

Mempelajari Sintesis Senyawa Tabir Surya Melalui Modifikasi Reaksi Kondensasi Aldol Silang

Sri Handayani

Jurusan Pendidikan Kimia FMIPA UNY

e-mail : handayani137uny@yahoo.com

Abstrak

Senyawa tabir surya adalah senyawa yang dapat menyerap sinar UV di daerah 200-400nm. Serapan sinar UV tersebut dipengaruhi oleh gugus kromofor yang harus dimiliki oleh setiap senyawa tabir surya. Salah satu senyawa yang sangat potensial digunakan sebagai senyawa tabir surya adalah benzalaseton dan turunannya. Benzalaseton dapat disintesis dari aseton dan benzaldehid melalui reaksi kondensasi aldol silang. Modifikasi reaksi aldol silang dalam sintesis benzalaseton dan turunannya dapat dilakukan dengan tiga macam cara baik dalam kondisi asam maupun basa.

Katakunci : benzalaseton, tabir surya, aldol silang

Pendahuluan

Isu tentang pemanasan global sudah menyebar sejak sepuluh tahun terakhir. Banyak sebab yang menjadikan suhu bumi semakin panas. Salah satu yang menyebabkan hal tersebut adalah makin tipisnya ozon sehingga radiasi sinar matahari semakin banyak yang mencapai bumi. Radiasi sinar matahari yaitu sinar ultra violet dapat mempengaruhi kesehatan kulit semua individu. Sinar ultra violet sering dibedakan menjadi 3 tipe yaitu UV-A (320-360nm), UV-B (280-320nm) dan UV-C (100-280nm). Sinar UV-B lebih merusak kulit daripada dua macam sinar yang lain karena dapat menyebabkan kulit terbakar dan kanker kulit (Moloney F.J., Collins S., Murphy GM., 2002). UV-A dapat menyebabkan kerusakan kolagen sehingga terjadi efek penuaan dini seperti kulit yang keriput. Radiasi ultraviolet dapat menyebabkan pengaruh yang luarbiasa terhadap kesehatan manusia, terutama terhadap kesehatan kulit karena radiasi ini dapat menyebabkan kanker kulit. Sinar matahari langsung menjadi ancaman tersendiri bagi kulit. Keriput, penuaan dini dan parahnya kanker kulit akan menjadi resiko bagi orang-orang di daerah tropis yang harus beraktivitas sehari-hari pada siang hari. Oleh karena itu harus ada upaya untuk melindungi kulit dari sengatan sinar ultra violet yang dipancarkan oleh matahari, yang biasa disebut dengan tabir surya.

Struktur umum senyawa tabir surya biasanya memiliki gugus aromatis dan alkil non polar. Oleh karena itu senyawa yang biasa digunakan sebagai tabir surya adalah senyawa turunan alkil sinamat (Iqmal T. dkk, 2001). Struktur senyawa alkil

sinamat memiliki bagian benzena aromatis dan sisi alkil yang bersifat relative non polar. Efek perlindungan UV dari senyawa ini disebabkan adanya cincin benzena. Sisi alkil sangat diperlukan untuk membuat senyawa tabir surya tidak larut dalam air karena sifatnya yang relative non polar (Iqmal, T. dkk, 2000).

Senyawa lain yang juga memiliki struktur aromatis dan memiliki alkil adalah benzalaseton dan turunannya. Sebagai analog alkil sinamat, benzalaseton sangat menarik untuk dikaji dan dikembangkan. Secara teori, gugus kromofor yang dimiliki oleh benzalaseton dan turunannya memiliki kisaran harga λ_{maks} sekitar 300nm, sehingga diharapkan senyawa ini mampu menyerap sinar UV di daerah UVA dan UV B.

Uraian di atas menunjukkan bahwa senyawa benzalaseton dan turunannya sangat potensial digunakan sebagai senyawa tabir surya. Oleh karena itu perlu dipelajari cara sintesis senyawa tersebut dan modifikasinya sehingga bisa didapatkan berbagai turunan senyawa benzalaseton.

