



Sintesis Dan Fungsi Polimer Heliks Aktif Optis Poliasetilen Berbahan Dasar L-Alanin Yang Tersubstitusi Kumarin Dan Sitronelal

Synthesis and Function of Optically Active L-Alanine Based Polyacetylenes Bearing Coumarin and Citronelal

Erwin Abdul Rahim^{1*}

¹Lab. Penelitian, Jurusan Kimia Fakultas MIPA, Universitas Tadulako

ABSTRACT

Optically active L-alanine based polyacetylenes bearing coumarin and citronelal moieties were synthesized. Both of these polymers were shown UV-Vis and circular dichroism at 400 nm which indicated that the polymers took helical structure with predominantly one-handed screw sense. ¹H NMR was shown that the present of -CH₃, -CH₂, -CH dan -NH at chemical shift 1,944, 4,160, 5,721 dan 8,611 ppm for polymer with substituent coumarin and 1,720, 4,100, 2,036, 7,744 ppm for monomer **1**. The functions of polymers are catalyst for asymmetric synthesis.

Keywords : *Catalyst, asymmetric synthesis, L-alanine, coumarin, citronelal, polyacetylenes.*

ABSTRAK

Telah disintesis polimer heliks aktif optis poliasetilen berbahan dasar L-Alanin yang tersubstitusi kumarin dan sitronelal (**1**). Kedua polimer ini menunjukkan serapan UV-Vis pada dan circular dichroism pada 400 nm yang menunjukkan bahwa kedua polimer adalah polimerheliks berputar kekiri. Analisis ¹H NMR menunjukkan adanya -CH₃, -CH₂, -CH dan -NH pada pergeseran kimia 1,944, 4,160, 5,721 dan 8,611 ppm untuk polimer yang tersubstitusi kumarin serta 1,720, 4,100, 2,036, 7,744 ppm untuk monomer **1**. Kedua polimer dapat difungsikan sebagai katalis pada sintesis asimetrik.

Kata kunci : *Katalis, sintesis asimetrik, L-alanine, kumarin, sitronelal, poliaseilen.*

LATAR BELAKANG

Indonesia merupakan salah satu negara tropis yang banyak terdapat berbagai macam jenis tumbuh tumbuhan. Kumarin adalah senyawa kimia jenis parfum dalam kelas bahan kimia benzopiron yang banyak ditemukan dalam

jumlah yang besar pada tumbuh-tumbuh anantara lain yang ditemukan dalam buncis tonka (*Dipteryx odorata*), rumput vanilla (*Anthoxanthum odoratum*), kayu manis (*Galium odoratum*), rumput manis (*Hierochloe odorata*). (Ani,dkk.,1998). Citronelal diperoleh dari konstituen minyak

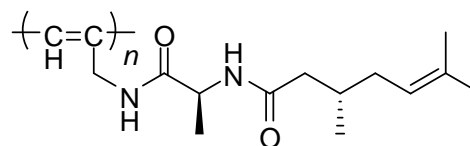
atsiri, salah satunya dari minyak serih. Bahan dasar dari asam sitronelal yang merupakan monoterpenoid, dapat digunakan sebagai parfum (Asep,dkk.,2004). Meskipun sumber daya alam berupa tumbuh tumbuhan cukup tersedia, namun pemanfaatan kumarin dan sitronelal masih terbatas. Untuk meningkatkan nilai ekonomi dari kumarin dan sitronelal maka perlu dimanfaatkan sebagai komponen yang mempunyai nilai ekonomi tinggi dan produknya dapat bermanfaat bagi kehidupan manusia.

Asam amino adalah konstituen dari protein, tipikal dari molekul besa biologi, dan tidak hanya penting secara biologi tapi juga sangat berguna untuk ketersediaan senyawa kiral dan salah satu bagian dalam sintesis organik. Polimer-polimer sintesis berbahan dasar asam amino juga diharapkan menunjukkan kesesuaian dan keteruraian secara biologi mirip dengan polipeptida (Rahim dkk., 1996)

Katalis kiral sangat diperlukan dalam mensintesis senyawa-senyawa dengan salah satu senyawa optis aktif lebih dari lainnya atau dikenal dengan sintesis asimetrik. Menurut Deng dkk. (2015) polimer heliks optis aktif yang tersubstitusi gugus thiourea telah disintesis ,dan menunjukkan kemampuan sebagai katalis kiral dalam reaksi asimetrik Michael. Produk yang dihasilkan mempunyai hasil

yang tinggi (85%) dan enantiomerik eksek yang sangat baik yaitu 72%.

