

**KATALIS HETEROGEN ALLUMINA PADA SINTESIS KALKON DARI VANILIN***ALLUMINA HETEROGEN CATALYST IN THE SYNTHESIS OF CHALCONE FROM VANILIN***R. Rahmawati^{1*} & Baiq Fara Dwirani Sofia²**^{1,2}Study Program of Chemistry, Department of Education of Mathematics and Natural Sciences,
University of Mataram.

DOI: 10.20414/spin.v4i1.5121

History Article

Submitted:

20 May 2022

Accepted:

27 June 2022

Published:

30 June 2022

Kata Kunci:

Alumina; kalkon;
katalis.

Keywords:

Allumina; catalyst;
chalcone

© 2022 CC:BY

ABSTRAK

Penelitian ini bertujuan untuk mensintesis senyawa kalkon langsung dari vanillin. Kalkon termasuk dalam kelas penting dari flavonoid, sebagai prekursor senyawa flavonoid an isoflavonoid pada tanaman. Senyawa kalkon dapat disintesis di laboratorium dari bahan kimia golongan aldehid atau keton melalui reaksi kondensasi aldol atau kondensasi Claisen-Schmidt. Vanilin yang mengandung gugus aldehid pada strukturnya dapat mengalami reaksi kondensasi menghasilkan senyawa kalkon. Sintesis kalkon pada penelitian ini menggunakan metode konvensional, stir pada temperatur kamar, dengan menambahkan katalis heterogen dari oksida logam alkali yakni aluminium oksida atau alumina (Al_2O_3) dan etanol sebagai pelarut. Sintesis ini menghasilkan kalkon dengan rendemen sampai 65%.

ABSTRACT

Chalcone belongs to an important class of flavonoids, as precursors of flavonoid and isoflavonoid compounds in plants. Chalcone compounds can be synthesized in the laboratory from aldehydes or ketones by means of an aldol condensation reaction or a Schmidt claisen. Vanillin which contains an aldehyde group in its structure can undergo a condensation reaction to produce chalcone compounds. The synthesis of chalcone from vanillin takes place in an alkaline environment as a catalyst, but the yield of the resulting product is not up to 50%. This research has succeeded in synthesizing chalcone compounds with yields up to 65% using the addition of heterogeneous catalysts from alkali metal oxides, aluminum oxides or alumina (Al_2O_3) with ethanol as solvent and stirring under room temperature.

How to Cite

Rahmawati, R., & Sofia, B. F. D. (2022). Katalis Heterogen Allumina pada Sintesis Kalkon dari Vanilin. *SPIN-Jurnal Kimia & Pendidikan Kimia*. 4(1). 79-85.

*Correspondence Author:

Jl. Gajah Mada No. 100, Kota Mataram, Indonesia

Email: : rahmawati_kimia@unram.ac.id

PENDAHULUAN

Kalkon merupakan senyawa yang berada dalam jumlah berlimpah di tanaman yang dapat dimakan dan dianggap sebagai prekursor flavonoid dan isoflavonoid. Kalkon termasuk dalam kelas penting dari flavonoid, yang dapat dibuat dengan kondensasi Claisen-Schmidt (Ahmad, dkk., 2016., Bui, dkk., 2016). Kalkon menjadi prekursor pada proses biosintesis flavonoid yang melindungi tanaman dari infeksi dan parasit dan telah muncul sebagai obat yang berharga melawan beragam penyakit manusia (Ekanayake, dkk., 2022).

Isolasi kalkon atau flavon langsung dari tanaman seringkali memberikan kuantitas yang tidak banyak, oleh karenanya upaya untuk memperoleh senyawa tersebut dilakukan dengan sintesis. Banyak jalan dan bahan sintesis yang dapat digunakan untuk menghasilkan kalkon yang setiap jalan tersebut mengacu pada reaksi kondensasi aldol, baik kondensasi silang ataupun claisen-schmidt, dengan bahan utama golongan senyawa adehid dan atau keton.

Eryanti dkk., (2010) mensintesis kalkon menggunakan campuran turunan aldehid aromatik dengan turunan 2-hidroksiasetofenon, barium hidroksida oktahidrat, dan etanol absolut, dibawah refluks menghasilkan rendemen sebanyak 43%. Dona dkk., (2015) mensintesis senyawa analog kalkon melalui reaksi kondensasi keton aromatik dan aldehid aromatik tersubstitusi mono-metoksi dengan penambahan larutan KOH sebagai katalis dibawah kondisi iradiasi *microwave* menghasilkan rendemen senyawa murni yang cukup baik (51-63%). Suirta (2016) mensintesis kalkon dari asetofenon dimasukkan, etanol 98%, NaOH dan

benzaldehid menghasilkan rendemen yang bagus 8,98%.

