

SINTESIS SENYAWA ORGANIK ZAT PEMEKA CAHAYA (DYES): TETRAFENILPORFIRIN (TPP) DENGAN METODE MICROWAVE ASSISTED ORGANIC SYNTHESIS TERMODIFIKASI (S-MAOS)

Fareka Kholidanata^{1*}, Adya Rizky Pradipta¹, Eva Yuliana², dan Hanafi³

¹Program Studi Analisis Kimia, Politeknik AKA Bogor

Jl. Pangeran Sogiri No. 283, Tanah Baru, Bogor Utara, Kota Bogor, Jawa Barat 16154

²Program Studi Nanoteknologi Pangan, Politeknik AKA Bogor

Jl. Pangeran Sogiri No. 283, Tanah Baru, Bogor Utara, Kota Bogor, Jawa Barat 16154

³Program Studi Penjaminan Mutu Industri Pangan, Politeknik AKA Bogor

Jl. Pangeran Sogiri No. 283, Tanah Baru, Bogor Utara, Kota Bogor, Jawa Barat 16154

*) Email : fareka@kemenperin.go.id

(Received : 24 Mei 2022; Accepted: 24 Agustus 2022; Published: 27 Agustus 2022)

Abstrak

Senyawa porfirin dapat diaplikasikan berbagai bidang salah satunya pada kimia fisika sebagai fotosensitizer atau zat pemeke cahaya (*dyes*) pada sistem konversi fotoenergi seperti *Dye Sensitized Solar Cell* (DSSC). Senyawa meso-tetrafenilporfirin (TPP) adalah salah satu senyawa organik turunan porfirin yang dapat digunakan sebagai *dyes* dalam DSSC. Senyawa TPP dapat disintesis secara konvensional. Akan tetapi, sintesis konvensional ini masih memiliki kekurangan yaitu rendemen yang rendah, waktu reaksi yang lama, susunan alat yang rumit, biaya produksi tinggi, polusi lingkungan, dan penggunaan pelarut atau eluen yang berbahaya. Sedangkan sintesis senyawa TPP secara non-konvensional dengan metode *Microwave Assisted Organic Synthesis* (MAOS) dapat dilakukan dengan cepat, menghasilkan rendemen yang lebih tinggi, selektivitas tinggi, produk samping sedikit, kemudahan dalam pemisahan, efisien, ekonomis, dan menggunakan pelarut atau eluen yang lebih aman. Sintesis senyawa TPP dengan metode MAOS ini masih dapat dioptimasi untuk meningkatkan kembali rendemen. Hasil sintesis senyawa TPP menggunakan metode MAOS yang sudah dimodifikasi ini (MAOS termodifikasi (S-MAOS)) dikarakterisasi dengan *Thin Layer Chromatography* (TLC), *Ultraviolet-Visible Spectroscopy* (UV-VIS), *fluorescence spectroscopy*, dan *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FT-IR). Hasil penelitian menunjukkan bahwa sintesis senyawa TPP dengan metode S-MAOS lebih optimal daripada MAOS. Rendemen senyawa TPP dengan metode MAOS dan S-MAOS masing-masing adalah 9,77% dan 16,42%.

Kata Kunci: Meso-tetrafenilporfirin; *Microwave Assisted Organic Synthesis*

Abstract

Porphyrin compounds can be applied in various fields such as in physical chemistry for photosensitizer or light sensitive substances (dyes) in photo energy conversion systems i.e Dye Sensitized Solar Cell (DSSC). Meso-tetraphenylporphyrin (TPP) is one of organic compound derivative from porphyrins that can be used as dyes in DSSC. TPP compound can be synthesized conventionally, but this synthesis method still has deficiency such as low yield, long reaction time, complicated apparatus arrangement, high production cost, environmental pollution, and hazardous solvents or eluents. Meanwhile un-conventional synthesis of TPP compounds using Microwave Assisted Organic Synthesis (MAOS) method can be carried out quickly, produces higher yields, high selectivity, less by-products, easily separation process, efficient, economical, and uses more safe solvent or eluent. Synthesis of TPP compound using MAOS method could be optimized to increase the yield. The results synthesis of TPP compound using this modified of MAOS method (S-MAOS) were characterized by Thin Layer Chromatography (TLC), Ultraviolet-Visible Spectroscopy (UV-VIS), fluorescence spectroscopy, and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR). The results showed that synthesis of TPP compound using S-MAOS method was more optimal than MAOS. The yields of TPP compound using MAOS and S-MAOS methods were 9.77% and 16.42%.

