

PENGEMBANGAN SENYAWA TURUNAN BENZALASETON SEBAGAI SENYAWA TABIR SURYA

DEVELOPMENT OF BENZALACETON DERIVATIVE AS SUNSCREEN AGENT

Susy Yunita Prabawati¹, A. Wijayanto², Aria Wirahadi¹

¹Program Studi Kimia, Fakultas Sains dan Teknologi UIN Sunan Kalijaga Yogyakarta

²Laboratorium Kimia, Fakultas Sains dan Teknologi UIN Sunan Kalijaga Yogyakarta

Jl. Marsda Adisucipto Yogyakarta 55281 Telp. +62-274-540971

Email: susyprabawati@gmail.com

ABSTRAK

Penelitian ini bertujuan untuk mensintesis senyawa turunan benzalaseton yaitu 4-dimetilamino-dibenzalaseton yang diharapkan dapat meningkatkan nilai gunanya yaitu sebagai senyawa tabir surya. Sintesis senyawa turunan benzalaseton ini dilakukan melalui reaksi kondensasi aldol dengan bahan dasar 4-dimetilaminobenzaldehid, benzaldehid, aseton dan NaOH sebagai katalis pada berbagai variasi waktu reaksi yaitu 3, 4 dan 6 jam. Karakterisasi senyawa dilakukan dengan menggunakan spektrofotometer FTIR dan ¹H-NMR. Produk diperoleh sebagai suatu padatan berwarna orange kekuningan dengan titik lebur antara 62-64⁰C. Uji aktivitas sebagai senyawa tabir surya menunjukkan bahwa senyawa 4-dimetilamino-dibenzalaseton mempunyai panjang gelombang maksimum pada 340 nm sehingga aktif sebagai tabir surya pada sinar UV-A. Dari hasil analisis diperoleh nilai SPF pada konsentrasi 15 ppm sebesar 17,409 dengan tipe proteksi ultra.

Kata kunci: benzalaseton, tabir surya, proteksi ultra

ABSTRACT

The goal of this research was to synthesize benzalacetone derivative i.e. 4-dimethyl-amino-dibenzalacetone to increase the potency as sunscreen agent. The synthesis was carried out through aldol condensation reaction with 4-dimethylamino-benzaldehyde as a starting material and NaOH as catalyst at various reaction times i.e. 3, 4 and 6 hours. The characterizations of the product was observed by melting point, FTIR and ¹H NMR spectrometers. The product was obtained as a yellowish orange solid with a melting point between 62-64⁰C. The activity assay as sunscreen agent showed that the 4-dimethylamino-dibenzalacetone have a maximum wavelength at 340 nm, so its can be active as a sunscreen in the UV - A rays. The SPF value at 15 ppm was 17.409 with ultra protection type.

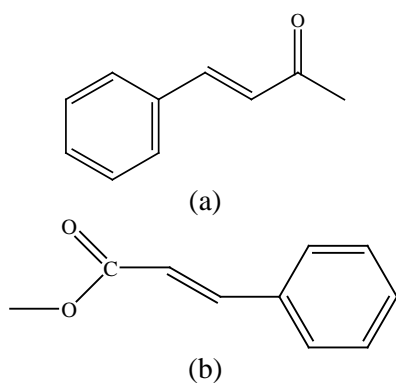
Keywords: benzalacetone, sunscreen, ultra protection

PENDAHULUAN

Indonesia merupakan negara beriklim tropis sehingga paparan sinar matahari tidak dapat dihindari sepanjang tahun. Radiasi sinar matahari dapat mempengaruhi kesehatan kulit karena sinar matahari yang memancar ke bumi merupakan sinar ultraviolet yang dapat menyebabkan kulit menjadi coklat (dampak dari

UV-A), terbakarnya sel-sel kulit (dampak dari UV-B), bahkan menyebabkan kanker kulit (dampak dari UV-C) (Tanjung,1997). Dalam upaya untuk melindungi kulit dari pengaruh sinar ultraviolet yang dipancarkan matahari, seringkali digunakan suatu senyawa tabir surya. Penggunaan tabir surya terus bertambah sejak dekade terakhir oleh karena kesadaran akan bahayanya sinar ultraviolet yang ditimbulkan.