Untuk beberapa kebutuhan yang penting sintesis kalkon dilakukan menggunakan turunan aldehid aromatik yang lebih besar ukuran molekulnya, seperti vanilin. Kalkon dari vanilin diperlukan sebagai bahan antara pembuatan turunan flavon dengan kemampuan bioaktif yang lebih baik. He Ping, dkk., (2014) mensintesis kalkon melalui reaksi asetofenon dan vanilin dalam etanol sebagai pelarut, campuran asam asetat glasial dan asam klorida sebagai katalis, menambahkan larutan KOH 10% untuk dehidrasi dengan pemanasan setelah reaksi pada temperatur kamar dengan rendemen 25%. Lestari, dkk. (2018) mensintesis kalkon dari turunan asetofenon dan vanilin dengan pelarut metanol, menggunakan katalis KOH katalis heterogen KSF montmorilonit dengan pengadukan pada temperatur kamar selama 24-48 jam dan dilanjutkan dengan refluks selama 24 jam, memberikan rendemen 13,7%. Fauzi'ah, dkk., (2016) mensintesis kalkon dari vanilin dan asetofenon dengan pelarut metanol menggunakan NaOH 60% sebagai katalis menghasilkan produk kalkon berupa *heavy-oil*. Arty, dkk. (2014) melakukan sintesis kalkon dari vanilin, p-nitroasetofenon, etanol, HCl pekat, dengan gas nitrogen, memberikan rendemen yang kurang bagus, hanya maksimal 16%.

Menilik sintesis kalkon dari vanilin memberikan rendemen yang relatif rendah, belum lagi kemungkinan produk kalkon yang dihasilkan berwujud minyak, hal ini dikarenakan kandungan OH pada vanilin menghambat reaksi, kecuali jika vanilin diubah dahulu menjadi veratraldehida. Beberapa penelitian telah melaporkan penggunaan katalis heterogen dari oksida

unsur-unsur golongan alkali atau alkali tanah dalam sintesis senyawa kalkon. Salah satunya adalah penelitian Mardiana dkk (2016) yang mensintesis kalkon dari vanilin menggunakan katalis kompleks Na-CaO nanokristalin dengan rendemen mencapai 90%.

Kantam dkk. (2005) melaporkan sintesis kalkon (keton- β tak jenuh) dengan kondensasi Claisen-Schmidt antara arilaldehida dan keton menggunakan Mg-Al-OtBu hidrotalsit (HT-OtBu) sebagai katalis. Sultan dkk. (2020) juga melaporkan protokol yang mudah dengan hasil tinggi untuk sintesis kalkon yang dimediasi katalis heterogen yang didukung silica dan membandingkan efisiensi katalis terhadap hasil sintesis dengan konvensional secara komputasi, memberikan hasil bahwa katalis heterogen lebih efisien. Ghoshir dkk (2019) menggunakan *fly ash based hybrid catalyst* (Ba-N/FA) sebagai katalis yang tidak berbahaya bagi lingkungan pada sintesis kalkon

Maka penelitian ini memberikan jalur sintesis alternatif untuk mendapatkan kalkon dari vanilin langsung menggunakan katalis heterogen yang bukan nanopartikel, yakni alumina (aluminium oksida, Al_2O_3).

METODE

Alat dan bahan sintesis.

Alat: gelas kimia, *magnetic stirrer* bar, Erlenmeyer, corong, *stirrer pate*, timbangan analitis (Libror EB-330 Shimadzu), alat penentu titik lebur (*Electrothermal-9100*), spektrofotometer inframerah (Shimadzu *Prestige-21*), kromatografi gas-spektrofotometer massa (Shimadzu QP-2010S). Bahan: vanillin, o-hidroksiasetofenon, NaOH, alumina (Al_2O_3), etanol, HCl, akuades.

Prosedur sintesis.