Pembahasan

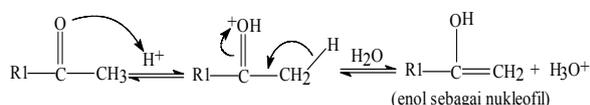
A. Kondensasi Aldol Silang

Kondensasi aldol adalah reaksi pembentukan ikatan karbon-karbon melalui adisi nukleofilik dari keton enolat terhadap suatu aldehida. Reaksi ini biasanya melepaskan satu molekul air untuk membentuk suatu senyawa karbonil tak jenuh $\alpha\beta$. Nukleofil yang dapat digunakan dalam reaksi kondensasi aldol adalah enol, enolat, serta senyawa karbonil lain. Jika nukleofil dan elektrofil yang digunakan berbeda maka reaksi ini disebut reaksi kondensasi aldol silang (Wade, L.G., 1999).

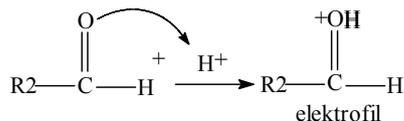
Reaksi kondensasi aldol memiliki dua macam mekanisme reaksi yang berbeda secara mendasar tergantung katalis yang digunakan. Kondensasi aldol dapat berjalan dalam kondisi asam atau basa sebagai katalisnya. Reaksi dalam kondisi asam menggunakan mekanisme enol, sedangkan reaksi dalam kondisi basa mengikuti mekanisme enolat (Mary McHale, 2007).

Mekanisme enol.

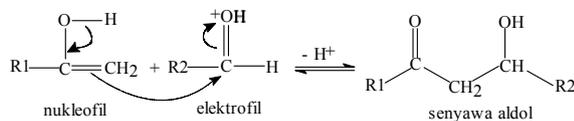
Kondensasi aldol dengan katalis asam mengikuti mekanisme enol. Langkah awal dalam mekanisme enol adalah tautomerisasi senyawa karbonil menjadi enol. Asam juga mengaktifkan gugus karbonil molekul lain dengan cara protonasi. Reaksi berjalan dengan serangan enol sebagai nukleofil pada karbonil yang terprotonasi. Tautomerisasi keto-enol :



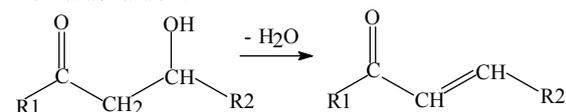
Protonasi :



Kondensasi aldol :



Dehidrasi aldol :

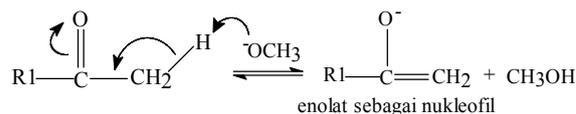


Reaksi kondensasi aldol diakhiri dengan dehidrasi sehingga menghasilkan senyawa karbonil tak jenuh $\alpha\beta$.

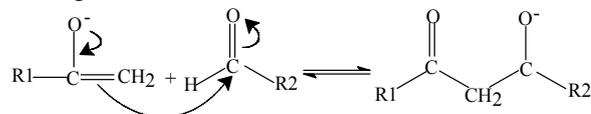
Mekanisme enolat

Reaksi kondensasi aldol dengan katalis basa mengikuti mekanisme enolat. Basa yang digunakan biasanya ion hidroksida atau alkoksida. Reaksi aldol terjadi dengan serangan nukleofilik oleh resonansi enolat pada gugus karbonil terhadap molekul karbonil yang lain. Produk reaksi ini adalah garam alkoksida.

