

IR-PERPUSTAKAAN UNIVERSITAS AIRLANGGA
KIMIA ORGANIK - SINTESIS

KK5

DEPARTEMEN PENDIDIKAN DAN KEBUDAYAAN
DIREKTORAT JENDERAL PENDIDIKAN TINGGI
UNIVERSITAS AIRLANGGA

KK
547
Sim

**SINTESIS BEBERAPA DERET HOMOLOG
TURUNAN ESTER p-METOKSISINAMAT
DENGAN BAHAN BAKU *Kaempferia galanga***

Ketua Peneliti :

Drs. Hery Suwito

Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam

002106 1995 3141



MILIK
PERPUSTAKAAN
"UNIVERSITAS AIRLANGGA"
SURABAYA

LEMBAGA PENELITIAN UNIVERSITAS AIRLANGGA

Dibiayai Oleh : DIP-OPF Unair 1994/1995
SK. Rektor Nomor : 5655/PT03.H/N/1994
Nomor Urut : 183

SELESAI



LEMBAGA PENELITIAN

Jl.Darmawangsa Dalam 2 Telp. (031) 42322 Surabaya 60286

IDENTITAS DAN PENGESAHAN
LAPORAN AKHIR HASIL PENELITIAN

1. a. Judul Penelitian : Sintesis Beberapa Deret Homolog Turunan Ester P-Metoksi Sinamat Dengan Bahan Baku Kaempferia Galanga
- b. Macam Penelitian : (V) Fundamental, () Terapan, () Pengembangan () Institusional
2. Kepala Proyek Penelitian
- a. Nama Lengkap Dengan Gelar : Drs. Hery Suwito
- b. Jenis Kelamin : Laki-Laki
- c. Pangkat/Golongan dan NIP : Penata Muda/IIIa/131 653 453
- d. Jabatan Sekarang : Staf Pengajar
- e. Fakultas / Jurusan : MIPA/Kimia
- f. Univ./Inst./Akademi : Universitas Airlangga
- g. Bidang Ilmu Yang Diteliti : Kimia Bahan Alam-Kimia Organik
3. Jumlah Tim Peneliti : 5 (lima) orang
4. Lokasi Penelitian : Lab. Kimia Organik Fak. MIPA Unair
5. Kerjasama dengan Instansi Lain
- a. Nama Instansi : -
- b. A l a m a t : -
6. Jangka Waktu Penelitian : 6 (enam) bulan
7. Biaya Yang Diperlukan : Rp 1.500.000,00
8. Seminar Hasil Penilaian
- a. Dilaksanakan Tanggal : 18 Januari 1995
- b. Hasil Penilaian : ~~() Baik Sekali~~ ~~() Baik~~
(V) S e d a n g () K u r a n g

Surabaya, 19 Januari 1995



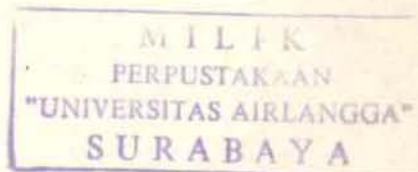
Mengetahui/ Mengesahkan :
a.n. Rektor
Ketua Lembaga Penelitian,

Prof. Dr. Noor Cholies Zaini
NIP. 130 355 372

**Departemen Pendidikan Dan Kebudayaan
Direktorat Jenderal Pendidikan Tinggi
Universitas Airlangga**

**SINTESIS BEBERAPA DERET HOMOLOG TURUNAN ESTER p-METOKSISINAMAT
DENGAN BAHAN BAKU *Kaempferia galanga***

002106 1995 3141



**Tim Peneliti
Ketua : Hery Suwito
Anggota : Mulyadi Tanjung
Sri Sumarsih
Nanik Siti Aminah
Sofijan Hadi**

**LEMBAGA PENELITIAN UNIVERSITAS AIRLANGGA
Dibiayai Oleh : DIP/OPF Uniar 1994/1995
SK. Rektor Nomor : 5655/PT.03.H/N/1994**

RINGKASAN PENELITIAN

Judul Penelitian : Sintesis Beberapa Deret Homolog Turunan Ester p-Metoksisinamat Dengan Bahan Baku (Kaempferia galanga)

Ketua Peneliti : Hery Suwito
Anggota Peneliti : Mulyadi Tanjung
Sri Sumarsih
Nanik Siti Aminah
Sofijan Hadi

Fakultas/Puslit : FMIPA
Sumber Biaya : DIP Operasional Perawatan dan Fasilitas Universitas Airlangga tahun 1994/1995
S.K. Rektor nomor :5655/PT03.H/N/1994
Tanggal 20 Juli 1994

Kencur (*Kaempferia galanga*) adalah salah satu jenis tanaman yang banyak terdapat di Indonesia. Dalam ramuan obat tradisional (jamu) kencur dipakai sebagai obat luar (lokal, topikal) maupun obat dalam (oral). Jamu yang mengandung kencur digunakan untuk pengobatan antara lain antiinflamasi, antimikroba, analgesik dan antipiretik. Kandungan utama rimpang kencur yang dapat diisolasi dengan jumlah relatif besar adalah etil p-metoksisinamat.

Etil p-metoksisinamat diketahui memiliki efek analgesik dan aktivitas tabir matahari. Berdasarkan pengamatan di lapangan diketahui bahwa salah satu zat aktif yang digunakan dalam sediaan tabir matahari adalah oktil metoksisinamat. Berdasarkan struktur molekulnya, ke dua senyawa ini merupakan derivat ester p-metoksisinamat dengan rantai samping berupa gugus alkil rantai lurus jenuh. Berdasarkan struktur molekulnya diduga derivat ester p-metoksisinamat yang mengikat gugus alkil jenuh berantai lurus yang lain mempunyai aktivitas tabir matahari pula. Bertitik tolak dari banyaknya kandungan etil p-metoksisinamat dan kekerabatan struktur molekul maka perlu disintesis turunan ester p-metoksisinamat lain yang mempunyai aktivitas tabir matahari dengan menggunakan bahan baku kencur.

Penelitian ini bertujuan untuk mensintesis propil-, butil-, amil p-metoksisinamat dengan bahan baku etil p-metoksisinamat yang diisolasi dari kencur.

Etil p-metoksisinamat diisolasi dari rimpang kencur secara perkolasi menggunakan pelarut etanol. Isolat dimurnikan dengan cara rekristalisasi menggunakan pelarut campuran etanol-air. Isolat tersebut kemudian dihidrolisis dalam suasana basa, dan asam p-metoksisinamat yang diperoleh diubah menjadi bentuk aktifnya dengan mereaksikannya dengan tionil klorida. Selanjutnya p-metoksisinamoil klorida ini direaksikan masing-masing dengan propanol, butanol, dan amil alkohol. Hasil sintesis berupa

propil-, butil-, and amil p-metoksisinamat dimurnikan dengan rekristalisasi menggunakan pelarut campuran metanol-air. Uji kemurnian isolat dan senyawa hasil sintesis dilakukan dengan Kromatografi Lapis Tipis dan HPLC. Penentuan struktur senyawa hasil isolasi dan hasil sintesis dipakai spektrometer IR, NMR dan MS.

Dari analisis data yang diperoleh diketahui bahwa senyawa hasil isolasi adalah trans etil p-metoksisinamat. Sedangkan senyawa hasil sintesis dipastikan propil p-metoksisinamat, butil p-metoksisinamat, dan amil p-metoksisinamat.

Berdasarkan hasil penelitian yang diperoleh dapat ditarik kesimpulan bahwa :

1. Senyawa hasil isolasi adalah trans etil p-metoksisinamat.
2. Etil p-metoksisinamat yang diisolasi dari kencur dapat digunakan untuk mensintesis propil-, butil-, and amil p-metoksisinamat.

Disarankan agar diteliti lebih lanjut mengenai aktivitas tabir matahari dari propil-, butil-, and amil p-metoksisinamat hasil sintesis.

KATA PENGANTAR

Puji syukur dipanjatkan kehadirat Allah s.w.t. , karena hanya dengan rahmatNyalah penelitian kami yang berjudul "Sintesis Beberapa Deret Homolog turunan Ester p-metoksisinamat Dengan Bahan Baku Kaempferia galanga "dapat terselesaikan dengan baik.

Pada kesempatan ini kami ingin mengucapkan rasa terima kasih kami kepada :

1. Ketua Lembaga Penelitian Universitas Airlangga Surabaya atas kesempatan yang diberikan dalam melakukan penelitian ini.
2. Dekan Fakultas MIPA atas kesempatan yang diberikan.
3. Ketua Laboratorium Kimia Organik atas kesempatan yang diberikan
4. Ketua Laboratorium Dasar Bersama Universitas Airlangga atas bantuan fasilitas peralatan untuk analisis.

Demi sempurnanya tulisan ini saran-saran dan kritik sangat diharapkan dari para pembaca sekalian.

Surabaya, Oktober 1994

Penulis

DAFTAR ISI

	Halaman
RINGKASAN PENELITIAN	i
KATA PENGANTAR	iii
DAFTAR ISI	iv
DAFTAR GAMBAR	vi
BAB I. PENDAHULUAN	
1.1. Latar Belakang Permasalahan	1
1.2. Masalah Penelitian	3
1.3. Tujuan Penelitian	3
1.4. Manfaat Penelitian	4
BAB II. TINJAUAN PUSTAKA	
2.1. Kencur (<u>Kaempferia galanga</u>)	5
2.2. Senyawa Turunan Sinamat	6
2.3. Asil Klorida	8
2.4. Reaksi Esterifikasi	10
BAB III. METODE PENELITIAN	
3.1. Sampel Penelitian	12
3.2. Bahan Penelitian	12
3.3. Alat-alat	13
3.4. Cara Kerja	13
3.4.1. Isolasi Etil p-metoksisinamat Dari Serbuk kencur	14
3.4.2. Hidrolisis Etil p-metoksisinamat	14
3.4.3. Sintesis p-metoksisinamoil klorida	15

3.4.4. Sintesis Propil p-metoksisinamat	16
3.4.5. Sintesis Butil p-metoksisinamat	16
3.4.6. Sintesis Amil p-metoksisinamat	17
3.4.7. Uji Kemurnian Isolat Dan Hasil Sintesis Dengan KLT	17
3.4.8. Uji Kemurnian Dengan HPLC	18
3.4.9. Penetapan Struktur Senyawa Hasil Isolasi Dan Hasil Sintesis	19
BAB IV. HASIL DAN PEMBAHASAN	
4.1. Hasil Penelitian	21
4.2. Pembahasan	33
BAB V. KESIMPULAN DAN SARAN	
5.1. Kesimpulan	44
5.2. Saran	44
DAFTAR PUSTAKA	45

DAFTAR GAMBAR

	Halaman
Gambar 1. Jalur asam shikimat dalam biosintesis fenil propanoid	7
Gambar 2. Spektrum IR etil p-metoksisinamat yang diisolasi dari rimpang kencur	21
Gambar 3. Spektrum NMR etil p-metoksisinamat yang diisolasi dari rimpang kencur	22
Gambar 4. Kromatogram senyawa hasil hidrolisis etil p-metoksisinamat	23
Gambar 5. Spektrum IR senyawa hasil hidrolisis etil p-metoksisinamat	24
Gambar 6. Spektrum NMR senyawa hasil hidrolisis etil p-metoksisinamat	25
Gambar 7. Spektrum massa senyawa hasil hidrolisis etil p-metoksisinamat	26
Gambar 8. Kromatogram senyawa hasil sintesis p-metoksisinamoil klorida dengan antara propanol	27
Gambar 9. Spektrum IR hasil sintesis antara p-metoksisinamoil klorida dengan propanol	28

Gambar 10. Kromatogram senyawa hasil sintesis antara butanol dengan p-metoksisinamoil klorida	29
Gambar 11. Spektrum IR senyawa hasil sintesis antara butanol dengan p-metoksisinamoil klorida	30
Gambar 12. Kromatogram senyawa hasil sintesis antara amil alkohol dengan p-metoksisinamoil klorida	31
Gambar 13. Spektrum IR senyawa hasil sintesis antara amil alkohol dengan p-metoksisinamoil klorida	32
Gambar 14. Spektrum massa senyawa hasil sintesis antara amil alkohol dengan p-metoksisinamoil klorida	33

BAB I

PENDAHULUAN

1.1. Latar Belakang Permasalahan

Kekayaan negara Indonesia akan berbagai jenis tumbuhan merupakan salah satu faktor pendukung yang dapat digunakan bagi peningkatan kesejahteraan rakyat bila kekayaan alam tersebut dapat dimanfaatkan secara maksimal. Masyarakat tradisional Indonesia telah lama memanfaatkan tumbuh-tumbuhan dalam kehidupannya, baik sebagai bahan pangan, bahan obat-obatan atau sebagai bahan kosmetika. Walaupun demikian penggunaan tumbuh-tumbuhan tersebut masih menggunakan teknologi yang sederhana, sehingga belum dapat memberikan nilai tambah. Oleh sebab itu perlu dikembangkan metoda pemanfaatan alternatif sehingga dapat meningkatkan nilai ekonomisnya.