Keywords: Meso-tetraphenylporphyrin; *Microwave Assisted Organic Synthesis*

PENDAHULUAN

Porfirin adalah makrosiklik tetrapirrol yang dihubungkan oleh empat jembatan metin, memiliki 22 elektron π dengan 18 elektron π yang terdelokalisasi. Cincin pirol ini membentuk struktur aromatik yang datar dan berperan sebagai inti pada senyawa TPP. Terdapat empat cincin fenil yang tegak lurus dengan cincin porfirin yang datar. Cincin porfirin mempunyai simetri grup D_{2h}. Berdasarkan teori Huckel ($4n+2$ dengan $n=4$), porfirin sangat bersifat aromatik. Sifat aromatik inilah yang berkontribusi terhadap aplikasi porfirin dalam berbagai bidang seperti dalam bidang kesehatan sebagai agen fotodinamik terapi pada tumor atau kanker, dikembangkan dalam bidang geologi untuk analisis endapan dan minyak, dan dikembangkan dalam bidang kimia fisika sebagai fotosensitizer atau zat pemeca cahaya pada sistem konversi fotoenergi seperti sel surya atau DSSC (Song *et al.*, 2011; Hollingsworth, 2012). Keberagaman karakteristik sifat porfirin yang dapat diaplikasikan dalam berbagai bidang ini diakibatkan adanya perbedaan substituen pada posisi alfa, beta, dan meso dari cincin porfirin (Öztek, 2011). Secara umum terdapat tiga tipe senyawa porfirin yang sering diteliti yaitu oktaetilporfirin (OEP), meso-tetrafenilporfirin (TPP), dan meso-tetra(p-tolil)porfirin (TTP). Senyawa TPP banyak digunakan dalam bidang kimia karena kemudahan sintesisnya dibandingkan OEP dan TTP (Gokakakar, 2008).

Sintesis TPP telah banyak dilakukan oleh peneliti. Berdasarkan penelitian Atwood, senyawa TPP dapat dibuat dari reaksi pirol dan benzaldehida. Prosedur ini pertama kali dilakukan oleh Paul Rothmund (Giovannetti, 2012). Akan tetapi rendemen yang dihasilkan masih rendah karena *main by-product* reaksi ini adalah meso substitusi atom klorin. Kemudian Alder memodifikasi jalur sintesis dengan menggunakan asam propionat sebagai pelarut dan Lindsey menemukan langkah sintesis yang baru dan inovatif untuk mensintesis porfirin pada suhu ruang berdasarkan kondensasi aldehida dan pirol dengan jumlah aldehida yang berlebih. Akan tetapi, ketiga metode ini masih menghasilkan rendemen senyawa TPP yang rendah, waktu reaksi yang lama, penggunaan pelarut atau reagen BF₃ yang berbahaya, susunan alat yang rumit, biaya produksi yang tinggi, dan polusi lingkungan akibat penggunaan pelarut atau reagen yang berlebih [Savaia, 2011]. Oleh karena itu para peneliti mencari metode baru yang lebih efisien yaitu dengan metode *Microwave-assisted organic synthesis* (MAOS). MAOS adalah metode non-konvensional sintesis organik yang cepat, rendemen yang lebih tinggi daripada konvensional, selektivitas tinggi, produk samping sedikit, kemudahan dalam pemisahan, efisien, dan ekonomis untuk sintesis molekul organik skala besar. Saat ini MAOS adalah metode yang mempunyai pendekatan *green chemistry* karena metode ini ramah lingkungan menggunakan reaksi terjadi tanpa adanya pelarut (Palou, 2007).

