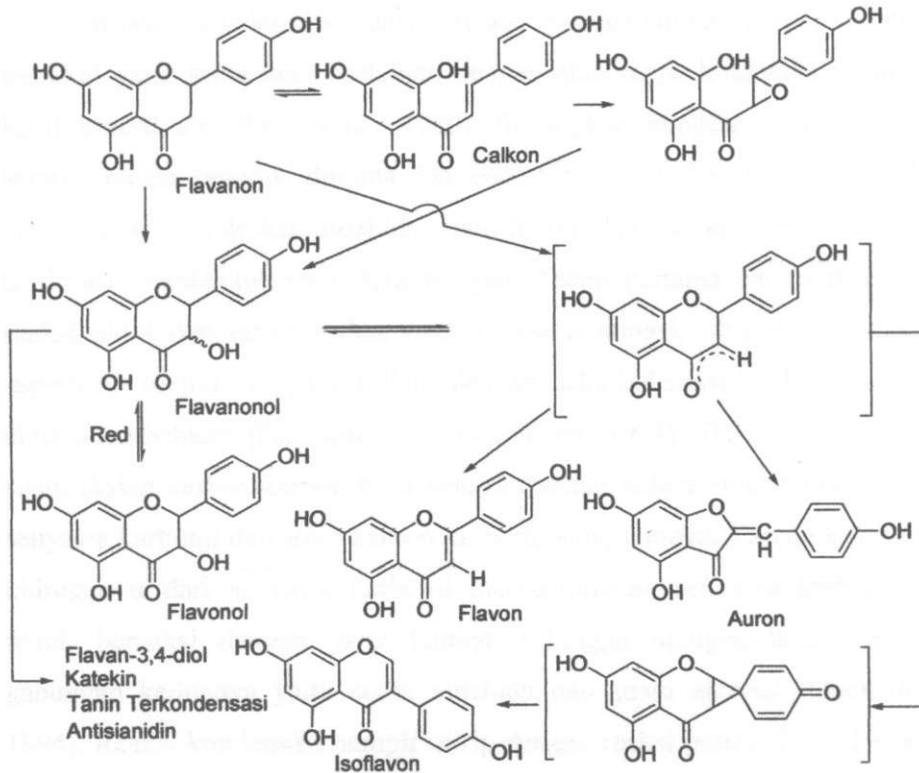


II. TINJAUAN PUSTAKA

II.1. Senyawa Turunan Calkon

Calkon adalah salah satu tipe metabolit sekunder yang termasuk dalam golongan flavonoid. Beberapa diantara senyawa calkon dilaporkan mempunyai aktivitas biologis antifungi dan antibakteri (Alam, 2004), kuercetin sebagai antikanker (Hayashi *et al.*, 2000; Vincenzo, 2000), dan antiinflamasi (Vender *et al.*, 1993).



Gambar 1. Hubungan biogenetik berbagai jenis flavonoid (menurut Grisebach) (Manitto, 1992)

Calkon mempunyai kegunaan atau keaktifan biologis yang bermanfaat bagi manusia, seperti sebagai antifungi, antibakteri, antikanker, antiinflamasi dan digunakan dalam industri farmasi dan obat-obatan karena memiliki sifat terapeutik, seperti mengobati reumatik dan penyakit lain serta penyembuhan penyakit bisul perut (Tsukiyana *et al.*, 2002).

Secara umum, calkon dapat dibuat dalam berbagai metode salah satunya melalui kondensasi aldehid aromatik dengan keton aromatik baik kondisi asam

atau basa. Metode ini lebih dikenal dengan reaksi kondensasi aldol atau Claisen-Schmidt. Reaksi kondensasi aldol dapat dilakukan dengan menggunakan katalis baik asam atau basa. Katalis asam yang sering digunakan adalah asam klorida encer sedangkan katalis basa yang sering digunakan adalah NaOH, NaOMe, LiOCH₃, dan LDA baik dengan menggunakan pelarut seperti etanol (Carey & Sanberg, 1983).

