

BAB 1

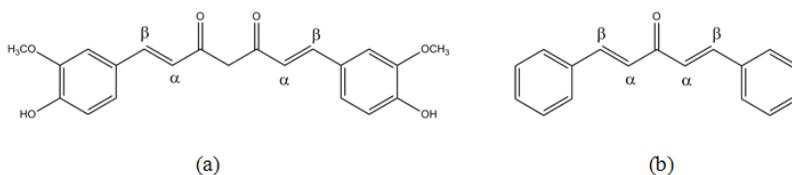
PENDAHULUAN

1.1. Latar Belakang Penelitian

Kurkumin yang memiliki nama IUPAC (1E,6E)-1,7-bis(4-hidroksi-3-metoksifenil)-1,6-heptadiena-3,5-dion merupakan senyawa fenolik yang memberi warna kuning pada tanaman kunyit (*Curcuma longa* L.). Kunyit sendiri telah lama digunakan sebagai bumbu masak, pewarna makanan, pewarna industri serta sebagai obat herbal di India, China dan beberapa negara Asia lainnya. *The European Union* dan *Food and Drug Administration* (FDA) Amerika Serikat menggunakan kurkumin sebagai pewarna makanan kuning E100 yang aman untuk dikonsumsi. Kurkumin sendiri memiliki aktivitas farmakologi sebagai antioksidan kuat seperti anti-inflamasi, antimikroba dan sebagai pencegahan kimiawi untuk kanker dengan berbagai mekanisme yang melibatkan banyak target. Karena aktivitas antioksidan dari kurkumin dan analognya dengan β -keton maupun monoketon, *moiety* dari strukturnya dipertimbangkan penting untuk aktivitas biologis kurkumin (Chauhan *et al.*, 2018).

Menurut Donglikar dan Deore (2017), kurkumin juga memiliki aktivitas sebagai tabir surya karena dapat mencegah radiasi dari sinar UV. Menurut Mitsui (1997), kriteria dari tabir surya yang ideal adalah dapat memberikan proteksi yang kuat terhadap sinar UV, memiliki tingkat keamanan yang tinggi, tidak mudah terhapuskan oleh air dan keringat, serta tidak menodai atau memberi warna pada pakaian. Kurkumin yang memiliki warna kuning terang cenderung untuk menodai pakaian sehingga kurang ideal digunakan sebagai tabir surya. Dibenzalaseton menurut O'Neil (2006), berwarna kuning muda sehingga lebih ideal untuk digunakan sebagai tabir surya.

Dibenzilidenaseton atau dibenzalaseton (DBA) adalah senyawa keton α,β -tak-jenuh dan merupakan analog dari senyawa kurkumin. Dibenzalaseton memiliki nama IUPAC (1E,4E)-1,5-difenilpenta-1,4-dien-3-on. Kurkumin dan dibenzalaseton memiliki struktur yang hampir sama, yaitu memiliki gugus karbonil dan gugus metilen, oleh karena itu diperkirakan dibenzalaseton memiliki aktivitas yang mirip dengan kurkumin (Handayani *et al.*, 2010). Kemiripan dari struktur kurkumin dan dibenzalaseton dapat dilihat pada **Gambar 1.1**.

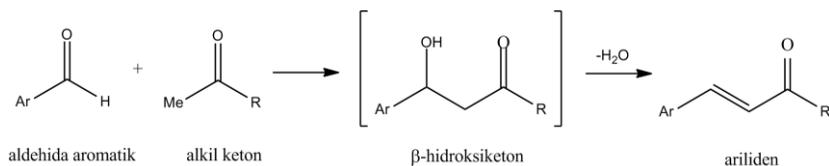


Gambar 1.1. Struktur kurkumin (a) dan dibenzalaseton (b)

Karena memiliki karbon α,β -tak-jenuh dengan sistem konjugasinya, dibenzalaseton dideskripsikan sebagai penangkap radikal bebas (*radical scavenger*) yang memiliki aktivitas antioksidan potensial (Rayar *et al.*, 2015). Selain memiliki aktivitas sebagai antioksidan, dibenzalaseton juga dapat digunakan sebagai pelindung dari sinar UV karena memiliki cincin benzena dan gugus karbonil yang dapat berkonjugasi (Prabawati, Wijayanto, dan Wirahadi, 2014).

Dibenzalaseton dapat disintesis melalui reaksi kondensasi Claisen-Schmidt menggunakan katalis asam (AlCl_3 atau HCl) maupun basa menghasilkan senyawa β -hidroksikarbonil diikuti dehidrasi menjadi senyawa ariliden, (Rayar *et al.*, 2015). Kondensasi Claisen-Schmidt sendiri adalah reaksi kondensasi antara senyawa aldehida aromatik dengan

senyawa alkil keton atau aril keton sebagai reaktannya. Reaksi dari kondensasi Claisen-Schmidt dapat dilihat pada **Gambar 1.2**.



