

RINGKASAN

Telah dilakukan penelitian tentang “Perbandingan Reaksi Demetilasi Pinostrobin Hasil Isolasi Rimpang Temu Kunci (*Boesenbergia pandurata* Roxb) dengan Pereaksi HBr dan LiI-Kolidina, serta Asetilasi dan Benzoilasi Pinocembrin Hasil Reaksi”.

Dilakukan ekstraksi serbuk rimpang temu kunci secara perkolasi dengan pelarut *n*-heksana, ekstrak yang diperoleh diuapkan dengan tekanan rendah (evaporator) hingga diperoleh ekstrak kental. Setelah didinginkan terdapat kristal berwarna coklat kemerahan. Kristal ini kemudian dimurnikan dengan rekristalisasi dengan metanol sehingga diperoleh kristal tak berwarna. Kristal ini dianalisis secara KLT dengan beberapa eluen menghasilkan noda tunggal yang berarti kristal telah murni, juga didukung dengan pemeriksaan jarak lebur menggunakan *Electrothermal Melting Points Apparatus* sebesar 99,5 – 100,0°C yang mendekati pustaka sebesar 99 – 100°C (Parwata, 1998). Analisis Spektroskopi UV-Vis dalam larutan metanol diperoleh λ maks = 288 nm (pita II) akibat pengaruh gugus pemberi elektron (OH dan OCH₃) dan ikatan konjugasi dari cincin A dengan gugus karbonil C₄ dan bahu = 322 nm (pita I) disebabkan tidak adanya konjugasi antara cincin B dengan gugus karbonil C₄ (Harbone dan Swan, 1969; Achmad, 1990). Bila ditambahkan pereaksi geser AlCl₃ terjadi pergeseran batokromik akibat terbentuknya ikatan Al³⁺ dengan OH pada C₅ dan C=O pada C₄ yang memperpanjang sistem konjugasi pada pita II sebesar 20 nm yang menunjukkan senyawa hasil isolasi termasuk flavonoid golongan flavanon yang

memiliki gugus OH pada C₅. Analisis dengan spektroskopi IR diperoleh pita – pita pada bilangan gelombang 3227,20 cm⁻¹ menunjukkan adanya OH, 3059,38 cm⁻¹ menunjukkan –C-H ulur aromatik, 1645,43 cm⁻¹ menunjukkan –C=O keton, 1579,84 cm⁻¹ menunjukkan –C=C- ulur aromatik, 2972,37 - 2847,19 cm⁻¹ menunjukkan C-H tekuk, dan 1259,63 - 1209,48 cm⁻¹ menunjukkan –C-O-C- alkil aril eter. Analisis spektroskopi RMI proton menghasilkan pergeseran kimia 2,78 dan 3,00 ppm menunjukkan dua H₃; 5,37 ppm menunjukkan satu H₂; 3,79 ppm menunjukkan 3 H pada 7-OMe; 6,03 ppm menunjukkan H₆ dan H₈; 7,24 ppm menunjukkan H_{2',3',4',5',6'}; 12,03 ppm menunjukkan 1 H pada 5-OH. Analisis spektroskopi massa menghasilkan M⁺ - 270 (Mr) dengan fragmentasi m/z = 252 (M-H₂O)⁺, m/z = 242 (M-CO)⁺, m/z = 227 (M-CO-Cl₃)⁺, m/z = 213 (M-CO-C₂H₅)⁺, m/z = 193 (lepasnya cincin B / benzena yang diperkuat dengan adanya frgamen pada m/z = 77), m/z = 166 (M-C₆H₅-C₂H₃)⁺, m/z = 152 (M-C₆H₅-C₂H₃-CH₃)⁺ dan m/z = 123 (M-C₆H₅-C₂H₃-CH₃-CO)⁺ (Parwata, 1998). Dari semua hasil analisis di atas disimpulkan bahwa senyawa hasil isolasi adalah flavanoid flavanon dengan nama 5-hidroksi-7-metoksiflavanon atau pinostrobin.

