

BAB 1

PENDAHULUAN

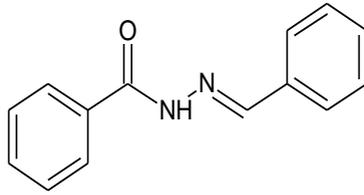
1.1 Latar Belakang

Antioksidan dapat didefinisikan sebagai segala bentuk zat, yang apabila ada pada konsentrasi rendah dibandingkan dengan substrat yang dapat teroksidasi, dapat menunda atau mencegah oksidasi secara signifikan dari senyawa tersebut (Cadenas dan Packer, 2002). Salah satu contoh senyawa antioksidan adalah senyawa golongan fenol. Fenol dapat menjadi antioksidan perusak ikatan dan juga dapat mengkelatkan ion logam transisi. Pengaruh gugus $-OH$ pada senyawa fenol dapat mengikat radikal bebas seperti gugus radikal peroksil (RO_2^{\cdot}). Hasil reaksi yang berupa gugus radikal fenoksil ($R-O^{\cdot}$) merupakan senyawa yang kurang reaktif karena delokalisasi elektron ke dalam cincin aromatis. Hal ini membuat senyawa tersebut menjadi senyawa yang tidak berbahaya. Radikal bebas adalah atom atau molekul yang memiliki elektron tidak berpasangan (*unpaired electron*). Adanya elektron yang tidak berpasangan menyebabkan senyawa tersebut sangat reaktif mencari pasangan, dengan cara menyerang dan mengikat elektron molekul yang berada di sekitarnya. Kemiripan sifat antara radikal bebas dan oksidan terletak pada agresivitas untuk menarik elektron disekelilingnya. Berdasarkan sifat ini, radikal bebas dianggap sama dengan oksidan. Tetapi perlu diketahui, bahwa tidak setiap oksidan merupakan radikal bebas. Radikal bebas lebih berbahaya dibandingkan dengan senyawa oksidan non-radikal bebas (Winarsi, 2007).

Antioksidan merupakan senyawa pemberi elektron atau reduktan. Senyawa ini memiliki berat molekul kecil tetapi mampu menginaktivasi berkembangnya reaksi oksidasi dengan cara mencegah terbentuknya radikal. Antioksidan juga merupakan senyawa yang dapat menghambat reaksi

oksidasi dengan mengikat radikal bebas. Akibatnya kerusakan sel dapat dihambat (Winarsi, 2007).

Nipagin merupakan sebuah senyawa yang telah dikenal luas dengan efek antimikrobanya tetapi nipagin tidak dikenal baik sebagai senyawa yang memiliki efek antioksidan. Hal ini dibuktikan oleh penelitian yang dilakukan oleh Merkl *et al.* (2010) dimana diuji efek antioksidan serta antibakteri dari nipagin, dan didapatkan hasil bahwa nipagin memiliki nilai antioksidan yang rendah atau tidak ada sama sekali dilihat dari *protection factor* uji antioksidan dengan metode *Rancimat*. Pada penelitian ini, nipagin akan menjadi bahan dasar untuk sintesis senyawa golongan asilhidrazon. Pada penelitian sebelumnya terhadap senyawa turunan asilhidrazon dengan gugus khas (-CONHN=CH-) di dalam rantai senyawa tersebut dan dilaporkan bahwa turunan senyawa ini berpotensi sebagai antioksidan karena senyawa ini membentuk berbagai struktur molekul sehingga berpotensi sebagai senyawa pengkelat golongan logam transisi (Wang *et al.*, 2011). Sintesis senyawa turunan asilhidrazon ini dilakukan dengan mereaksikan 4-hidroksibenzohidrazida dengan berbagai benzaldehida tersubstitusi sehingga didapatkan senyawa asilhidrazon dengan berbagai substituen. Uji antioksidan juga telah dilakukan dengan menggunakan metode DPPH. Vitamin C yang digunakan sebagai pembanding memberikan nilai $IC_{50} = 0,13$ ppm dan turunan asilhidrazon memberikan nilai $IC_{50} = 0,06$ ppm dimana nilai IC_{50} mewakili konsentrasi senyawa yang dibutuhkan untuk dapat mengikat 50% radikal bebas DPPH. Dari hasil penelitian ini, dapat disimpulkan bahwa senyawa turunan asilhidrazon ini merupakan antioksidan yang lebih efektif dibandingkan dengan vitamin C. Struktur utama golongan asilhidrazon dapat dilihat pada Gambar 1.1.



