

SINTESIS SENYAWA *t*-KALKON BAHAN DASAR SENYAWA TABIR SURYA

Ruslin Hadanu

Program Studi Pendidikan Kimia, FKIP, Universitas Pattimura, Poka-Ambon

e-mail: ruslin_hadanu@yahoo.com; Hp. 085796915252/085228447288.

Diterima 5 Agustus 2017/Disetujui 5 September 2017

ABSTRACT

A novel method for the synthesis of *t*-chalcone as material start of sunscreen compounds through aldol condensation reaction was introduced using NaOH/EtOH as a catalyst and solvent. The structures of the *t*-chalcone of product were confirmed by IR, GC-MS and ¹H-NMR spectroscopy.

Keywords: *t*-chalcone, aldol condensation reaction, sunscreen compounds.

ABSTRAK

Suatu metode sintesis telah digunakan dalam membuat senyawa *t*-kalkon sebagai bahan dasar molekul tabir surya, melalui reaksi kondensasi aldol menggunakan NaOH/EtOH sebagai katalis dan pelarut. Struktur dari *t*-kalkon senyawa hasil sintesis dikonfirmasi dengan spektrofotometer IR, GC-MS dan ¹H-NMR.

Kata kunci: *t*-kalkon, reaksi kondensasi aldol, senyawa tabir surya.

PENDAHULUAN

Indonesia sebagai negara yang dilintasi katulistiwa, wilayahnya hampir kurang lebih 12 jam terkena matahari secara langsung pada setiap harinya. Sinar matahari selain merupakan sumber energi bagi kelangsungan hidup semua makhluk hidup, ternyata juga memberikan efek yang merugikan, antara lain menyebabkan terbakarnya sel-sel kulit manusia, pigmentasi, dan penuaan dini pada paparan yang berlebihan (Wahyuningsih, 2002, Soerarti, dkk. 2005 : 117). Paparan sinar matahari membawa pengaruh negatif terhadap kulit seperti penuaan dini, flek-flek hitam atau yang paling parah kanker kulit. Sebagian penduduk negara Indonesia bekerja di luar ruangan sehingga mendapat banyak paparan sinar matahari bahkan pada saat matahari sedang terik. Radiasi sinar matahari dapat mempengaruhi kesehatan kulit semua individu. Sinar matahari mengandung sinar Ultraviolet A (UV-A), Ultraviolet B (UV-B), dan Ultraviolet C (UV-C). UV-A memiliki panjang gelombang 320-400 nm yang dapat menembus sampai ke dermis (kulit jangat), tempat kolagen penunjang kekenyalan kulit, kelenjar lemak, kelenjar keringat, dan akar rambut. UV-B memiliki panjang gelombang 290-320 nm, berpengaruh sedikit terhadap kulit. UV-C memiliki panjang gelombang 200-290 nm, lebih berbahaya dibandingkan dengan UV-A dan UV-B tetapi tidak sampai ke permukaan bumi karena secara alami telah diserap oleh lapisan ozon. Namun karena kerusakan lapisan ozon yang terjadi sinar UV-C disinyalir telah mencapai bumi dengan intensitas yang relatif kecil (Tahir, dkk., 2002 : 24).

Untuk mengurangi pengaruh buruk dari sinar matahari, tidak cukup hanya dengan perubahan perilaku namun juga harus ada upaya perlindungan dari luar. Pencegahan efek buruk paparan sinarmatahari dapat dilakukan dengan cara menghindari paparan berlebihan sinar, yaitu tidak berada di luar rumah pada jam 10.00–16.00, memakai pelindung fisik seperti pakaian tertutup, payung,

caping, dan memakai tabir surya tropikal (Gunantyo, 2008). Selain cara tersebut, dapat dilakukan perlindungan dengan menggunakan senyawa tabir surya yang diformulasikan khusus untuk menyerap atau membelokkan sinar ultraviolet. Suatu sediaan tabir surya yang mengandung senyawa kimia yang dapat menyerap, menghamburkan atau memantulkan sinar matahari yang mengenai kulit.