Oleh karena itu, perlu dilakukan penelitian tentang cara mensintesis dan fungsi polimer heliks optis aktif poliasetilen berbahan dasar L-alanin yang tersubstitusi kumarin dan sitronelal.



(1)

Bagan 1. Struktur dari poli(1)

BAHAN DAN METODE

Bahan dan Peralatan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah kumarin, asam sitronelal, L-alanin, N-propargylamida, isobutil kloroformat, asam sitronelal, heksana, trifosgen, eter, methanol, air, dibeli dari (Wako Inc.). $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)$ dibuat dengan mereaksikan $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{RhCl}]_2$ dengan $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ yang telah dimuat dalam literatur (Schrock, R.R.,1970) $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{RhCl}]_2$ dibeli dari Aldrich.

Peralatan yang digunakan terdiri dari ^1H NMR merek JOEL EX-400, Kromatografi Lapis Tipis (KLT), magnetic stirer, labu leher tiga, oven, *hot plate*, polarimeter.

Sintesis Monomer 1

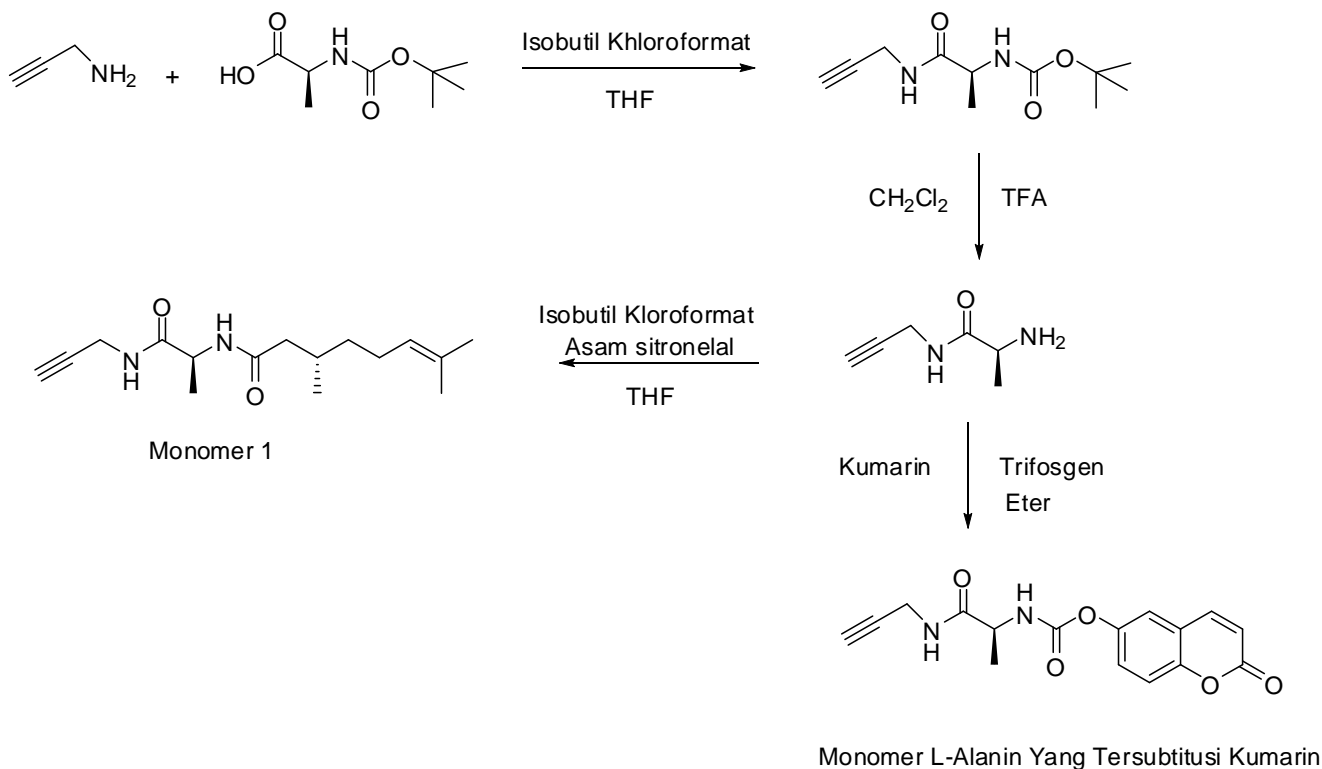
N-(BOC)-L-alanin (7,97 g, 25,5 mmol) dan 4-metilmorfolin (3,41 mL, 33, mmol) dalam THF (100 mL) pada 0 °C. Setelah 15 menit, propargilamin (2,33 mL, 33,8 mmol) ditambahkan ke dalam larutan. Larutan kemudian ditirer pada temperature kamar selama 1 jam. Padatan warna putih disaring dan di pekatkan. Etil asetat (100 mL) ditambahkan kedalam residu ,dan fase organic dicuci dengan 2 M HCl dan larutan air NaHCO₃ jenuh, dan dikeringkan dengan MgSO₄, dan kemudian dipekatkan. (Rahim dkk, 1996).

