

- F17410111

**SKRIPSI**

**YULIA RAMADIANA FITRI**

**PENGARUH PERBANDINGAN PIRIDINA-  
PIPERIDINA SEBAGAI KATALIS TERHADAP  
PERSEN HASIL SINTESIS  
ASAM 3-HIDROKSISINAMAT**

**(SUATU MODIFIKASI REAKSI KNOEVENAGEL)**



MILLIE  
PERPUSTAKAAN  
UNIVERSITAS AIRLANGGA  
SURABAYA

**FAKULTAS FARMASI UNIVERSITAS AIRLANGGA  
BAGIAN KIMIA FARMASI  
SURABAYA  
2003**

# LEMBAR PENGESAHAN

## PENGARUH PERBANDINGAN PIRIDINA- PIPERIDINA SEBAGAI KATALIS TERHADAP PERSEN HASIL SINTESIS ASAM 3-HIDROKSISINAMAT

(SUATU MODIFIKASI REAKSI KNOEVENAGEL)

### SKRIPSI

Dibuat Untuk Memenuhi Syarat Mencapai Gelar Sarjana  
Farmasi Pada Fakultas Farmasi Universitas Airlangga

2003

Oleh :

Yulia Ramadiana Fitri  
NIM : 059912122



Disetujui Oleh :

Pembimbing Utama

Prof. Dr. G. N. Astika  
NIP. 130368707

Pembimbing Serta

Dra. Suzana, M. Si  
NIP. 132006224

**RINGKASAN**

**PENGARUH PERBANDINGAN PIRIDINA-PIPERIDINA  
SEBAGAI KATALIS TERHADAP PERSEN HASIL SINTESIS  
ASAM 3-HIDROKSISINAMAT**

**(SUATU MODIFIKASI REAKSI KNOEVENAGEL)**

Yulia Ramadiana Fitri

Pada penelitian ini dilakukan sintesis turunan asam sinamat yaitu asam 3-hidroksisinamat yang diharapkan dapat menghambat aktivitas enzim tirosinase dan digunakan sebagai bahan dasar sediaan tabir surya dan pemutih. Sintesis asam 3-hidroksisinamat dilakukan melalui reaksi Knoevenagel antara 3-hidroksibenzaldehida dan asam malonat dalam suasana basa lemah dengan katalis campuran piridina-piperidina pada perbandingan (5:0), (5:3,5), dan (5:7). Diantara ketiga variasi penggunaan katalis campuran piridina-piperidina tersebut manakah yang menghasilkan persen hasil reaksi terbesar.

Sintesis asam 3-hidroksisinamat dilakukan masing-masing tiga kali replikasi untuk katalis yang berbeda. Hasil yang didapat kemudian dilakukan perhitungan, analisis kualitatif, dan uji kemaknaan dari hasil sintesis. Katalis campuran piridina-piperidina dengan perbandingan (5:0) memberikan persen hasil 52,51 %. Katalis campuran piridina-piperidina dengan perbandingan (5:3,5) memberikan persen hasil 38,78 %. Sedangkan katalis campuran piridina-piperidina dengan perbandingan (5:7) memberikan persen hasil 31,38 %. Perbedaan persen hasil sintesis tersebut karena perbedaan jenis katalis yang digunakan. Apabila suatu basa tersier digunakan sebagai katalis, maka tidak akan terbentuk senyawa adisi antara komponen karbonil dengan basa. Sebaliknya apabila suatu basa primer atau sekunder digunakan sebagai katalis maka akan terbentuk produk adisi komponen karbonil dengan basa sebagai hasil samping dan produk adisi ini boleh jadi adalah hasil antara dari reaksi. Piridina adalah suatu basa tersier yang tidak memiliki atom H aktif, sedangkan piperidina adalah suatu basa sekunder yang memiliki satu atom H aktif. Apabila piperidina digunakan sebagai katalis, piperidina mampu bertindak sebagai nukleofil dan menyerang gugus karbonil sehingga menghambat serangan gugus metilena aktif dari asam malonat untuk berikatan dengan gugus karbonil tersebut. Hambatan tersebut akan mengurangi produk yang dihasilkan. Sedangkan piridina yang tidak mempunyai atom H aktif tidak dapat berikatan dengan gugus karbonil, sehingga gugus metilena dari asam malonat dapat berikatan dengan gugus karbonil dengan bebas.