Salah satu senyawa kimia yang dapat digunakan sebagai senyawa tabir surya adalah senyawa *t*-kalkon. Menurut Finnen (1987), senyawa-senyawa tabir surya organik umumnya mempunyai inti benzena yang tersubstitusi pada posisi *ortho* atau *para* yang terkonjugasi dengan gugus karbonil. Berdasarkan serapan daerah sinar UV yang dimiliki suatu senyawa tabir surya maka penggolongan senyawa tabir surya juga dikelompokkan menjadi senyawa tabir surya UV-A, UV- B dan UV-C. Sebagai contoh senyawa organik yang sering digunakan antara lain asam *p*-aminobenzoat (PABA), oktil salisilat, benzofenon, senyawa turunan kalkon dan senyawa turunan sinamat (oktil metoksisinamat).

Sintesis senyawa benzofenon dapat dilakukan dengan 2 metode, yaitu melalui reaksi Friedel-Crafts dan melalui reaksi penataan ulang Fries. Sintesis aril keton melalui asilasi Friedel-Crafts telah dipelajari antara lain oleh Affandi (2008). Blatt (1969) telah melakukan penataan ulang Fries senyawa fenil propionat dengan katalis $AlCl_3$ dalam pelarut karbon disulfida menghasilkan senyawa *o*-propiofenol dan *p*-propiofenol.

Sintesis senyawa *t*-kalkon diketahui dapat dilakukan melalui proses kondensasi antara suatu benzaldehid dan senyawa asetofenon. Salah satu proses yang relatif mudah dan menghasilkan rendemen tinggi adalah proses kondensasi Claisen yang pertama kali dilakukan oleh Claisen dan Reformatsky untuk pembuatan etil sinamat dari benzaldehid dan etil asetat dengan bantuan logam natrium (Edy, 1998). Untuk itu proses ini dapat dipilih untuk pembuatan alkil sinamat lainnya dari bahan dasar suatu turunan benzaldehid dan dengan alkil asetat.

METODE PENELITIAN

Bahan Kimia

Bahan-bahan: benzaldehid p.a. (Merck), etanol 98%, TLC, aseton p.a. (Merck), NaOH p.a. (Merck), Na_2SO_4 anhidrous (Merck), asam asetat p.a. (Merck), DMSO- d_6 p.a. (Merck), kertas saring, akuades, dan lain-lain.

Peralatan

Alat-alat: satu set alat refluks, seperangkat alat destilasi, alat-alat gelas laboratorium, lampu UV (CAMAG UV-CABINET II; $\lambda=366-254$ nm) Spektroskopi GC-MS (Shimadzu),.

Prosedur Penelitian

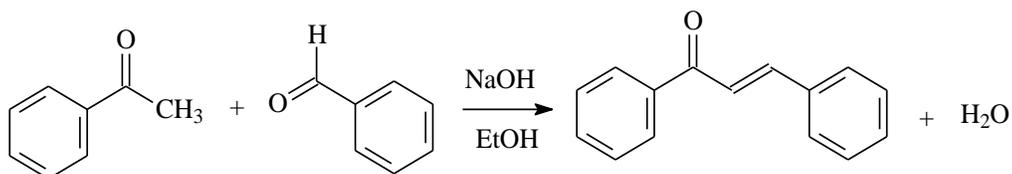
Sintesis senyawa *t*-kalkon

Ke dalam erlenmeyer 250 mL dimasukkan 5,306 g benzaldehid (0,050 mol; BM=106,12 g/mol) yang dilarutkan dalam 40 mL etanol 95%. Ke dalam campuran dimasukkan larutan 37,5 mL NaOH 2 M (0,075 mol), kemudian diaduk dengan magnetik stirer sehingga tercampur. Selanjutnya ditambahkan asetofenon 6,002 g (0,050 mol; BM=120,05 g/mol) dan kocoklah dengan kuat sampai terjadi pengendapan secara sempurna. Jika tidak terjadi pengendapan, campuran dapat dipanaskan dengan penangas air sampai terjadi pengendapan. Kemudian campuran reaksi didinginkan dalam penangas air-es selama 15 menit untuk pembentukan kristalisasi. Kristal produk yang terbentuk disaring dan dicuci beberapa kali dengan sedikit etanol 95% dingin. Selanjutnya kristal dicuci dengan sedikit asam asetat 10% untuk menetralkan basa yang berlebihan dan kemudian dicuci kembali dengan etanol 95% dingin. Untuk menentukan pelarut yang sesuai untuk rekristalisasi, kelarutan

