jarak elusi yang berbeda dengan vanilin, baik ketika di bawah cahaya ruang maupun di bawah sinar UV. Hal ini menunjukkan bahwa reaksi telah terjadi dan senyawa baru telah terbentuk. Warna dan Rf dari masing-masing spot tertera pada Tabel 4.2.

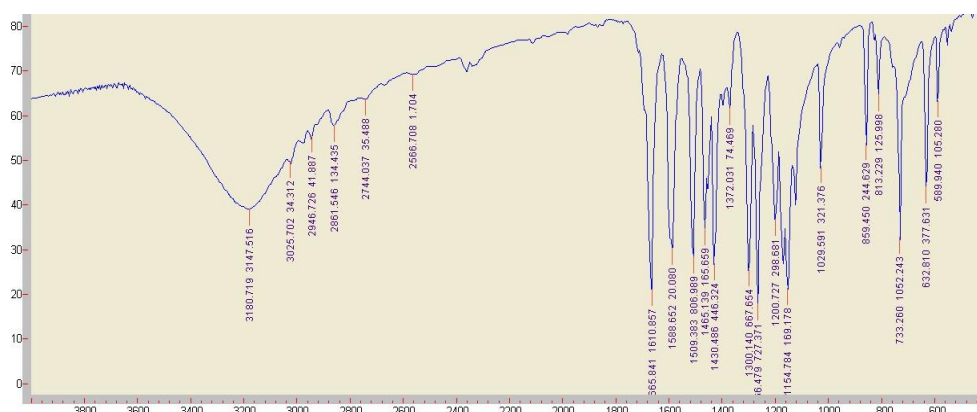
Tabel 4.2 Hasil analisis menggunakan KLT

| Spot                         | Warna        |          | Rf     |
|------------------------------|--------------|----------|--------|
|                              | Cahaya ruang | Sinar UV |        |
| Vanilin (a <sub>1</sub> )    | -            | Gelap    | 0,4375 |
| Produk I (b <sub>1</sub> )   | Kuning       | Hijau    | 0,5625 |
| Produk II (b <sub>2</sub> )  | Kuning       | Hijau    | 0,5375 |
| Produk III (b <sub>3</sub> ) | Kuning       | Hijau    | 0,5625 |

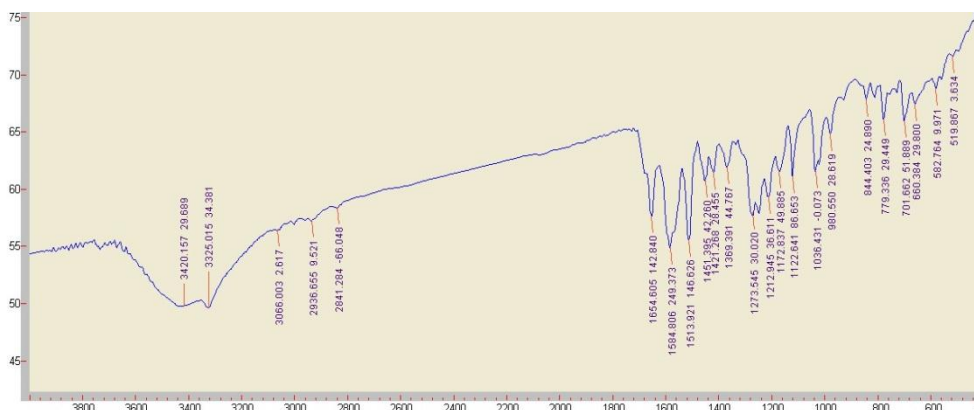
### 4.3 Karakterisasi Senyawa Produk Hasil Sintesis

#### 4.3.1 Karakterisasi Menggunakan Spektrofotometer FTIR

Karakterisasi senyawa menggunakan FTIR dilakukan untuk mengetahui adanya beberapa gugus fungsi dari senyawa target. Serapan yang diharapkan muncul pada produk hasil sintesis adalah keton ( $-C=O$ ); metoksi ( $-O-CH_3$ ); dan alkohol ( $-OH$ ) yang merupakan gugus fungsi dari senyawa target. Gambar 4.3 berikut menampilkan spektra vanilin dan Gambar 4.4 menampilkan spektra produk hasil sintesis pertama.



Gambar 4.3 Spektra FTIR vanilin



Gambar 4.4 Spektra FTIR produk hasil sintesis I

Hasil analisis spektra FTIR senyawa vanilin diperoleh serapan pada daerah  $3180\text{ cm}^{-1}$  yang karakteristik untuk vibrasi ulur O-H. Vibrasi ulur  $\text{Csp}^3\text{-H}$  muncul pada daerah  $2861\text{ cm}^{-1}$  dan daerah  $3025\text{ cm}^{-1}$  untuk vibrasi ulur  $\text{Csp}^2\text{-H}$ . Pita uluran C-O-C memberikan serapan pada daerah  $1266\text{ cm}^{-1}$ , sedangkan serapan akibat adanya uluran C=C aromatik muncul pada serapan di daerah  $1588\text{ cm}^{-1}$  dan  $1465\text{ cm}^{-1}$ . Serapan C=O aldehida muncul pada daerah  $1665\text{ cm}^{-1}$  yang didukung oleh serapan C-H aldehida pada daerah  $2744\text{ cm}^{-1}$ . Kebanyakan aldehida memperlihatkan serapan C-H pada dua pita sedang. Adanya kedua buah pita merupakan hasil vibrasi ulur dasar C-H aldehida dan vibrasi bengkokan C-H aldehida yang biasanya terletak didekat  $1390\text{ cm}^{-1}$ . Namun, aldehida yang pita bengkokan C-Hnya tergeser cukup jauh dari  $1390\text{ cm}^{-1}$  hanya akan teramati satu pita uluran C-H saja (Silverstein dkk., 1986).

Identifikasi senyawa produk hasil sintesis menggunakan spektrofotometer FTIR menunjukkan serapan pada daerah  $3420\text{ cm}^{-1}$  yang karakteristik untuk vibrasi ulur O-H. Vibrasi ulur  $\text{Csp}^3\text{-H}$  muncul pada daerah  $2935\text{ cm}^{-1}$  sedangkan vibrasi ulur  $\text{Csp}^2\text{-H}$  muncul pada daerah  $3066\text{ cm}^{-1}$ . Serapan akibat adanya uluran C=C aromatik muncul pada serapan di daerah  $1584\text{ cm}^{-1}$  dan  $1421\text{ cm}^{-1}$ ,



sedangkan serapan akibat uluran C-O-C muncul pada daerah  $1273\text{ cm}^{-1}$ . Serapan yang muncul dari pita serapan ulur C=O keton diperlihatkan pada daerah 1870-1540  $\text{cm}^{-1}$ . Akibat adanya konjugasi antara gugus keton dengan sebuah ikatan C=C, maka menyebabkan terjadinya delokalisasi elektron-elektron kedua buah gugus tak jenuh. Delokalisasi elektron gugus C=O mengurangi kerapatan ikatan rangkap C=O sehingga menghasilkan serapan pada daerah  $1654\text{ cm}^{-1}$  (Silverstein dkk., 1986).

Hasil analisis menunjukkan bahwa perbedaan spektra terletak pada adanya gugus aldehida yang terlihat pada spektra vanilin dan gugus keton terlihat pada spektra produk hasil sintesis. Tabel 4.3 merupakan tabel hasil analisis spektra FTIR senyawa vanilin dan senyawa produk hasil sintesis.