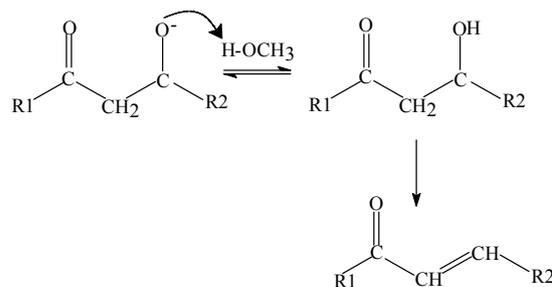
Pembentukan enolat :



Serangan nukleofil :



Pembentukan aldol dilanjutkan dehidrasi :



Modifikasi reaksi kondensasi aldol silang dalam sintesis benzalaseton dan turunannya.

Reaksi kondensasi aldol adalah reaksi yang simpel dan mudah dilakukan. Reaksi ini dapat dengan mudah dimodifikasi untuk mensintesis bermacam-macam senyawa aldol. Ada minimal 3 macam senyawa hasil yang dapat disintesis hanya dengan menggunakan reaksi kondensasi aldol dengan mengesampingkan *side product*.

Jika digunakan aseton, dan dua macam turunan benzaldehida yang berbeda maka akan didapat 3 macam hasil yaitu turunan benzalaseton, turunan dibenzalaseton dan dibenzalaseton asimetris. Ketiga hasil tersebut didapat dengan memodifikasi reaksi kondensasi aldol antara ketiga bahan yang digunakan.

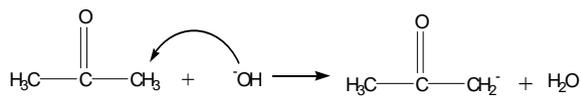
Modifikasi reaksi kondensasi aldol silang tergantung pada dua hal penting yaitu reaktivitas karbonil dan keasaman $H\alpha$. Oleh sebab itu dalam sintesis senyawa benzalaseton dan turunannya harus selalu memperhatikan kedua hal tersebut.

1. Sintesis bensalaseton atau turunannya

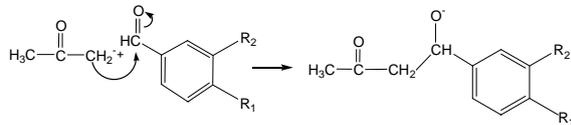
Benzalaseton dan turunannya adalah hasil paling sederhana yang diperoleh dengan menggunakan reaksi kondensasi aldol silang antara aseton dengan benzaldehida atau turunannya.

Hanya dibutuhkan satu kali reaksi kondensasi aldol silang dengan perbandingan reaktan antara aseton : benzaldehida (turunannya) = 1 : 1. Reaksi dapat berjalan baik dalam kondisi asam atau basa. Dalam contoh mekanisme reaksi berikut digunakan ion hidroksida sebagai katalis basa.

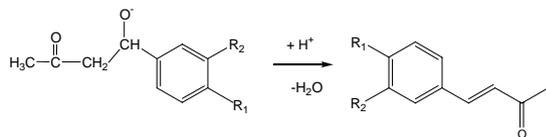
Pembentukan enolat :



Serangan nukleofil :



Pembentukan aldol dilanjutkan dehidrasi :



Substituen pada cincin benzene tergantung pada senyawa yang ingin disintesis. Jika ingin mensintesis benzalaseton maka $R_1=R_2=H$, jadi bisa menggunakan aseton dan benzaldehida sebagai bahan dasar. Jika ingin mensintesis turunan benzalaseton, maka digunakan turunan benzaldehida sebagai bahan dasarnya.

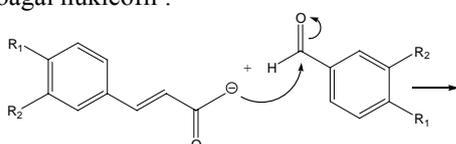
Benzalaseton dan turunannya yang telah disintesis adalah anisalaseton dan veratralaseton. Anisalaseton disintesis menggunakan p-anisalaldehida dan aseton sebagai bahan dasarnya, sedangkan veratralaseton disintesis menggunakan veratralaldehida dan aseton (Sri Handayani dan Indyah, S. Arty, 2008).