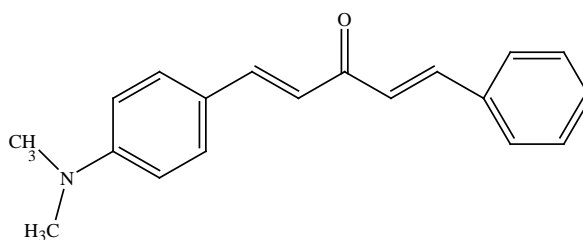
Mekanisme perlindungan sinar ultraviolet dari suatu senyawa tabir surya berupa penyerapan energi sinar UV yang digunakan untuk eksitasi keadaan elektronik senyawa (Tahir, 2004). Menurut *Food and Drug Administration* (FDA) Amerika Serikat, efektifitas tabir surya suatu zat dibagi atas lima kelompok berdasarkan harga SPF (*Sun Protecting Factor*), yakni proteksi minimal (SPF 2-< 4), proteksi sedang (SPF 4-< 6), proteksi ekstra (SPF 6-<8), proteksi maksimum (8-<15) dan proteksi ultra (≥ 15) (James, 1981). Dewasa ini, senyawa tabir surya yang banyak digunakan adalah senyawa dari turunan alkil sinamat. Kemampuan dari senyawa ini dalam menyerap sinar UV dikarenakan adanya gugus fungsi benzena dan gugus fungsi karbonil yang dapat saling berkonjugasi. Hasil penelitian Handayani (2009) menunjukkan bahwa pada konsentrasi 15 ppm sinamat dapat memberikan proteksi maksimum dengan nilai SPF 10,97. Sementara itu turunan sinamat dapat memberikan nilai SPF ultra sebesar 20,89 pada konsentrasi 17 ppm. Senyawa benzalaseton mempunyai struktur yang mirip dengan alkil sinamat sebagaimana terlihat pada Gambar 1. Senyawa ini juga memiliki cincin benzena dan gugus karbonil yang dapat saling berkonjugasi. Hal ini memberikan peluang untuk mengembangkan senyawa-senyawa baru yang diharapkan juga dapat dimanfaatkan sebagai senyawa tabir surya.



Gambar 1. Struktur senyawa benzalaseton (a), dan turunan sinamat (b)

Senyawa 4-dimetilamino benzalaseton merupakan turunan dari senyawa benzalaseton yang telah berhasil disintesis dan dioptimasi dengan variasi kecepatan dan waktu reaksi dengan menggunakan katalisator natrium hidroksida (Sardjiman dkk, 2007). Dewanty (2011) juga telah berhasil mensintesis 4-hidroksi-

dibenzalaseton dengan bahan dasar senyawa 4-hidroksibenzaldehida, benzaldehida dan aseton dengan perbandingan mol 1:1:1 dengan katalis NaOH. Sintesis dilakukan selama 6 jam dan menghasilkan rendemen sebesar 0,145% dengan kemurnian sebesar 87,09%. Pada penelitian ini senyawa yang akan disintesis adalah senyawa dibenzalaseton yang mempunyai 2 (dua) buah gugus fungsi benzena yang terikat pada aseton. Struktur senyawa sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 2.



Gambar 2. Struktur senyawa 4-dimetilaminodibenzalaseton

Adanya 2 gugus fungsi aromatik memungkinkan terjadinya resonansi yang lebih banyak sehingga senyawa ini diharapkan akan memiliki aktivitas yang lebih baik sebagai senyawa tabir surya.

METODE PENELITIAN

Alat

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah alat-alat gelas, penyaring buchner, chamber, *magnetic stirrer*, evaporator Buchi, spektrometer inframerah, spektrometer $^1\text{H-NMR}$ 300 MHz, dan spektrometer UV-Visibel.