Kencur (Kaempferia galanga) adalah salah satu jenis tumbuhan yang banyak tumbuh di Indonesia. Tanaman ini telah lama dipakai sebagai salah satu komponen dalam ramuan obat tradisional (jamu), baik sebagai obat luar (lokal, topikal) maupun obat dalam (oral). Jamu yang mengandung kencur digunakan untuk pengobatan antara lain antiinflamasi, antimikroba, analgesik dan antipiretik (Suswini, 1994). Kandungan utama rimpang kencur yang telah diketahui dan ditemukan dalam rendemen yang relatif besar adalah etil-p-metoksisinamat. Oleh



yang relatif besar adalah etil-p-metoksisinamat. Oleh sebab itu senyawa produk bahan alam ini berpotensi untuk dijadikan bahan baku dalam sintesis senyawa organik (Sumatera, 1969). Hal ini nantinya diharapkan dapat meningkatkan nilai ekonomis dari kencur.

Senyawa-senyawa turunan sinamat dilaporkan memiliki berbagai aktivitas biologis yang potensial. Etil-p-metoksisinamat yang dapat diisolasi dari kencur diketahui mempunyai efek analgesik (Gupta, 1959). Di samping itu juga dilaporkan bahwa etil-p-metoksisinamat mempunyai aktivitas tabir matahari (Triwindono, 1994). Berdasarkan pengamatan di lapangan, salah satu zat aktif yang digunakan dalam sediaan tabir matahari adalah oktil metoksisinamat. Etil-p-metoksisinamat dan oktil-p-metoksisinamat merupakan derivat ester-p-metoksisinamat dengan rantai samping berupa gugus alkil rantai lurus jenuh.

Berdasarkan struktur molekulnya dapat diduga derivat ester-p-metoksisinamat yang mengikat gugus alkil jenuh berantai lurus yang lain mempunyai aktivitas tabir matahari pula. Bertitik tolak dari latar belakang tersebut maka perlu dicari alternatif untuk mensintesis senyawa turunan ester-p-metoksisinamat lain yang mempunyai aktivitas tabir matahari menggunakan etil-p-metoksisinamat yang diisolasi dari kencur. Dalam

penelitian ini akan disintesis beberapa deret homolog derivat ester-p-metoksisinamat yaitu propil-p-metoksisinamat, butil-p-metoksisinamat, dan amil-p-metoksisinamat.

1.2. Masalah Penelitian

Berdasarkan latar belakang permasalahan yang telah dijelaskan dapat dirumuskan masalah penelitian sebagai berikut.

1. Dapatkah etil-p-metoksisinamat yang diisolasi dari rimpang kencur digunakan sebagai bahan baku dalam sintesis beberapa turunan deret homolog ester-p-metoksisinamat ?
2. Dapatkah propil-p-metoksisinamat, butil-p-metoksisinamat, dan amil-p-metoksisinamat disintesis dari reaksi antara etil-p-metoksisinamat dengan n-propanol, n-butanol, dan n-pentanol ?

1.3. Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan untuk mensintesis propil-p-metoksisinamat, butil-p-metoksisinamat, dan amil-p-metoksisinamat dengan bahan baku etil-p-metoksisinamat yang diisolasi dari kencur.

1.4. Manfaat Penelitian

Dengan dapat disintesis beberapa deret homolog turunan ester-p-metoksisinamat menggunakan bahan baku etil-p-metoksisinamat yang diisolasi dari kencur diharapkan dapat ditemukan senyawa yang mempunyai aktivitas tabir matahari, meningkatkan nilai ekonomis kencur serta bagi perkembangan ilmu sintesis senyawa organik.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Kencur (Kaempferia galanga)

Kencur adalah tanaman yang telah lama dikenal oleh masyarakat Indonesia. Di berbagai daerah di Indonesia tanaman ini dikenal dengan berbagai macam nama seperti tekur (Gayo), cikur (Sunda), kencur (Jawa, Madura), Ukap (Irian), dan cekuh (Bali). Sistematika tanaman ini adalah sebagai berikut (Heyne, 1987) :

Devisio	: Spermatophyta
Sub devisio	: Angiospermae
Kelas	: Monocotyledoneae
Ordo	: Zingiberales
Familia	: Zingiberaceae
Genus	: Kaempferia
Species	: <u>Kaempferia galanga</u>

Sebagai tanaman obat tradisional, rimpang kencur (Kaempferia galanga) digunakan sebagai rempah bumbu masak dan sebagai bahan ramuan obat. Ramuan obat yang mengandung kencur digunakan sebagai obat luar (lokal, topikal) maupun obat dalam (oral) untuk berbagai tujuan pengobatan, antara lain antiinflamasi, antimikroba, analgesik dan antipiretik. Kencur juga digunakan dalam ramuan kosmetika tradisional, khususnya dalam ramuan jamu perawatan bagi wanita (Suswini, 1994).

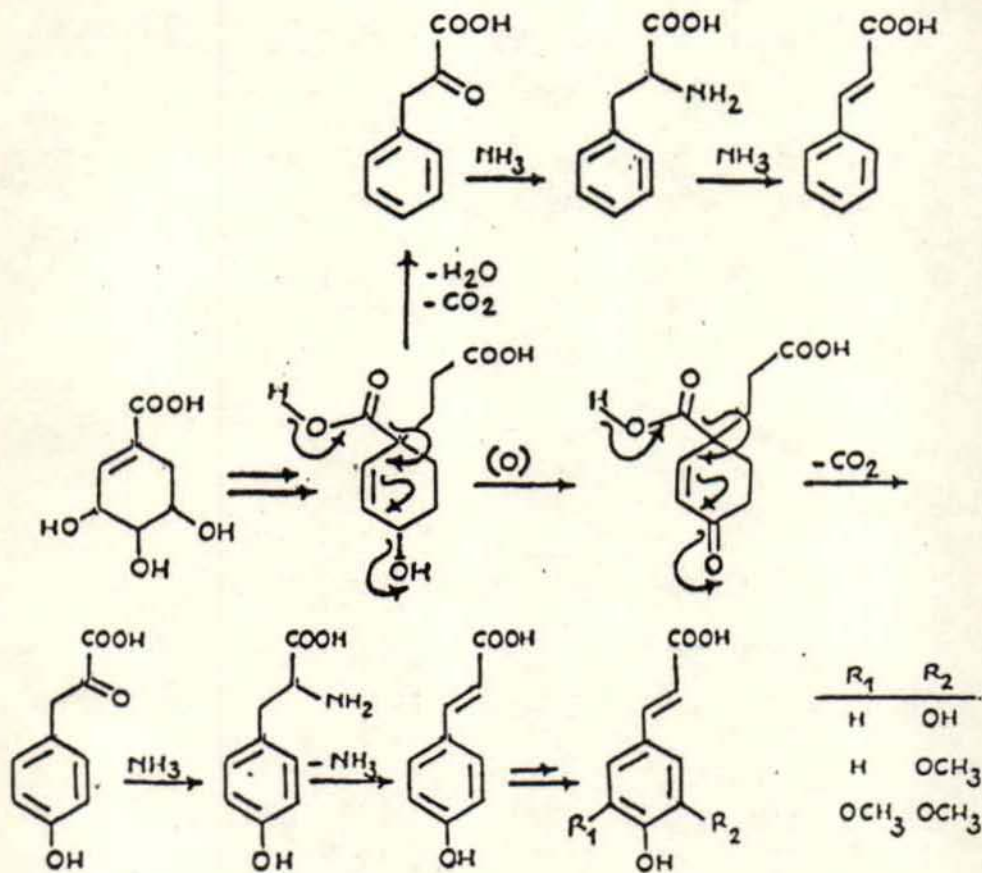
Beberapa golongan senyawa bahan alam telah berhasil diketahui dari rimpang kencur, antara lain golongan fenil propanoida, golongan flavonoida, dan golongan minyak atsiri. Senyawa golongan fenil propanoida yang berhasil diidentifikasi yaitu etil-p-metoksisinamat, etil sinamat, dan sinamil aldehida. Senyawa golongan flavonoida yang terdapat dalam rimpang kencur yaitu kaempferol dan kaempferida. Sedangkan borneol, eukaliptol, kamfena, osimen, beta-cubeban dan caryofillen oksid adalah komponen-komponen minyak atsiri yang telah diidentifikasi dalam kencur (Guenzler, 1988; Mindarti, 1994; Suswini, 1994).

Etil-p-metoksisinamat adalah komponen utama rimpang kencur yang dapat diisolasi dengan mudah menggunakan pelarut petroleum eter dengan cara ekstraksi-perkolasi. Dilaporkan pula bahwa etil-p-metoksisinamat murni hasil isolasi dari rimpang kencur berkisar antara 8 - 10% dari berat serbuk kencur kering. Berdasarkan spektrum Infra Merah etil-p-metoksisinamat yang diisolasi mempunyai konfigurasi trans (Sumatera, 1969)

2.2 Senyawa Turunan Sinamat

Di alam senyawa-senyawa turunan sinamat ditemukan secara luas dalam tumbuhan tinggi. Senyawa-senyawa turunan sinamat termasuk senyawa bahan alam golongan fenil propanoida. Struktur molekul senyawa golongan fanil

propanoida mempunyai kerangka dasar karbon C₆ - C₃, yaitu terdiri dari cincin benzena (C₆) yang mengikat rantai karbon propana (C₃). Berdasarkan biosintesisnya senyawa golongan fenil propanoida ini terbentuk melalui jalur asam shikimat (Mann, 1992). Biosintesis fenil propanoida melalui jalur asam shikimat adalah seperti reaksi di bawah ini (Harborne, 1987).



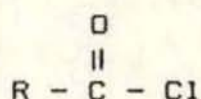
Gambar 1. Jalur asam shikimat dalam biosintesis fenil propanoid

Senyawa turunan sinamat di alam terdapat dalam bentuk esternya atau glikosidanya.