senyawa hasil dapat diuji dengan menggunakan pelarut toluena dan 2-propanol atau pelarut lain dalam tabung reaksi kecil. Selanjutnya pelarut yang sesuai dapat digunakan untuk merekristalisasi produk yang dihasilkan. Tentukan titik leleh produk dan kebenaran struktur produk diuji dengan spektroskopi IR, $^1\text{H-NMR}$ dan GC-MS.

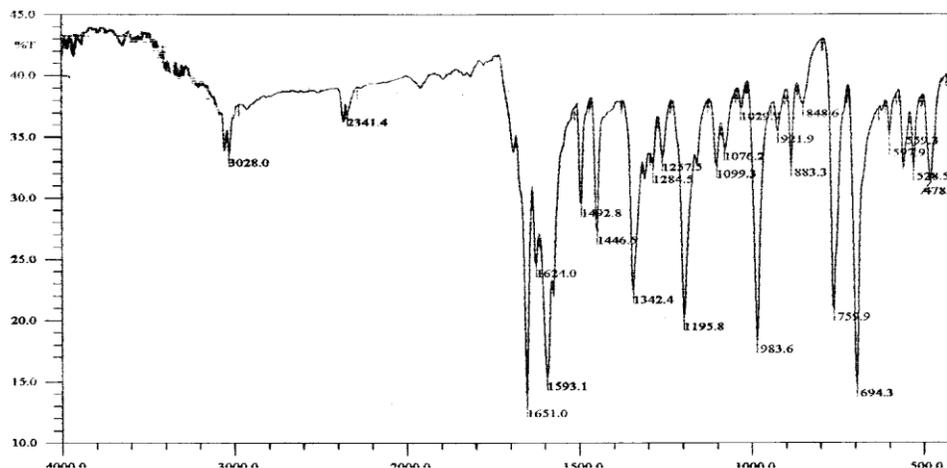
HASIL PENELITIAN

Sintesis senyawa *t*-kalkon melalui reaksi kondensasi aldol antara benzaldehida dengan asetofenon digunakan pelarut etanol, skema reaksi dapat disajikan pada Gambar 1 berikut.



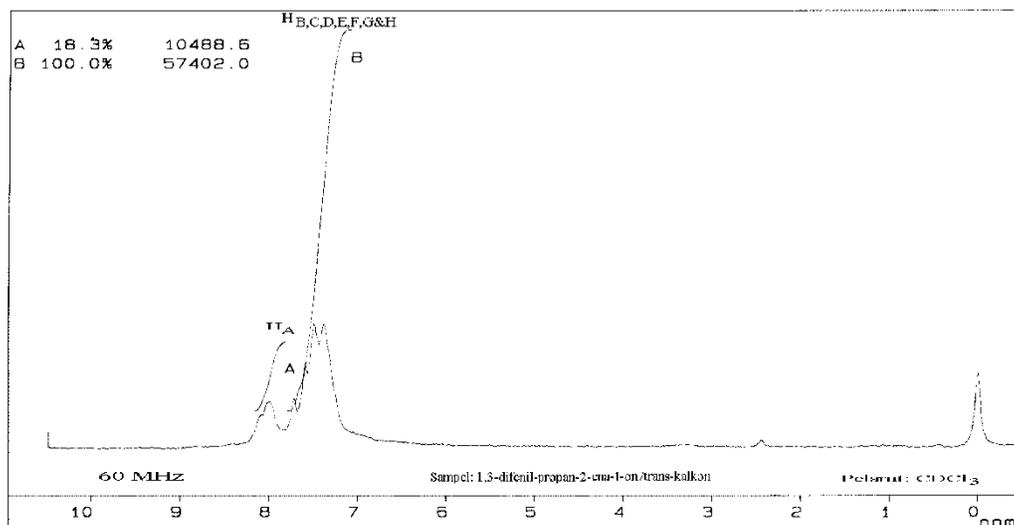
Gambar 1. Skema reaksi sintesis senyawa *t*-kalkon

