

BAB 1

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Kariofilena adalah kelompok senyawa sesquiterpena terkecil tetapi paling tersebar luas di alam. Kariofilena dan turunannya memiliki potensi yang luas sebagai zat aktif farmakologis. Meskipun strukturnya besar, kariofilena dan turunannya dapat dengan mudah menembus membran sel (Di Sotto dkk. 2013; Sarpietro dkk. 2015), yang menentukan bioavailabilitas dan berbagai sifat biologisnya seperti antiinflamasi, antitumor, antiparasitik, antikanker, dan analgesik.

Kariofilena merupakan suatu metabolit sekunder yang dapat ditemui di sejumlah tanaman salah satunya adalah cengkeh. Minyak cengkeh merupakan salah satu komoditas ekspor utama di industri minyak atsiri Indonesia. Minyak cengkeh secara tradisional digunakan dalam perawatan gigi, sebagai antiseptik dan analgesik, aktif melawan bakteri mulut yang berhubungan dengan karies gigi, dan penyakit periodontal (Cai dan Wu, 1996). Aktivitas biologis suatu minyak atsiri berkaitan erat dengan komponen kimianya. Komponen utama penyusun minyak cengkeh adalah eugenol (78%) dan kariofilena (13%) (Prashar, dkk., 2006). Kadar kariofilena yang lebih rendah daripada eugenol ini menyebabkannya menjadi produk samping pada isolasi eugenol di industri minyak cengkeh.

Berbeda dengan eugenol, pemanfaatan kariofilena dan sintesis senyawa turunannya belum banyak diteliti di Indonesia. Selain itu, harga ekspor kariofilena juga lebih rendah dibandingkan dengan eugenol dan isoeugenol sehingga ia lebih sukar untuk dipasarkan. Kariofilena biasanya merupakan limbah yang dibuang. Maka, semakin banyak eugenol yang diisolasi, semakin banyak pula kariofilena yang terbuang (Kadarohman, A., 2003).

Kariofilena memiliki struktur yang unik, yakni terdiri dari cincin 9 anggota dengan dua cincin yang menyatu pada posisi atom C 4 dan memiliki

ikatan C=C takjenuh. Struktur yang unik ini mengakibatkan *stress angular* atau efek regangan yang besar pada molekul sehingga memengaruhi sifat reaktivitasnya yang tinggi (Shankar & Coates, 1997; Gyrdymova & Rubtsova, 2021). Oleh karena itu, biasanya reaksi sintesis senyawa turunan kariofilena bersifat kurang selektif (Vogt, dkk., 1990; Manikandan, 2002).

Isomerisasi katalis asam kariofilena telah menjadi fokus utama penelitian sejak beberapa dekade terakhir yang lalu hingga saat ini. Asam organik (HSO₃F, CF₃COOH, HCOOH) (Salomatina, dkk., 2005), asam Lewis (b-zeolit, berbagai clays) (Salomatina, dkk., 2005; Salvador, dkk., 2009), tetrasianoetilena (TCNE) (Collado, dkk., 1998; Racero, dkk., 2004) telah dilaporkan sebagai katalis transformasi. Contohnya, perlakuan kariofilena oksida dengan HF mengarah pada pembukaan cincin oksiran dari substrat membentuk fluorohidrin (Verhoog, dkk., 2019).

Di lain sisi, jumlah studi sintesis senyawa terpenoid terutama kariofilena dalam suasana basa hanya ditemukan dalam jumlah sedikit, di antaranya Vogt, dkk. (1990) melakukan isomerisasi kariofilena oksida menggunakan pereaksi basa litium diisopropilamida (LDA) menghasilkan α -betulenol dengan selektivitas 58%.

Litium diisopropilamid (LDA) adalah basa kuat non-nukleofilik yang biasa digunakan untuk pembentukan karbanion, khususnya enolat, α -heteroatom, dan alilik (Caine, D., 2001; Evans & Andrews, 1974; Yamamoto, Y., 2010). LDA merupakan basa kuat dengan sifat nukleofilik yang rendah, terhambat secara sterik, dan juga relatif murah serta mudah didapatkan (Shi & Jiang, 2018).

Pereaksi basa lainnya yang umum digunakan di dalam sintesis senyawa organik dalam banyak reaksi adalah natrium etoksida. Sejumlah reaksi tersebut di antaranya deprotonasi- α dari suatu karbonil (Jr., Denoon., dkk., 1995), kondensasi intermolekular atau intramolekular, dan penataulangan atau pemindahan kerangka (Fieser & Fieser, 1986). Boyle (1971) berhasil

mensintesis fenchone, suatu senyawa golongan monoterpena, dari senyawa kloro keton dengan natrium etoksida.

Aktivitas biologis terpenoid berkaitan dengan gugus fungsinya. Aktivitasnya bergantung pada sifat dan posisi gugus fungsional pada konfigurasi molekulnya, bukan pada volatilitas ataupun ukuran molekul (Kumbhar & Dewang, 2001). Modifikasi struktural monoterpenoid yang terjadi secara alami dapat menghasilkan aktivitas yang lebih tinggi (Rice & Coats, 1994).

Modifikasi gugus fungsi pada β -kariofilena menjadi suatu asetat dinilai memiliki komponen aroma yang bernilai tinggi. Bandna, dkk. (2009) telah melakukan sintesis asetat dari β -kariofilena dengan asilasi menggunakan asetat anhidrida dengan katalis BF_3 menghasilkan tiga produk asetat dengan konversi yang tinggi. Asilasi β -kariofilena merupakan transformasi yang signifikan karena menghasilkan produk bernilai tambah yang dapat digunakan dalam *perfumery* sebagai agen pemodifikasi aroma.

1.2 Rumusan Masalah

- 1.2.1 Apakah β -kariofilena dapat bereaksi dengan pereaksi basa?
- 1.2.2 Bagaimana reaksi β -kariofilena dengan asetil klorida?
- 1.2.3 Bagaimana kondisi optimum reaksi β -kariofilena dengan asetil klorida?
- 1.2.4 Bagaimana selektivitas dan konversi produk reaksi β -kariofilena dengan asetil klorida yang dihasilkan?

1.3 Tujuan

- 1.3.1 Mengetahui hasil reaksi β -kariofilena dengan pereaksi basa.
- 1.3.2 Mengetahui reaksi antara β -kariofilena dengan asetil klorida.
- 1.3.3 Menentukan kondisi optimum reaksi sintesis senyawa turunan β -kariofilena dengan pereaksi asetil klorida.

1.3.4 Mengetahui selektivitas dan konversi produk yang dihasilkan dari reaksi β -kariofilena dengan asetil klorida.

1.4 Manfaat

1.4.1 Diketahui hasil reaksi β -kariofilena dengan pereaksi basa

1.4.2 Diketahui reaksi antara β -kariofilena dengan pereaksi asetil klorida.

1.4.3 Diperoleh kondisi optimum reaksi sintesis senyawa turunan β -kariofilena dengan pereaksi asetil klorida.

1.4.4 Diketahui selektivitas dan konversi produk dari reaksi β -kariofilena dengan asetil klorida

Gita Muslimah Rahayu, 2024

*PENATAANULANG B-KARIOFILENA DENGAN PEREAKSI BASA DAN REAKSI B-KARIOFILENA DENGAN ASETIL
KLORIDA*

Universitas Pendidikan Indonesia | repository.upi.edu | perpustakaan.upi.edu