

## Variasi Oksidator dalam Sintesis TETRAFENILPORFIRIN Menggunakan Autoclave

Itan Yustiani Syaban, Muhsin Ali Hadi, Fareka Kholidanata, Maulida Septiyana, Sucillia Indah Putri, Phutri Milana, Sudirman, Elvira, Ciptati, Yana Maolana Syah, Veinardi Suendo\*

### Abstrak

Senyawa porfirin banyak dikembangkan untuk berbagai aplikasi, antara lain sebagai agen fotodinamik terapi untuk kanker dan bahan pemeka pada sel surya. Pada penelitian ini dilakukan sintesis senyawa tetrafenilporfirin (TPP) menggunakan autoclave dengan memvariasikan oksidator yang digunakan. Dengan autoclave, sintesis dilakukan pada suhu dan tekanan tinggi dalam kondisi tertutup dan aman. Sintesis tetrafenilporfirin melalui dua tahap reaksi yaitu kondensasi dan oksidasi. Oksidator yang digunakan pada penelitian ini adalah gas oksigen dan *p*-chloranil. Hasil sintesis dengan oksidator oksigen dan *p*-chloranil menghasilkan produk yang sama dan menunjukkan karakteristik senyawa tetrafenilporfirin. Hasil kromatografi lapis tipis (KLT) dengan eluen *n*-heksana : etil asetat = 7 : 1 (v/v) menunjukkan kedua hasil sintesis memiliki spot yang sama dengan nilai *R<sub>f</sub>* sebesar 0,74. Spektrum UV-sinar tampak kedua senyawa hasil sintesis menunjukkan fitur serapan yang sama dan sesuai dengan karakteristik fitur serapan senyawa tetrafenilporfirin, memiliki satu pita Soret pada panjang gelombang 418 nm dan empat pita Q pada panjang gelombang 514; 550; 589 dan 647 nm. Hasil karakterisasi menunjukkan bahwa kedua senyawa hasil sintesis merupakan senyawa tetrafenilporfirin telah berhasil disintesis menggunakan oksidator oksigen dan *p*-chloranil dengan rendemen berturut-turut sebesar 24,6% dan 25%. Rendemen hasil sintesis dengan menggunakan oksidator oksigen dan *p*-chloranil hampir sama, namun bentuk kristalin TPP yang dihasilkan *p*-chloranil memiliki ukuran lebih besar.

**Kata kunci:** sintesis tetrafenilporfirin, autoclave, oksidator oksigen, oksidator *p*-chloranil

### Pendahuluan

Pada tahun 1926 Fisher mensintesis porfirin dengan prekursor pirol- $\alpha$ -aldehid menggunakan katalis asam format. Selanjutnya Rothmund menggunakan pirol dengan berbagai jenis aldehid untuk mensintesis porfirin dalam pelarut piridin dan metanol pada suhu tinggi (220 °C). Namun rendemen tetrafenilporfirin yang dihasilkan masih sangat rendah, kurang dari 10%. Adler-Longo menambahkan asam propionat atau asam asetat sebagai katalis dalam sintesis tetrafenilporfirin. Hasilnya, rendemen meningkat menjadi 20%. [1] Pada tahun 2002 Warner dkk mengembangkan sintesis tetrafenilporfirin yang lebih ramah lingkungan dengan menggunakan metode *Microwave Assisted Organic Synthesis* (MAOS). Sintesis dilakukan tanpa menggunakan pelarut. Silika gel digunakan sebagai media pendukung untuk pengganti pelarut, namun rendemen yang diperoleh hanya 3%. [2] Oleh karena itu dibutuhkan metode lain yang ramah lingkungan, aman dan menghasilkan rendemen yang cukup tinggi.

*Autoclave* telah banyak digunakan untuk sintesis solvotermal nanostruktur dari berbagai material seperti TiO<sub>2</sub> dan grafen. Selain itu *autoclave* juga digunakan dalam sintesis senyawa organik bebas pelarut yang ramah

lingkungan. [3] Telah banyak penelitian yang menunjukkan pengaruh oksidator dalam meningkatkan rendemen hasil sintesis porfirin. Salah satunya pada tahun 2008 Lucas menggunakan katalis I<sub>2</sub> pada tahap reaksi pertama dan *p*-chloranil digunakan sebagai oksidator pada tahap kedua. Hasilnya rendemen porfirin meningkat hingga 47%. [4] Pada penelitian ini dipelajari pengaruh beberapa oksidator yaitu oksigen dan *p*-chloranil sintesis tetrafenilporfirin menggunakan *autoclave*.