Produk reaksi kondensasi tersebut berupa padatan kuning yang mempunyai rendemen sebesar 95,79%, kemurnian sebesar 78,70% (Gambar 4) dan mempunyai titik lebur 49-50°C. Uji kebenaran struktur senyawa *t*-kalkon, selain dilakukan melalui pengukuran titik lebur, juga dianalisis dengan spektrometer IR. Pada spektrum IR senyawa produk (Gambar 2) terdapat pita rangkap dan tajam pada $\bar{\nu}$ 1621,0 dan 1593,0 cm^{-1} yang diduga kuat berasal dari cincin aromatik. Hal tersebut diperkuat oleh adanya pita pendek pada $\bar{\nu}$ 3028,0 cm^{-1} yang merupakan vibrasi *stretching* dari cincin aromatik. Pita kuat pada $\bar{\nu}$ 1651,0 cm^{-1} diduga berasal dari gugus -C=O , kemungkinan berasal dari gugus keton atau ester. Hal tersebut dapat dibuktikan karena tidak terdapat dua serapan spesifik gugus -CHO di sekitar $\bar{\nu}$ 2850 dan 2750 cm^{-1} .



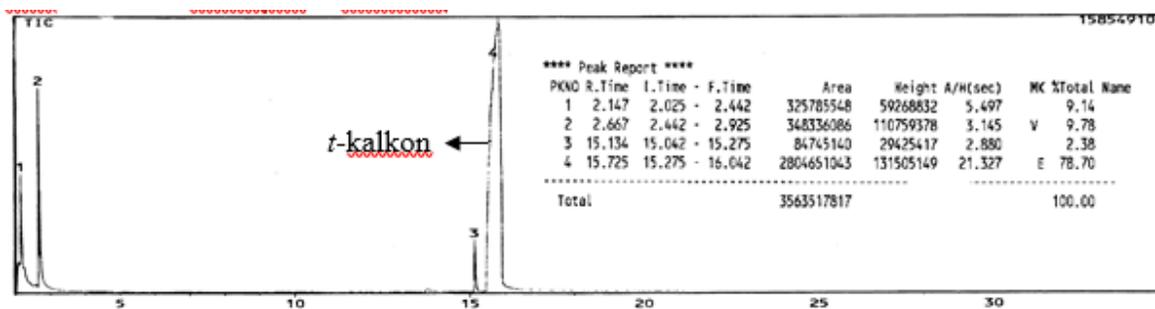
Gambar 2. Spektrum IR senyawa *t*-kalkon (pelet KBr)

Informasi yang diperoleh ini masih perlu didukung oleh data lain untuk menentukan secara akurat struktur senyawa *t*-kalkon, sehingga senyawa produk tersebut dianalisis dengan spektrometer $^1\text{H-NMR}$ yang diperoleh informasi sebagaimana yang terdapat dalam spektrum $^1\text{H-NMR}$ pada Gambar 3.

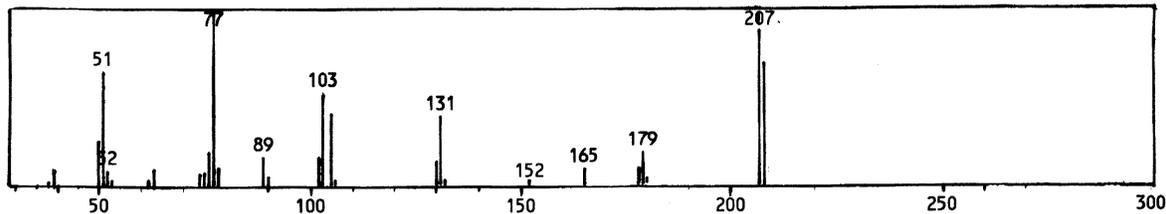


Gambar 3. Spektrum $^1\text{H-NMR}$ senyawa *t*-kalkon (CDCl_3 , 60 MHz)