Metode konvensional sintesis organik biasanya memerlukan waktu yang lama dalam pemanasan, susunan alat yang rumit, biaya produksi yang tinggi, dan polusi lingkungan akibat penggunaan pelarut atau reagen yang berlebih (Savaia, 2011). Metode pemanasan menggunakan gelombang mikro pada metode MAOS berbeda dengan metode pemanasan konvensional dikarenakan perbedaan volume material yang dipanaskan. Pada metode konvensional, pemanasan terjadi secara tidak merata. Hal ini mengakibatkan pengukuran suhu reaksi yang tepat menjadi sulit terjadi. Pemanasan dengan gelombang mikro menggunakan reaksi dalam keadaan padat dengan sedikit pelarut sehingga pemanasan dapat terjadi secara merata (Jauhari *et al.*, 2012).

Senyawa TPP yang disintesis dengan metode MAOS ini masih memiliki rendemen yang rendah sehingga metode MAOS mempunyai potensi yang baik dalam penelitian untuk dipelajari dan dioptimasi. Optimasi metode MAOS dilakukan untuk meningkatkan rendemen TPP melalui cara memodifikasi jalur sintesis TPP metode MAOS menjadi S-MAOS. Pada metode S-MAOS, dilakukan penambahan senyawa asam propionat dan toluena. Asam propionat berfungsi untuk mengaktifkan gugus karbonil pada aldehida, sedangkan toluena digunakan untuk memperbesar rendemen. Adanya penambahan kedua zat tersebut juga dapat meningkatkan kepolaran larutan dan memudahkan proses pemanasan dengan gelombang mikro yang akan mengoptimalkan proses reaksi yang terjadi untuk menghasilkan senyawa TPP.

BAHAN DAN METODE

Alat dan Bahan

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah peralatan gelas umum, domestic microwave oven (Sharp), mortar, alu, cawan penguapan, cawan petri, neraca analitis, termometer IR, kolom kromatografi, rotary evaporator, pengaduk magnetik, corong Buchner, pompa vakum, oven vakum, ultrasonic bath, spektrometer UV-VIS Thermoscientific Evolution 220, spektrofotometer FT-IR Bruker Alpha, dan fluoresensi (RF5301)

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah benzaldehid p.a (Merck), pirol p.a (Merck), p-metoksibenzaldehid p.a (Merck), silika gel grade 60 (Merck), asam propionate p.a (Merck), etil asetat p.a (Merck), dikrolometana p.a (Merck), n heksana p.a (Merck), pelat KLT berbahan pelat aluminium berlapis silika gel Merck kiesel gel 60 F254 dengan ketebalan 0,25 mm, dan kertas saring Whatman No. 42.

Sintesis dan Pemisahan

Pada penelitian dengan menggunakan metode MAOS, sebanyak 2,15 mL (21,0942 mmol) benzaldehida dan 1,5 mL (21,716 mmol) pirol dicampurkan dalam mortar dan diaduk hingga homogen. Sementara pada penelitian dengan menggunakan metode S-MAOS, sebanyak 2,15 mL