Sebanyak 50 gram propargilamida-L-alanine-BOC yang telah ditambahkan

pelarut CHCl₂ dimasukan dalam TFA dan dihasilkan produk senyawa amina, kemudian dengan mereaksikannya menggunakan isobutyl kloroformat, propargil amida dan asam sitronelal diperoleh monomer 1. Monomer 1 dimurnikan dengan kromatografi kolom berisi silica dengan menggunakan eluen etil asetat dan heksan. Hasil yang diperoleh di analisis strukturnya dengan menggunakan ¹H NMR. (Rahim,dkk.,1996)

Sintesis Monomer L-Alanin Yang Tersubstitusi Kumarin.

Senyawa amina yang diperoleh sebagai hasil reaksi deproteksi direaksikan dengan teriphosgen dan kumarin dalam



Skema 1

media eter. Kemudian hasil yang diperoleh dimunikan dengan kolom kromatografi berisi silica dengan eluen etilasetat dan heksan dan dianalisis menggunakan alat ¹H. (Skema 1)

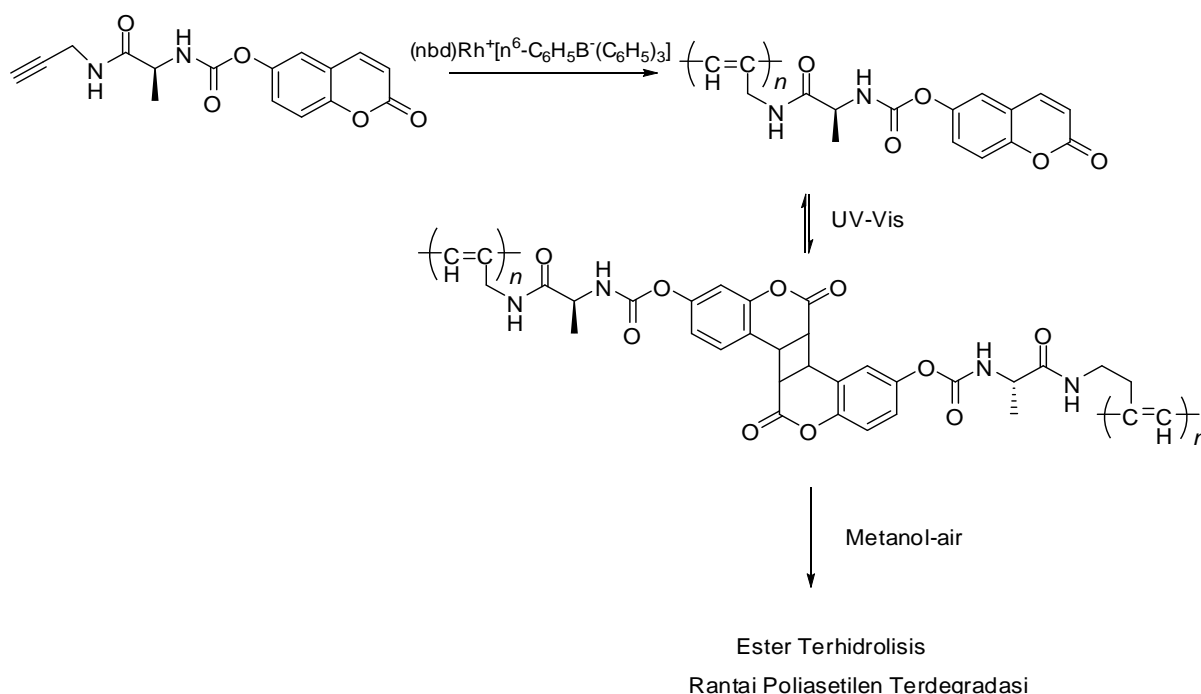
Polimerisasi

Larutan monomer ([monomer]= 0,1 M) dalam THF ditambahkan kedalam larutan dari katalis (nbd)Rh⁺[η⁶-C₆H₅B⁻(C₆H₅)₃] ([monomer]/[Rh⁺]= 50) dalam nitrogen dan larutan dipertahankan pada suhu 30 °C selama 1 jam. Larutan yang diperoleh kemudian dimasukan kedalam heksan (600 mL) untuk mempresipitasi polimer yang terbentuk. Kemudian polimer yang terbentuk diisolasi selanjutnya difiltrasi dan

dilanjutkan dengan mengeringkannya dalam pengering pengurangan tekanan dan diperoleh polimer dalam bentuk bubuk. Polimer yang dihasilkan dianalisis dengan ¹H NMR. (Skema 2) (Rahim dkk, 1996).

HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil analisis menggunakan ¹H NMR menunjukkan bahwa struktur monomer **1** adalah seperti pada bagan **1**. Sedangkan monomer L-alanin yang tersubstitusi kumarin seperti skema **1**. Hasil yang diperoleh banyak lebih dari 75%. Hasil analisis ¹H NMR untuk polimer **1** menunjukkan strukturnya adalah seperti skema **1**. Poli(**1**) mempunyai berat molekul sedang dan rotasi spesifik yang sangat



Skema 2. Polimerisasi senyawa optis aktif poliasetilen berbahan dasar L-alanin yang tersubstitusi kumarin

besar yaitu mencapai ribuan, yang merupakan ciri khas Poli(*N*-Propargilamida). Hasil polimerisasi jugabanyak yaitu mencapai 99%. Polimer L-alanin yang tersubstitusi kumarin juga mempunyai beratmolekul sedang dan rotasi spesifik yang sangat besar. Kedua polimer tentu saja mempunyai serapan dan circular dicroism pada 400 nm yang menunjukkan bahwa kedua polimer adalah polimer heliks berputar kekiri. Konten helik dari polimer ini dapat ditune oleh suhu dan UV-Vis dan bersifat dapat balik. Berdasarkan literature dan besarnya rotasi spesifik serta serapan circular dicroism pada 400 nm tentu saja polimer inidapat difungsikan sebagai katalis kiral dan sintesis asimetrik.

Setelah dilarutkan dalam campuran metanol-air tetap membentuk polimer heliks yang ditunjukkan oleh rotasi spesifik $[\alpha]$ yang besar yaitu -100° sehingga polimer heliksnya dapat digambarkan sebagai berikut :



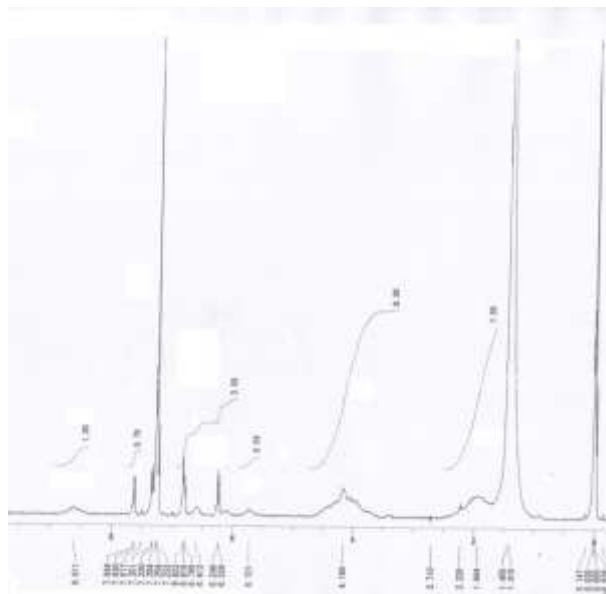
Gambar1. Polimer heliks setelah dilarutkan dalam campuran metanol-air.

Polimer ini juga dapat difungsikan sebagai katalis kiral yang dapat dilakukan dalam media metanol-air.

Tabel 1. Analisis ^1H NMR.