Bahan

Bahan-bahan yang digunakan adalah benzaldehida, aseton, 4-dimetilaminobenzaldehida, NaOH, etanol, metanol, kloroform. Semua bahan dengan kualitas *analytical grade* kecuali akuades.

Jalannya Penelitian

1. Sintesis senyawa 4-dimetilaminodibenzalaseton

Sebanyak 4,91 (0,03 mol) gram 4-dimetilaminobenzaldehida, 3,18 gram (0,03 mol)

benzaldehida dan 1,74 gram(0,03 mol) aseton dimasukkan ke dalam gelas piala secara perlahan. Sintesis dilakukan didalam lemari asam selanjutnya ditambahkan larutan NaOH 10% yang telah dilarutkan dengan etanol:akuades (1:1) tetes demi tetes dan didiamkan selama 1 jam dalam keadaan ditutup rapat dengan aluminium foil. Campuran kemudian diaduk dengan menggunakan *magnetic stirer* selama variasi waktu yaitu 3, 4 dan 6 jam dalam wadah yang berisi es. Endapan yang diperoleh dicuci dengan akuades, disaring, dan dikeringkan di bawah lampu pijar kemudian ditimbang berat hasil sintesisnya. Produk yang diperoleh diukur titik leburnya dan dikarakterisasi menggunakan spektrometer IR dan ¹H-NMR.

2. Uji potensi senyawa hasil sintesis sebagai senyawa tabir surya

Uji potensi senyawa tabir surya dilakukan dengan membuat variasi konsentrasi 1, 2, 5, 10 dan 15 ppm. Langkah awal yang dilakukan adalah dibuat menjadi larutan baku sebesar 100 ppm dengan cara melarutkan 10 mg sampel dengan pelarut etanol pada labu takar 100 ml hingga volume 100 ml. Kemudian dilakukan pengenceran untuk mendapatkan larutan dengan variasi yang diinginkan.

Pengukuran panjang gelombang maksimum dilakukan pada konsentrasi 1 ppm pada panjang gelombang 290-450 nm dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis dengan interval 5nm sampai dihasilkan nilai absorbansi 0,05. Rata-rata nilai serapan dari masing masing larutan merupakan harga log SPF yang selanjutnya dapat dikonversi menjadi harga SPF.

HASIL DAN PEMBAHASAN

1. Hasil Sintesis Senyawa 4-Dimetilamino-Dibenzalaseton

Sintesis senyawa 4-dimetilaminodibenzalaseton dilakukan dengan menggunakan katalis basa kuat yaitu NaOH 10% dengan kondisi di bawah suhu kamar. Bahan dasar yang digunakan adalah senyawa 4-dimetilamino-benzaldehida, benzaldehida dan aseton dengan perbandingan mol 1:1:1. Saat proses reaksi, katalis NaOH 10% ditambahkan secara tetes demi tetes ke dalam larutan. Hal ini dimaksudkan untuk mempercepat proses reaksi karena NaOH selain berfungsi sebagai katalis juga sebagai basa yang merebut H α dari aseton sehingga membentuk ion enolat. Warna pada awal reaksi hijau kemudian perlahan berubah menjadi kecoklatan setelah penambahan katalis. Larutan diaduk dengan *magnetik stirer* selama 3, 4 dan 6 jam di dalam wadah berisi es. Waktu yang dipilih merupakan range waktu yang disesuaikan dengan penelitian yang telah dilakukan sebelumnya yaitu berkisar antara 1 hingga 6 jam.

Hasil sintesis dicuci dengan akuades yang bertujuan untuk menghilangkan basa dari NaOH agar sisa-sisa bahan yang digunakan tidak beresonansi kembali sehingga membentuk senyawa lainnya. Uji kemurnian dilakukan dengan pengukuran titik leleh. Setelah proses reaksi selesai, pengadukan dihentikan dan larutan didiamkan selama 1 jam agar endapan terbentuk sempurna. Produk hasil sintesis ditunjukkan dalam Tabel I. Selanjutnya dilakukan karakterisasi dengan menggunakan spektrometer IR dan ¹H-NMR.