Beberapa senyawa turunan sinamat diketahui memiliki aktivitas biologis yang potensial. Etil-p-metoksisinamat, beberapa ester aril sinamat, serta amida turunan sinamat memperlihatkan aktivitas antipiretik dan analgesik. Etil-p-metoksisinamat yang diisolasi dari Curcuma zedoaria menunjukkan aktivitas antifungi (Gupta, 1959). Di samping itu etil-p-metoksisinamat yang berhasil diisolasi dari rimpang kencur menunjukkan aktivitas tabir matahari yang potensial (Triwindono, 1994).

2.3. Tinjauan Tentang Asil Klorida

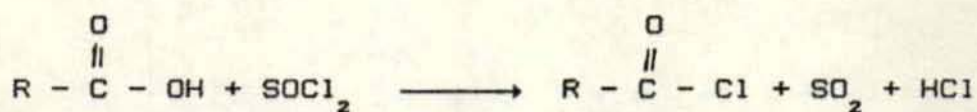
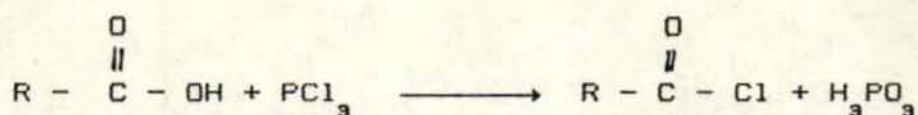
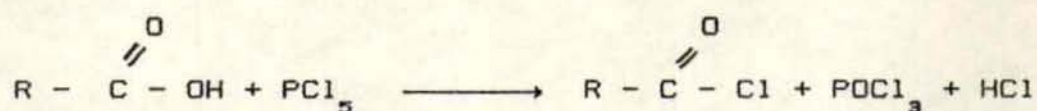
Asil klorida adalah turunan asam karboksilat, dengan gugus -OH pada asam karboksilat diganti oleh ion klorida Cl^- . Struktur molekul asil klorida adalah sebagai berikut



Dalam melakukan retrosintesis derivat asam karboksilat, diskoneksi pada umumnya dilakukan pada ikatan antara gugus karbonil dengan hetero atom (Warren, 1989).

Asil klorida dapat disintesis dengan berbagai cara. Akan tetapi cara yang paling mudah adalah dengan melakukan klorinasi terhadap asam karboksilat. Untuk

melakukan hal tersebut dapat digunakan pereaksi PCl_5 , PCl_3 , atau SOCl_2 . Berdasarkan kereaktivannya terhadap asam karboksilat, PCl_5 adalah yang paling reaktif, diikuti oleh PCl_3 , baru SOCl_2 . Persamaan reaksinya adalah sebagai berikut :



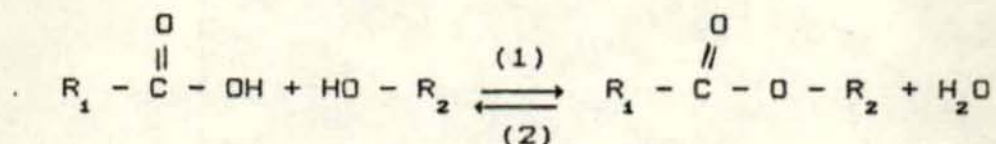
Walaupun PCl_5 Yang paling reaktif, akan tetapi metode sintesis asil klorida yang paling baik adalah dengan menggunakan SOCl_2 , karena produk sampingnya yaitu SO_2 dan HCl yang berupa gas mudah dihilangkan, sehingga diperoleh produk reaksi yang relatif murni. PCl_5 atau PCl_3 digunakan hanya bila asam karboksilat yang dipakai sukar bereaksi dengan SOCl_2 (Becker, 1988 ; Breitmaier, 1986) .

Asil klorida adalah senyawa yang penting dalam sintesis senyawa organik preparatif karena digunakan sebagai reaktan untuk mensintesis hampir semua turunan asam karboksilat (Breitmaier, 1986). Hal ini disebabkan asil klorida adalah derivat asam karboksilat yang

mempunyai kereaktifan paling tinggi. Anhidrida asam, ester, dan amida adalah derivat asam karboksilat yang kereaktifannya berturut-turut semakin berkurang. Dengan demikian maka yang paling stabil adalah amida (Warren, 1989).

2.4. Reaksi Esterifikasi

Reaksi esterifikasi adalah reaksi pembentukan ester dari asam karboksilat dan alkohol dengan menggunakan katalisator asam mineral atau asam Lewis seperti HCl, H₂SO₄, atau BF₃. Reaksi yang terjadi adalah merupakan kesetimbangan dinamis antara reaksi esterifikasi (reaksi pembentukan) dengan reaksi penyabunan (reaksi balik). Persamaan reaksinya adalah sebagai berikut :



Keterangan :

(1) adalah reaksi esterifikasi

(2) adalah reaksi penyabunan

Reaksi kesetimbangan ini mengikuti hukum aksi massa. Untuk meningkatkan produk reaksi dapat dilakukan dengan menggeser kesetimbangan reaksi ke kanan. Hal tersebut dapat dilakukan dengan dua cara. Cara yang pertama adalah dengan menggunakan asam karboksilat atau alkohol berlebih. Cara yang ke dua adalah dengan menghilangkan

ester atau air yang terbentuk dari campuran reaksi secara kontinyu, misalnya dengan mengekstrak ester yang terbentuk atau dengan menambahkan zat pengikat air (Breitmaier, 1986).

Kecepatan reaksi esterifikasi tergantung dari sifat positif atom karbon pada gugus karbonil. Semakin besar muatan positifnya (sifat keasamannya makin tinggi) semakin besar kecepatannya. Halangan ruang juga mempengaruhi kecepatan reaksi esterifikasi. Jika gugus alkil dari asam karkoksilat atau alkohol makin besar, maka kecepatan reaksinya akan semakin rendah. Oleh sebab itu asam karboksilat tersubstitusi pada posisi α atau asam karboksilat tersubstitusi pada posisi orto akan bereaksi sangat lambat. Hal ini mengakibatkan produk reaksinya rendah. Alkohol primer bereaksi lebih cepat jika dibandingkan dengan alkohol sekunder atau tersier (Becker, 1988).

Metoda lain yang dapat digunakan untuk mensintesis ester adalah dengan mengubah asam karboksilat menjadi turunannya yang lebih reaktif, misalnya menjadi asil kloridanya. Pembuatan ester dari reaksi antara asil halida dengan alkohol pada umumnya membutuhkan suhu reaksi yang rekatif lebih rendah bila dibandingkan dengan reaksi esterifikasi konvensional/biasa (Warren, 1989).

BAB III

METODE PENELITIAN

3.1. Sampel Penelitian

Sampel penelitian berupa rimpang kencur (Kaempferia galanga) sebanyak 6 kg dibeli di Pasar Sidoarjo pada bulan Juli 1994, langsung dipergunakan tanpa dilakukan determinasi lebih lanjut.

3.2. Bahan Penelitian

Bahan-bahan penelitian yang digunakan untuk mengisolasi etil-p-metoksisinamat berderajat tehnik yang didestilasi ulang. Sedang bahan-bahan yang digunakan untuk proses sintesis dan analisis mempunyai tingkat kemurnian p.a. (pro analisa).

Bahan-bahan kimia yang dipergunakan adalah sebagai berikut.

- a. Etanol b. KOH
- c. HCl d. Propanol
- e. Butanol f. Amil alkohol
- g. H_2SO_4 h. Na_2SO_4 anhidrat
- i. $SOCl_2$ j. $CHCl_3$
- k. Pelat Silika gel GF₂₅₄ l. Aseton
- m. Metanol n. CH_2Cl_2



3.3. Alat-alat

Alat-alat yang dipergunakan dalam penelitian ini adalah sebagai berikut :

- a. Perkolator
- b. Labu Erlenmeyer
- c. Gelas piala
- d. Rotary vacuum Evaporator
- e. Seperangkat alat Refluks
- f. Pengaduk magnetik
- g. Corong pisah
- h. John melting point apparatus
- i. Corong Buchner
- j. Labu hisap
- k. Hitachi FT NMR R-1900
- l. Jasco FT/IR - 5300
- m. Jeol GC-MS DMX 303
- n. Hewlett Packard HPLC series 1050

3.4. Cara Kerja

3.4.1. Isolasi Etil-p-metoksisinamat Dari serbuk Kencur

Sebelum dipakai rimpang kencur terlebih dahulu dicuci dengan air sampai bersih. Setelah itu dipotong-potong tipis dan dikeringkan di bawah sinar matahari. Kemudian ditumbuk sampai halus dan siap untuk digunakan.

Ke dalam perkolator yang dasarnya telah dilapisi kapas dimasukkan serbuk kencur, kemudian direndam dengan menggunakan etanol teknis berlebih (terdapat selapis etanol di atas serbuk). Perendaman dilakukan selama 24 jam, setelah itu kran perkolator dibuka dan cairan perkolasi ditampung dalam labu Erlenmeyer. Proses perkolasi diulangi dua kali lagi sehingga cairan hasil perkolasi berwarna kuning pucat. Cairan hasil perkolasi selanjutnya dipekatkan dengan rotary vacuum evaporator sampai diperoleh larutan pekat. Perkolat pekat tersebut kemudian didinginkan dengan air es sambil diaduk sehingga timbul kristal. Kristal yang diperoleh disaring dengan corong Buchner. Filtrat sisa dipekatkan sekali lagi, didinginkan ke dalam air es dan kristalnya disaring dengan corong Buchner.

Kristal yang diperoleh kemudian direkristalisasi dengan menggunakan sistem pelarut campuran etanol - air (Rizal, 1987).

3.4.2. Hidrolisis Etil-p-metoksisinamat

Sebanyak 0,049 mol (10 g) etil-p-metoksisinamat dilarutkan dalam 20 ml etanol dan dimasukkan ke dalam labu alas bulat. Ke dalam labu tersebut selanjutnya dimasukkan 100 ml larutan KOH etanolis 5%. Campuran tersebut direfluks selama 2 jam di atas penangas air.

Larutan didinginkan , dan kristal kalium-p-metoksisinamat yang terbentuk selanjutnya disaring dengan corong Buchner. Garam yang terbentuk dilarutkan dalam 50 ml air dan diasamkan dengan 10 ml HCl pekat. Endapan yang terbentuk disaring serta dicuci beberapa kali dengan air. Asam-p-metoksisinamat yang terbentuk direkristalisasi dengan menggunakan campuran pelarut etanol-air = 70 : 30, sehingga diperoleh kristal putih.

3.4.3. Sintesis p-metoksisinamoil klorida

Ke dalam labu alas bulat berleher tiga yang kering dan bebas air, pada masing-masing mulut tabungnya dipasang termometer, refluks condensor, dan corong pisah. Ke dalam labu alas bulat tersebut dimasukkan 0,0169 mol (3 g) asam-p-metoksisinamat dan 10 ml CHCl_3 , sehingga terbentuk suspensi. Melalui corong pisah dimasukkan secara perlahan-lahan 0,0679 mol (6,0 ml) tionil klorida yang sebelumnya telah direndam dalam Na_2SO_4 anhidrat terlebih dahulu. Campuran dibiarkan pada suhu kamar selama kurang lebih 15 menit agar campuran bereaksi dan isi labu berwarna coklat serta menjadi cair. Selanjutnya labu dipanaskan selama 3 jam sambil diaduk dengan pengaduk magnet pada suhu 40 - 50 °C. kelebihan tionil klorida serta gas-gas yang terbentuk selama proses reaksi dihilangkan dengan cara mengurangi tekanan dalam labu dan

gas-gas yang keluar dialirkan ke dalam larutan KOH alkoholis 5%. Setelah warna coklat pada campuran hilang maka proses reaksi dihentikan. Sisa gas yang terbentuk dihilangkan sekali lagi dengan cara menguapkan labu di atas penangas air. Selanjutnya senyawa ini siap untuk digunakan pada proses sintesis yang selanjutnya.