### Ekperimen

Penelitian ini dibagi menjadi tiga tahap yaitu (i) sintesis tetrafenilporfirin, (ii) pemurnian hasil sintesis, dan (iii) karakterisasi senyawa hasil sintesis. Pada penelitian ini tetrafenilporfirin disintesis dalam dua tahap yaitu tahap kondensasi dan oksidasi. Untuk reaksi tahap pertama 0,43 mL (4 mmol) benzaldehida, 3,6 ml asam propionat dan 0,3 mL (4 mmol) pirol dicampurkan di dalam *autoclave* kemudian dilakukan pemanasan. Reaksi tahap kedua dilakukan dengan menggunakan oksidator yang berbeda yaitu oksigen, dan *p*-chloranil

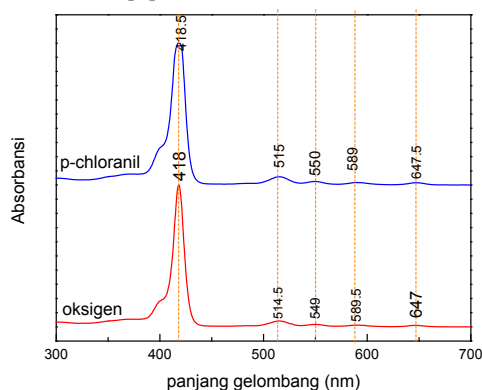
Untuk reaksi menggunakan oksidator oksigen, campuran reaksi langsung dialiri gas oksigen selama 3 menit, ditutup, diaduk kemudian dipanaskan di dalam oven pada suhu

150 °C selama 1 jam. Sedangkan untuk reaksi dengan oksidator *p-chloranil*, campuran reaksi dipanaskan terlebih dahulu dalam oven pada suhu 150 °C selama 1 jam. Selanjutnya dikeluarkan dari oven, didiamkan hingga suhunya turun kemudian ditambahkan 0,246 gram (1 mmol) *p-chloranil* dan kembali dipanaskan pada suhu 40 °C selama 1 jam.

Campuran hasil sintesis berupa padatan ungu dan cairan hitam. Cairan hitam dipisahkan dari padatan ungu dengan cara penyaringan. Padatan ungu hasil sintesis dilarutkan dengan 20 ml diklorometana panas dan 5 ml kloroform. Larutan didinginkan pada suhu ruang, dan didiamkan hingga terbentuk kristal ungu. Kemudian kristal ungu dikumpulkan dengan cara penyaringan. Karakterisasi awal untuk produk hasil rekristalisasi dilakukan dengan menggunakan kromatografi lapis tipis (KLT) dengan eluen *n*-heksana : etil asetat (7:1). Karakterisasi dilakukan dengan spektrofotometer UV-sinar tampak, infra merah, dan <sup>1</sup>H NMR

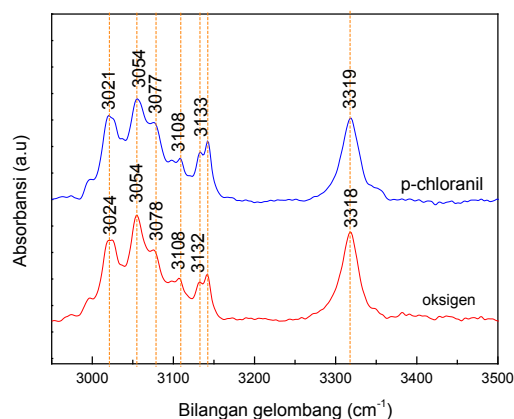
### Hasil dan diskusi

Telah dilakukan sintesis tetrafenilporfirin dari pirol dan benzaldehida dengan pelarut asam propionat dalam *autoclave* menggunakan oksidator yang berbeda yaitu oksigen dan *p-chloranil*. Hasil sintesis menggunakan oksidator oksigen maupun *p-chloranil* menghasilkan produk yang sama berupa kristal berwarna ungu. Hasil karakterisasi kristal ungu dengan kromatografi lapis tipis (KLT) menunjukkan kedua senyawa hasil sintesis memiliki spot yang sama dengan nilai R<sub>f</sub> 0,74 yang sesuai dengan karakteristik senyawa tetrafenilporfirin. Karakterisasi dengan spektrofotometer UV-sinar tampak juga menunjukkan kedua senyawa hasil sintesis memiliki fitur yang sama, memiliki satu pita *Soret* pada panjang gelombang 418 nm dan empat pita *Q* pada panjang gelombang 514; 550; 589 dan 647 nm seperti ditunjukkan pada **Gambar 1**. [5]