Sintesis senyawa kalkon menggunakan metode Kumar dkk. (2013)

dengan beberapa modifikasi. Sebanyak 10 mmol o-hidroksiasetofenon, 10 mL NaOH 50%, 0,5 mmol alumina, dan 15 mL etanol dimasukkan ke dalam labu reaksi, diaduk selama 30 menit pada temperature kamar. Sebanyak 10 mmol vanilin dilarutkan dengan 10 mL etanol, lalu diteteskan ke labu reaksi, kemudian diaduk selama 24 jam. Kemudian campuran hasil reaksi dituang sambil disaring ke dalam 300 mL akuades dingin, lalu diasamkan dengan HCl dingin sampai terbentuk endapan atau larutan berubah keruh. Endapan yang terbentuk kemudian direkristalisasi dengan etanol. Padatan yang diperoleh ditentukan titik lelehnya dan dikarakterisasi dengan instrumen FTIR dan spektra massa.

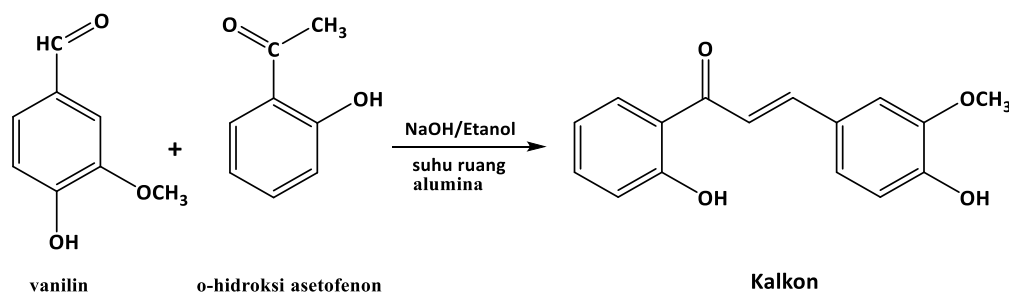
HASIL DAN PEMBAHASAN

Sintesis kalkon secara konvensional umumnya menggunakan katalis homogen berupa basa, baik itu NaOH ataupun KOH. Penggunaan NaOH lebih umum karena sifat KOH yang lebih korosif dan beracun. Penggunaan gabungan katalis homogen dan katalis heterogen pada sintesis kalkon serta kajian epektivitas keduanya terhadap rendemen hasil reaksi telah dikaji oleh Pambudi dkk. (2019). Pada penelitian tersebut sintesis senyawa hidroksikalkon dilakukan antara hidroksibenzaldehida dan asetofenon dengan adanya 40% NaOH sebagai katalisator dengan penambahan katalis heterogen montmorillonit (ZrO_2), dengan perlakuan konvensional (pengadukan pada suhu kamar selama 24 jam) dan metode MAOS (*microwave assisted organic synthesis*). Hasilnya menunjukkan Penambahan ZrO_2 montmorillonit ke dalam sistem reaksi akan meningkatkan persen rendemen 2 produk hidroksikalkon yaitu 24,31% menjadi 47,87%. Metode microwave dengan NaOH+ ZrO_2 katalis montmorillonit memberikan persen hasil terbesar adalah 47,87% untuk 2-

hidroksikalkon untuk 50 detik. Metode MAOS memberikan efisiensi dalam mensintesis 2-hidroksikalkon lebih baik daripada metode konvensional.

Sintesis senyawa kalkon dari vanillin pernah dilaporkan oleh Raghavan dkk. (2015). Pada prosedurnya, gugus hidroksil dari vanilin dilindungi terlebih dahulu menggunakan dihidropiran untuk membentuk tetrahidropiranil eter untuk meningkatkan reaktivitas gugus karbonil terhadap kondensasi Claisen Schmidt, kemudian tetrahidropiranil eter tersebut dikondensasikan dengan asetofenon tersubstitusi yang berbeda untuk menghasilkan kalkon. Rendemen kalkon yang dihasilkan mencapai 80-90%.