3.4.4. Sintesis Propil-p-metoksisinamat

Ke dalam labu Erlenmeyer 25 ml dimasukkan 0,0112 mol (0,84 ml) n-propanol dan 10 ml CHCl_3 , selanjutnya didinginkan dalam penangas es. Ke dalam campuran ini ditambahkan 0,0056 mol p-metoksisinamoil klorida dalam kloroform tetes demi tetes dengan pipet tetes sambil diaduk-aduk. Campuran dibiarkan selama semalam pada suhu kamar. Setelah itu ke dalam campuran ditambahkan air es sehingga terbentuk kristal berwarna putih. Kemudian kristal disaring dengan corong Buchner. Kristal yang diperoleh direkristalisasi dengan pelarut campuran metanol - air.

3.4.5. Sintesis Butil-p-metoksisinamat

Ke dalam labu Erlenmeyer 25 ml dimasukkan 0,0112 mol (1,3104 g) n-butanol dan 10 ml CHCl_3 . Campuran didinginkan dalam penangas es. Selanjutnya ke dalam campuran tersebut dimasukkan 0,0056 mol p-metoksisinamoil

klorida dalam kloroform tetes demi tetes dengan menggunakan pipet tetes sambil diaduk-aduk. Campuran dibiarkan selama semalam pada suhu kamar. Kemudian ke dalam campuran dimasukkan air es sehingga timbul endapan putih. Endapan disaring dengan corong Buchner. Kristal yang diperoleh dimurnikan dengan cara rekristalisasi dengan pelarut campuran metanol - air.

3.4.6. Sintesis Amil-p-metoksisinamat

Ke dalam labu Erlenmeyer 25 ml dimasukkan 0,0112 mol (1,3888 g) n-pentanol dan 10 ml CHCl_3 , kemudian didinginkan dalam penangas es. Ke dalam campuran tersebut dimasukkan 0,0056 mol p-metoksisinamil klorida dalam kloroform tetes demi tetes dengan pipet tetes sambil diaduk-aduk. Campuran dibiarkan semalam pada suhu kamar. Selanjutnya ke dalam campuran dimasukkan air es sehingga terbentuk endapan putih. Endapan disaring dengan corong Buchner. Kristal yang diperoleh direkristalisasi dengan menggunakan pelarut campuran metanol - air.

3.4.7. Uji Kemurnian Isolat Dan Hasil Sintesis Dengan KLT

Sedikit kristal etil-p-metoksisinamat hasil isolasi, kristal asam p-metoksisinamat hasil hidrolisis, kristal propil-p-metoksisinamat, kristal butil-p-metoksisinamat, dan kristal amil-p-metoksisinamat hasil sintesis

masing-masing dilarutkan dengan sedikit metanol. Masing-masing larutan tersebut selanjutnya ditotolkan pada pelat silika gel GF₂₅₄ dengan menggunakan pipa kapiler. Selanjutnya pelat kromatografi dielusi dengan menggunakan beberapa macam eluen. Setelah elusi selesai pelat dikeringkan dan selanjutnya noda sampel diperiksa dengan menggunakan penampak noda lampu ultra-violet. Sistem eluen yang digunakan adalah sebagai berikut :

Eluen I	: CHCl ₃ : Aseton	= 2 : 1
Eluen II	: Aseton : Metanol	= 1 : 2
Eluen III	: CH ₂ Cl ₂ : Aseton	= 4 : 1

3.4.8. Uji Kemurnian Dengan HPLC

Sedikit Asam p-metoksisinamat hasil hidrolisis, Propil p-metoksisinamat, Butil p-metoksisinamat, dan Amil p-metoksisinamat hasil sintesis dilarutkan dalam metanol. Masing-masing larutan tersebut selanjutnya diinject ke alat HPLC sebanyak 20 µl. Kondisi yang digunakan untuk analisis adalah sebagai berikut.

Untuk Asam -, Propil -, Butil p-metoksisinamat :

Kolom : LiChrospher 100 RP-18

Eluen : Metanol 100%

Kecepatan alir : 1 ml/menit

Detektor : lampu UV

Untuk Amil p-metoksisinamat :

Kolom : Hypersil ODS

Eluen : Air 80%

Metanol 20%

Kecepatan alir : 1 ml/menit

Detektor : lampu UV

3.4.9. Penetapan Struktur Senyawa Hasil Isolasi Dan Hasil Sintesis

Untuk menentukan struktur molekul senyawa hasil isolasi dan senyawa-senyawa hasil sintesis, maka dilakukan uji dengan cara spektrofotometri. Analisis yang dilakukan meliputi:

1. Uji dengan spektrofotometer Infra Merah digunakan alat FT-IR merek Jasco-5300. Sampel diukur dengan menggunakan pelet KBr.
2. Uji dengan spektrofotometer Nuclear Magnetic Resonance digunakan alat FT-NMR merek Hitachi R-1900. Sebagai zat pembanding digunakan TMS, sedang sebagai pelarut digunakan CDCl_3 .

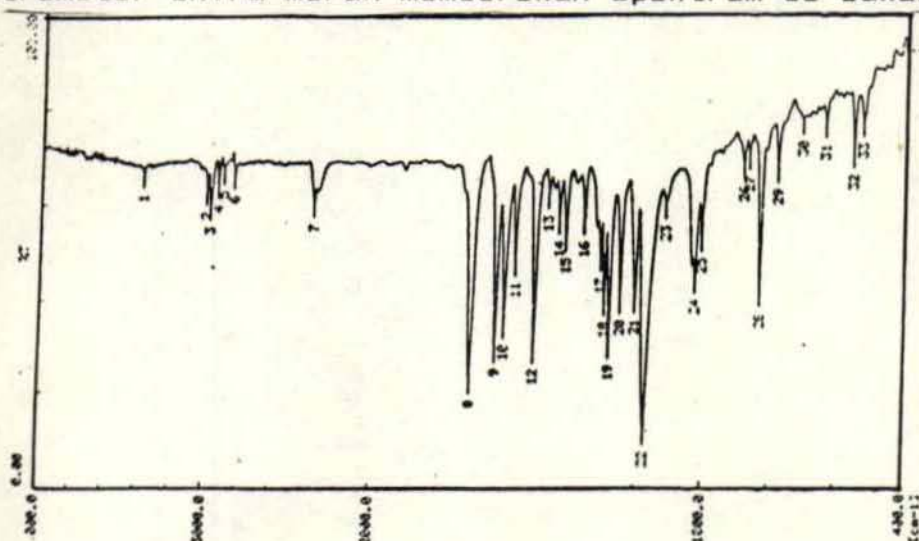
3. Uji dengan spektrometer massa digunakan alat GC-MS merek JEOL DMX 303. Pengukuran dilakukan dengan metoda direct inject.

BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1. Hasil Penelitian

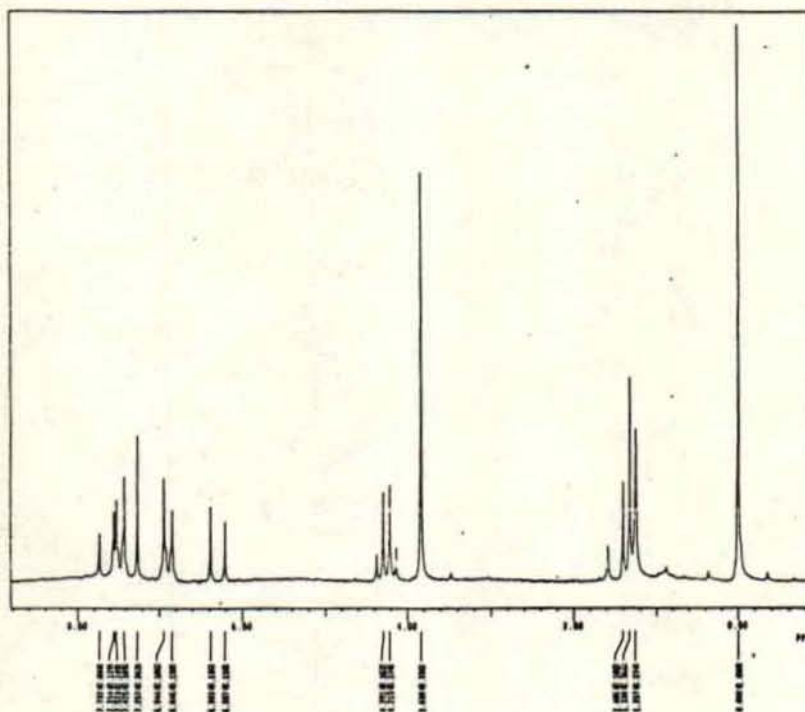
Dari 6 kg sampel rimpang kencur segar diperoleh 695 gr (11,6%) serbuk kencur kering. Dari serbuk kering ini diperoleh 50 gr (7,19%) kristal etil p-metoksisinat murni. Kristal hasil isolasi yang diperoleh berupa kristal jarum berwarna putih. Hasil analisis isolat murni memberikan data sebagai berikut. Titik leleh = 48-49 °C. Kromatografi Lapis Tipis : Rf = 0,94 (Khloroform : Aseton = 2:1), Rf = 0,89 (Aseton : Metanol = 1:2), Rf = 0,91 (Diklorometana : Aseton = 4:1). Analisis dengan spektrometer infra merah memberikan spektrum di bawah ini



Gambar 2. Spektrum IR etil p-metoksisinat yang diisolasi dari rimpang kencur

Dari spektrum tersebut nampak pita-pita serapan spesifik pada bilangan gelombang (cm^{-1}) sebagai berikut : 3007, 2937, 1705, 1630, 1604, 1572, 1514, 1475, 1174, 976, dan 831.

Hasil analisis dengan menggunakan spektrometer NMR ditunjukkan oleh gambar berikut.



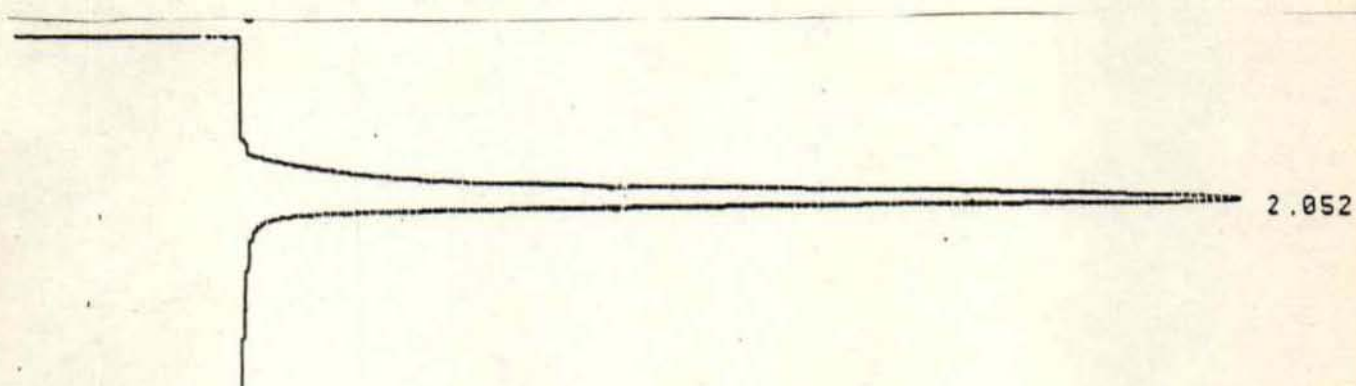
Gambar 3. Spektrum NMR etil p-metoksisinamat yang diisolasi dari rimpang kencur

Pergeseran kimia yang ditunjukkan adalah pada (δ ppm) : 1,33 (t); 3,83 (s); 4,29 (q); 6,38 dan 6,21 (dd) $J = 15,84$ Hz; 6,94 dan 6,85

(d) $J = 8,82$ Hz; 7,73 dan 7,55 (dd) $J = 16,02$ Hz; 7,43 dan 7,52 (d) $J = 8,82$ Hz.