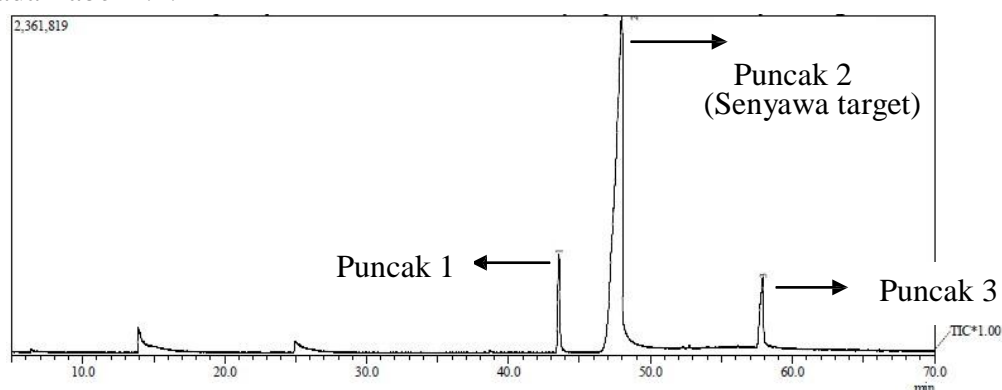
Tabel 4.3 Hasil analisis spektra FTIR

| Gugus fungsi         | Bilangan gelombang ( $\text{cm}^{-1}$ ) |                        |
|----------------------|---|------------------------|
|                      | Senyawa vanilin                         | Senyawa hasil sintesis |
| -OH alkohol          | 3180                                    | 3420                   |
| -C-O alkohol         | 1200                                    | 1212                   |
| -C-O eter            | 1266                                    | 1273                   |
| -Csp <sup>3</sup> -H | 2946                                    | 2936                   |
| -Csp <sup>2</sup> -H | 3025                                    | 3066                   |
| -C=C-aromatik        | 1588;1465                               | 1584;1421              |
| -C=O keton           | -                                       | 1654                   |
| -C=O aldehida        | 1665                                    | -                      |
| -C-H aldehida        | 2744                                    | -                      |

#### 4.3.2 Karakterisasi Menggunakan KG-SM

Karakterisasi senyawa produk hasil sintesis menggunakan KG-SM dilakukan untuk memastikan adanya senyawa target pada produk hasil sintesis. Banyaknya puncak yang muncul pada kromatogram menunjukkan jumlah senyawa yang terkandung pada produk hasil sintesis. Puncak kromatogram yang didapatkan disertai dengan persen areanya dalam satuan persen (%) dan perkiraan

senyawanya berdasarkan nilai  $m/z$ . Kromatogram dari produk hasil sintesis pertama dengan perbandingan mol (vanilin:asetofenon) 1:1 ditunjukkan pada Gambar 4.5. Pada Gambar 4.5 diperlihatkan bahwa produk hasil sintesis pertama mengandung tiga senyawa yang ditunjukkan dengan tiga puncak utama. Persen area dan  $R_t$  dari masing-masing puncak pada kromatogram produk I disajikan pada Tabel 4.4.



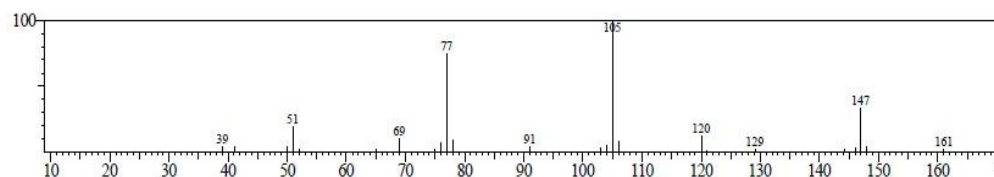
Gambar 4.5 Kromatogram senyawa produk sintesis I

Tabel 4.4 Persen area senyawa dan  $R_t$  pada kromatogram produk I

| Puncak ke- | Persen area (%) | $R_t$ (min) | Senyawa   |
|------------|-----------------|-------------|---|
| I          | 7,17            | 43,551      | 1-fenil-1-butanon   |
| II         | 84,91           | 47,985      | 3-(4-hidroksi-3-metoksifenil)-1-fenil-2-propen-1-on       |
| III        | 7,92            | 57,919      | 3-(4-hidroksi-3-metoksifenil)-1,5-difenilpentena-1,5-dion |

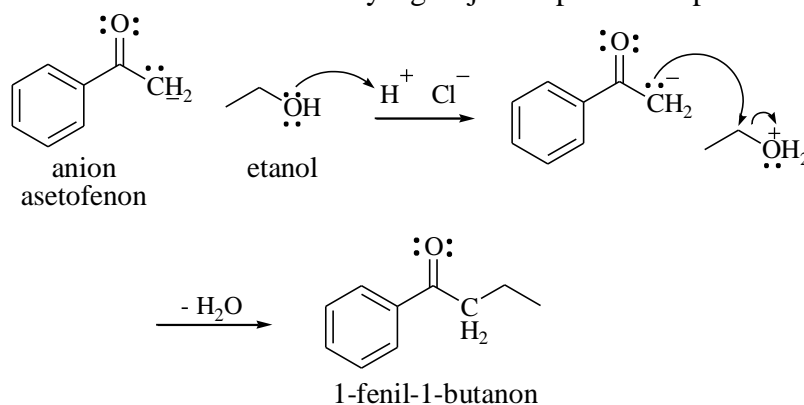
Puncak pertama yang muncul pada menit 43,551 dengan persen area sebesar 7,17 % memiliki spektra massa seperti ditunjukkan pada Gambar 4.6. Berdasarkan penelusuran *library*, pola spektra massa pada Gambar 4.6 memiliki kemiripan dengan senyawa 3-metil-1-fenil-1-butanon yang memiliki berat molekul 162 g/mol dengan indeks kemiripan 85. Dilihat dari struktur senyawanya, senyawa 3-metil-1-fenil-1-butanon memiliki gugus geminal dimetil yang akan

memberikan puncak serapan FTIR pada bilangan gelombang  $1375\text{ cm}^{-1}$  (Suhando dkk., 2013). Akan tetapi dari hasil analisis spektra FTIR produk hasil sintesis pada Gambar 4.4 tidak didapatkan serapan pada bilangan gelombang tersebut sehingga puncak spektra dengan nilai  $m/z$  161 tidak dapat digunakan sebagai data hasil akhir.



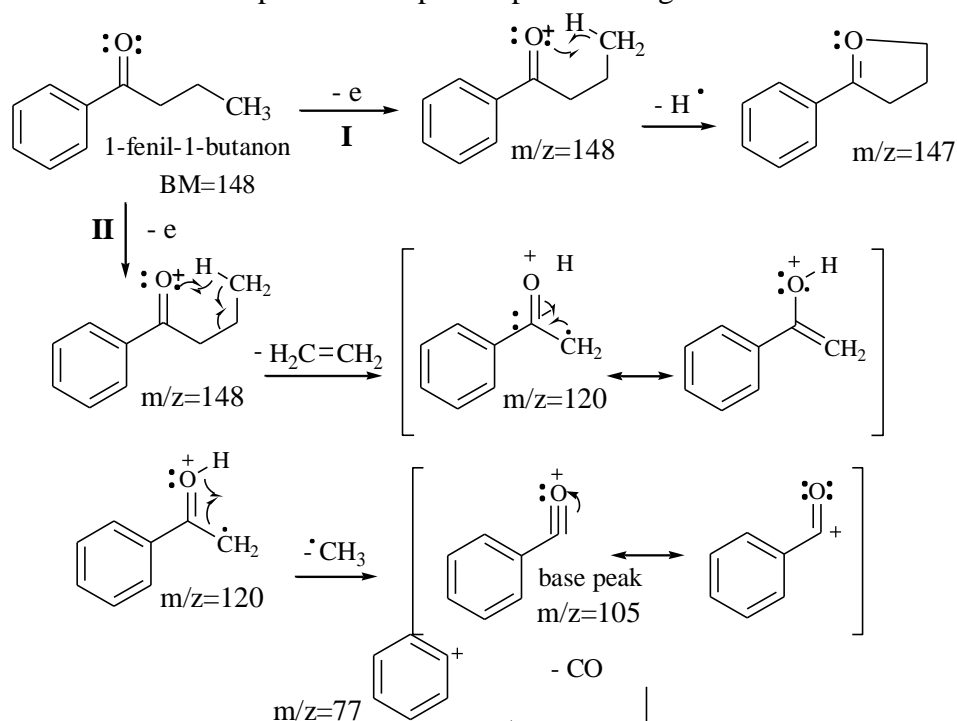
Gambar 4.6 Spektra massa senyawa 1-fenil-1-butanon

Gambar 4.6 memperlihatkan bahwa puncak spektra selanjutnya memiliki nilai  $m/z$  147. Berdasarkan penelusuran *library*, puncak tersebut memiliki kemiripan dengan senyawa 1-fenil-1-butanon yang memiliki indeks kemiripan 86 dengan berat molekul  $148\text{ g/mol}$ . Pada proses reaksi sintesis, senyawa 1-fenil-1-butanon merupakan senyawa hasil reaksi samping yang terbentuk dari anion enolat asetofenon dengan pelarut etanol. Reaksi berlangsung ketika penambahan larutan HCl 10 %. Mekanisme reaksi yang terjadi dapat dilihat pada Gambar 4.7.