II.2. Reaksi Kondensasi Aldol

Reaksi kondensasi adalah reaksi penggabungan dari dua atau lebih molekul yang sama atau berlainan dengan atau tanpa hilangnya suatu molekul kecil seperti air (Pine *et al.*, 1980). Sedangkan kondensasi aldol merupakan sebuah reaksi organik dimana ion enolat bereaksi dengan senyawa karbonil membentuk β -hidroksi aldehida atau β -hidroksi keton yang diikuti dengan dehidrasi membentuk enon terkonjugasi. Tahap pertama dari reaksi ini adalah reaksi aldol dan tahap kedua yaitu reaksi eliminasi, hilangnya molekul kecil seperti air (dehidrasi) yang diikuti dengan dekarboksilasi ketika gugus karbonil aktif ditambahkan (Fessenden dan Fessenden, 1994). Dalam kondensasi aldol, suatu ikatan karbon-karbon baru yang terbentuk antara atom karbon α dari satu senyawa karbonil dan atom karbon karbonil yang lainnya. Karena keasaman atom hidrogen α dari senyawa karbonil memungkinkan senyawa karbonil tersebut untuk bereaksi dengan yang lainnya sehingga menghasilkan suatu produk gabungan keduanya yaitu suatu aldehida dan suatu alkohol (Quellette *et al.*, 1994). Reaksi kondensasi hampir mirip dengan reaksi polimerisasi. Perbedaannya, pada reaksi kondensasi, bergabung hanya melibatkan dua atau tiga molekul yang berkondensasi sedangkan pada polimerisasi dapat sampai ratusan atau bahkan jutaan molekul (Fessenden dan Fessenden, 1994).

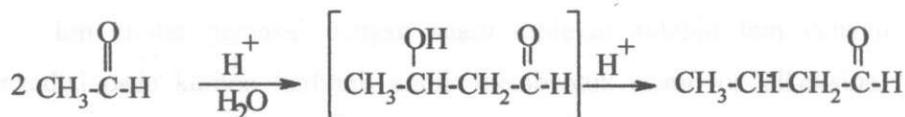
Kata "aldol" diturunkan dari aldehid dan alkohol yang merupakan produk dari aldehid β -hidroksi yang bila direaksikan dengan alkil keton dan alkil aldehid. Dalam kondisi sedikit asam atau basa, keton yang mempunyai minimal satu atom hidrogen α akan kehilangan proton yang kemudian akan menyerang aldehid dan membentuk produk aldol. Reaksi ini lebih spesifik dikenal sebagai reaksi



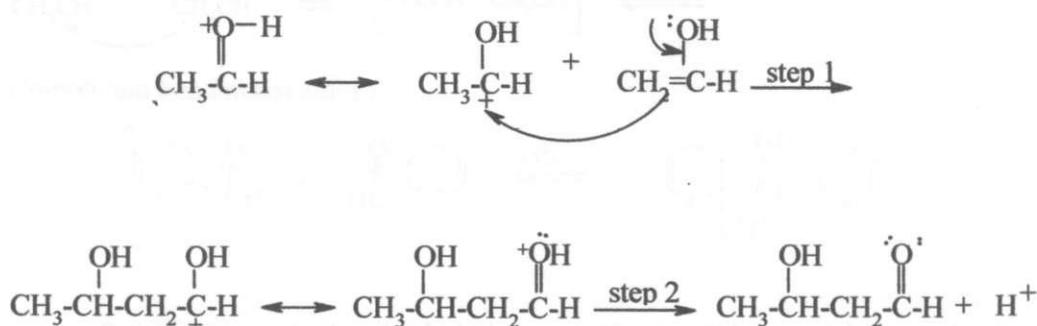
kondensasi Claisen-Schmidt. Disamping itu masih ada beberapa jenis reaksi kondensasi yang lain seperti:

- Kondensasi Knoevenagel, yaitu: reaksi kondensasi menggunakan amina sebagai basa.
- Kondensasi Claisen, melibatkan dua senyawa ester.
- Reaksi Perkin, menggunakan aldehyd aromatik dan enolatnya terbentuk dari anhidrid.
- Kondensasi Dieckmann, melibatkan dua molekul ester yang sama dan menghasilkan molekul siklik.
- Anelasi Robinson, melibatkan sebuah senyawa keton α,β -takjenuh dan sebuah gugus karbonil yang telah mengalami reaksi Michael, kemudian mengalami kondensasi aldol.
- Reaksi Guerbet, aldehyda yang terbentuk dari alkohol secara insitu, kemudian mengalami kondensasi terhadap dirinya sendiri menghasilkan dimer alkohol

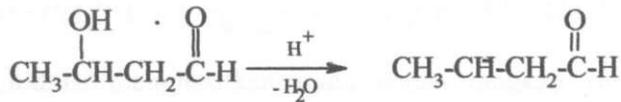
Kondensasi aldol yang menggunakan katalis asam biasanya mengalami reaksi eliminasi karena terbentuk α, β tak jenuh senyawa karbonil seperti yang dijelaskan melalui mekanisme reaksi di bawah ini (Wingrove *et al.*, 1981).