Hidrolisis etil p-metoksisinamat dengan KOH alkoholis menghasilkan kristal putih berbentuk jarum sebanyak 8,05 gr atau dengan rendemen 94%. Kristal ini mempunyai titik leleh = 271 - 273 °C. Hasil analisis dengan Kromatografi Lapis Tipis : Rf = 0,57 (Khloroform : Aseton = 2:1), Rf = 0,31 (Aseton : Metanol = 1:2), Rf = 0,82 (Dikhlorometana : Aseton = 4:1).

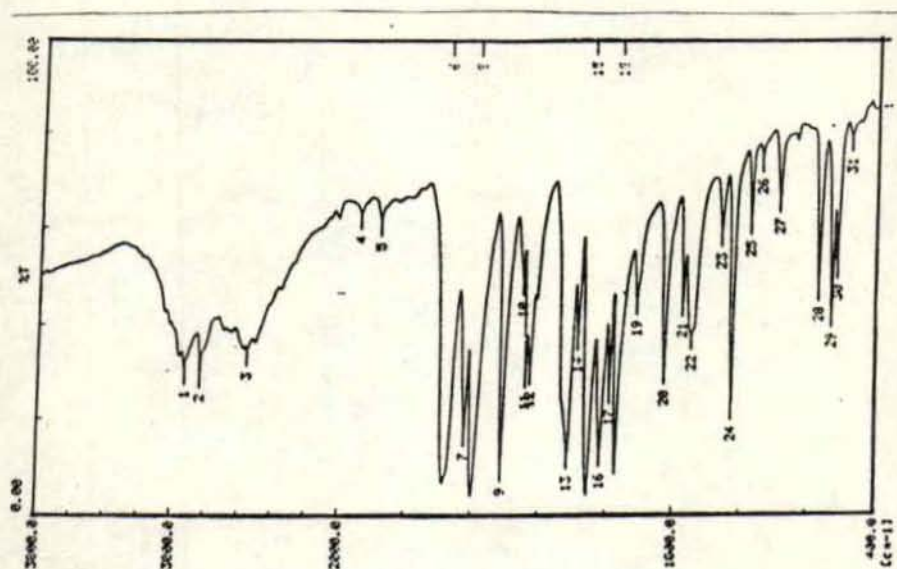
Analisis dengan HPLC memberikan waktu retensi sebesar 2,052 menit dengan hanya menunjukkan 1 puncak kromatogram. Kromatogram hasil analisis dengan HPLC ditunjukkan oleh gambar berikut.



Gambar 4. Kromatogram senyawa hasil hidrolisis etil p-metoksi-
sinamat



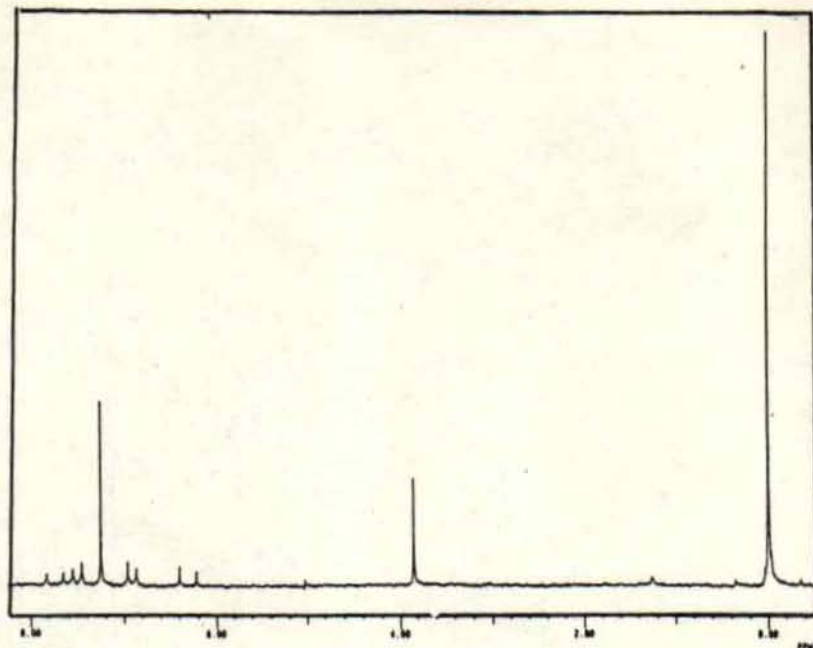
Analisis dengan spektrometer infra merah memberikan gambar di bawah ini :



Gambar 5. Spektrum IR senyawa hasil hidrolisis etil p-metoksisinamat

Pita-pita serapan spesifik yang nampak dari spektrum tersebut adalah pada bilangan-bilangan gelombang (cm^{-1}) : 2937, 1685, 1624, 1599, 1512, 1458, 1444, 1219, 976, dan 827.

Spektrum NMR senyawa hasil hidrolisis etil p-metoksisinamat ditunjukkan oleh spektrum berikut :

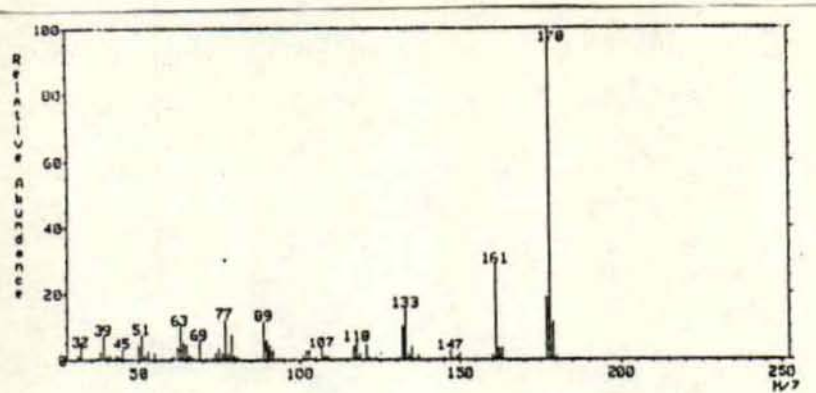


Gambar 6. Spektrum NMR senyawa hasil hidrolisis etil p-metoksisinamat

Pergeseran kimia yang ditunjukkan adalah pada (δ ppm) : 3,83 (s), 6,2 dan 6,4 (dd) $J = 18$ Hz, 6,83 dan 6,94 (d) $J = 9,9$ Hz, 7,62 dan 7,82 (dd) $J = 18$ Hz, serta 7,43 dan 7,54 (dd) $J = 9,9$ Hz.

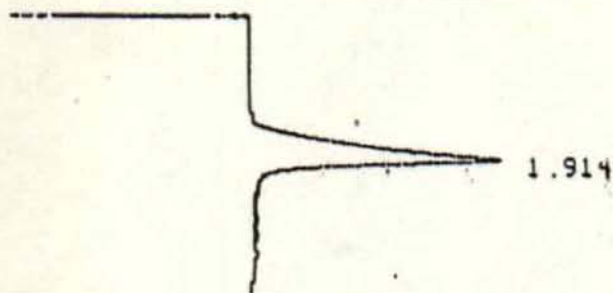
Fragmen-fragmen spesifik yang terbentuk berdasarkan analisis menggunakan spektrometer massa adalah pada (m/e) sebagai berikut : 178, 161, 147, 133, 107, 89, 77, 69.

Sedangkan hasil analisis dengan spektrometer massa ditunjukkan oleh spektrum di bawah ini.

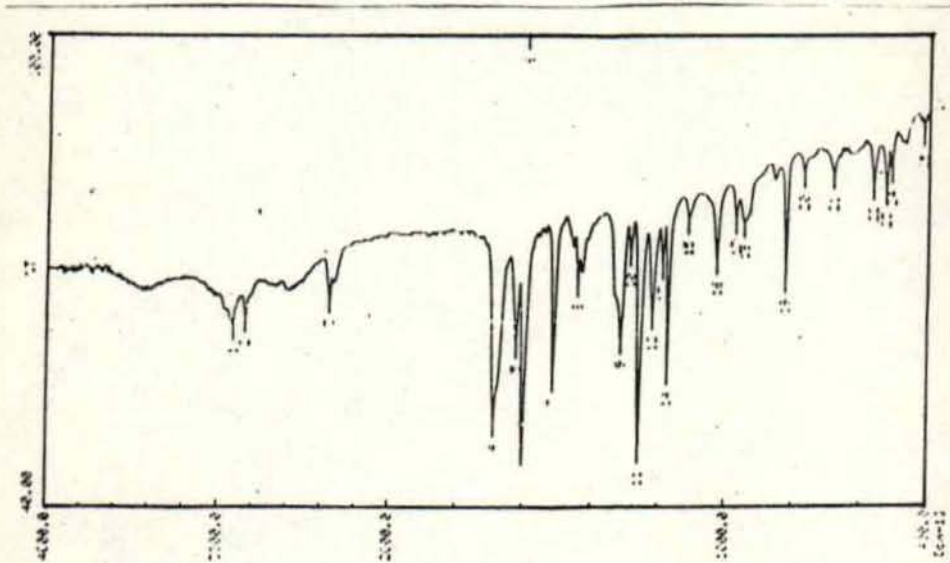


Gambar 7. Spektrum massa senyawa hasil hidrolisis etil p-metoksisinamat

Sintesis antara p-metoksisinamoil klorida dengan propanol menghasilkan kristal jarum berwarna putih seberat 0,97 gr atau dengan rendemen 79%. Analisis dengan Kromatografi Lapis Tipis : Rf = 0,95 (Kloroform : Aseton = 2:1), Rf = 0,91 (Aseton : Metanol = 1:2), Rf = 0,89 (Diklorometana : Aseton = 4:1). Analisis dengan HPLC memberikan 1 puncak kromatogram dengan waktu retensi 1,914 menit. Kromatogram hasil analisis dengan HPLC ditunjukkan oleh gambar berikut :



Gambar 8. Kromatogram senyawa hasil sintesis antara p-metoksisinamoil klorida dengan propanol
Spektrum infra merah senyawa hasil sintesis antara p-metoksisinamoil klorida dengan propanol ditunjukkan oleh gambar di bawah ini.