Spektrum $^1\text{H-NMR}$ senyawa produk (Gambar 3) memberikan informasi jelas bahwa dalam senyawa hasil reaksi tidak ada proton gugus OH dan CHO sehingga sangat mendukung dugaan bahwa gugus fungsi yang dimiliki oleh senyawa hasil reaksi merupakan gugus keton atau ester. Walaupun demikian, demi keakuratan proses identifikasi perlu dilakukan analisis lebih lanjut dengan spektrometer GC-MS, dengan kromatogram GC-MS disajikan pada Gambar 4 berikut.

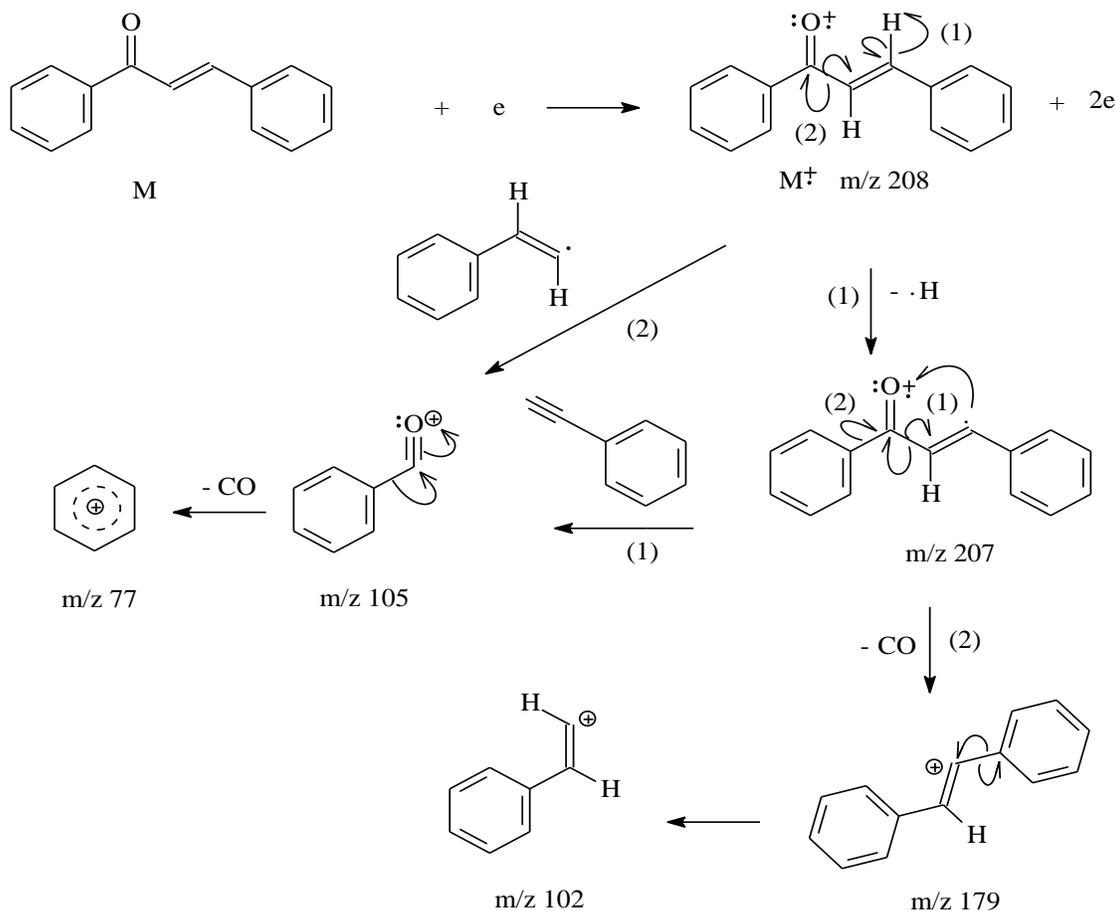


Gambar 4. Kromatogram senyawa *t*-kalkon



Gambar 5. Spektrum massa senyawa *t*-kalkon (EI)