Tabel I. Hasil sintesis senyawa 4-dimetilaminodibenzalaseton

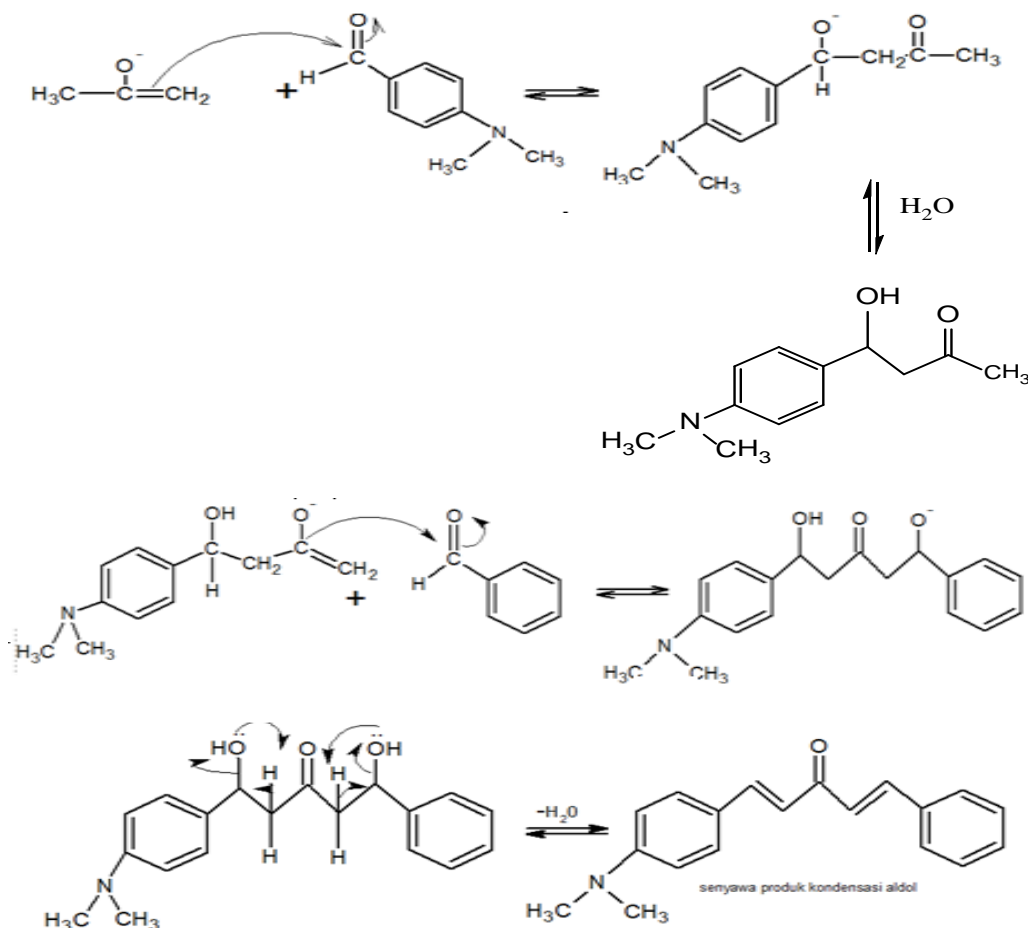
Waktu reaksi (jam)	Warna	Bentuk Fisik	Rendemen (%)	Titik Lebur (°C)
3	orange	padatan kristal	66,87	62,3 – 64,6
4	orange kekuningan	padatan kristal	40,29	62,5 – 64,2
6	orange pekat	padatan jeli	44,23	62,8 – 64,8

Produk hasil sintesis berbentuk padatan dengan warna orange, memiliki bau yang khas, dan mempunyai titik leleh antara 62-64°C. Proses reaksi telah berlangsung membentuk

produk baru dengan terlihatnya perubahan fisik dari bentuk cair menjadi padatan. Sintesis senyawa 4-dimetilamino-dibenzalaseton ini terjadi melalui reaksi kondensasi aldol silang.