Mekanisme reaksi kondensasi yang dikatalis asam adalah menyangkut dengan pembentukan enol dan protonasi senyawa karbonil. Tahap-tahap reaksi diuraikan dengan asetaldehid sebagai contoh :



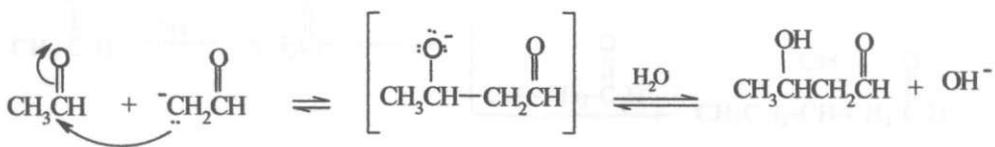
Jadi terbentuk β -hidroksilaldehid yang kemudian mengalami dehidrasi pada alkohol karena dikatalisis oleh asam membentuk 2-butenal. Sesuai dengan mekanisme berikut :



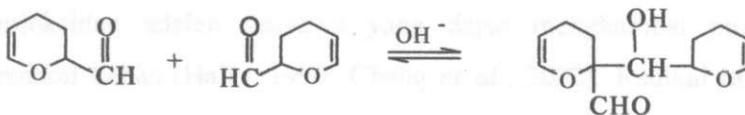
Kondensasi aldol dapat juga menggunakan katalis basa. Hidrogen yang terletak pada atom karbon yang berdekatan dengan ikatan rangkap karbon-oksigen bersifat asam dan dapat dengan mudah dipindahkan oleh basa. Bila suatu aldehid diolah dengan basa seperti NaOH akan membentuk ion enolat yang dapat bereaksi dengan gugus karbonil dari molekul aldehid yang lain. Reaksi ini disebut dengan reaksi kondensasi aldol. Kata "aldol" diturunkan dari kata *aldehid* dan *alkohol*. Kondensasi aldol merupakan suatu reaksi adisi dimana tidak dilepaskan suatu molekul kecil. Misalnya, jika suatu asetaldehid diolah dengan larutan natrium hidroksida berair, terbentuklah ion enolat dalam konsentrasi rendah (Fessenden dan Fessenden, 1994).



Ion enolat bereaksi dengan suatu molekul aldehid lain dengan cara mengadisi pada karbon karbonil untuk membentuk suatu ion alkoksida, yang kemudian merebut sebuah proton dari dalam air untuk menghasilkan aldol produk itu.

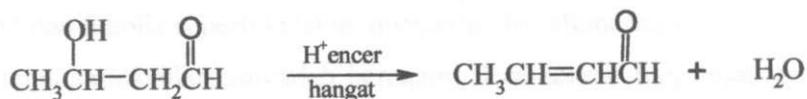


Contoh lain kondensasi aldol :

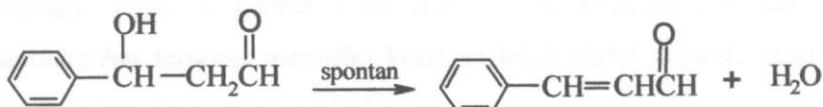


Suatu senyawa karbonil β -hidroksi, seperti suatu aldol, mudah mengalami dehidrasi, karena ikatan rangkap dalam produk berkonjugasi dengan gugus

karbonilnya. Oleh karena itu suatu aldehid tak jenuh- α,β dapat dengan mudah diperoleh sebagai produk suatu kondensasi aldol.