Fragmentasi massa senyawa *t*-kalkon dapat berasal dari ion molekuler yang terdapat pada atom O karbonil yang mengandung pasangan elektron bebas. Senyawa *t*-kalkon setelah ditembakkan elektron menjadi bermuatan positif yang biasa disebut dengan ion molekuler. Hasil analisis spektrum massa dan fragmentasi massa senyawa produk dapat memperkuat data analisis spektrometer IR (Gambar 3) dan ¹H-NMR (Gambar 3) yang menyatakan kebenaran struktur senyawa *t*-kalkon. Fragmentasi massa ion molekuler dari senyawa *t*-kalkon disajikan pada Gambar 6 berikut:



Gambar 6. Fragmentasi massa komponen senyawa *t*-kalkon

Puncak dasar pada m/z 207 diperoleh melalui pelepasan radikal atom hidrogen dari puncak m/z 208 (M-1). Selanjutnya puncak pada m/z 179 diperoleh dari lepasnya molekul CO dari puncak m/z 207. Lepasnya senyawa feniletuna dari puncak m/z 207 membentuk molekul bermuatan positif pada puncak dengan m/z 105. Dari puncak dengan m/z 105 terjadi pemecahan ikatan dilepaskan molekul CO menghasilkan puncak dasar (*base peak*) yang merupakan fragmen yang paling stabil jika dibandingkan dengan fragmen-fragmen lain yang disebabkan oleh masih utuhnya tiga inti benzena pada fragmen tersebut. Pemecahan heterolitik juga terjadi pada ion molekuler yang dapat ditunjukkan oleh lepasnya radikal molekul feniletuna membentuk molekul bermuatan positif pada puncak dengan m/z 105.

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian dan pembahasan dapat disimpulkan bahwa:

1. Sintesis senyawa *t*-kalkon dari bahan dasar benzaldehida melalui reaksi kondensasi aldol dengan senyawa asetofenon mempunyai rendemen 95,79%, kemurnian sebesar 78,70%.
2. Senyawa *t*-kalkon mempunyai titik lebur 49-50°C, serta keakuratan struktur hasil sintesis dibuktikan dengan spectra IR, 1H-NMR dan GC-SM, saling mendukung memperkuat kebenaran struktur *t*-kalkon.

DAFTAR PUSTAKA

- Finnen, M.J., 1987, *J. Pharmacol. Skin.*, 1, 130-131.
- Edy, W., 1998, *Sintesis Turunan Etil Ferulat dari Vanilin Berdasar reaksi Claisen*, Skripsi sarjana FMIPA UGM, Yogyakarta.
- Gunantyo D. W., 2008. *Sintesis senyawa 1,5-difenil-2,4-pentadien-1-on dan Uji Potensinya sebagai Senyawa Tabir Surya*, Skripsi Program Sarjana UNY. Yogyakarta.
- Wahyuningsih T.D, Raharjo T.J., dan Tahir I., 2002, "Sintesis Senyawa Tabir Surya 3,4-dimetoksi Isoamil Sinamat dari Bahan Dasar Minyak Cengkeh dan Minyak Fusel." *Indonesian Journal of Chemistry*, 2 (1): 55-6.
- Tahir I., Jumina, Yulastuti I., 2002, "Analisis Aktivitas Perlindungan Sinar UV Secara *In Vitro* Dan *In Vivo* Dari Beberapa Senyawa Ester Sinamat Produk Reaksi Kondensasi Benzaldehida Tersubstitusi Dan Alkil Asetat." Makalah pada Seminar Nasional Kimia XI, Jurusan Kimia FMIPA UGM. Yogyakarta
- Silverstein, et al., 1991, *Spectrometric Identification of Organic Compounds Fifth Edition*. Canada : John Wiley & Sons. Inc.
- Affandi M.Y., 2008, *Mempelajari Reaksi Kondensasi Aldol Silang Antara p-Anisaldehida dan p-Hidroksibenzaldehida dengan Aseton Pada Kondisi Basa*, Skripsi Program Sarjana UGM. Yogyakarta.