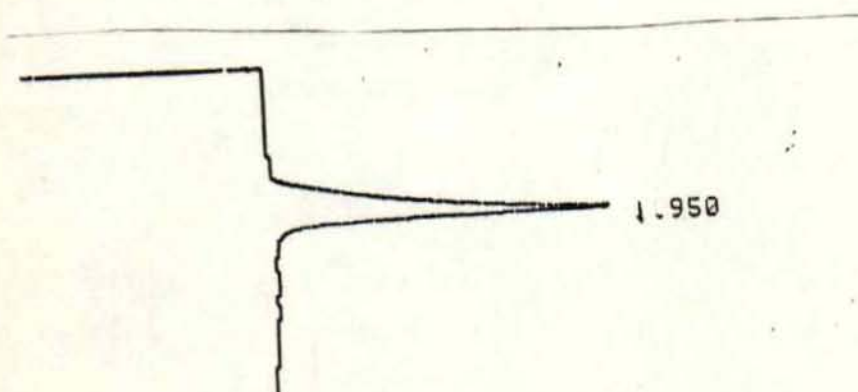


Gambar 9. Spektrum IR hasil sintesis antara p-metoksisinamoil klorida dengan propanol

Pita-pita serapan spesifik yang nampak dari spektrum tersebut adalah pada bilangan-bilangan gelombang (cm^{-1}) : 2920, 1687, 1624, 1601, 1514, 1444, 1259, 976, dan 827.

Sintesis antara p-metoksisinamoil klorida dengan butanol menghasilkan kristal jarum berwarna putih seberat 0,96 gram atau dengan rendemen 73%. Analisis dengan Kromatografi Lapis Tipis: $R_f = 0,97$ (Khloroform : Aseton = 2:1), $R_f = 0,27$ (Aseton : Metanol = 1:2), $R_f = 0,76$ (Diklorometana : Aseton = 4:1).

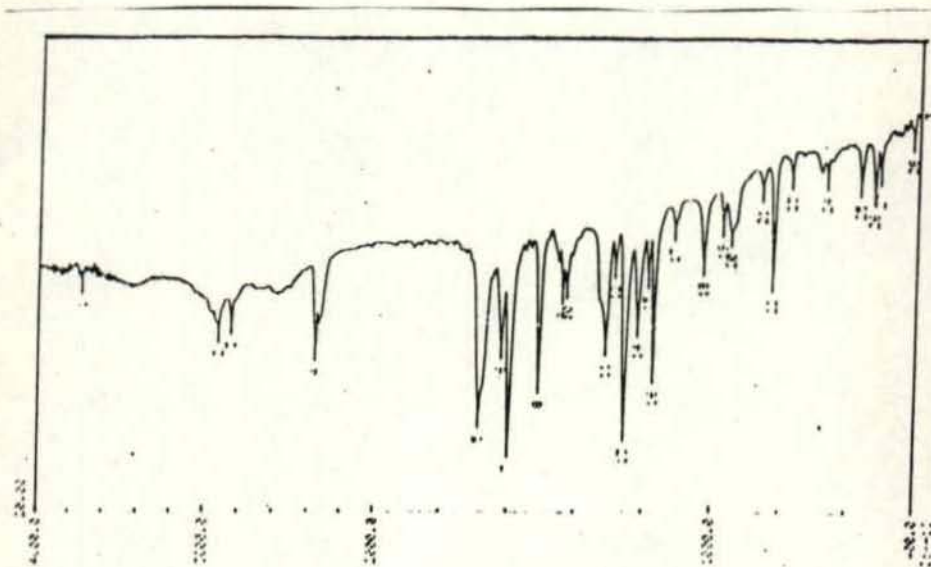
Analisis dengan HPLC memberikan 1 puncak kromatogram dengan waktu retensi 1,950 menit. Kromatogram hasil analisis dengan HPLC ditunjukkan oleh gambar berikut.



Gambar 10. Kromatogram senyawa hasil sintesis antara butanol dengan p-metoksisinamoil klorida

Pita-pita serapan spesifik yang nampak dari hasil analisis dengan spektrometer infra merah adalah pada bilangan-bilangan gelombang (cm^{-1}) : 2929, 1687, 1624, 1601, 1514, 1444, 1257, 976, dan 827.

Spektrum infra merah senyawa hasil sintesis antara butanol dengan p-metoksisinamoil klorida ditunjukkan oleh gambar di bawah ini.



Gambar 11. Spektrum IR denyawa hasil sintesis antara dengan p-metoksisinamoil klorida

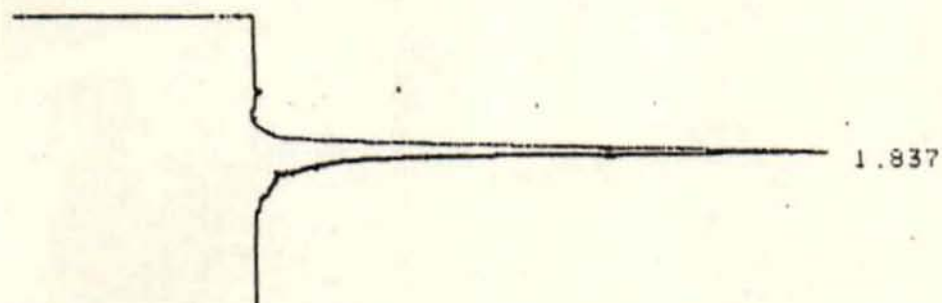
Fragmen-fragmen yang terbentuk pada analisis dengan spektrometer massa bagi senyawa hasil sintesis antara p-metoksisinamoil klorida dengan propanol dan hasil sintesis antara p-metoksisinamoil klorida dengan butanol adalah sama. Fragmen-fragmen tersebut nampak pada m/e 178, 161, 147, 133, 107, 89, 77, 69.

Sintesis antara p-metoksisinamoil klorida dengan amil alkohol menghasilkan kristal jarum berwarna putih seberat 0,72 gr atau dengan rendemen 52%.

Analisis dengan Kromatografi Lapis Tipis :

Rf = 0,99 (Kloroform : Aseton = 2:1), Rf = 0,27 (Aseton : Metanol = 1:2), Rf = 0,70 (Diklorometana : Aseton = 4:1).

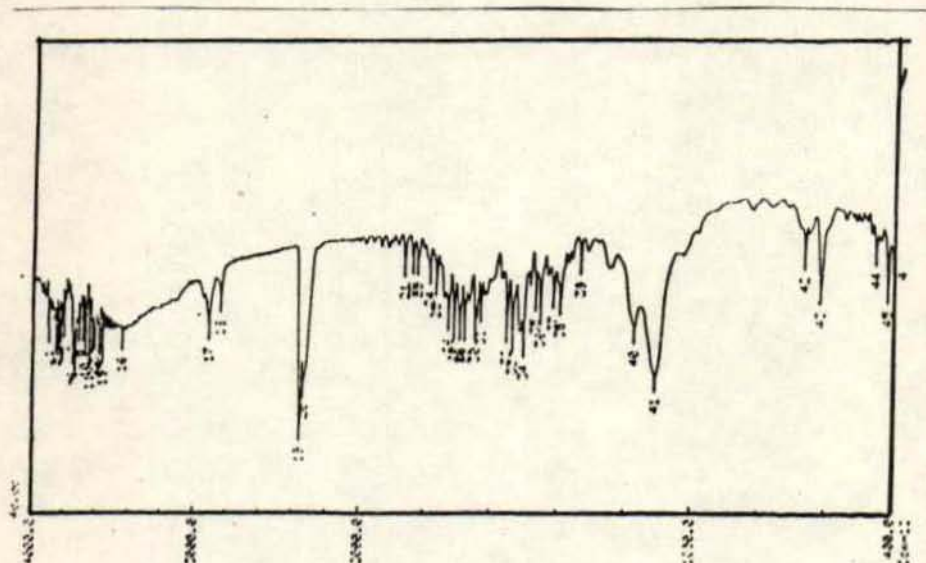
Analisis dengan HPLC memberikan 1 puncak kromatogram dengan waktu retensi 1,837 menit. Kromatogram hasil analisis dengan HPLC ditunjukkan oleh gambar berikut.



Gambar 12. Kromatogram senyawa hasil sintesis antara amil alkohol dengan p-metoksisinamoil klorida

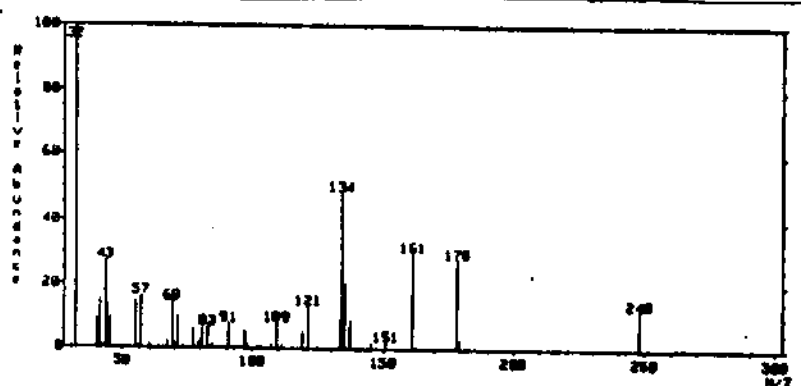
Pita-pita serapan spesifik yang nampak dari spektrum infra merah adalah pada bilangan-bilangan gelombang (cm^{-1}): 2920, 1699, 1635, 1558, 1541, 1508, 1473, 1176, dan 1113.

Spektrum infra merah senyawa hasil sintesis antara amil alkohol dengan p-metoksisinamoil klorida ditunjukkan oleh gambar di bawah ini :



Gambar 13. Spektrum IR senyawa hasil sintesis antara amil alkohol dengan p-metoksisinamoil klorida.

Hasil analisis dengan spektrometer massa menunjukkan fragmen-fragmen pada m/e : 248, 178, 161, 134, 109, 91, 69. Spektrum hasil analisis dengan spektrometer massa ditunjukkan oleh gambar di bawah ini.



Gambar 14. Spektrum massa senyawa hasil sintesis antara amil alkohol dengan p-metoksisinamoil klorida

4.2. Pembahasan

Analisis dengan Kromatografi Lapis Tipis memperlihatkan bahwa etil p-metoksisinamat hasil isolasi memberikan noda tunggal walaupun telah digunakan beberapa macam eluen yang mempunyai kepolaran berbeda. Titik leleh etil p-metoksisinamat yang diisolasi adalah 48 - 49 °C. Titik leleh ini mendekati hasil yang diperoleh oleh peneliti sebelumnya. Rizal Fahmi melaporkan bahwa etil p-metoksisinamat meleleh pada 48 - 48,5 °C, sedang

Sumatra melaporkan pada $48,5 - 49^{\circ}\text{C}$ (Rizal, 1987; Sumatra, 1969). Hal tersebut menunjukkan bahwa etil p-metoksisinamat hasil isolasi sudah murni. Selanjutnya untuk penentuan struktur molekul isolat dan senyawa hasil sintesis digunakan metoda spektrometri.

Dengan menggunakan spektrometer infra merah, isolat memberikan pita serapan pada 3007 cm^{-1} yang menunjukkan vibrasi ulur gugus C-H tak jenuh. Pita pada 2937 cm^{-1} adalah vibrasi ulur gugus C-H jenuh. Gugus karbonil ester ditunjukkan oleh pita pada 1705 cm^{-1} , gugus C=C terkonjugasi dengan inti aromatis pada 1630 cm^{-1} , sedang gugus C=C aromatis ditunjukkan oleh vibrasi ulur pada 1604 cm^{-1} . Keberadaan inti aromatis didukung oleh dua buah pita serapan pada 1572 cm^{-1} , dan 1514 cm^{-1} . Adanya gugus C-O-C ester ditunjukkan oleh vibrasi ulur pada 1174 cm^{-1} , sedangkan gugus C=C dengan konformasi trans dinyatakan oleh pita pada 976 cm^{-1} . Pita pada 831 cm^{-1} menunjukkan bahwa inti aromatis memiliki 2 substituen dengan posisi para (Guenzler, 1988 ; Hesse, 1987).