2. Sintesis dibenzalaseton atau turunannya

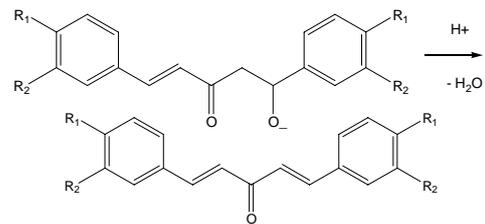
Dibenzalaseton dan turunannya adalah hasil lain yang dapat diperoleh dari dobel kondensasi aldol silang antara aseton dengan benzaldehida atau turunannya.

Reaksi berjalan dua tahap, tahap pertama adalah pembentukan benzalaseton dengan cara kondensasi aldol silang antara benzaldehida dengan aseton. Benzalaseton yang masih memiliki H_α selanjutnya direaksikan lagi melalui reaksi kondensasi aldol silang dengan satu bagian benzaldehida untuk membentuk dibenzalaseton. Sehingga dalam sintesis dibenzalaseton ini dibutuhkan dua kali reaksi kondensasi aldol silang dengan perbandingan reaktan antara aseton : benzaldehida (turunannya) = 1 : 2. Reaksi dapat berjalan baik dalam kondisi asam atau basa. Dalam contoh mekanisme reaksi berikut digunakan ion hidroksida sebagai katalis basa.

Benzalaseton yang masih punya H_α digunakan sebagai nukleofil :



Pembentukan aldol diikuti dehidrasi :



Dibenzalaseton

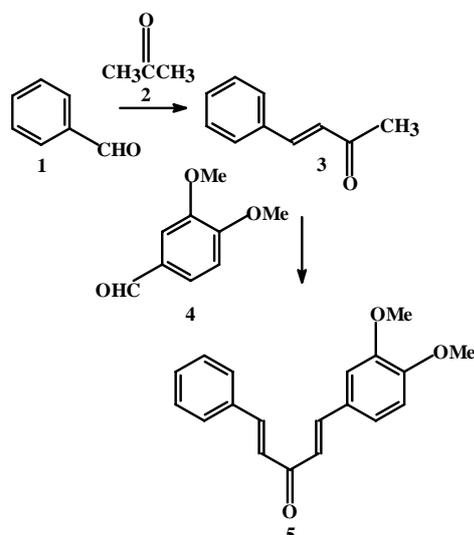
Turunan dibenzalaseton dapat disintesis dengan memodifikasi bahan dasar yaitu dengan mengganti substituen pada cincin benzene. R_1 , R_2 dan alkil berikutnya bebas, tergantung senyawa yang ingin disintesis. Hal tersebut dapat dilakukan dengan cara menggunakan benzaldehida dan turunannya.

Beberapa senyawa dibenzalaseton yang telah disintesis ternyata memiliki aktivitas sebagai tabir surya dengan nilai SPF yang tinggi. Hasilnya menunjukkan bahwa turunan dibenzalaseton yaitu dianisalaseton berfungsi sebagai tabir surya di daerah UV A dan UV B. Sedangkan diveratralaseton berfungsi menyerap sinar di daerah UV B dan UV C (Sri Handayani dan Indyah, S.Arty, 2009).

3. Sintesis dibenzalaseton asimetris

Dibenzalaseton asimetris adalah dibenzalaseton yang memiliki jumlah, posisi dan atau jenis substituen yang berbeda pada cincin sebelah kiri dan sebelah kanan. Senyawa ini dapat direkayasa dengan cara dobel kondensasi aldol dari aseton dan dua macam benzaldehida atau turunan benzaldehida yang berlainan. Perbandingan yang dipakai adalah 1 : 1 : 1.

Salah satu senyawa dibenzalaseton asimetris yang telah disintesis adalah benzalveratralaseton yang disintesis dengan bahan dasar aseton, benzaldehida dan veratralaldehida. Skema reaksi sintesis senyawa benzalveratralaseton disajikan pada Skema 1 (Sri Handayani, Indyah S. Arty dan R. Arianingrum, 2009).