Gambar 1.1 Struktur utama golongan asilhidrazon

Green chemistry dapat didefinisikan sebagai suatu pelaksanaan praktek kimia yang aman dan tidak menyebabkan polusi serta dalam prosesnya melibatkan energi dan materi sesedikit mungkin dan tidak atau hanya sedikit menghasilkan limbah. Aspek terpenting dari pelaksanaan *green chemistry* adalah keterlibatan suatu bidang kimia lingkungan di dalam suatu proses sintesis kimia (Manahan, 2005). Pada penelitian, ini akan digunakan salah satu model sintesis *green chemistry* dengan menggunakan bantuan iradiasi gelombang mikro. Iradiasi gelombang mikro dapat berguna sebagai pengganti sumber panas dan memungkinkan untuk menjalankan suatu reaksi tanpa melibatkan adanya pelarut sehingga tidak ada limbah pelarut yang dihasilkan. Metode sintesis dengan bantuan iradiasi gelombang mikro juga memiliki beberapa keuntungan lain dibandingkan metode sintesis konvensional yaitu pemanasan yang cepat dan merata, pengurangan jumlah hasil samping yang tidak diinginkan dan waktu sintesis senyawa yang lebih singkat (Ravichandran dan Karthikeyan, 2011).

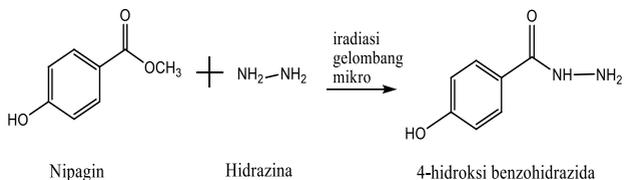
Penelitian ini dimaksudkan untuk melakukan sintesis senyawa golongan asilhidrazon dengan bantuan iradiasi gelombang mikro sebagai pengganti sumber panas, berbeda dengan penelitian Wang *et al.* (2011) yang menggunakan panas dari metode panas penangas minyak dan juga untuk menguji senyawa tersebut apakah memiliki efek antioksidan. Reaksi yang akan dijalankan pada penelitian ini terdiri dari 2 tahap. Tahap pertama merupakan substitusi nukleofilik asil dimana gugus $-OCH_3$ (metoksi) dari

nipagin M akan dilepaskan dan nukleofil NH_2 dari hidrazina akan menyerang atom C karbonil menggantikan posisi gugus metoksi yang telah lepas menjadi senyawa 4-hidroksibenzohidrazida.

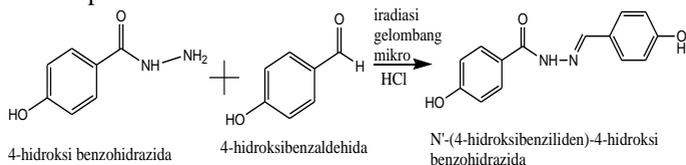
Reaksi dilanjutkan dengan tahap ke- 2 yaitu pembentukan imina dengan kondensasi gugus amina primer dari 4- hidroksibenzohidrazida dengan gugus karbonil pada 4-hidroksi benzaldehida membentuk senyawa turunan asilhidrazon. Semua proses sintesis akan dilakukan dengan bantuan iradiasi gelombang mikro. Tahapan reaksi yang akan dilakukan pada penelitian ini dapat dilihat pada Gambar 1.2.

Menurut penelitian Goenawan (2015), senyawa 4-hidroksibenzohidrazida yang direaksikan dengan nipagin M dan hidrazin hidrat dengan perbandingan mol 1:6 (dengan bantuan iradiasi gelombang mikro) didapatkan rendemen terbanyak yaitu 75,56% pada penelitian Bhole *et al.*, (2012) rendemen yang didapatkan dengan metode penangas minyak yaitu 60,91% ,untuk uji KLT eluen terbaik yang digunakan adalah etanol : etil asetat; kloroform (1:8:1) dengan R_f 0,50 sedangkan untuk senyawa senyawa N' -(4-hidroksibenziliden)-4-hidroksibenzohidrazida didapatkan rendemen terbaik yaitu 88,88% dengan perbandingan mol 1:2 (dengan bantuan iradiasi gelombang mikro) sedangkan pada penelitian Wang *et al.* (2011) rendemen yang didapatkan yaitu 82% dan 84% dengan metode penangas minyak,dengan eluen etanol:etil asetat: kloroform (1:8:1) dengan R_f terbaik 0,75. Hal ini membuktikan metode iradiasi gelombang mikro lebih menguntungkan sehingga pada penelitian ini digunakan teknik iradiasi gelombang mikro untuk mendapatkan rendemen yang lebih banyak.