Selanjutnya dari spektrum NMR dapat dijelaskan sebagai berikut. Proton pada pergeseran kimia $1,33\text{ ppm}$ (H_A) mengadakan penjadohan inti dengan proton pada

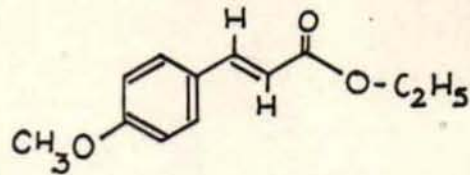
pergeseran kimia 4,29 ppm (H_B). Sinyal proton H_A dibelah oleh proton H_B menjadi triplet, demikian pula sinyal proton H_B dibelah oleh proton H_A menjadi kuartet. Pola pembelahan dan letak pergeseran kimianya sesuai untuk sisten $-CO-O-CH_2-CH_3$. Sedang puncak serapan singlet dengan pergeseran kimia 3,83 ppm sesuai untuk gugus $-OCH_3$.

Proton dengan pergeseran kimia 6,38 dan 6,21 ppm mengadakan penjodohan inti dengan proton pada pergeseran kimia 7,73 dan 7,55 dobel dublet, masing-masing konstanta kopling sebesar $J_{CD} = 15,84$ Hz dan 16,02 Hz. Letak pergeseran kimia dan besar konstanta kopling yang teramati sesuai dengan pergeseran proton pada lingkungan alkena yang mempunyai konformasi trans.

Sedang proton pada pergeseran kimia 6,94 dan 6,85 ppm (dublet) serta pada 7,43 dan 7,52 ppm (dublet) adalah karakteristik untuk proton-proton pada inti aromatis. Besarnya konstanta kopling pada penjodohan inti masing-masing proton sebesar 8,82 Hz, menunjukkan bahwa masing-masing proton tersebut terletak pada posisi orto satu sama lain, yang mengakibatkan inti aromatis tersubstitusi dengan posisi para (Breitmaier; 1990 ; Friebolim, 1993).

Berdasarkan data-data spektroskopi tersebut dapat

disimpulkan bahwa senyawa hasil isolasi adalah trans etil p-metoksisinamat, yang mempunyai struktur sebagai berikut



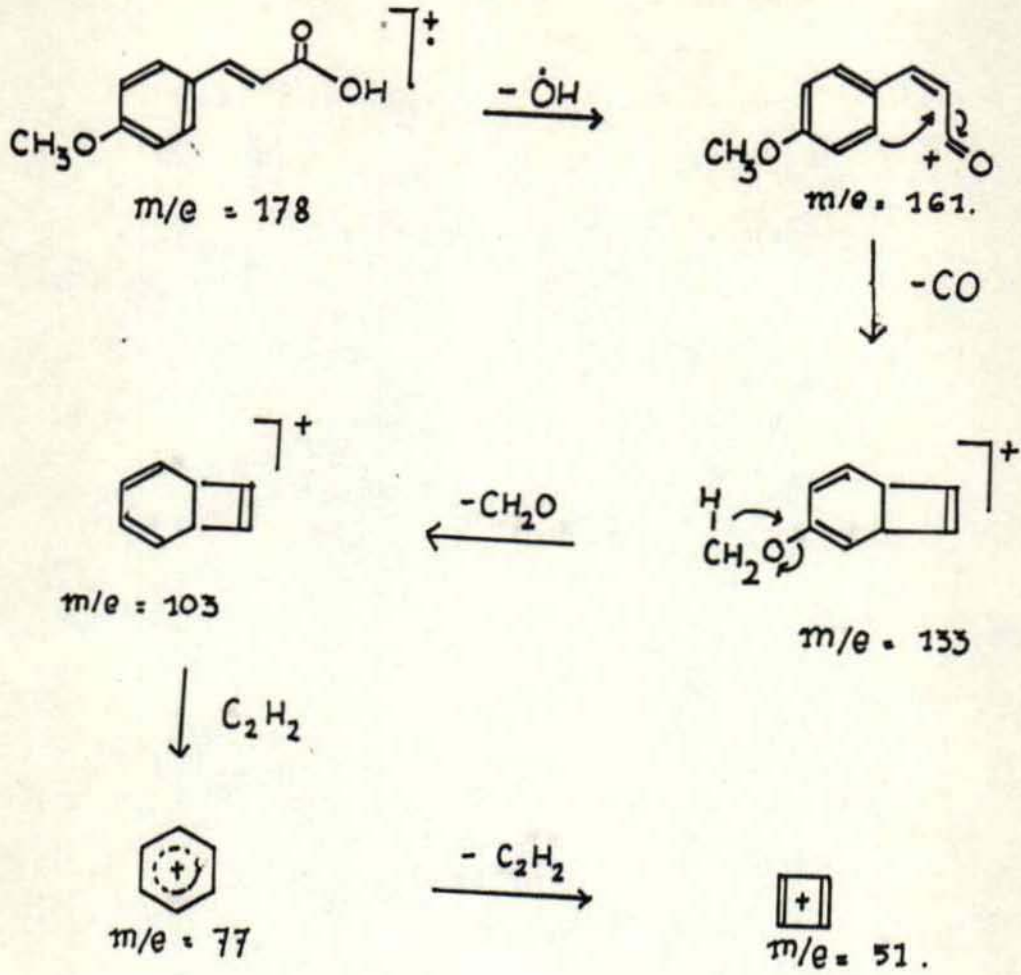
Analisis Kromatografi Lapis Tipis terhadap senyawa hasil hidrolisis etil p-metoksisinamat dan semua senyawa hasil sintesis selalu menunjukkan noda tunggal dengan berbagai macam eluen. Demikian pula halnya pada analisis menggunakan HPLC, masing-masing senyawa tersebut hanya menunjukkan 1 puncak kromatogram. Hal tersebut menunjukkan bahwa senyawa hasil hidrolisis dan sintesis murni.

Analisis senyawa hasil hidrolisis menggunakan spektrometer IR memberikan pita pada 2937 cm^{-1} yang merujuk untuk vibrasi ulur gugus C-H tak jenuh. Pita pada 1685 cm^{-1} sesuai untuk vibrasi ulur gugus karbonil aril karboksilat. Pita pada 1624 cm^{-1} menunjukkan adanya gugus C=C yang terkonjugasi dengan aromatis, sedang pita pada 1599 cm^{-1} menunjukkan gugus C=C aromatis, yang didukung oleh pita pada 1512 cm^{-1} dan 1458 cm^{-1} . Vibrasi ulur bagi gugus C-O-C ditunjukkan oleh pita pada 1219 cm^{-1} , sedangkan pita pada 976 cm^{-1} menunjukkan gugus C=C dengan

konformasi trans. Inti aromatis tersubstitusi para dinyatakan oleh vibrasi ulur pada 827 cm^{-1} . Pita lebar antara 3200 cm^{-1} sampai 2700 cm^{-1} menunjukkan vibrasi ulur untuk gugus $-\text{OH}$ (Guenzler, 1988 ; Hesse, 1987).

Proton singlet dengan pergeseran kimia 3,83 ppm sesuai bagi gugus $-\text{OCH}_3$. Proton pada pergeseran kimia 6,2 dan 6,4 ppm mengadakan penjodohan inti dengan proton yang mempunyai pergeseran kimia 7,62 dan 7,82 ppm berupa doublet dublet. Besar konstanta koplingnya sama yaitu 18 Hz. Data ini sesuai untuk proton pada lingkungan alkena dengan proton yang terletak pada posisi trans satu sama lain. Adanya inti aromatis ditunjukkan oleh proton doublet pada 6,83 dan 6,94 ppm serta 7,43 dan 7,54 ppm. Masing-masing proton tersebut mengadakan penjodohan inti dengan konstanta kopling sama sebesar 9,9 Hz. Konstanta kopling ini menunjukkan bahwa masing-masing proton terletak pada posisi orto, sehingga inti aromatis yang dimaksud mempunyai 2 substituen dengan posisi para. Proton pada lingkungan karboksilat tidak nampak pada spektrum karena letaknya antara 10 dan 13 ppm (Breitmaier, 1990 ; Friebolin, 1993).

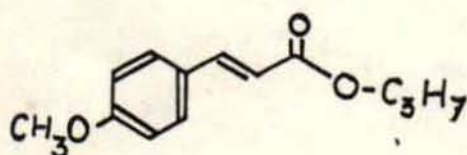
Puncak dasar pada $m/e = 178$ pada spektrum massa menunjukkan ion molekul M^+ . Selanjutnya berdasarkan ion-ion fragmen pada $m/e = 161, 147, 133, 77,$ dan 69 dapat dijelaskan reaksi fragmentasi sebagai berikut (Budzikiewicz, 1980).



Berdasarkan data-data spektroskopis tersebut di atas dapat disarankan bahwa senyawa hasil hidrolisis etil p-metoksisinamat adalah trans asam p-metoksisinamat.

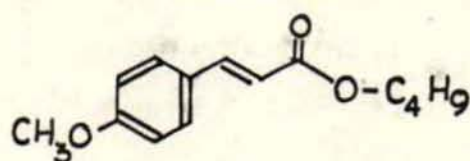
Analisis dengan spektrometer infra merah terhadap senyawa hasil sintesis antara p-metoksisinamoil klorida dengan propanol menunjukkan hasil seperti berikut. Vibrasi ulur pada 2920 cm^{-1} adalah sesuai untuk gugus C-H tak jenuh. Pita pada 1685 cm^{-1} adalah vibrasi ulur bagi gugus karbonil ester. Sedangkan vibrasi ulur C=C aromatis nampak pada 1601 cm^{-1} yang didukung oleh pita pada 1514 cm^{-1} . Pita pada 1259 cm^{-1} sesuai bagi vibrasi ulur C-O-C, sedang vibrasi ulur "out of plane" pada 976 cm^{-1} menunjukkan adanya gugus C=C yang berkonformasi trans. Inti aromatis disubstitusi para ditunjukkan oleh pita pada 827 cm^{-1} (Guenzler, 1988 ; Hesse, 1987).

Data-data ini sesuai dengan struktur molekul propil p-metoksisinamat. Struktur propil p-metoksisinamat adalah sebagai berikut.



Analisis spektrum IR dari senyawa hasil sintesis antara butanol dengan p-metoksisinamoil klorida memberikan pita pada 2929 cm^{-1} bagi vibrasi ulur C-H tak jenuh. Pita vibrasi ulur 1687 cm^{-1} sesuai untuk gugus karbonil ester. Adanya gugus C=C terkonjugasi dengan inti aromatis ditunjukkan oleh pita pada 1624 cm^{-1} , sedang vibrasi ulur pada 1601 cm^{-1} sesuai untuk gugus C=C aromatis, yang didukung oleh pita pada 1514 cm^{-1} . Pita pada 1254 cm^{-1} sesuai bagi vibrasi ulur C-O-C. sedangkan pita pada 976 cm^{-1} menunjukkan gugus alkena dengan konformasi trans. Inti aromatis disubstitusi para ditunjukkan oleh pita pada 827 cm^{-1} (Guenzler, 1987 ; Hesse, 1987).