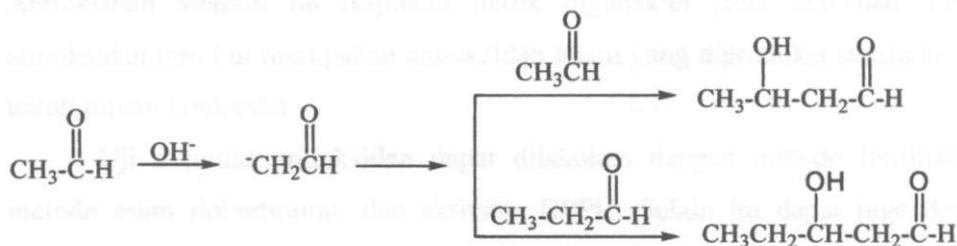


Bila dehidrasi menghasilkan suatu ikatan rangkap yang berkonjugasi dengan suatu cincin aromatik, seringkali dehidrasi itu berlangsung sertamerta (spontan), bahkan juga dalam larutan basa.



Reaksi kondensasi aldol yang melibatkan dua aldehid yang berbeda yang memiliki hidrogen α kurang bermanfaat karena hasil yang didapat berupa produk campuran. Hal ini dapat diilustrasikan untuk reaksi yang terjadi ketika asetaldehid dicampurkan dengan propionaldehid dengan kehadiran suatu basa (Wingrove *et al.*, 1981).

Suatu aldehida tanpa hidrogen α tidak dapat membentuk ion enolat dan dengan demikian tidak dapat berdimerisasi dalam suatu kondensasi aldol. Namun jika asetaldehid semacam itu dicampur dengan aldehid yang memiliki hidrogen α , maka kondensasi antara keduanya dapat terjadi, sebagai contoh :



II.3. Antioksidan

Antioksidan adalah senyawa yang dapat menghambat proses reaksi oksidasi radikal bebas (Haila, 1999; Chang *et al.*, 2002). Radikal bebas sangat berbahaya karena dapat merusak jaringan tubuh yang dapat menyebabkan penyakit degeneratif seperti kanker, diabetes, penuaan dini dan lain-lain (Chang *et al.*, 2002). Antioksidan berpotensi dalam mempengaruhi penyakit dalam tubuh

manusia langsung dan tidak langsung. Hampir sebagian besar senyawa antioksidan dari metabolit sekunder tumbuhan merupakan senyawa golongan flavonoid dan fenolik seperti katekin, quercetin, dan allopurinol.

Jenis antioksidan sangatlah beragam. Berdasarkan fungsinya, antioksidan dapat dikelompokkan menjadi dua, yaitu:

1. Antioksidan Primer. Antioksidan primer adalah antioksidan yang memiliki fungsi utama sebagai pemberi atom hidrogen. Senyawa ini dapat memberikan atom hidrogen secara cepat ke radikal lipida atau mengubahnya ke bentuk yang lebih stabil, sementara turunan radikal antioksidan tersebut memiliki keadaan lebih stabil dibandingkan radikal lipida. Contohnya vitamin A dan E.
2. Antioksidan Sekunder. Antioksidan sekunder adalah senyawa yang dapat mencegah kerja prooksidan. Prooksidan adalah senyawa yang dapat mengkatalisis terjadinya oksidasi seperti logam Cu, Fe, dan lainnya. Contohnya etilen diamin tetra asetat (EDTA) dan asam sitrat.

Berdasarkan sumbernya, antioksidan dapat dikelompokkan menjadi dua, yaitu antioksidan alami dan sintetik. Antioksidan alami diperoleh dari ekstraksi bahan alami, seperti senyawa polifenol dan vitamin C. Antioksidan sintetik adalah antioksidan yang diperoleh dari hasil sintetik reaksi kimia, seperti butil hidroksil anisol (BHA), butil hidroksil toluen (BHT), propil galat, dan tokoferol. Antioksidan sintetik ini diijinkan untuk digunakan pada makanan dimana antioksidan tersebut merupakan antioksidan alami yang diproduksi secara sintetik untuk tujuan komersial.

Uji aktivitas antioksidan dapat dilakukan dengan metode feritiosianat, metode asam tiobarbiturat, dan aktivitas DPPH. Selain itu dapat juga dengan menguji penentuan kandungan β -karoten asam linoleat dan total fenolik pada ekstrak tanaman yang diyakini memiliki aktivitas antioksidan (Sabu & Kuttan, 2002; Tepe & Sokmen, 2006).