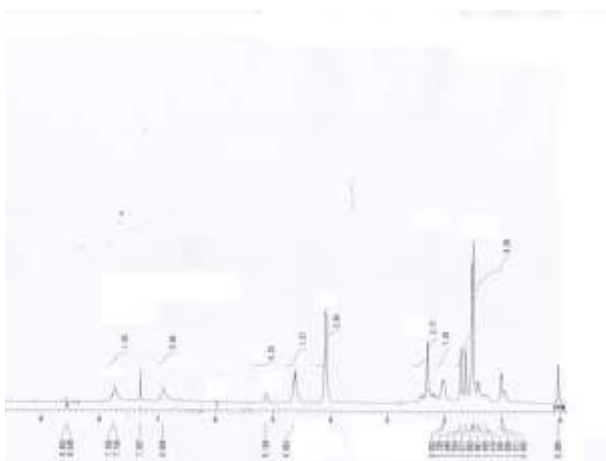
Pergeseran Kimia (ppm)		Intensitas		Senyawa-senyawa
Kumarin	1	Kumarin	1	
1,944	1,720	7,55	8,36	- CH ₃ ,
4,160	4,100	8,36	2,64	- CH ₂
5,721	2,036	0,58	2,17	-CH
8,611	7,744	1,00	1,00	- NH

Hasil table 1 di atas menunjukkan bahwa pada pergeseran kimia 1,944 ppm dengan intensitas 7,55 ppm menunjukkan senyawa CH₃ dari polimer dan juga terbentuknya dimerisasi kumarin juga ditunjukkan oleh pergeseran kimia pada 4,160 ppm dengan intensitas 8,36. Serapan pada 8,611 ppm dengan intensitas 1,00 ppm menunjukkan serapan -NH. Dari analisis ^1H NMR ini menunjukkan bahwat terjadi senyawa seperti pada skema 2. Untuk analisis senyawa 1 juga menunjukkan pergeseran kimia untuk -CH₃, -CH₂, -CH dan -NH yang menunjukkan bahwa telah terbentuk senyawa 1.



Gambar 2. ^1H NMR Hasil Polimerisasi L-Alanin Yang Tersubstitusi Kumarin.

Hasil polimerisasi menunjukkan bahwa terbentuk dimerisasi kumarin. Berarti dalam polimerisasi setelah terbentuknya polimer, polimer ini dapat menghasilkan cahaya yang menghasilkan sinar berupa UV-Vis (Skema 2).



Gambar 3. ^1H NMR monomer 1

Berdasarkan hasil penelitian yang diperoleh dapat disimpulkan bahwa:

1. Sintesis polimer heliks aktif optis poliasetilen berbahan dasar L-alanin yang tersubstitusi kumarin dan citronelal dapat dilakukan dengan mudah dan menghasilkan produk sintesis yang tinggi.
2. Katalis heliks aktif optis poliasetilen berbandas L-alanin yang tersubstitusi kumarin dan citronelal dapat dijadikan katalis kiral dalam sintesis asimmetrik.

Padapenelitian selanjutnyadiharapkan:

1. Katalis heliks aktif optis poliasetilen berbahan dasar L-alanin yang tersubstitusi kumarin dan citronelal katalis dapat digunakan sebagai katalis untuk membuat biodisel.
2. Cahaya yang dihasilkan polimer ini dapat juga diteliti lebih lanjut untuk mencari aplikasi lainnya.

UCAPAN TERIMAKASIH

Ucapan terima kasih disampaikan pada seluruh staff laboran di laboratorium penelitian jurusan kimia FMIPA UNTAD atas kontribusinya dalam kelancaran penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- Ani, I., Harfia, M., Kamilatunisah, 2008. *IsolasidanIentifikas iSenyawa Kumarin Dari Tanaman Artemisia*

- Annua (L)*. Artikel Media Litbang Kesehatan Volume XVIII Nomor 3.
- Asep,K., Egi,A., Anny, S., 2004, *Fractionation of Citro-nellal From Citronella Oil Using Vacuum Distillation Technique*.:Seminar Fundamental dan Aplikasi Teknik Kimia.
- Haiyang Z, Wantai Y, and Jianping D., 2015.*Optically active helical polymers with pendent thiourea groups: Chiral organocatalyst for asymmetric michael addition reaction*.:Jurnal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry 1816–1823.
- Rahim,E.,Sanda,F.,Masuda,T.,1996. *Synthesis and Properties of Optcally Active Amno Acid Based Polyacetylenes Bearing Eugenol and Fluorene Moieties*. Jurnal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry. 44 (2) : 810 -819.
- Schrock,R.R.,Osborn,J.A.1970. Inorg Chem, 9, 2339.