Gambar 4.7 Mekanisme reaksi pembentukan 1-fenil-1-butanon

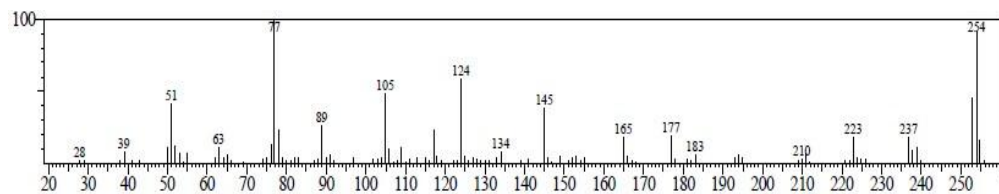
Pola fragmentasi yang terjadi pada senyawa 1-fenil-1-butanon dapat ditampilkan pada Gambar 4.8. Pada Gambar 4.8, pola fragmentasi pertama terjadi ketika ion molekul kehilangan radikal hidrogen sehingga didapatkan puncak dengan nilai  $m/z$  147. Pada pola fragmentasi kedua, ion molekul kehilangan molekul etena melalui penataan ulang Mc Lafferty sehingga didapatkan puncak dengan nilai  $m/z$  120 (Silverstein, 1986). Fragmentasi selanjutnya terjadi melalui pelepasan radikal metil dan didapatkan puncak dengan  $m/z$  105. Setelah itu, karbon monoksida terlepas dan didapatkan puncak dengan nilai  $m/z$  77.



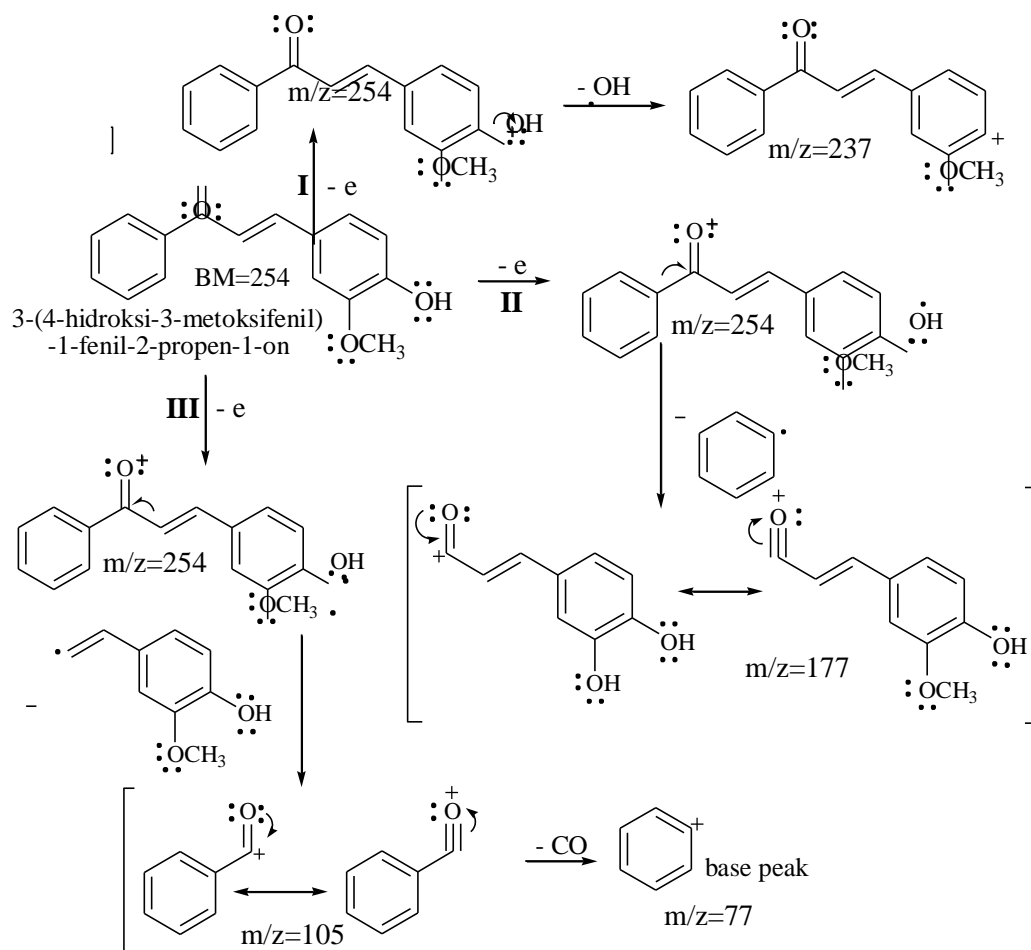
Gambar 4.8 Pola fragmentasi senyawa 1-fenil-1-butanon

Puncak kedua pada Gambar 4.6 muncul pada menit 47,985. Puncak ini merupakan puncak dari senyawa 3-(4-hidroksi-3-metoksifenil)-1-fenil-2-propen-1-on dengan nilai  $m/z$  254. Nilai 254 sesuai dengan berat molekul senyawa 3-(4-hidroksi-3-metoksifenil)-1-fenil-2-propen-1-on yang merupakan senyawa target

hasil reaksi kondensasi aldol antara senyawa vanilin dan asetofenon. Spektra massa senyawa 3-(4-hidroksi-3-metoksifenil)-1-fenil-2-propen-1-on yang memiliki puncak dasar pada  $m/z$  77 dapat ditunjukkan pada Gambar 4.9.



Gambar 4.9 Spektra massa senyawa 3-(4-hidroksi-3-metoksifenil)-1-fenil-2-propen-1-on

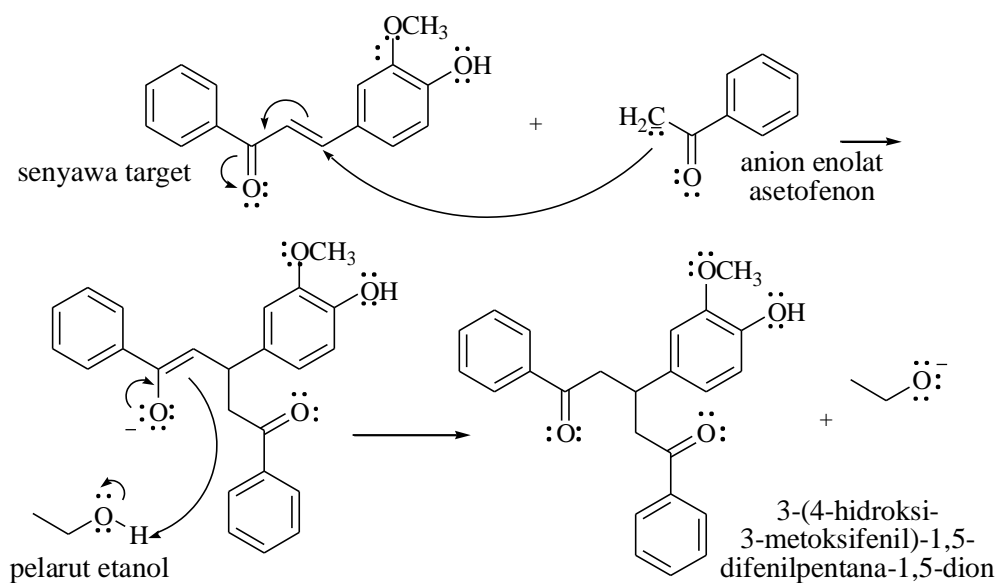


Gambar 4.10 Pola fragmentasi senyawa 3-(4-hidroksi-3-metoksifenil)-1-fenil-2-propen-1-on