Tahap 1



Tahap 2



Gambar 1.2 Tahapan reaksi senyawa yang disintesis (Goenawan, 2015).

Senyawa hasil sintesis akan diuji kemurniannya dengan metode Kromatografi Lapis Tipis (KLT) dan penentuan titik lebur. Kromatografi lapis tipis (KLT) merupakan metode kromatografi paling sederhana untuk dilakukan karena tidak melibatkan banyak peralatan dalam prosesnya. Struktur senyawa diidentifikasi dengan menggunakan spektrofotometer UV, spektrofotometer IR, dan juga spektrofotometer resonansi magnet inti. Untuk pengujian senyawa daya antioksidan akan menggunakan metode DPPH dan senyawa *N'*-(4-hidroksibenziliden)-4-hidroksibenzoimidrazida sebagai pembanding adalah vitamin C. Salah satu metode yang paling umum digunakan untuk menguji aktivitas antioksidan adalah dengan menggunakan radikal bebas *1,1-diphenyl-2-picrylhydrazil* (DPPH). Aktivitas antioksidan diukur dengan menggunakan metode DPPH (*1,1-diphenyl-2-picrylhydrazil*). DPPH adalah senyawa radikal bebas yang stabil. Menurut Nishizawa *et al.* (2005). Prinsip kerja dari pengukuran ini adalah adanya radikal bebas yaitu DPPH yang dicampurkan dengan senyawa antioksidan yang memiliki kemampuan mendonorkan hidrogen, sehingga radikal bebas dapat diredam (Robinson,

1983). Pengujian aktivitas antioksidan dengan metode DPPH menggunakan spektrofotometri UV-Vis sehingga akan diketahui nilai aktivitas radikal bebas yang dinyatakan dengan nilai IC_{50} (*Inhibitory Concentration*). Nilai IC_{50} didefinisikan sebagai besarnya konsentrasi senyawa uji yang dapat meredam radikal bebas sebanyak 50%. Semakin kecil nilai IC_{50} maka aktivitas peredaman radikal bebas semakin tinggi (Molyneux, 2004).

1.2 Rumusan Masalah

1. Apakah senyawa N' -(4-hidroksibenziliden)-4-hidroksibenzohidrazida dapat disintesis antara 4-hidroksibenzohidrazida dan 4-hidroksibenzaldehid dengan iradiasi gelombang mikro seperti penelitian sebelumnya dengan perbandingan mol 1:2 ?
2. Apakah senyawa N' -(4-hidroksibenziliden)-4-hidroksibenzohidrazida memiliki aktivitas antioksidan dengan metode DPPH?

1.3 Tujuan Penelitian

1. Sintesis senyawa N' -(4-hidroksibenziliden)-4-hidroksibenzohidrazida (perbandingan mol 1:2) dengan bantuan iradiasi gelombang mikro dan mengetahui presentase rendemen hasil reaksi.
2. Menentukan efek antioksidan dari senyawa N' -(4-hidroksibenziliden)-4-hidroksibenzohidrazida.

1.4 Hipotesis Penelitian

1. Senyawa N' -(4-hidroksibenziliden)-4-hidroksibenzohidrazida dapat disintesis dari reaksi antara 4-hidroksibenzohidrazida dan 4-

hidroksibenzaldehida dengan bantuan iradiasi gelombang mikro dengan perbandingan mol 1:2.

2. Senyawa *N'*-(4-hidroksibenziliden)-4-hidroksibenzohidrazida mempunyai aktivitas antioksidan dengan metode DPPH.

1.5 Manfaat Penelitian

Manfaat dari penelitian diharapkan dapat memberi informasi dan dasar bagi penelitian selanjutnya dalam bidang sintesis terutama pada pembuatan senyawa *N'*-(4-hidroksibenziliden)-4-hidroksi benzohidrazida selanjutnya yang efektif sebagai antioksidan.