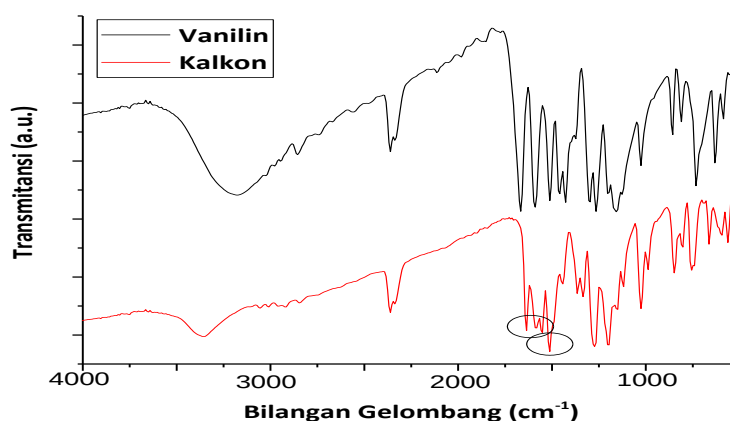
Pada penelitian ini, karena kalkon yang disintesis akan digunakan sebagai material start untuk sintesis senyawa kemosensor lanjutan, di mana gugus OH sangat dibutuhkan sebagai bagian penting dari molekul sensor, maka sintesis kalkon haruslah langsung dari vanilin. Maka metode sintesis senyawa kalkon langsung dari vanillin dilakukan dengan mereaksikan vanilin dan o-hidroksiasetofenon menggunakan katalis homogen NaOH 50% dan katalis heterogen aluminium oksida dengan pelarut etanol di bawah kondisi temperatur ruang. Skema sintesisnya disajikan pada Gambar 1.



Gambar 1. Sintesis senyawa kalkon dari vanilin

Reaksi ini menghasilkan produk serbuk berwarna kuning pucat dengan berat molekul 270 gram/mol, rendemen 65%,

titik leleh 114-115°C. Konfirmasi produk senyawa kalkon dibuktikan dengan hasil spektrum IR.

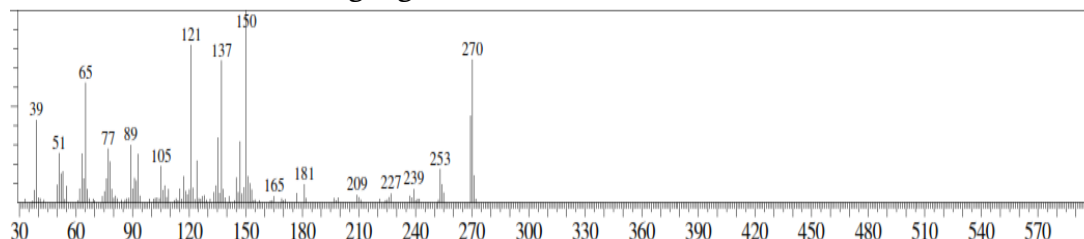


Gambar 2. Spektrum IR senyawa kalkon

Data spektrum di atas (daerah yang dilingkari) menunjukkan bahwa reaksi pembentukan senyawa kalkon telah

berhasil, ditandai dengan hilangnya puncak serapan karbonil gugus aldehid pada 1666 cm^{-1} dan terbentuknya puncak pada 1635

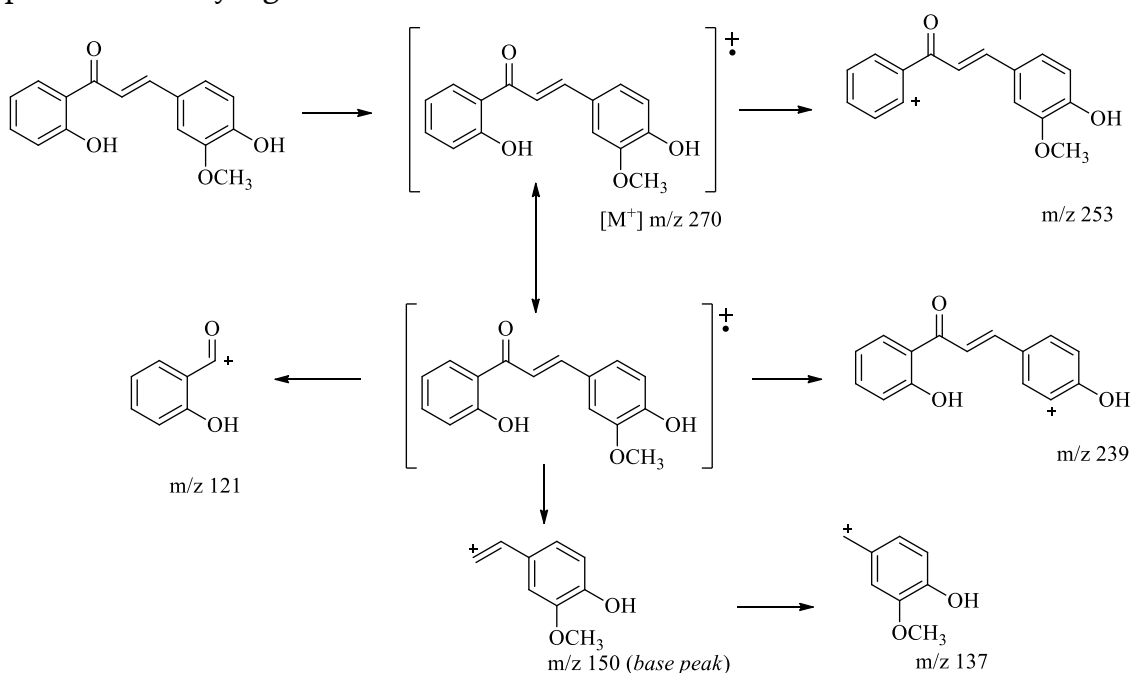
cm^{-1} akibat dari regangan karbonil dari gugus karbonil ($\text{C}=\text{O}$) keton dan puncak pada 1512 cm^{-1} akibat regangan $\text{C}=\text{C}$ 3.