Kondensasi aldol silang terjadi karena senyawa aseton mempunyai atom hidrogen α ($H\alpha$) di kedua sisi karbonil. Dengan adanya basa kuat NaOH maka akan membentuk ion enolat. Enolat inilah kemudian yang bereaksi dengan aldehida aromatik. Reaksi ini berjalan

sangat cepat dan juga *reversible*. Reaksi kondensasi aldol juga biasanya diikuti dengan reaksi dehidrasi aldol (Sitorus, 2010). Mekanisme reaksi pembentukan senyawa sebagaimana terlihat pada Gambar 3.



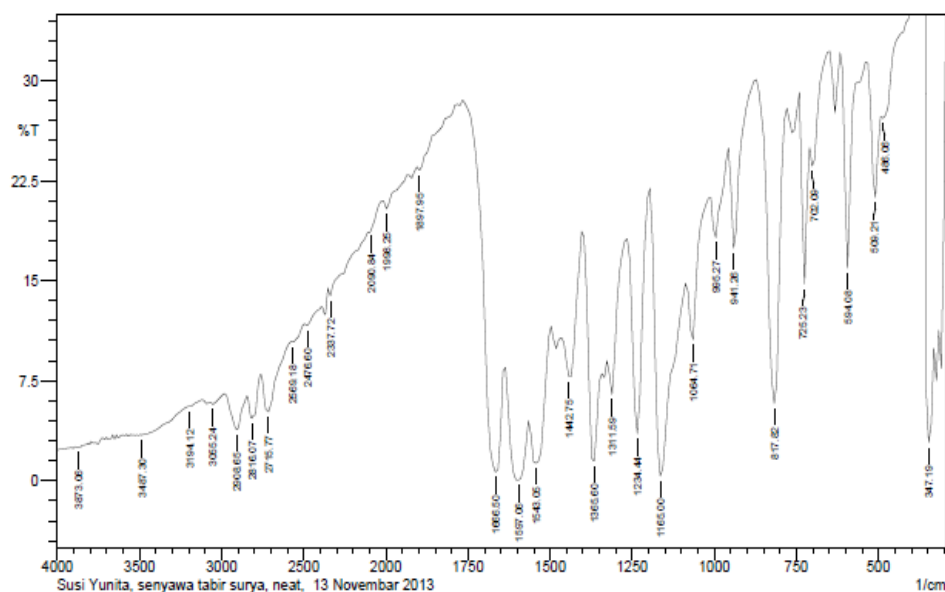
Gambar 3. Mekanisme reaksi pembentukan 4-dimetilamino-dibenzalaseton

Ion enolat yang terbentuk dari reaksi antara aseton dengan NaOH akan bertindak sebagai nukleofil yang menyerang atom C gugus karbonil dari dimetilamino-benzaldehida dan menghasilkan senyawa β -hidroksi keton. Senyawa β -hidroksi keton ini masih mempunyai atom $H\alpha$ pada gugus metil (CH_3), sehingga dapat terjadi kembali pembentukan ion enolat pada keadaan basa. Ion enolat inilah yang akan berperan sebagai nukleofil dan akan bereaksi dengan benzaldehida untuk menghasilkan senyawa β -dihidroksi keton.

Senyawa aldol (β -dihidroksiketon) hasil dari reaksi adisi lebih mudah terdehidrasi karena

ikatan rangkap dalam produk terdehidrasi berkonjugasi dengan gugus karbonil. Konjugasi meningkatkan kestabilan produk dan oleh sebab itu senyawa karbonil α, β keton mudah diperoleh sebagai produk kondensasi aldol (Fessenden, 1982). Dengan demikian produk yang terbentuk adalah senyawa 4-dimetilaminodibenzalaseton.