Gambar 4.10 memperlihatkan pola fragmentasi senyawa 3-(4-hidroksi-3-metoksifenil)-1-fenil-2-propen-1-on. Pada Gambar 4.10 terlihat bahwa pola fragmentasi pertama dapat terjadi melalui pemutusan radikal hidroksil sehingga didapatkan puncak dengan nilai  $m/z$  237. Pada pola fragmentasi kedua radikal benzil terlepas dari ion molekul dan didapatkan puncak dengan nilai  $m/z$  177. Sedangkan pada pola fragmentasi ketiga, ion molekul melepas senyawa radikal dengan massa 149, didapatkan puncak dengan  $m/z$  105. Fragmentasi selanjutnya terjadi melalui pelepasan molekul karbon monoksida sehingga didapatkan puncak dengan  $m/z$  77.

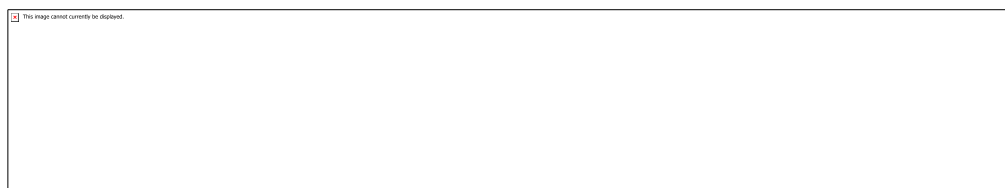
Puncak ketiga dari Gambar 4.6 muncul pada menit 57,919 dengan persen area sebesar 7,92 %. Berdasarkan spektra yang didapatkan, ion molekul puncak ketiga memiliki nilai  $m/z$  374. Nilai  $m/z$  374 sesuai dengan berat molekul senyawa 3-(4-hidroksi-3-metoksifenil)-1,5-difenilpentana-1,5-dion, yaitu senyawa produk adisi Michael antara senyawa target dengan anion enolat dari asetofenon.

Reaksi adisi Michael yang terjadi terlihat pada Gambar 4.11.

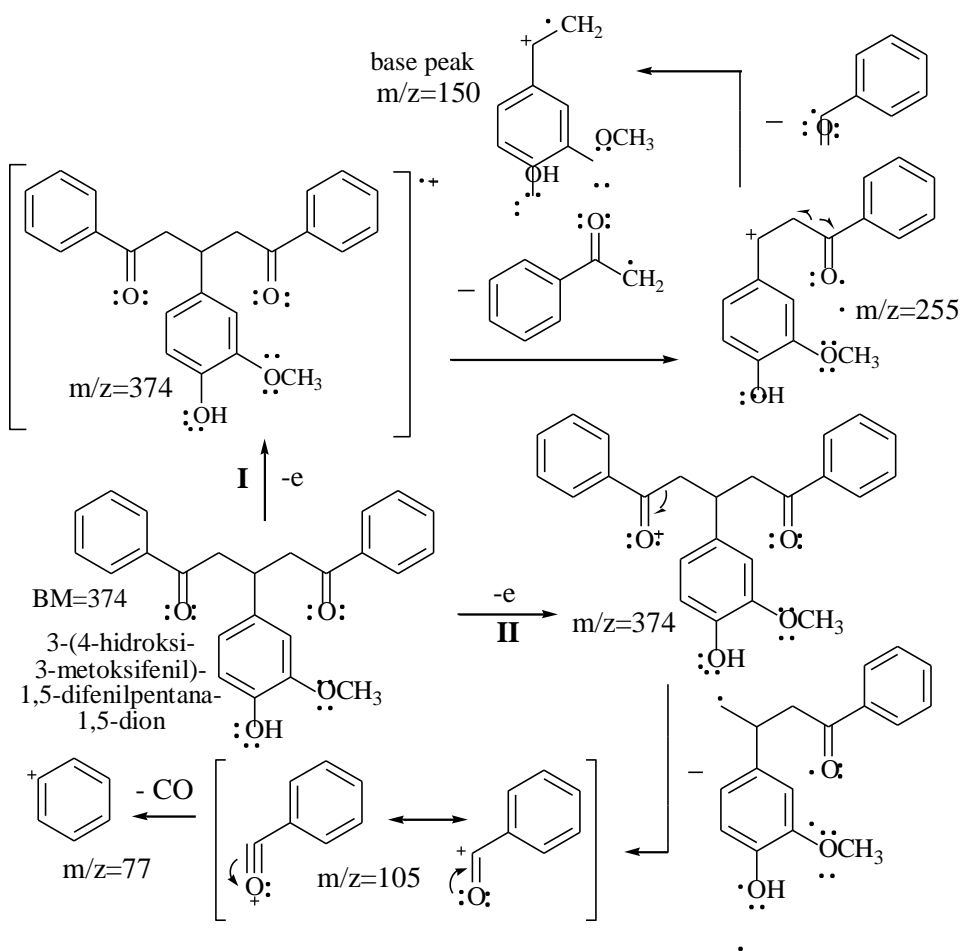


Gambar 4.11 Mekanisme reaksi adisi Michael senyawa 3-(4-hidroksi-3-metoksifenil)-1,5-difenilpentana-1,5-dion

Adisi Michael merupakan reaksi pesaing yang terjadi pada reaksi kondensasi aldol antara vanilin dan asetofenon. Anion dari asetofenon yang diharapkan hanya menyerang atom C karbonil senyawa vanilin ternyata juga menyerang atom C karbonil dari senyawa target. Spektra massa senyawa 3-(4-hidroksi-3-metoksifenil)-1,5-difenilpentana-1,5-dion dapat dilihat pada Gambar 4.12 dan pola fragmentasi pada Gambar 4.13.

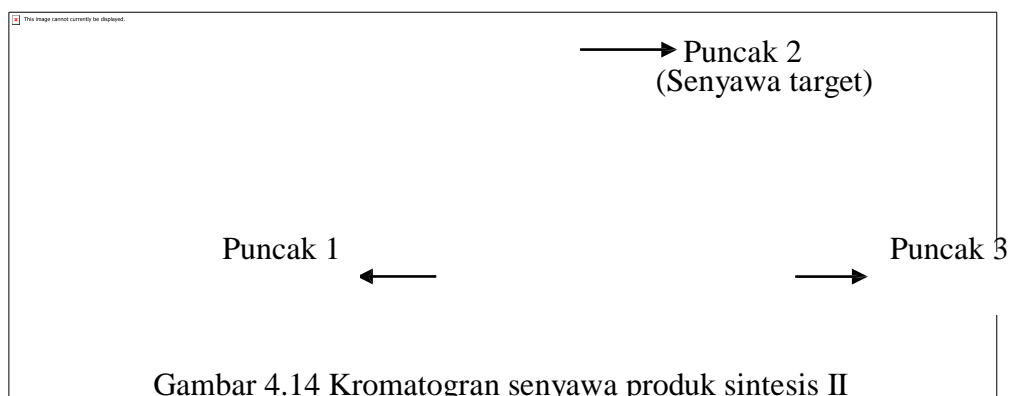


Gambar 4.12 Spektra massa senyawa 3-(4-hidroksi-3-metoksifenil)-1,5-difenilpentana-1,5-dion



Gambar 4.13 Pola fragmentasi senyawa 3-(4-hidroksi-3-metoksifenil)-1,5-difenilpentana-1,5-dion

Kromatogram produk hasil sintesis kedua dengan perbandingan mol (vanilin:asetofenon) 1:1,5 terlihat pada Gambar 4.14. Hasil analisis menunjukkan bahwa produk hasil sintesis kedua memiliki 3 puncak utama. Data nilai persen area senyawa serta Rt masing-masing puncak sebagaimana tertera pada Tabel 4.5.