Gambar 3. Spektra massa senyawa kalkon

Spektra massa rendemen hasil sintesis menunjukkan adanya 16 *peak*. Munculnya *peak* ion molekuler (M^+) pada 270 yang merupakan massa molekul relatif dari (*E*)-3-(hidroksi-3-metoksifenil)-1-(2-hidroksifenil) prop-2-en-1-on menjadi petunjuk bahwa produk sintesis yang terbentuk adalah benar

senyawa kalkon seperti yang diharapkan. *Peak-peak* dengan deretan nilai ion molekuler (M^+) sebelumnya merupakan fragmen dari pembentukan senyawa kalkon. Pola fragmentasi senyawa kalkon disajikan pada Gambar 4.



Gambar 4. Pola fragmentasi spektrum massa senyawa kalkon

Base *peak* pada m/z 150 adalah M^+ yang muncul dari vanillin yang kehilangan atom O karbonil dan *peak* pada m/z 121 muncul dari o-hidroksiasetofenon yang kehilangan 1 gugus metil. *Peak-peak* lainnya merupakan molekul-molekul fragmen yang terlibat selama proses mekanisme reaksi kondensasi pembentukan kalkon berlangsung.

KESIMPULAN

Sintesis kalkon langsung dari vanillin tanpa proses proteksi gugus OH tambahan katalis heterogen aluminium oksida memberikan rendemen hasil yang cukup bagus, mencapai 65%.