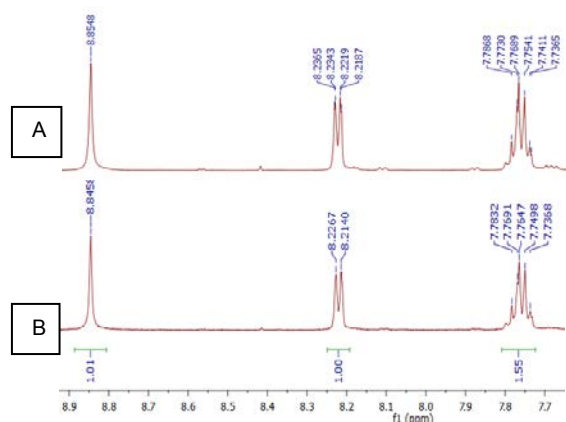
**Gambar 1** Spektrum serapan UV-sinar tampak senyawa Hasil Sintesis

Spektrum infra merah juga menunjukkan ketiga senyawa hasil sintesis memiliki fitur serapan infra merah yang sama seperti terlihat pada **Gambar 2** Spektrum serapan infra merah senyawa hasil sintesis menunjukkan adanya serapan pada bilangan gelombang 3318-3320 cm<sup>-1</sup> yang menunjukkan vibrasi N-H; 3130-3132 cm<sup>-1</sup>, 3108 cm<sup>-1</sup>, dan 3075-3078 cm<sup>-1</sup> yang menunjukkan vibrasi C-H pada pirol; dan serapan pada bilangan gelombang 3054 cm<sup>-1</sup> dan 3021-3024 cm<sup>-1</sup> yang menunjukkan adanya vibrasi fenil. [6]



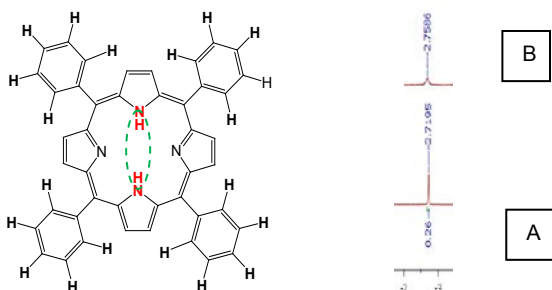
**Gambar 2** Spektrum serapan Infra merah senyawa Hasil Sintesis.

Spektrum <sup>1</sup>H NMR dari ketiga senyawa hasil sintesis menunjukkan bahwa ketiga senyawa hasil sintesis memiliki 30 hidrogen yang berada pada empat lingkungan yang berbeda yaitu pada geseran kimia 8,8 ppm; 8,2 ppm; 7,7 ppm; dan -2,7 ppm yang ditunjukkan **Gambar 3**. Puncak singlet pada geseran kimia 8,8 ppm menunjukkan 8 hidrogen yang terdapat pada cincin pirol, puncak doublet pada geseran kimia 8,2 ppm menunjukkan 8 hidrogen pada posisi orto di cincin fenil, dan puncak multiplet pada geseran kimia 7,7 ppm menunjukkan 12 hidrogen lain pada fenil.



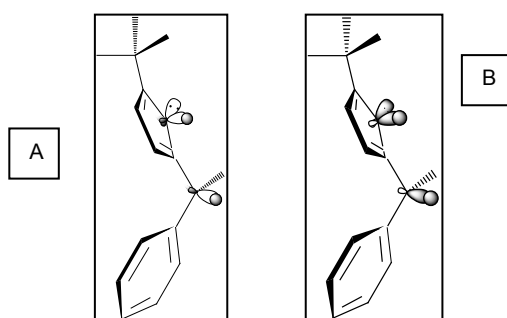
**Gambar 3** Spektrum <sup>1</sup>H NMR Senyawa Hasil Sintesis dengan Oksidator : A.Oksigen B. *p-chloranil*

Terdapat dua hidrogen yang terikat pada nitrogen dari cincin pirol yang berada di dalam cincin porfirin. Posisi H yang berada di dalam cincin seperti ditunjukkan **Gambar 4** membuat H tersebut sangat terlindungi (*shielding*), sehingga puncak singlet dari hidrogen muncul pada geseran kimia -2,7 ppm.