Tabel 4.5 Persen area dan Rt pada kromatogram produk II

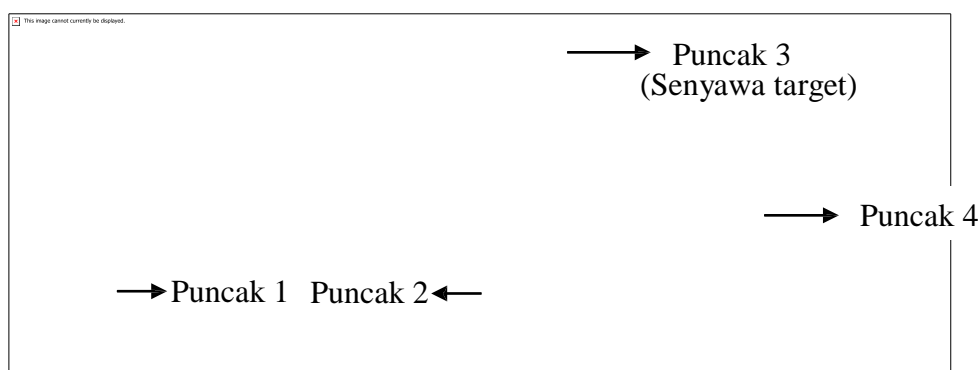
| Puncak ke- | Persen area (%) | Rt (min) | Senyawa   |
|------------|-----------------|----------|---|
| <b>I</b>   | 5,84            | 29,141   | 1-fenil-1-butanon   |
| <b>II</b>  | 87,02           | 34,289   | 3-(4-hidroksi-3-metoksifenil)-1-fenil-2-propen-1-on       |
| <b>III</b> | 7,14            | 43,614   | 3-(4-hidroksi-3-metoksifenil)-1,5-difenilpentena-1,5-dion |

Puncak pertama muncul pada menit 29,141 merupakan puncak dari senyawa 1-fenil-1-butanon dengan nilai persen area 5,84 %. Spektra massa senyawa 1-fenil-1-butanon hasil kromatografi produk kedua memiliki kemiripan pola spektra seperti pada Gambar 4.6 sebagaimana terlampir pada Gambar 1 Lampiran L.3.3.4, sedangkan pola fragmentasinya terlihat pada Gambar 4.8. Puncak kedua merupakan puncak dari senyawa target, yaitu senyawa 3-(4-hidroksi-3-metoksifenil)-1-fenil-2-propen-1-on dengan persen area 87,02 %. Spektra massa



senyawa 3-(4-hidroksi-3-metoksifenil)-1-fenil-2-propen-1-on ditampilkan pada Gambar 2 Lampiran L.3.3.4 yang memiliki kemiripan pola spektra dengan Gambar 4.9 dan pola fragmentasi pada Gambar 4.10. Puncak ketiga yang memiliki kelimpahan 7,14 %, merupakan senyawa 3-(4-hidroksi-3-metoksifenil)-1,5-difenilpentena-1,5-dion yaitu senyawa produk dari reaksi adisi Michael senyawa target dengan anion enolat asetofenon. Spektra massa senyawa 3-(4-hidroksi-3-metoksifenil)-1,5-difenilpentena-1,5-dion ditunjukkan pada Gambar 3 Lampiran L.3.3.4, memiliki kemiripan pola spektra seperti Gambar 4.12 dengan pola fragmentasi pada Gambar 4.13.

Gambar 4.15 merupakan kromatogram dari produk hasil sintesis ketiga dengan perbandingan mol (vanilin:asetofenon) 1,5:1. Kromatogram pada Gambar 4.15 memiliki empat puncak utama. Data persen area dan Rt masing-masing puncak senyawa tercantum pada Tabel 4.6.



Gambar 4.15 Kromatogram senyawa produk sintesis III

Tabel 4.6 Persen area dan Rt pada kromatogram produk III

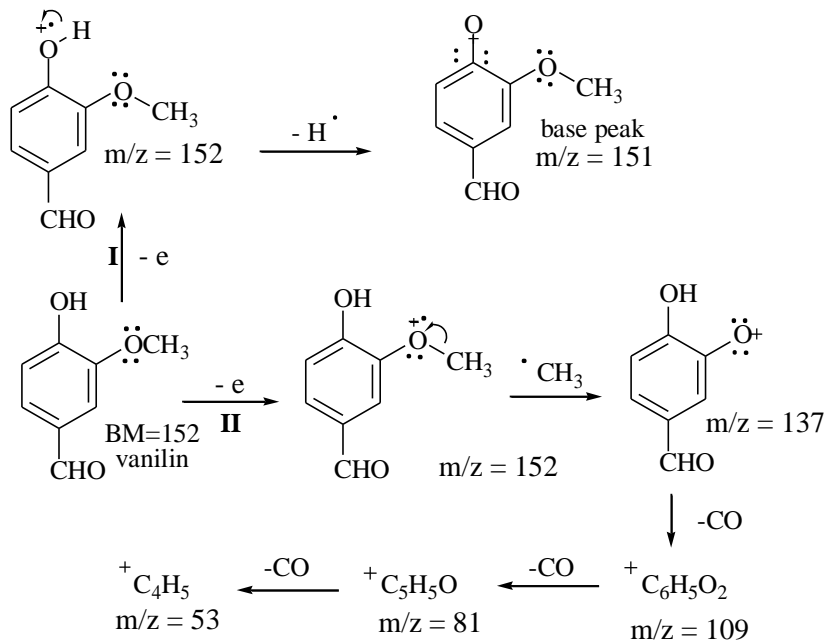
| Puncak ke- | Persen area (%) | Rt (min) | Senyawa   |
|------------|-----------------|----------|---|
| I          | 5,99            | 9,992    | Vanilin   |
| II         | 5,26            | 29,142   | 1-fenil-1-butanon                                   |
| III        | 68,70           | 32,425   | 3-(4-hidroksi-3-metoksifenil)-1-fenil-2-propen-1-on |
| IV         | 20,70           | 42,908   | 3-(4-hidroksi-3-metoksifenil)-1,5-                  |

|  |  |  |                         |
|--|--|--|-------------------------|
|  |  |  | difenilpentena-1,5-dion |
|--|--|--|-------------------------|

Berdasarkan penelusuran *library*, puncak pertama yang muncul pada menit 9,992 dengan persen area sebesar 5,99 % merupakan puncak dari senyawa vanilin. Senyawa vanilin yang muncul pada kromatogram merupakan vanilin sisa dari proses sintesis. Puncak pertama dari kromatogram ketiga ini memiliki indeks kemiripan 92 dengan senyawa vanilin yang memiliki berat molekul sebesar 152 g/mol. Spektra massa dari senyawa vanilin sebagaimana tertera pada Gambar 4.16 dan pola fragmentasinya terlihat pada Gambar 4.17.