Sedangkan reaksi demetilasi pinostrobin dilakukan dengan dua macam pereaksi, yaitu pereaksi HBr (P-1) dan pereaksi LiI-Kolidina (P-2) sehingga diperoleh pinocembrin. Selanjutnya hasil reaksi dimurnikan dengan kromatografi kolom dengan eluen *n*-heksana - etil asetat (7 : 3). Hasil reaksi dianalisis secara KLT dengan beberapa eluen menghasilkan noda tunggal yang berarti senyawa telah murni, juga dilakukan uji jarak lebur sebesar 202 – 204 ° C sesuai dengan pustaka 201 – 203 ° C (Parwata, 1998). Analisis Spektroskopi UV-Vis dalam larutan metanol

diperoleh λ maks = 288 nm (pita II) akibat pengaruh gugus pemberi elektron (OH dan OCH₃) dan ikatan konjugasi dari cincin A dengan gugus karbonil C₄ dan bahu = 322 nm (pita I) disebabkan tidak adanya konjugasi antara cincin B dengan gugus karbonil C₄ (Harbone dan Swan, 1969; Achmad, 1990). Bila ditambahkan pereaksi geser AlCl₃ terjadi pergeseran batokromik akibat terbentuknya ikatan Al dengan OH C₅ dan C=O pada C₄ yang memperpanjang sistem konjugasi pada pita II sebesar 20 nm dan dengan pereaksi geser NaOH maupun NaOAc terjadi pergeseran batokromik sebesar 35 dan 34 nm akibat adanya gugus OH pada C₇ yang menunjukkan senyawa hasil isolasi termasuk flavonoid golongan flavanon yang memiliki gugus OH pada C₅ dan C₇. Analisis dengan spektroskopi IR diperoleh pita – pita pada bilangan gelombang 3389,23 dan 3429,74 cm⁻¹ menunjukkan adanya OH, 2918,56 dan 2914,70 cm⁻¹ menunjukkan –C-H ulur aromatik, 1633,85 dan 1645,43 cm⁻¹ menunjukkan –C=O keton, 1512,33 dan 1579,84 cm⁻¹ menunjukkan –C-C- ulur aromatik. Analisis spektroskopi RMI proton dari (P-1) menghasilkan pergeseran kimia 2,80 dan 3,00 ppm menunjukkan dua H₃; 5,37 ppm menunjukkan satu H₂; 6,03 ppm menunjukkan H₆ dan H₈; 7,24 ppm menunjukkan H_{2',3',4',5',6'}; 12,03 ppm menunjukkan 1 H pada 5-OH. Sedangkan analisis spektroskopi RMI dari (P-2) menghasilkan pergeseran kimia 2,78 dan 3,00 ppm menunjukkan dua H₃; 5,37 ppm menunjukkan satu H₂; 6,03 ppm menunjukkan H₆ dan H₈; 7,24 ppm menunjukkan H_{2',3',4',5',6'}; 12,03 ppm menunjukkan 1 H pada 5-OH. Analisis spektroskopi massa menghasilkan M⁺ = 256 (Mr) dengan fragmentasi m/z = 238 (M-H₂O)⁺, m/z – 228 (M-CO)⁺, m/z – 179 (M-C₆H₅ lepasnya cincin B / benzena yang diperkuat dengan

adanya fragmen pada $m/z = 77$), $m/z = 152$ ($M-C_6H_5-C_2H_3-CH_3$)⁺ (Liu, 1992). Dari semua hasil analisis di atas disimpulkan bahwa senyawa hasil reaksi demetilasi pinostrobin dengan pereaksi HBr (P-1) dan pereaksi LiI-Kolidina (P-2) adalah flavanoid golongan flavanon dengan nama 5,7-dihidroksiflavanon atau pinocembrin. Dengan rata – rata persentase hasil reaksi untuk (P-1) sebesar 38,03 % dan untuk (P-2) sebesar 68,78 %.