Identifikasi terhadap produk sintesis dilakukan dengan menggunakan spektrometer FTIR yang bertujuan untuk mengetahui gugus fungsi yang terdapat dalam senyawa target hasil sintesis. Spektrum FTIR dari senyawa target ditampilkan pada Gambar 4.



Gambar 4. Spektrum IR senyawa hasil sintesis

Berdasarkan spektrum pada Gambar 4 terlihat adanya serapan tajam pada daerah $1666,50\text{ cm}^{-1}$ yang karakteristik untuk rentangan C=O gugus karbonil. Serapan pada daerah $3055,24\text{ cm}^{-1}$ disebabkan adanya vibrasi rentangan C-H tak jenuh aromatik, sedangkan serapan rentangan cincin C=C aromatik muncul pada serapan di daerah $1597,06\text{ cm}^{-1}$ yang diperkuat munculnya serapan pada bilangan gelombang $725,23\text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan cincin aromatik tersubstitusi pada kedudukan para (Sastrohamidjojo, 2007).

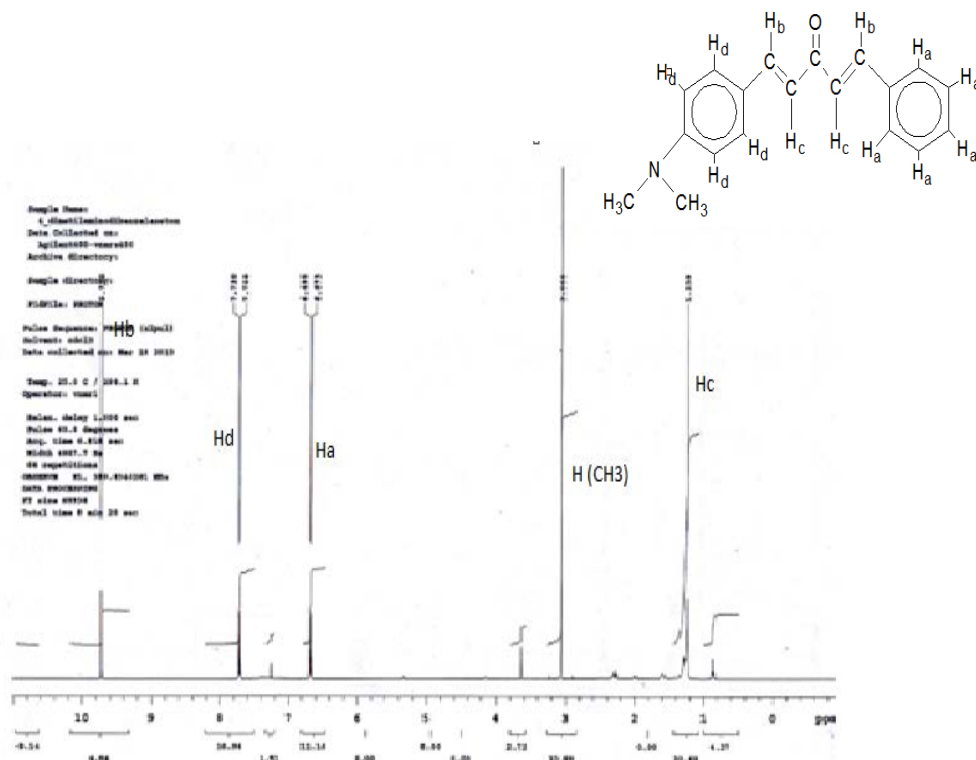
Serapan pada daerah sekitar $2908,65\text{ cm}^{-1}$ dan $2816,07\text{ cm}^{-1}$ merupakan rentangan dari C-H (sp^3) alifatik. Sementara itu serapan C-N terlihat pada daerah $1311,59\text{ cm}^{-1}$ dan serapan bengkokan gugus metilen ($-\text{CH}_2-$) muncul pada bilangan gelombang $1442,74\text{ cm}^{-1}$. Hal ini mempertegas bahwa jembatan metilen dari produk reaksi telah terbentuk. Serapan gugus fungsi metil ($-\text{CH}_3$) muncul pada bilangan gelombang $1365,60\text{ cm}^{-1}$. Spektrum IR dari senyawa hasil sintesis ini tidak menunjukkan adanya serapan N-H tetapi masih menunjukkan adanya serapan C-N.