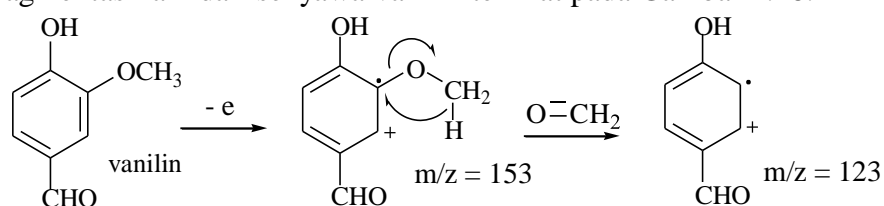
Gambar 4.16 Spektra massa senyawa vanilin



Gambar 4.17 Pola fragmentasi senyawa vanilin

Gambar 4.17 menunjukkan bahwa pola fragmentasi pertama terjadi ketika ion molekul dengan nilai  $m/z$  152 kehilangan radikal hidrogen sehingga didapatkan puncak dengan nilai  $m/z$  151 yang merupakan puncak dasar. Pada pola fragmentasi kedua, ion molekul melepaskan radikal metil sehingga menghasilkan puncak dengan nilai  $m/z$  137. Fragmentasi selanjutnya terjadi melalui pelepasan karbon monoksida sehingga dihasilkan puncak dengan nilai  $m/z$  109, 81, dan 53.

Pola fragmentasi lain dari senyawa vanilin terlihat pada Gambar 4.18.



Gambar 4.18 Pola fragmentasi vanilin dengan isotop

Puncak kedua pada Gambar 4.15 merupakan puncak dari senyawa 1-fenil-1-butanon muncul pada menit 29,142 dengan persen area sebesar 5,26 %. Puncak dari senyawa ini dilampirkan pada Gambar 2 Lampiran L.3.3.5 dan memiliki kemiripan pola spektra seperti pada Gambar 4.6 dengan pola fragmentasi seperti pada Gambar 4.8. Puncak ketiga merupakan puncak dari senyawa target, yaitu senyawa 3-(4-hidroksi-3-metoksifenil)-1-fenil-2-propen-1-on muncul pada menit 32,425 dengan persen area sebesar 68,70 %. Spektra massa senyawa target terlihat pada Gambar 3 Lampiran L.3.3.5 dan memiliki kemiripan pola spektra seperti pada Gambar 4.9 serta pola fragmentasi pada Gambar 4.10. Puncak keempat merupakan puncak dari senyawa 3-(4-hidroksi-3-metoksifenil)-1,5-difenilpentana-1,5-dion, yaitu senyawa produk dari reaksi adisi Michael antara senyawa target dengan anion enolat dari asetofenon. Puncak ini muncul pada menit 42,908 dan memiliki persen area 20,70 %. Spektra massa senyawa

ditunjukkan pada Gambar 4 Lampiran L.3.3.5 dan memiliki kemiripan pola spektra seperti pada Gambar 4.12 dengan pola fragmentasi pada Gambar 4.13.

Berdasarkan ketiga kromatogram yang diperoleh dapat diketahui bahwa dari ketiga produk hasil sintesis didapatkan senyawa target yang diharapkan, yaitu senyawa 3-(4-hidroksi-3-metoksifenil)-1-fenil-2-propen-1-on. Jika ketiga data tersebut dibandingkan, maka diperoleh hasil paling baik pada sintesis kedua melalui perbandingan mol (vanilin:asetofenon) 1:1,5 yang memiliki kemurnian sebesar 87,02 % dan persen hasil sebesar 76,56 %.

#### **4.4 Penentuan Aktivitas Antioksidan Metode DPPH**

Penentuan aktivitas antioksidan senyawa produk hasil sintesis dilakukan menggunakan metode DPPH. Metode DPPH merupakan metode uji aktivitas antioksidan yang paling sederhana. Metode DPPH bekerja berdasarkan pada penetralan DPPH menjadi DPPH-H yang ditandai dengan adanya perubahan warna DPPH dari warna ungu pekat menjadi kuning pucat. Degradasi warna dari DPPH ini dapat digunakan untuk menentukan nilai absorbansi DPPH sisa yang tidak dapat dinetralkan oleh senyawa antioksidan. Nilai absorbansi cenderung menurun seiring dengan semakin bertambahnya degradasi warna dari DPPH itu sendiri.

##### **4.4.1 Penentuan Panjang Gelombang Maksimum**

Panjang gelombang maksimum ditentukan untuk mengetahui nilai absorbansi maksimum dari senyawa DPPH dalam suatu pelarut. Pelarut yang digunakan pada penelitian ini adalah etanol. Hasil penentuan panjang gelombang maksimum dari senyawa DPPH 0,1 mM dalam pelarut etanol adalah 516 nm.

#### 4.4.2 Penentuan Waktu Kestabilan

Waktu kestabilan dalam penentuan aktivitas antioksidan digunakan untuk mengetahui waktu yang dibutuhkan DPPH dan senyawa antioksidan untuk bereaksi secara maksimal. Penentuan waktu kestabilan aktivitas antioksidan dilakukan melalui monitoring terhadap nilai absorbansi DPPH sisa setiap 5 menit menggunakan panjang gelombang 516 nm. Nilai absorbansi DPPH akan berkurang seiring dengan waktu yang bertambah. Hal ini menunjukkan bahwa reaksi penetralan DPPH terus terjadi. Nilai absorbansi tersebut kemudian akan tetap sama dalam beberapa waktu ketika reaksi antara DPPH dan senyawa produk mencapai waktu kestabilan. Data penentuan waktu kestabilan dari senyawa produk, vanilin, vitamin C, dan BHT setelah mengalami inkubasi pada suhu 37 °C sebagaimana tercantum pada Tabel 4.7.

Tabel 4.7 Waktu kestabilan senyawa produk dan senyawa pembanding

| No. | Senyawa   | Waktu kestabilan (menit) |
|-----|-----------|--------------------------|
| 1.  | Produk    | 150-190                  |
| 2.  | Vanilin   | 30-95                    |
| 3.  | Vitamin C | 5-10                     |
| 4.  | BHT       | 90-110                   |

#### 4.4.3 Penentuan Aktivitas Antioksidan Senyawa Produk

Aktivitas antioksidan senyawa produk hasil sintesis ditentukan melalui metode DPPH menggunakan pembanding berupa senyawa vanilin, vitamin C, dan BHT. Penentuan aktivitas antioksidan dilakukan melalui pembacaan absorbansi dari spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 516 nm. Absorbansi yang terbaca merupakan nilai absorbansi DPPH sisa yang tidak mampu dinetralkan

menjadi DPPH-H. Semakin kecil DPPH yang tersisa, maka semakin tinggi aktivitas antioksidan dari senyawa. Tabel 4.8 menunjukkan nilai aktivitas antioksidan produk dan pembanding dalam satuan persen (%).

Tabel 4.8 Nilai aktivitas antioksidan senyawa produk dan pembanding

| Konsentrasi (mM) | % Aktivitas |           |       | Konsentrasi (mM) | % Aktivitas |
|------------------|-------------|-----------|-------|------------------|-------------|
|                  | Produk      | Vitamin C | BHT   |                  | Vanilin     |
| <b>0,025</b>     | 4,02        | 18,91     | 10,15 | <b>0,2</b>       | 0,80        |
| <b>0,05</b>      | 10,16       | 34,86     | 22,71 | <b>0,4</b>       | 2,67        |
| <b>0,1</b>       | 32,35       | 68,53     | 41,24 | <b>0,6</b>       | 2,69        |
| <b>0,2</b>       | 53,90       | 92,53     | 67,38 | <b>0,8</b>       | 3,52        |
| <b>0,5</b>       | 81,31       | 97,47     | 81,35 | <b>1</b>         | 3,89        |

Tabel 4.8 menunjukkan bahwa persentase aktivitas antioksidan senyawa produk memiliki nilai yang lebih rendah dibandingkan dengan vitamin C dan BHT. Meski demikian, aktivitas antioksidan senyawa produk hasil sintesis memiliki nilai lebih tinggi dibandingkan dengan senyawa vanilin. Data pada Tabel 4.8 selanjutnya digunakan untuk menentukan nilai  $IC_{50}$  masing-masing senyawa menggunakan persamaan regresi yang menyatakan hubungan antara log konsentrasi sampel (x) dengan persentase aktivitas antioksidan senyawa (y). Nilai  $IC_{50}$  merupakan nilai yang menyatakan besar konsentrasi senyawa antioksidan untuk meredam 50 % senyawa radikal bebas. Semakin kecil nilai  $IC_{50}$  suatu senyawa, maka semakin tinggi aktivitas antioksidannya. Tabel 4.9 menunjukkan nilai  $IC_{50}$  senyawa produk dan pembanding dalam satuan mM.