Pada reaksi asetilasi pinocembrin dengan pereaksi asetil klorida (P-3) yang nantinya akan mengasilasi gugus OH pada C₅ dan C₇ sedangkan reaksi benzoilasi pinocembrin dengan pereaksi benzoil klorida akan mensubstitusi gugus OH pada C₇. Selanjutnya hasil reaksi dimurnikan dengan kromatografi kolom dengan eluen *n*-heksana – etil asetat (7 : 3). Hasil reaksi dianalisis secara KLT dengan beberapa eluen menghasilkan noda tunggal yang berarti senyawa telah murni, juga dilakukan uji jarak lebur sebesar 104 - 105 ° C untuk (P-3) dan 114 - 116 ° C untuk (P-4). Analisis Spektroskopi UV-Vis dalam larutan metanol diperoleh λ maks = 348 nm untuk (P-3) dan λ maks – 336 nm untuk (P-4) (Dean, 1987). Analisis dengan spektroskopi IR untuk (P-3) diperoleh pita – pita pada bilangan gelombang 1716,80 cm⁻¹ menunjukkan –C–O ester, 1643,50 cm⁻¹ menunjukkan adanya –C=O keton, 1539,33 dan 1487,25 cm⁻¹ menunjukkan –C=C- ulur aromatik, 1388,87 cm⁻¹ menunjukkan –CH₃, dan 1253,84 – 1005,00 cm⁻¹ menunjukkan –C–O ester . Sedangkan untuk (P-4) diperoleh pita – pita pada 3425,89 cm⁻¹ menunjukkan OH fenolik, 1790,10 cm⁻¹ menunjukkan –C=O ester, 1635,85 cm⁻¹ menunjukkan –C–O keton, 1583,70 – 1485,32 cm⁻¹ menunjukkan –C=C- ulur aromatik, dan 1292,42 – 1026,22 cm⁻¹

x

menunjukkan $-C-O$ ester. Analisis spektroskopi RMI proton untuk (P-3) menghasilkan pergeseran kimia 7,418 ppm menunjukkan $H_{2,3,4,5,6}$; 5,499 ppm menunjukkan H_2 ; 2,870 ppm menunjukkan dua H_3 ; 6,292 ppm menunjukkan H_6 dan H_8 ; 3,813 ppm menunjukkan tiga H pada 5-OMe; 2,185 ppm menunjukkan 3 H pada 7-OMe. Sedangkan untuk (P-4) menghasilkan pergeseran kimia 7,23 ppm menunjukkan $H_{2,3,4,5,6}$; 2,79 dan 3,00 ppm menunjukkan dua H_3 ; 5,38 ppm menunjukkan H_2 ; 5,95 ppm menunjukkan H_6 dan H_8 ; 12,02 ppm menunjukkan 1 H pada 5-OMe dan 8,20 ppm menunjukkan 5 H pada 7-OAr. Analisis spektroskopi massa untuk (P-3) menghasilkan $M^+ = 340$ (Mr) dengan fragmentasi $m/z = 312$ ($M-CO$)⁺, $m/z = 281$ ($M-CH_3CO$)⁺, $m/z = 254$ ($M-CH_3CO$)⁺, $m/z = 179$ ($M-C_6H_5$ lepasnya cincin B / benzena yang diperkuat dengan adanya frgamen pada $m/z = 77$), $m/z = 152$ ($M-C_6H_5-C_2H_3-CH_3$)⁺ sedangkan untuk (P-4) menghasilkan $M^+ = 360$ (Mr) dengan fragmentasi $m/z = 255$ ($M-CO-C_6H_5$)⁺, $m/z = 238$ ($M-CO$)⁺, $m/z = 179$ ($M-C_6H_5$)⁺, $m/z = 152$ ($M-C_6H_5C_2H$)⁺. Dari semua hasil analisis di atas disimpulkan bahwa senyawa hasil reaksi asetilasi pinocembrin dengan pereaksi asetil klorida (P-3) menghasilkan *O,O*-diasetilpinocembrin sedangkan senyawa hasil reaksi benzoilasi pinocembrin dengan pereaksi benzoil klorida (P-4) menghasilkan *O*-benzoilpinocembrin. Dengan rata – rata persentase hasil reaksi untuk (P-3) sebesar 30,55 % dan untuk (P-4) sebesar 75,81 %.