**Gambar 4** Sinyal  $^1\text{H}$  NMR pada pergeseran kimia negatif untuk hidrogen pada posisi yang sangat terlindungi di dalam cincin porfirin

Berdasarkan hasil karakterisasi terlihat bahwa kedua senyawa hasil sintesis merupakan senyawa yang identik dan merupakan tetrafenilporfirin. Penimbangan pada kristal tetrafenilporfirin hasil sintesis, menunjukkan rendemen hasil sintesis dengan menggunakan oksidator oksigen dan *p-chloranil* tidak jauh berbeda, yaitu berturut-turut sebesar 24,6% dan 25%. Berdasarkan perolehan rendemen yang hampir sama, dapat dikatakan bahwa kedua oksidator memiliki kemampuan yang sama dalam mengoksidasi tetrafenilporfirinogen menjadi tetrafenilporfirin. Dari data potensial reduksi diketahui bahwa *p-chloranil* memiliki potensial reduksi 0.00 sedangkan potensial reduksi oksigen 1.23.[7,8] Nilai ini menunjukkan bahwa seharusnya *p-chloranil* memiliki kemampuan oksidasi lebih rendah dibandingkan oksigen. Namun dari perolehan rendemen menunjukkan hasil yang sebaliknya. Untuk itu proses oksidasi dapat dijelaskan berdasarkan interaksi antara oksidator dengan molekul yang akan teroksidasi melalui pendekatan *frontier orbital*. Berdasarkan *frontier orbital*, selama terdapat orbital kosong (*unoccupied orbital*) pada bagian yang akan bereaksi dari suatu molekul dan terdapat orbital terisi (*occupied orbital*) dari bagian molekul yang lain maka akan terjadi tarik menarik yang menghasilkan ikatan.[9]

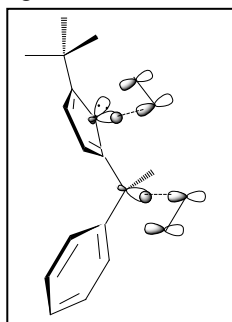


**Gambar 5** Frontier Orbital dari Tetrafenilporfirinogen. A. occupied orbital B. unoccupied orbital

**Gambar 5** menunjukkan *frontier orbital* tetrafenilporfirinogen yang akan berinteraksi merupakan orbital hidrogen yang terikat dengan nitrogen di cincin pirol dan orbital hidrogen yang terikat pada karbon di jembatan metin. **Gambar 5.A** merupakan *frontier orbital* yang terisi sedangkan **Gambar 5.B** merupakan *frontier orbital* yang kosong. Interaksi dapat terjadi pada kedua jenis *frontier orbital*, dengan syarat oksidator menyediakan *frontier orbital* komplementernya. *Frontier orbital* oksigen yang akan berinteraksi dengan tetrafenilporfirinogen merupakan orbital p yang membentuk ikatan  $\pi$  pada molekul oksigen. *Frontier orbital p-chloranil* juga merupakan orbital p yang membentuk ikatan  $\pi$  pada C=O dari molekul *p-chloranil*. Oksigen memiliki ukuran yang relatif lebih kecil dari *p-chloranil*, sehingga oksigen dapat berinteraksi dengan tetrafenilporfirinogen dengan bebas dari berbagai arah. Interaksi dapat terjadi dengan hidrogen yang terikat pada nitrogen di cincin pirol maupun dengan hidrogen pada karbon di jembatan metin seperti ditunjukkan **Gambar 6**. Meskipun dapat berinteraksi dengan bebas namun orientasinya tidak selalu tepat, sehingga kemungkinan interaksi dapat menghasilkan produk yang diharapkan kecil.