Tabel 4.9 Nilai  $IC_{50}$  senyawa produk dan pembanding

| No.       | Senyawa   | Nilai $IC_{50}$ (mM) |
|-----------|-----------|----------------------|
| <b>1.</b> | Produk    | 0,179                |
| <b>2.</b> | Vanilin   | 14,053               |
| <b>3.</b> | Vitamin C | 0,065                |
| <b>4.</b> | BHT       | 0,128                |

Berdasarkan Tabel 4.8 dan Tabel 4.9 maka dapat dinyatakan bahwa kekuatan antioksidan senyawa secara berturut-turut adalah vitamin C, BHT, senyawa produk hasil sintesis, dan vanilin.

#### **4.5 Sintesis Senyawa dalam Perspektif Islam**

Sintesis senyawa 3-(4-hidroksi-3-metoksifenil)-1-fenil-2-propen-1-on menggunakan bahan awal berupa vanilin dilakukan melalui modifikasi struktur senyawa vanilin. Modifikasi struktur senyawa vanilin yang dilakukan untuk meningkatkan daya guna dari senyawa vanilin merupakan cara berpikir yang sangat kritis. Firman Allah SWT dalam al Quran surat Ali Imran (3) ayat 190-191 menerangkan bahwa berpikir kritis merupakan salah satu ciri orang berakal (Shihab, 2002).

Senyawa 3-(4-hidroksi-3-metoksifenil)-1-fenil-2-propen-1-on merupakan senyawa target dari produk hasil sintesis yang memiliki gugus fenol dan sistem konjugasi panjang. Senyawa 3-(4-hidroksi-3-metoksifenil)-1-fenil-2-propen-1-on memiliki gugus fenol sehingga berpotensi sebagai senyawa antioksidan (Sarifudin (2002) dalam Budimarwanti (2009)). Senyawa produk hasil sintesis memiliki aktivitas antioksidan dengan nilai  $IC_{50}$  sebesar 0,179 mM. Nilai  $IC_{50}$  senyawa produk terbukti memiliki nilai  $IC_{50}$  yang lebih rendah dari senyawa vanilin. Hal ini menunjukkan bahwa manfaat dari vanilin bertambah dengan adanya modifikasi struktur.

Senyawa antioksidan dikenal sebagai senyawa yang mampu menangkal radikal bebas yang berasal dari polusi dan mencegah penuaan dini. Reaksi penetralan radikal bebas oleh senyawa antioksidan dapat terjadi di dalam tubuh.

Oleh karena itu, senyawa antioksidan biasanya terkandung dalam beberapa produk obat-obatan. Pemakaian obat telah dianjurkan oleh Rasulullah SAW untuk menjaga kesehatan dan mencegah suatu penyakit. Hadits Rasulullah SAW yang diriwayatkan oleh Jabir menjelaskan bahwa setiap penyakit pasti ada obatnya.

عَنْ جَابِرٍ عَنِ رَسُولِ اللَّهِ صَلَّى اللَّهُ عَلَيْهِ وَسَلَّمَ أَنَّهُ قَالَ لِكُلِّ دَاءٍ دَوَاءٌ فَإِذَا أَصَابَ الدَّوَاءُ  
الدَّاءَ بَرَأَ بِإِذْنِ اللَّهِ عَزَّ وَجَلَّ (رواه مسلم)

*Artinya: "Diriwayatkan oleh Jabir r.a., bahwa Rasulullah bersabda: Setiap penyakit ada obatnya. Apabila ditemukan obat yang tepat untuk suatu penyakit, maka sembuhlah si penderita atas izin Allah Azza Wa Jalla"(HR. Muslim: 5705).*

Nashif (1994) menjelaskan bahwa makna dari hadits tersebut adalah setiap penyakit pasti ada obatnya, baik berupa minuman atau pun yang lain. Apabila obat suatu penyakit telah ditemukan kemudian diberikan kepada penderita, maka Allah SWT akan menyembuhkan penyakit tersebut hanya dengan seizin-Nya.

Seseorang yang memiliki fisik yang sehat akan lebih mudah melakukan kebaikan. Selain menjaga kesehatan fisik, seorang muslim harus menjaga kesehatan rohani karena menjaga kesehatan fisik saja tidak ada artinya. Kesehatan rohani bagi seorang muslim akan mempermudahnya melakukan ibadah kepada Allah SWT. Alasan inilah yang menjadikan seorang mukmin yang kuat lebih baik dan lebih dicintai Allah SWT daripada mukmin yang lemah, yaitu seorang mukmin yang lemah iman dan badan. Hal ini sebagaimana hadist yang diriwayatkan oleh Abu Hurairah (Ghofar, 2005).



عَنْ أَبِي هُرَيْرَةَ رَضِيَ اللَّهُ عَنْهُ قَالَ: قَالَ رَسُولُ اللَّهِ صَلَّى اللَّهُ عَلَيْهِ وَسَلَّمَ: الْمُؤْمِنُ الْقَوِيُّ خَيْرٌ وَأَحَبُّ إِلَى اللَّهِ مِنَ الْمُؤْمِنِ الضَّعِيفِ، وَ فِي كُلِّ خَيْرٍ، أَحْرَصُ عَلَيَّ مَا يَنْفَعُكَ

وَاسْتَعِينُ بِاللَّهِ وَلَا تَعْجِزُ، وَإِنْ أَصَابَكَ شَيْءٌ فَلَا تَقُلْ: لَوْ أَنِّي فَعَلْتُ كَذَا وَكَذَا، وَلَكِنْ قُلْ: قَدَّرَ اللَّهُ وَمَا شَاءَ فَعَلْ، فَإِنْ لَوْ تَفْتَحُ عَمَلَ الشَّيْطَانِ.

Artinya: “Dari Abu Hurairah r.a, beliau berkata: Rasulullah SAW bersabda: mukmin yang kuat lebih baik dan lebih dicintai Allah daripada mukmin yang lemah, dan pada keduanya ada kebaikan. Bersungguh-sungguhlah untuk mendapatkan apa yang bermanfaat bagimu dan mintalah pertolongan kepada Allah SWT (dalam segala urusanmu), serta janganlah sekali-kali engkau merasa lemah. Apabila engkau tertimpa musibah, janganlah engkau berkata, seandainya aku berbuat demikian, tentu tidak akan begini dan begitu, tetapi katakanlah bahwa ini telah ditakdirkan oleh Allah SWT dan Allah SWT berbuat apa saja yang Dia kehendaki, karena ucapan seandainya akan membuka (pintu) perbuatan setan”(HR. Muslim: 2664).

## **BAB V**

### **PENUTUP**

#### **5.1 Kesimpulan**

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, dapat disimpulkan bahwa:

1. Produk hasil reaksi kondensasi aldol antara vanilin dan asetofenon adalah senyawa 3-(4-hidroksi-3-metoksifenil)-1-fenil-2-propen-1-on dalam bentuk padatan. Warna dari produk hasil sintesis ketiga variasi mol antara vanilin dan asetofenon 1:1; 1,5:1; 1:1,5 secara berurutan adalah kuning; kuning terang; dan kuning kecoklatan dengan titik leleh sebesar 76 °C; 65 °C; dan 72 °C, serta persen hasil sebesar 45,37 %; 76,56 %; dan 35,59 %.
2. Produk hasil sintesis memiliki aktivitas antioksidan dengan nilai  $IC_{50}$  sebesar 0,179 mM melalui metode DPPH.