Data-data ini sesuai dengan struktur molekul butil p-metoksisinamat yang mempunyai struktur molekul sebagai berikut:



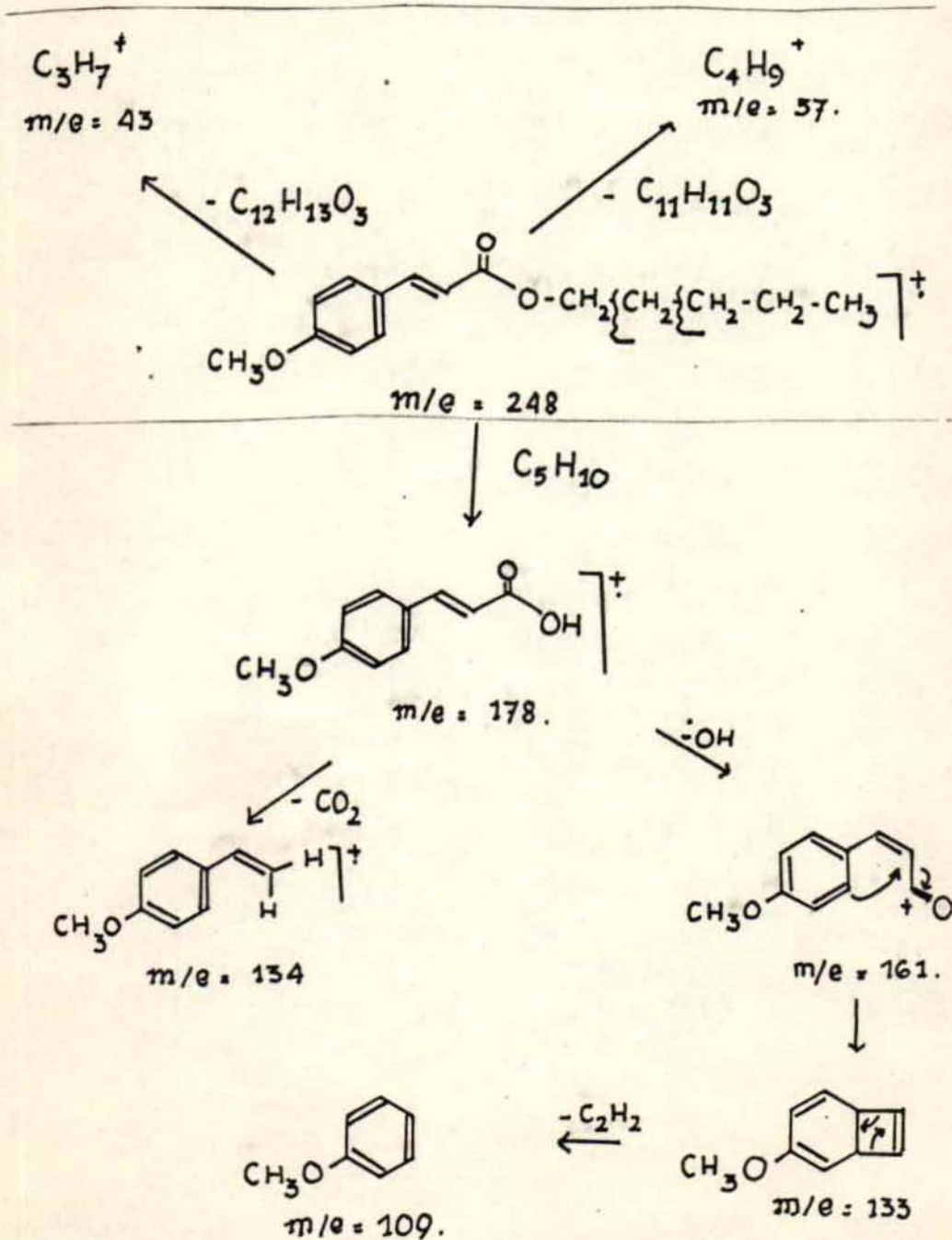
Sedang pada pemeriksaan propil p-metoksisinamat dan butil p-metoksisinamat hasil sintesis dengan spektrometer massa menunjukkan pola fragmentasi sama dengan pola fragmentasi untuk asam p-metoksisinamat, yaitu pada m/e : 178, 161, 147, 133, 107, 89, 77, 69. Hal

tersebut dapat dijelaskan sebagai berikut. Dalam spektrometer massa, molekul akan diubah terlebih dahulu menjadi bentuk uapnya, setelah itu akan ditembak oleh elektron menjadi ion molekularnya untuk kemudian mengalami fragmentasi. Nampaknya propil p-metoksisinamat dan butil p-metoksisinamat adalah jenis senyawa yang termasuk tidak stabil terhadap suhu, sehingga begitu berada dalam bentuk uapnya akan segera terpecah menjadi asam p-metoksisinamat. Hal ini menyebabkan spektrum massa ke dua senyawa ini sama dengan spektrum massa dari asam p-metoksisinamat, dan tidak ada ion molekular pada m/e 220 bagi propil p-metoksisinamat dan m/e 234 untuk butil p-metoksisinamat (Budzikiewicz, 1980).

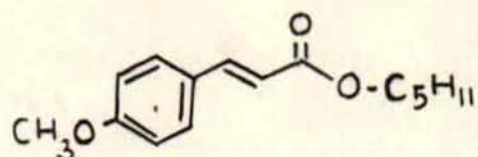
Pemeriksaan spektrum IR dari senyawa hasil sintesis antara amil alkohol dengan p-metoksisinamoil klorida memberikan pita C-H jenuh pada 2920 cm^{-1} . Vibrasi ulur bagi gugus karbonil ester nampak pada 1699 cm^{-1} . Gugus C=C terkonjugasi dengan inti aromatis terdeteksi pada 1635 cm^{-1} . Adanya inti aromatis ditunjukkan oleh pita-pita serapan pada 1558 cm^{-1} , 1541 cm^{-1} , dan 1508 cm^{-1} . Pita pada 1176 cm^{-1} menunjukkan vibrasi ulur gugus C-O-C. Sedang pita pada 1113 cm^{-1} menunjukkan inti aromatis tersubstitusi para. Banyaknya pita-pita serapan di sekitar 1200 cm^{-1} hingga 1400 cm^{-1}

menunjukkan bahwa senyawa yang dianalisis mempunyai rantai karbon jenuh yang cukup panjang (Guenzler, 1988; Hesse, 1987).

Ion fragmen pada m/e 248 menunjukkan ion molekular M^+ . Selanjutnya berdasarkan ion-ion fragmen pada m/e 178, 161, 134, 109, 91, dan 69 dapat dijelaskan reaksi fragmentasi sebagai berikut (Budzikiewicz, 1989).



Data tersebut sesuai dengan struktur molekul amil p-metoksisinamat, yang mempunyai struktur molekul sebagai berikut



Ukuran gugus alkil dari alkohol atau asam karboksilat mempengaruhi kecepatan reaksi esterifikasi. Hal tersebut mempengaruhi jumlah produk yang dihasilkan. Semakin besar ukuran gugus alkil yang bereaksi semakin rendah kecepatan reaksinya (Becker, 1988). Hal tersebut nampak pada rendemen yang diperoleh dari sintesis pada penelitian ini. Amil p-metoksisinamat diperoleh dengan rendemen yang paling kecil yaitu hanya 52%. Sedangkan butil p-metoksisinamat diperoleh dengan rendemen 73%, sedang propil p-metoksisinamat diperoleh dengan rendemen paling tinggi yaitu 79%. Hal tersebut diperoleh karena ukuran gugus alkil terbesar pada amil alkohol, sehingga gugus ini sukar masuk pada p-metoksisinamoil klorida. Akibatnya hanya diperoleh rendemen yang kecil.

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1. Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian yang diperoleh, maka dapat ditarik kesimpulan sebagai berikut.

1. Senyawa yang berhasil diisolasi dari kencur adalah trans etil p-metoksisinamat.
2. Etil p-metoksisinamat dapat digunakan sebagai bahan baku dalam mensintesis propil p-metoksisinamat, butil p-metoksisinamat, dan amil p-metoksisinamat.
3. Sebelum digunakan untuk mensintesis deret homolog ester p-metoksisinamat, etil p-metoksisinamat harus diubah ke bentuk aktifnya yaitu p-metoksisinamoil klorida.

5.2. Saran

Berdasarkan hasil penelitian yang telah diperoleh, maka dapat diajukan saran yaitu agar diteliti aktivitas tabir matahari dari propil p-metoksisinamat, butil p-metoksisinamat, dan amil p-metoksisinamat yang telah disintesis.

DAFTAR PUSTAKA

- Becker, H.G.O., et al., 1988, Organikum organisch chemisches Grundpraktikum, 7. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, p. 407, 422, 423.
- Breitmaier, E., 1990, Vom NMR-Spektrum zur Strukturformel organischer Verbindungen, 1. Auflage, B.G. Teubner, Stuttgart, p. 7 - 24
- Breitmaier, E., Jung, G., 1986, Organische Chemie I, 2. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, p. 327 - 329.
- Budzikiewicz, H., 1980, Massenspektrometrie Eine Einfuehrung, Auflage, Taschentext Verlag Chemie, Weinheim, p. 101 -127.
- Friebolin, H., 1993, Basic One and Two Dimensional NMR Spectroscopy, ed II, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, p. 41 - 75.
- Guenther, E., 1972, The Essential Oils vol V, Van Nostran Rheinhold Company, New York, p. 130 - 131.
- Guenzler, H., Boeck, H., 1988, IR-Spektroskopie Eine Einfuehrung, 2. Auflage, VCH Taschentext, Weinheim, p. 174 - 247.
- Gupta, S.K., et al., 1959, Isolation of Ethyl p-Methoxycinnamate The Major Antifungal Principle of Curcuma Zedoaria, Lloydia, vol 39, no. 4, p 212 - 218.

Harborne, J.B., 1987, Metode Fitokimia, Terjemahan oleh Kosasih P., edisi II, Penerbit ITB, Bandung, p.58 - 68.

Hesse, M., Meier, H., Zeeh, B., 1987, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, 3. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, p. 40 -50.

Heyne, K., 1987, Tumbuhan Berguna Indonesia vol I., Badan Litbang Dept. Kehutanan , Jakarta, p. 592.

Mann, J., 1992, Secondary Metabolism, ed. II, Oxford Science Publications, Oxford, p. 173 - 182.

Mindarti, H., Rita, D.R., Chairul, 1994, Pemeriksaan Komponen Minyak Atsiri Rimpang Kencur (Kaempferia galanga Linn), makalah pada Seminar Nasional VI Tumbuhan Obat Indonesia, Bandung.

Rizal Fahmi, 1987, Sintesis Amida Turunan p-Metoksisinamat, Tesis, Fakultas Pasca Sarjana ITB, Bandung, p.51 - 52.

Sumatra, M., S.A. Achmad, 1969, Isolasi dan Identifikasi Beberapa Konstituen Kimia Kencur (Kaempferia galanga Linn), tesis, Bagian Kimia ITB, Bandung.

Suswini Kusumanin^aati, 1994, Kaempferia galanga L Dalam Ramuan Jamu, Makalah pada Seminar Nasional VI Tumbuhan Obat Indonesia, Bandung.

Triwindono, Jany, Widji Suratri, 1994, Aktivitas Tabir Matahari Etil p-Metoksisinamat Yang Diisolasi Dari

Rimpang Kencur (Kaempferia galanga L), Makalah pada Seminar Nasional VI Tumbuhan Obat Indonesia, Bandung.

Warren, S., 1989, Organic Synthesis- The Disconnection Approach, ed. I., John Wiley & Sons, Chichester, New York, p. 26 - 27.

MILIK
PERPUSTAKAAN
"UNIVERSITAS AIRLANGGA"
SURABAYA