Gambar 1.2. Reaksi Kondensasi Claisen-Schmidt

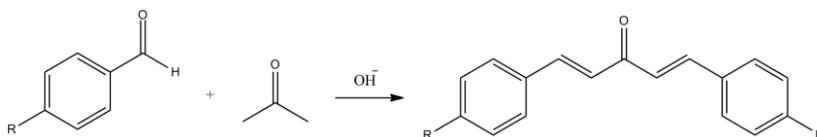
Sintesis dengan katalis asam melalui mekanisme pembentukan enol sedangkan sintesis dengan katalis basa mengikuti mekanisme pembentukan ion enolat. Enol pada reaksi kondensasi Claisen-Schmidt bertindak sebagai nukleofil yang kurang stabil (Budimarwanti dan Handayani, 2010).

Senyawa dibenzalaseton telah berhasil disintesis secara konvensional dengan menggunakan katalis natrium hidroksida yang menghasilkan rendemen 60% dan kemurniannya 88,67%, (Handayani dan Arty, 2009). Senyawa lain yaitu 4-dimetilaminodibenzalaseton berhasil disintesis menggunakan katalis NaOH dalam waktu 3-4 jam dan memiliki rendemen sekitar 60% (Prabawati, Wijayanto, dan Wirahadi, 2014). Sintesis senyawa turunan dibenzalaseton yaitu divanililaseton juga dilakukan menggunakan bantuan iradiasi gelombang mikro dalam suasana basa (Yerdelen *et al.*, 2015). Viviano *et al.* (2011), melakukan sintesis 4-metoksibenzalaseton menggunakan bantuan iradiasi gelombang mikro dalam waktu 1 menit, suhu 120 °C dengan kemurnian 93% dan menghasilkan produk samping dianisalaseton 7%.

Penggunaan katalis basa adalah sintesis yang lebih sering dilakukan, dengan atau tanpa pelarut, dan dilakukan pada suhu kamar ataupun dengan pemanasan konvensional. Proses sintesis dengan kondisi

tersebut memiliki kekurangan yaitu dibutuhkan waktu reaksi yang lama, rendemen yang sedikit dan perlunya proses pemurnian lebih lagi, oleh karena itu dilakukan sintesis dengan bantuan iradiasi gelombang mikro. Dibandingkan dengan pemanasan konvensional, senyawa yang dihasilkan memberikan hasil rendemen yang tinggi, waktu reaksi yang relatif singkat dan tanpa pemurnian lebih lanjut (Rayar *et al.*, 2015).

Pada penelitian ini akan dilakukan sintesis dibenzalaseton (senyawa I) dan dianisalaseton (senyawa II) berdasarkan reaksi kondensasi Claisen-Schmidt menggunakan katalis basa dengan bantuan iradiasi gelombang mikro dan tanpa dilakukan uji aktivitas senyawa hasil sintesis. Reaksi senyawa yang akan disintesis dapat dilihat pada **Gambar 1.3**.



Keterangan :