Identifikasi lebih lanjut dilakukan dengan menggunakan spektrometer $^1\text{H-NMR}$. Spektrum

$^1\text{H-NMR}$ dari senyawa 4-dimetilamino-dibenzalaseton sebagaimana terlihat pada Gambar 5.

Pada Gambar 5 terlihat serapan pada daerah pergeseran kimia $9,718\text{ ppm}$ yang menunjukkan serapan proton Hb yaitu proton yang terikat pada C gugus alkena. Serapan doublet muncul pada pergeseran kimia $7,719\text{ ppm}$ menunjukkan proton-proton Hd pada cincin aromatik A yang mengikat substituen dimetil amino. Sedangkan untuk cincin aromatik B yang mengikat proton Ha muncul dengan serapan doublet pada pergeseran kimia $6,684\text{ ppm}$. Serapan yang muncul pada pergeseran kimia $1,338\text{ ppm}$ menunjukkan proton-proton Hc yaitu proton yang terikat pada C nomor 1 setelah C karbonil. Pada pergeseran kimia $3,066\text{ ppm}$ terlihat pola dengan serapan singlet yang menunjukkan serapan proton dari gugus fungsi CH_3 (metil) yang terikat pada substituen amino pada cincin benzena.

Berdasarkan data-data fisik yang telah diperoleh dan dengan melihat hasil analisis spektrum FTIR, dan $^1\text{H NMR}$ maka dapat menguatkan bahwa produk reaksi adalah 4-dimetilamino-dibenzalaseton.



Gambar 5 Spektrum $^1\text{H-NMR}$ senyawa hasil sintesis

2. Hasil Uji Potensi Senyawa Tabir Surya

Uji aktivitas sebagai senyawa tabir surya dilakukan terhadap senyawa 4-dimetilamino-dibenzalseton pada waktu reaksi 4 jam. Hal ini dikarenakan produk hasil reaksi lebih murni karena range titik lebur produk tidak terlalu jauh berbeda.

Dari hasil pengukuran panjang gelombang maksimum menggunakan spektrofotometer UV-Vis diperoleh nilai λ_{maks} yaitu 340 nm. Hal ini menunjukkan bahwa senyawa 4-dimetilamino-dibenzalseton aktif sebagai tabir surya yaitu terhadap sinar UV-A (James, 1981). Nilai absorbansi yang muncul pada λ_{maks} berbanding lurus dengan nilai konsentrasi dari senyawa 4-dimetilamino-dibenzalseton. Nilai absorbansi yang diperoleh kemudian digunakan untuk menghitung nilai SPF dan tersaji pada Tabel II.

Berdasarkan hasil analisis uji potensi senyawa tabir surya didapatkan bahwa senyawa 4-dimetilaminodibenzalseton memiliki aktivitas yang cukup baik. Hal ini terlihat dari data nilai SPF yang diperoleh yaitu pada konsentrasi 15 ppm, senyawa 4-dimetilaminodibenzalseton

memiliki nilai SPF yang cukup tinggi yaitu sebesar 17,409 dengan tingkat proteksi ultra.

Tabel II. Nilai SPF dan tipe proteksi dari senyawa 4-dimetilaminodibenzalseton

Konsentrasi (ppm)	Nilai SPF	Tipe proteksi
1	1,34	minimum
2	1,53	minimum
5	2,95	minimum
10	6,88	ekstra
15	17,41	ultra

Suatu senyawa dapat memberikan perlindungan yang baik dari paparan sinar surya apabila pada konsentrasi rendah dapat memberikan tingkat proteksi yang optimal. Hal ini dapat dilihat dari nilai SPF yang tinggi. Semakin besar konsentrasi akan semakin berbahaya pada kulit hingga dapat mengakibatkan iritasi dan pada kulit. Pada penelitian ini, uji aktivitas dilakukan pada range konsentrasi yang cukup kecil yaitu 1-15 ppm sehingga masih dalam batas yang relatif aman dan baik untuk digunakan pada kulit.