#### **5.2 Saran**

Perlu adanya penelitian lanjutan yang disertai proses pemurnian senyawa produk hasil sintesis sebelum dilakukan karakterisasi menggunakan Spektrofotometer FTIR dan KG-SM, serta penentuan aktivitas antioksidan.

## DAFTAR PUSTAKA

- Budimarwanti, C. 2009. *Sintesis Senyawa 4-Hidroksi -5-Dimetilaminometil-3-Metoksibenzil Alkohol dengan Bahan Dasar Vanilin Melalui Reaksi Mannich*. UNY, Yogyakarta.
- al Fadl. 2003. *Lisanul 'Arabi*. Lebanon: Dar al Kotob al Ilmiyah.
- Fessenden, R. J. dan Fessenden, J. S. 1999. *Kimia Organik*. Jakarta: Erlangga.
- Ghofar, Abdul. 2005. *Syarh Riyadhus Shalihin*. Jakarta: Pustaka Imam Syafi'i.
- Grossman, R. B. 2002. *The Art of Writing Reasonable Organic Reaction Mechanisms, Second Edition*. University of Kentucky. UK
- Handayani, S., Arianingrum, R., dan Haryadi, W. 2011. Vanillin Structure Modification of Isolated Vanilla Fruit (*Vanilla planifolia* Andrews) to form Vanillinacetone. *Proceedings at 14<sup>th</sup> Chemical Congress 2011*. Page 252-257.
- Indyah, S. A. dan Handayani, S. 2001. Synthesis and activity test of some compounds 1,5-diphenyl-1,4-pentadiene-3-one as potensial sun screen material. *The First International Seminar on Science and Technology*. Page 233-236.
- Bakar, B. A. 2000. *Tafsir Ibnu Katsir Juz 4*. Bandung: Penerbit Sinar Baru Algensindo Bandung.
- Khopkar, S. M. 2008. *Konsep Dasar Kimia Analitik*. Jakarta: UI Press.
- Kumar, R., Sharma, P.K., and Mishra, P.S. 2012. A Review on the Vanillin Derivatives Showing Various Biological Activities. *International Journal of PharmTech Research, Vol.4, No.1, page 266 - 279*.
- Madiyono, M. 2002. *Sintesis Senyawa 3-Metoksi-4-Hidroksikalkon dari Vanilin dan Asetofenon*. FMIPA UNDIP, Semarang.
- Miryanti, A., Sapei, L., Budiono, K., dan Indra, S., 2011. *Ekstraksi Antioksidan dari Kulit Buah Manggis (*Garcinia mangostana* L.)*. Lembaga Penelitian dan Pengabdian Masyarakat. Universitas Katolik Parahyangan. Bandung.
- Molyneux, P. 2003. Use of Stable Free Radical Diphenylpicrylhydrazyl (DPPH) for Estimating Antioxidant Activity. *Songklanakarin Journal Science Technology*. 26 (2), 211-219.
- Naik, N., Kumar, V. H., Dias, S. M., and Swami, R. J. 2013. Novel 4-Methoxy-2-Acetyl Benzofuran Based Chalcones: A New Perceptivity Into Their

Antioxidant Potentials. *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*. Vol 5, Issue 1, page 242 – 247.

- Nashif, M. A. 1994. *Mahkota Pokok-pokok Hadits Rasulullah SAW. Jilid 3*. Bandung: Sinar Baru Algesindo.
- Patrick, G.L., 2000, *Organic Chemistry*, BIOS Scientific Publishers Limited.
- Peter, L. 2010. *Thin Layer Chromatography Characterization of the Active Ingredients in Excedrin and Anacin*. Department of Chemistry and Chemical Biology, Stevens Institute of Technology: USA.
- Prabawati, S. Y., Setiawan, A. F., and Agustina, A. F. 2012. *Sintesis Senyawa 1,4-bis((2-hidroksi-5-formaldehid-fenil)-metil)piperazin dari Bahan Dasar Vanilin dan Uji Aktivitasnya sebagai Antioksidan*. UNY, Yogyakarta.
- Prakash, D., Upadhyay, G., Singh, B. N., Dhakarey, R., Kumar, S., dan Singh, K.K. 2007. Free Radical Scavenging Activities og Himalayan Rododendrons. *Current Science*, 92 (4), 526-532.
- Pranowo, D., Affandi, M. Y., Candraningrum, W., dan Muchalal, M. 2010. Mempelajari Sintesis 4-(hidroksifenil)-3-buten-2-on. Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.
- Purwaningsih, S. 2012. *ILMU KELAUTAN*. Aktivitas Antioksidan dan Komposisi Kimia Keong Matah Merah (*Cerithidea obtusa*). ISSN 0853-7291. Vol. 17 (1) 39-48. Institut Pertanian Bogor, Bogor.
- Richa, Y. 2009. Uji Aktivitas Penangkap Radikal dari Ekstrak Petroleumeter, Etil Asetat dan Etanol Rhizoma Binahong (*Anredera cordifolia* (Tenore) Steen) dengan Metode DPPH (2,2-difenil-1-pikrihidrazil) [skripsi]. Universitas Muhammadiyah Surakarta: Fakultas Farmasi.
- Rohman, A., dan Gandjar, I. G. 2007. *Kimia Farmasi Analisis*. Yogyakarta: Pustaka Pelajar.
- Rosyadi, D., Haq, N., dan Fathurrahman. 2008. *Tafsir Al-Qurthubi 11*. Jakarta: Pustaka Azzam.
- Sastrapradja, S. J. P. Moge, Murni, S. Jumiati, J. A. 1978. *Palem Indonesia*. Lembaga Biologi Nasional.
- Sastrohamidjojo, H. 2007. *Spektroskopi*. Yogyakarta: Liberty.
- Savitri, E. S. 2008. *Rahasia Tumbuhan Berkhasiat Obat Perspektif Islam*. Malang: UIN-Malang Press.

- Setiadi, M. I. 2008. *Sintesis Maltovanilat melalui Mekanisme Steglich menggunakan Pelarut Aseton* [skripsi]. UI: Jurusan Kimia FMIPA.
- Silverstein, R.M., Webster, F.X., and Kiemle, D.J. 2005. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. Hoboken: John Willey & Sons Inc.
- Suhandu, A.K.D.P., Santoni, A., dan Efdi, M. 2013. Isolasi Triterpenoid dan Uji Antioksidan Ekstrak Kulit Batang Sirsak (*Annona murcata* Linn.) *Jurnal Kimia Unand (ISSN No. 2303-3401), Volume 2 Nomor 1*.
- Shihab, Q. 2002. *Tafsir Al-Mishbah Pesan, Kesan, dan Keserasian al Quran*. Jakarta: Penerbit Lentera Hati.
- Shyamala, B. N., Naidu, M., Sulochanamma, G. S., dan Srivinas, P. 2007. Studies on the antioxidant activities of natural vanilla extract and its constituent compounds through in vitro models. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* (55) 7738-7743.
- Skoog DA, West DM, Holler FJ. 1996. *Fundamentals of Analytical Chemistry. 7th edition*. New York: Saunders College Publishing
- Suhartono, E., Fujiati, A. I. 2002. *Oxygen Toxicity by Radiation and Effect of Glutamic Piruvat Transaminase (GPT) activity Rat Plasma After Vitamine C Treatment*, Diajukan pada International Seminar on Environmental Chemistry and Toxicity, Yogyakarta.
- Supratman, U. 2010. *Elusidasi Struktur Molekul Organik*. Bandung: Widya Pajajaran.
- Sykes, P. 1985. *A Guide to Mechanism In Organic Chemistr., Sixth Edition*. Christ's College, Cambridge.
- Wade, L. G. 2006. *Organic Chemistry*. Sixth edition. New Jersey: Pearson Education International.
- Willard, H. 1988. *Instrumental Method of Analysis*. Belmont: Wadworth.