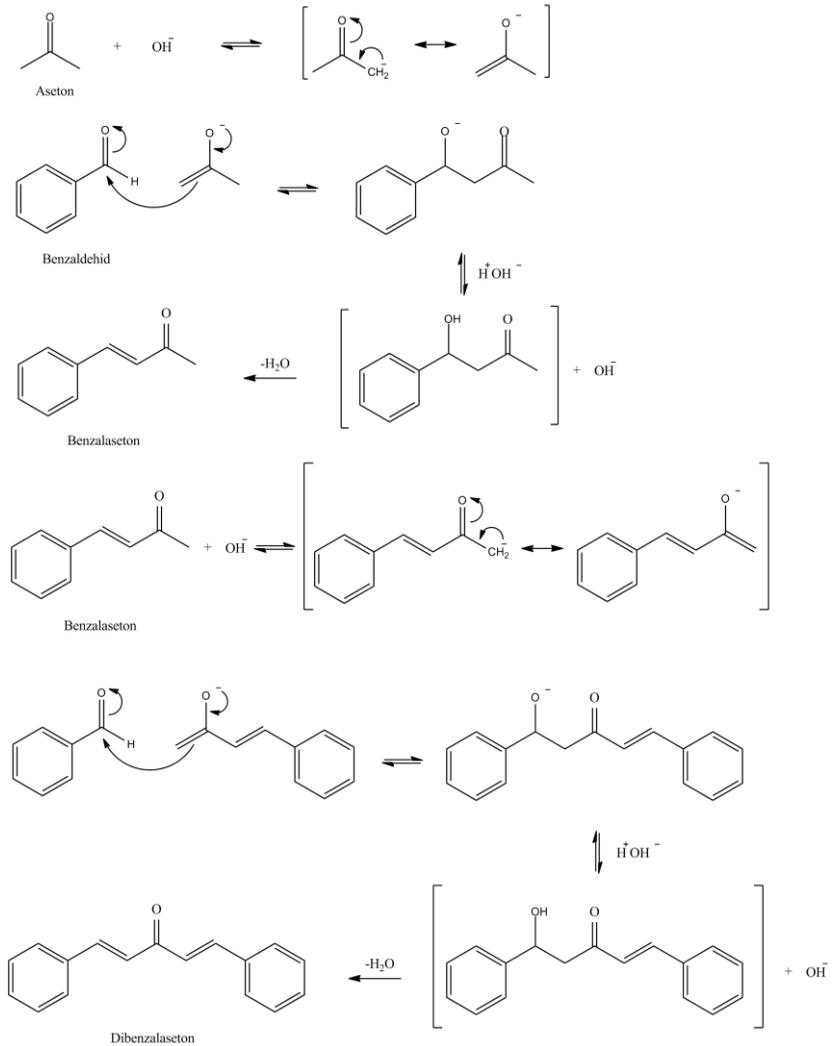
Senyawa I (dibenzalaseton) : R = -H

Senyawa II (dianisalaseton) : R = -OCH₃

Gambar 1.3. Reaksi sintesis senyawa I dan II melalui kondensasi Claisen-Schmidt dengan katalis basa

Tujuan dari penelitian ini adalah melihat pengaruh gugus metoksi pada 4-metoksibenzaldehid terhadap sintesis dianisalaseton dengan reaksi kondensasi. Kondensasi karbonil melibatkan reaksi adisi nukleofilik dengan salah satu senyawa karbonil yang menjadi ion enolat bertindak sebagai nukleofil (McMurry, 2016). Muatan positif pada gugus karbonil rentan mengalami serangan dari nukleofilik dan terjadi reaksi yang disebut adisi

nukleofilik (Solomons dan Fryhle, 2009). Mekanisme reaksi sintesis dibenzalaseton dapat dilihat pada **Gambar 1.4**.



Gambar 1.4. Mekanisme reaksi sintesis dibenzalaseton

Adanya substituen alkoksi dalam hal ini adalah metoksi pada 4-metoksibenzaldehid bertindak sebagai pendonor elektron ke dalam cincin benzena untuk beresonansi. Pasangan elektron bebas dari substituen yang masuk ke dalam cincin menyebabkan kerapatan elektron pada cincin meningkat. Karena kerapatan elektron pada cincin meningkat mengakibatkan pembentukan pusat positif pada karbonil lebih mudah sehingga reaksi adisi nukleofilik lebih mudah terjadi (McMurry, 2016).

Untuk melihat kemudahan jalannya reaksi maka digunakan parameter perbedaan hasil rendemen sintesis. Hasil rendemen untuk sintesis senyawa dianisalaseton akan lebih tinggi dibandingkan hasil rendemen untuk sintesis senyawa dibenzalaseton. Senyawa hasil sintesis selanjutnya akan diuji kemurniannya dengan penentuan titik leleh dan uji kromatografi lapis tipis (KLT). Karakterisasi senyawa dilakukan dengan spektrofotometri inframerah (IR), spektrometri resonansi magnet inti (RMI) proton dan karbon, serta kromatografi gas-spektroskopi massa (GC-MS).

1.2. Perumusan Masalah

Berdasarkan uraian latar belakang di atas, maka dirumuskan masalah pada penelitian ini yaitu:

1. Apakah senyawa dibenzalaseton dapat disintesis dengan mereaksikan aseton dan benzaldehid pada kondisi optimum dengan bantuan iradiasi gelombang mikro?
2. Apakah senyawa dianisalaseton dapat disintesis dengan mereaksikan aseton dan 4-metoksibenzaldehid pada kondisi yang sama dengan bantuan iradiasi gelombang mikro?
3. Bagaimana pengaruh substituen metoksi pada posisi para terhadap sintesis senyawa dianisalaseton ditinjau dari hasil rendemen sintesis?

1.3. Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. Mensintesis senyawa dibenzalaseton dengan mereaksikan aseton dan benzaldehid pada kondisi optimum menggunakan bantuan iradiasi gelombang mikro.
2. Mensintesis senyawa dianisalaseton dengan mereaksikan aseton dan 4-metoksibenzaldehid pada kondisi yang sama menggunakan bantuan iradiasi gelombang mikro.
3. Membandingkan hasil rendemen sintesis antara senyawa dibenzalaseton dan dianisalaseton.

1.4. Hipotesis Penelitian

Berdasarkan uraian masalah diatas, hipotesis dari penelitian ini adalah:

1. Reaksi antara aseton dan benzaldehid dengan bantuan iradiasi gelombang mikro dapat menghasilkan senyawa dibenzalaseton.
2. Reaksi antara aseton dan 4-metoksibenzaldehid dengan bantuan iradiasi gelombang mikro dapat menghasilkan senyawa dianisalaseton.
3. Sintesis senyawa dianisalaseton menghasilkan hasil rendemen yang lebih tinggi dibandingkan sintesis senyawa dibenzalaseton.

1.5. Manfaat Penelitian

Manfaat dari penelitian ini adalah untuk mendapatkan senyawa dibenzalaseton dan dianisalaseton yang disintesis dengan bantuan iradiasi gelombang mikro dengan waktu reaksi yang lebih singkat dibandingkan dengan cara konvensional.