Apabila dibandingkan dengan hasil penelitian lain yang sejenis maka nilai SPF dari senyawa 4-dimetilaminodibenzalaseton memberikan hasil yang lebih baik. Senyawa *para*-metoksi sinamat pada konsentrasi 15 ppm mempunyai nilai SPF 9,77 sehingga baru memberikan tingkat proteksi maksimum (Suyatno, 2012). Sementara itu hasil penelitian Handayani (2009), menyebutkan bahwa hasil uji aktivitas sebagai tabir surya terhadap turunan sinamat memberikan nilai SPF ultra sebesar 20,89 pada konsentrasi 17 ppm. Dengan demikian dapat dikatakan bahwa senyawa 4-dimetilaminodibenzalaseton cukup potensial untuk digunakan sebagai senyawa tabir surya.

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian ini dapat disimpulkan bahwa senyawa 4-dimetilaminodibenzalaseton berhasil disintesis dan diperoleh produk berupa padatan orange dengan titik leleh antara 62-64°C. Senyawa 4-dimetilamino-dibenzalaseton mempunyai λ_{maks} pada 340 nm sehingga aktif sebagai tabir surya pada sinar UV-A. Nilai SPF yang diperoleh pada konsentrasi 15 ppm yaitu sebesar 17,409 dengan tipe proteksi ultra.

UCAPAN TERIMA KASIH

Pada kesempatan ini kami mengucapkan terima kasih kepada Lembaga Penelitian dan Pengabdian Masyarakat (LPPM) UIN Sunan Kalijaga Yogyakarta yang telah mendanai penelitian ini melalui Hibah Penelitian Kompetitif Dana BOPTN Tahun 2013.

DAFTAR PUSTAKA

- Dewanty, Tyas. 2011. *Sintesis dan karakterisasi Senyawa 4-hidroksidibenzalaseton dengan menggunakan reaksi kondensasi aldol silang*. Universitas Negeri Yogyakarta. Yogyakarta.
- Fessenden dan Fessenden. 1982. *Kimia organik jilid 2*. Edisi ke-3. Eirlangga . Jakarta.
- Handayani, S. 2009. *Sintesis Senyawa dibenzalaseton*. Universitas Negeri Yogyakarta. Yogyakarta.

James, CN and Midleton, J.G. 1981. Determination of Sun Protection Factor in the Heirless Mouse. *Intern. J Cosm Sci*. 3. 153-158.

Sardjiman dkk. 2007. Optimasi sintesis 4-dimetilamino benzalaseton dengan variasi kecepatan dan waktu reaksi menggunakan katalisator natrium hidroksida. *Majalah Farmasi Indonesia*. Yogyakarta.

Sastrohamidjojo, H. 2007. *Spektroskopi*, Yogyakarta: Penerbit Liberty.

Sitorus, Marham. 2010. *Kimia Organik Umum*. Graha ilmu. Yogyakarta.

Suyatno , Handayati, N., Syarif H., Rinaningsih dan Wakidah, N.H . 2012. *Uji in Vitro Aktivitas Tabir Surya Turunan Sinamat Hasil Isolasi dari Rimpang Kencur (Kaemferia galanga L.)*. Universitas Negeri Surabaya. Surabaya.

Tahir, I dan Wijaya, K.. 2004. Analisis in Silica Senyawa Senyawa Tabir Surya Alkil Sinamat Berdasarkan Metode Perhitungan Elektronik dengan metode Zindo. *Majalah Farmasi Indonesia*. 11. 3. 230-240.

Tanjung, M. 1997. Isolasi dan Rekayasa Senyawa Turunan Sinamat dari (Kaemferia Galanga L.) Sebagai Tabir Surya. *Laporan penelitian*. Lembaga Penelitian Universitas Airlangga. Surabaya.