DAFTAR PUSTAKA

Ahmad, M. R., Sastry, V. G., Bano, N., & Anwar, S. (2016). Synthesis of Novel

- Chalcone Derivatives by Conventional and Microwave Irradiation Methods and Their Pharmacological Activities. *Arabian Journal of Chemistry*. 9 (1). S931-S935. <http://dx.doi.org/10.1016%2Fj.arabjcu.2011.09.002>
- Arty, I.S., & Rohmawati, D. (2014). Optimalisasi Waktu Reaksi Kondensasi Antara Vanilin dan p-nitroasetofenon dalam Katalis Asam. *J. Sains Dasar*. 3(1). 34 – 38.
- Bui, T. H., Nguyen, N. T., Dang, P. H., Nguyen, H. X., Nguyen, M. T. T. (2016). Design and Synthesis of Chalcone Derivatives as Potential Non-Purine Xanthine Oxidase Inhibitors. *SpringerPlus*. 5. 1789. <https://doi.org/10.1186/s40064-016-3485-6>
- Dona, R., Zamri, A., & Jasril. (2015). Sintesis Dan Uji Toksisitas Senyawa Analog Kalkon Tersubstitusi Metoksi. *Jurnal Photon*. 5(2). 9-14. <https://doi.org/10.37859/jp.v5i2.579>
- Ekanayake, U. G. M., Weerathunga, H., Weerasinghe, J., Waclawik, E. R., Sun, Z., MacLeod, J. M., O'Mullane, A. P., & Ostrikov, K. (2022). Sustainable Claisen-Schmidt Chalcone Synthesis Catalysed by Plasma-Recovered MgO Nanosheets from Seawater. *Sustainable Materials and Technologies*. 32. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2022.e00394>
- Eryanti, Y., Zamri, A., Jasril, dan Rahmita. (2010). Sintesis Turunan 2'-hidroksi Kalkon melalui Kondensasi Claisen-Schmidt dan Uji Aktivitasnya sebagai Antimikroba. *Jurnal Natur Indonesia*. 12(2). 223-227. <http://dx.doi.org/10.31258/jnat.12.2.223-227>
- Fauzi'ah, L., Salmahaminati., Dimas, M., & Ariyani, D. P. (2016). Sintesis Senyawa 3-(4'-Hidroksi-3'-Metoksifenil)-5-Fenil-4,5-Dihidroisoksazola Melalui Reaksi Sikloadisi Sebagai Kandidat Antibakteri. Prosiding Seminar Nasional Pendidikan Sains (SNPS). 451-458.
- Ghoshir, U. G., Kande, S. R., Muley, G.G. & Gambhire, A.B. (2019). Synthesis and Characterization of Co-Doped Fly Ash Catalyst for Chalcone Synthesis. *Asian Journal of Chemistry*. 31(10). 2165-2172. <https://doi.org/10.14233/ajchem.2019.22053>
- Kantam, M. L., Prakash, B. V., dan Reddy, C. V. (2005). Efficient Synthesis of Chalcones by a Solid Base Catalyst. *Synthetic Communications*. 35(14). 1971-1978. DOI: 10.1081/SCC-200065006.
- Kumar, A., Veradaraj, B. G., & Singla, R. K. (2013). Synthesis and Evaluation of Antioxidant Activity of Novel 3,5-disubstituted-2-pyrazolines. *Bulletin of Faculty of Pharmacy*. 51(2). 167-173. <http://dx.doi.org/10.1016%2Fj.bfopcu.2013.04.002>
- Lestari, E., Matsjeh, S., & Swasono, R. T. (2018). Sintesis Senyawa Turunan Khalkon dan Flavon Berbahan Dasar Vanilin dan Uji Sitotoksik Terhadap Sel Kanker Serviks (Hela), Sel Kanker Kolon (Widr), dan Sel Kanker Payudara (T47D) Secara in Vitro. *Journal of Mathematics and Natural Science Berkala Ilmiah MIPA*. 25(1). 53-65.
- Mardiana, L., Ardiansah, B., Bakri, R., & Cahyana, A. H. (2016). Catalytic Activity of Na-CaO Nanocrystalline for Vanilin-based Chalcone Syntheses. *AIP Conference Proceedings* 1729,

020051. 10.1063/1.4946954.
<http://paper.sci.ui.ac.id/jspui/handle/2808.28/325>
- Pambudi, W., Haryadi, W., Matsjeh, S., dan Indarto. (2019). The Effectiveness of Hydroxychalcone Synthesis by Using NaOH and NaOH + ZrO₂ Montmorillonite Catalyst Through Conventional and Microwave Assisted Organic Synthesis (Maos) Method. *J. Phys.: Conf. Ser.* 1155 012074.
<http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/1155/1/012074>
- Raghavan, S., Manogaran, P., Kuppuswami, B. K., Venkatraman, G., dan Narasimha, K. K. G. (2015). Synthesis and anticancer activity of chalcones derived from vanillin and isovanillin. *Medicinal Chemistry Research.* 24(12). 4157-4165.
<http://dx.doi.org/10.1007%2Fs00044-015-1453-2>
- Suirta, I. W. 2016. Sintesis Senyawa Kalkon Serta Uji Aktivitas Sebagai Antioksidan. *Jurnal Kimia.* 10 (1). 75-80.
<https://doi.org/10.24843/JCHEM.2016.v10.i01.p10>
- Sultan, A., Shajahan, S., Ahamad, T., Alshehri, S. M., Sajaad, N., Nisa, M., Rehman, M. H. U., ..., & Acevedo, R. (2020). Silica-Supported Heterogeneous Catalysts-Mediated Synthesis of Chalcones as Potent Urease Inhibitors: In Vitro and Molecular Docking Studies. *Monatshefte für Chemie.* 151. 123–133.
<https://doi.org/10.1007/s00706-019-02534-z>
- Yan, H., Huang, D. Zhang, J. C., Huang, R., Fu, Y., & Wang, W. (2014). Synthesis of Three Different Types of Chalcone Derivatives. *Advanced Materials Research.* 1033–1034. 81–84.
<https://doi.org/10.4028/WWW.SCIENTIFIC.NET%2FAMR.1033-1034.81>