Hasil sintesis yang diperoleh berupa kristal putih spesifik. Uji kemurnian dilakukan dengan kromatografi lapis tipis melalui penentuan harga Rf. Pada kromatografi lapis tipis ini digunakan fase diam polar dan eluen non polar, diperoleh harga Rf senyawa hasil sintesis lebih kecil dari pada harga Rf bahan awal, 3-hidroksibenzaldehida. Hal ini menunjukkan bahwa senyawa hasil sintesis lebih polar daripada bahan awal. Dari data kromatografi lapis tipis didapatkan

senyawa hasil sintesis murni secara kromatografi lapis tipis. Uji kemurnian yang lain adalah dengan menentukan jarak lebur senyawa hasil sintesis yaitu 183-184 °C.

Analisis senyawa hasil sintesis dengan spektrofotometer UV-Vis memberikan dua puncak yaitu pada panjang gelombang 208 nm dan 274 nm.

Pergeseran panjang gelombang ini akibat adanya struktur  $\text{>C=C<}$  dan  $\text{—C(=O)—}$  dari asam karboksilat yang tidak terdapat pada bahan awal, 3-hidroksibenzaldehida.

Analisis dengan spektrofotometer FT-IR senyawa hasil sintesis menunjukkan adanya gugus fungsi dari asam karboksilat O-H dengan bilangan gelombang 2625,35  $\text{cm}^{-1}$ , C=O dengan bilangan gelombang 1670,50  $\text{cm}^{-1}$ , dan C-O dengan bilangan gelombang 1259,63  $\text{cm}^{-1}$ . Gugus fungsi dari alkena C-H dengan bilangan gelombang 985,71  $\text{cm}^{-1}$  dan C=C dengan bilangan gelombang 1618,42  $\text{cm}^{-1}$ . Gugus fungsi dari senyawa aromatis C=C dengan bilangan gelombang 1452,53  $\text{cm}^{-1}$  dan 1429,63  $\text{cm}^{-1}$ , C-H dengan bilangan gelombang 798,60  $\text{cm}^{-1}$ . Gugus fungsi O-H bebas dengan bilangan gelombang 3381,52  $\text{cm}^{-1}$ .

Analisis senyawa hasil sintesis dengan spektrometer massa menunjukkan massa molekul relatif (Mr) sebesar 164, dengan pola fragmentasi m/z 164, 147, 118, 95, 77, 51, 45. Sampel senyawa hasil sintesis dianalisis dengan langsung menyuntikkan sampel ke ion-volume spektrometer massa (direct injection method).

Analisis dengan spektrometer NMR dilakukan dengan  $^1\text{H}$  NMR dalam pelarut DMSO. Pada spektrum  $^1\text{H}$  NMR menunjukkan adanya proton senyawa aromatis pada daerah pergeseran kimia ( $\delta$ ) 6,535 ppm; 6,850 ppm; 7,098 ppm; 7,191 ppm; 7,391 ppm; 7,440 ppm; 7,460 ppm; 7,465 ppm ; 7,562 ppm; 7,645 ppm. Adanya puncak pada daerah pergeseran kimia ( $\delta$ ) 6,286 ppm; 6,361 ppm; 6,336 ppm; 6,459 ppm menunjukkan adanya proton dari gugus alkena. Proton pada gugus fenol memberikan puncak pada daerah pergeseran kimia ( $\delta$ ) 9-10 ppm sedangkan pada gugus karboksilat terdapat puncak pada daerah pergeseran kimia ( $\delta$ ) 11-13 ppm.

Berdasarkan data hasil analisis secara fisik yang meliputi harga Rf dan penentuan jarak lebur, serta data analisis dengan spektrofotometer UV-Vis, spektrofotometer FT-IR, spektrometer massa, dan spektrometer NMR maka dapat disimpulkan bahwa senyawa hasil reaksi berbeda dengan bahan awal, 3-hidroksibenzaldehida. Senyawa hasil reaksi ini adalah asam 3-hidroksisinat. Sintesis asam 3-hidroksisinat memberikan persen hasil reaksi terbesar yaitu 52,51% pada penggunaan katalis campuran piridina-piperidina (5:0).

Pemilihan katalis pada sintesis asam 3-hidroksisinat melalui reaksi Knoevenagel selain memperhatikan kebiasaan katalis juga perlu diperhatikan jenis katalis basa yang digunakan, apakah merupakan basa primer, sekunder, atau tersier, agar diperoleh hasil sintesis yang lebih banyak. Guna memperoleh asam 3-hidroksisinat yang lebih murni dapat dilakukan kromatografi lapis preparatif atau kromatografi kolom untuk pemisahan senyawa dengan bahan awal, kemudian dilanjutkan dengan kristalisasi.