Mekanisme yang berbeda dapat terjadi pada interaksi antara tetrafenilporfirinogen dan *p-chloranil*. Tiga kemungkinan yang dapat terjadi ditunjukkan **Gambar 7**. Kemungkinan pertama ditunjukkan pada **Gambar 7.A**, interaksi terjadi antara *frontier orbital p-chloranil* dengan hidrogen yang terikat pada nitrogen di cincin pirol. Interaksi ini akan sulit karena ukuran molekul *p-chloranil* terlalu besar untuk masuk ke dalam cincin porfirinogen. Kemungkinan kedua ditunjukkan **Gambar 7.B**, interaksi terjadi antara *frontier orbital p-chloranil* dengan hidrogen yang terikat pada karbon di jembatan metin. Interaksi ini lebih memungkinkan karena dibantu dengan interaksi  $\pi$  stacking antara cincin aromatik pada *p-chloranil* dengan cincin fenil pada tetrafenilporfirinogen. Dengan adanya  $\pi$  stacking terjadi *frontier orbital* diarahkan pada orientasi yang tepat. Adanya interaksi  $\pi$  stacking juga dapat terjadi pada kemungkinan interaksi yang ketiga, ditunjukkan pada **Gambar 7.C**. Interaksi  $\pi$  stacking terjadi ketika cincin aromatik dari *p-chloranil* berada di antara cincin pirol dan cincin fenil dari molekul tetrafenilporfirinogen, sehingga *frontier orbital* dari *p-chloranil* dapat diarahkan pada hidrogen yang terikat pada nitrogen di cincin pirol. Selain adanya pengaruh struktur pada *p-chloranil*, reaksi oksidasi yang terjadi

juga pada tetrafenilporfirinogen juga distabilkan melalui resonansi yang terjadi pada *p-chloranil*, sedangkan pada oksidator lain tidak ada efek penstabilan yang sama.



**Gambar 6** Interaksi *Frontier Orbital* Tetrafenilporfirinogen dengan Oksigen



**Gambar 7** Interaksi *Frontier Orbital* Tetrafenilporfirinogen dengan *p-chloranil*.

## Kesimpulan

Tetrafenilporfirin yang disintesis menggunakan *autoclave* dengan oksidator oksigen dan *p-chloranil*, senyawa yang identik. Rendemen hasil sintesis untuk masing-masing oksidator berturut-turut sebesar 24,6% dan 25%, *p-chloranil* menghasilkan rendemen sedikit lebih tinggi dibandingkan hasil sintesis dengan oksidator lain. Hal ini dapat dijelaskan melalui pendekatan *frontier orbital* yang menunjukkan adanya interaksi  $\pi$  *stacking* antara *p-chloranil* dan tetrafenilporfirinogen menyebabkan interaksi antar *frontier orbital*nya lebih mudah terjadi.

## Ucapan terima kasih

I.Y.Syaban mengucapkan terima kasih pada Lembaga Pengelola Dana Pendidikan, Kementerian Keuangan Republik Indonesia yang telah memberikan Beasiswa pada program Magister. Penelitian ini didukung pula secara finansial oleh Program Riset The Asahi Glass Foundation 2014.

## Referensi

- [1] Adler, A. D., Longo, F. R., Finarelli, J. D., Goldmacher, J., Assour, J., Korsakoff, L., (1967), A simplified synthesis for meso-tetraphenylporphyrin. *J. Org. Chem.*, **32**, 476
- [2] Kirchoff, M., Ryan, M. A., Greener Approaches to Undergraduate Chemistry experiments, American Chemical Society, Washington DC, 2002
- [3] Tanaka, K., Solvent-free organic Synthesis, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003
- [4] Lucas, R., Vergnaud, J., Teste, K., Zerrouki, R., Sol, R., Krausz, P., (2008), A Facile and Rapid Iodine-catalyzed meso-tetraphenylporphyrin Synthesis, *Tetrahedron Letters*, **49**, 5537-5539
- [5] Giovannetti, R., The Use of Spectrophotometry UV-Vis for the Study of Porphyrins., Macro to Nano Spectroscopy, Intech, 2012
- [6] Saini, G. S. S., Sharma, S., Kaur, S., Tripathi, S. K., Mahajan, C. G., (2004), Infrared spectroscopic studies of free-base tetraphenylporphyrin and its dication, *Spectrochimica Acta Part A*, **61**, 3070-3046
- [7] Brady, J. E., Jaspersen, N. D., Hyslop, A., Chemistry 6<sup>th</sup> Edition, John Wiley and sons, New York, 2012
- [8] Kadish, K. M., Smith, K. M., Guillard, R., The Porphyrin Handbook: Synthesis and organic chemistry. Elsevier, 2000
- [9] Fleming, I., Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions, John Wiley New York, 1976

Veinardi Suendo\*

\*Corresponding author