Skema 1. Sintesis benzalveratralaseton

Mekanisme reaksi dalam sintesis benzalveratralaseton (5) sebagai salah satu contoh senyawa dibenzalaseton asimetris memiliki langkah yang sama dengan sintesis dibenzalaseton simetris. Reaksi dimulai dengan pembentukan enol atau enolat dari aseton (2) kemudian berkondensasi aldol silang dengan benzaldehida (1) membentuk benzalaseton (3). Langkah selanjutnya adalah kondensasi aldol silang antara benzalaseton dengan veratraldehida (4) membentuk dibenzalaseton asimetris (5).

Kesimpulan

Benzalaseton dan turunannya adalah senyawa yang sangat potensial digunakan sebagai tabir surya. Senyawa tersebut dapat disintesis menggunakan bahan dasar aseton dan benzaldehida atau turunannya melalui reaksi kondensasi aldol silang. Kondensasi aldol silang adalah suatu reaksi yang simpel dan mudah dilakukan. Reaksi dapat dilakukan dalam kondisi asam maupun basa. Mekanisme reaksi kondensasi dalam katalis asam mengikuti mekanisme enol, sedangkan jika kondisi basa mengikuti mekanisme enolat. Ada tiga jenis senyawa yang dapat disintesis menggunakan bahan dasar aseton sebagai enol atau enolat dengan benzaldehida atau turunannya. Senyawa pertama didapat dengan satu kali kondensasi aldol silang antara aseton dengan benzaldehida atau turunannya dengan perbandingan mol 1:1 membentuk benzalaseton dan turunannya. Senyawa kedua diperoleh jika perbandingan diubah menjadi 1 : 2 sehingga terbentuk dibenzalaseton atau turunannya dengan melalui double kondensasi aldol silang. Senyawa ketiga adalah dibenzalaseton asimetris yang dapat disintesis dengan double kondensasi aldol silang antara aseton dengan 2 jenis benzaldehida atau turunannya dengan perbandingan mol 1 : 1 : 1.

Daftar Pustaka

- Iqmal Tahir, Tri Joko R., Sri Nugrohati dan Tutik D.**, 2000, Sintesis Senyawa Penyerap Sinar UV : Sintesis Senyawa Alkil Sinamat Tersubstitusi dari Komponen Minyak Fusel dan Minyak Adas, Laporan Penelitian, Dikti, Yogyakarta
- Iqmal Tahir, Anjar S., Bambang S., Tri Joko R., Tutik D., dan Sri Noegrohati**, 2001, Design of Alkyl Cynamate as Sun Screen Substance Based on Electronic Speetra Calculation, Indonesian J.Phys.Chem, 3(2), 33-37.
- MaryMcHale**, 2007, Aldol Condensation, <http://cnx.org/content/m15204/1.3/> (2 September 2009).
- Moloney F.J., Collins S., Murphy G.M.**, 2002, Sunscreen: Safety, Efficacy and Appropriate Use, Am.J.Clin.Dermatol., 3(3), 185-191
- Sri Handayani, Indyah Sulisty Arty**, (2008), Synthesis of Hydroxyl Radical Scavenger from Benzalacetone and its Derivatives, Journal of Physical Science Volume 19(2), 61-68
- Sri Handayani, Indyah Sulisty Arty**, 2009, Synthesis and Activity test of some compounds 1,5-diphenyl-1,4-pentadiene-3-one as potensial sun screen material, Proceeding ISSTEC, Yogyakarta, Indonesia
- Sri Handayani, Indyah Sulisty Arty, Retno Arianingrum**, 2009, The Study of Crossed Aldol Condensation at The Synthesis of Asymmetric Dibenzalacetone, Proceeding of PACCON, Phitsanulok, Thailand
- Wade, I.G.**, 1999, Organic Chemistry, fourth edition, Prentice Hall Int, Canada