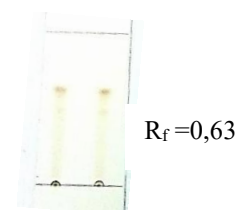
(21,0942 mmol) benzaldehida dicampurkan terlebih dahulu dengan 1 mL asam propionat (campuran I), lalu sebanyak 1,5 mL (21,716 mmol) pirol dicampurkan dengan 1 mL toluena (campuran II) (Warner *et al.*, 2002). Campuran I dan campuran II dimasukan ke dalam mortar dan diaduk hingga homogen. Lalu 3,15 gram silika gel ditambahkan ke dalam mortar dan diaduk hingga homogen. Campuran dimasukan ke dalam *microwave* dengan daya 100 Watt dan interval waktu 2 menit selama 10 menit. Campuran ini kemudian akan berubah menjadi padatan hitam baik untuk metode MAOS maupun S-MAOS. Silika hitam hasil sintesis didinginkan hingga suhu ruang dan ditambahkan 75 mL etil asetat. Campuran ini disonikasi selama 1 menit dan disaring menggunakan corong. Sebanyak 5 mL diklorometana ditambahkan ke dalam hasil evaporasi campuran tersebut dan dilakukan pemisahan menggunakan kromatografi kolom dengan fasa diam silika dan fasa gerak *n*-heksana : etil asetat (7:1) sehingga dihasilkan beberapa fraksi hasil pemisahan. Akan tetapi fraksi yang diambil dan dikarakterisasi hanyalah fraksi pertama. Hal ini dilakukan berdasarkan hasil uji KLT bahwa senyawa TPP adalah fraksi pertama. Fraksi pertama tersebut kemudian dievaporasi.

Karakterisasi Hasil Sintesis

Pengukuran R_f dilakukan dengan menggunakan pelat kromatografi lapis tipis yang terbuat dari aluminium berlapis silika gel grade 60 F254 dengan ketebalan 0,25 mm. Sampel senyawa TPP ditetaskan diatas pelat tersebut dan dimasukan ke dalam chamber dengan menggunakan fasa gerak *n*-heksana: etil asetat 7:1. Kemudian pengukuran spektrum UV-Vis dilakukan dengan alat spektrofotometer Thermoscientific Evolution 220. Pengukuran absorbansi untuk sampel senyawa TPP dilakukan dalam bentuk cairan. Larutan senyawa TPP hasil pemisahan diencerkan dan dimasukkan ke dalam kuvet. Lalu tempatkan kuvet pada alat spektrometer UV-VIS sehingga cahaya mengenai sampel tersebut. Sebelum pengukuran sampel, kuvet yang berisi kloroform diukur sebagai blanko. Pengukuran spektrum fluoresensi dilakukan dengan alat spektrofotometer fluoresensi RF5301. Kuvet berisi larutan sampel diletakkan pada alat spektroskopi fluoresensi. Pengukuran dilakukan pada rentang 400-1100 nm. Intensitas fluoresensi diamati pada gelombang eksitasi 417 nm. Pengukuran spektrum FT-IR dilakukan dengan alat spektrofotometer FT-IR Bruker Alpha. Pengukuran absorbansi untuk sampel senyawa TPP dilakukan dengan menggunakan pelat tipis silikon. Kristal senyawa TPP hasil pemisahan disimpan diatas pelat tipis silikon, lalu ditetaskan kloroform dan didiamkan hingga menguap pelarutnya. Kemudian pelat diletakkan pada alat FT-IR. Selama pengukuran gas N_2 dialirkan ke dalam chamber pengukuran untuk mengurangi uap air serta menjaga stabilitas *background*.

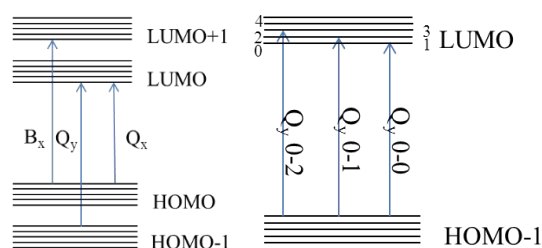
HASIL DAN PEMBAHASAN

Pengujian KLT pada kristal senyawa TPP hasil sintesis menggunakan metode MAOS dan S-MAOS menghasilkan noda ungu yang menunjukkan TPP dengan R_f sebesar 0,63 seperti pada Gambar 1. Hasil ini menunjukkan bahwa kedua metode menghasilkan senyawa yang sama.



Gambar 1. KLT Hasil Pemisahan Kromatografi Kolom dengan Eluen *n*-Heksana: Etil Asetat = 7 : 1 untuk Metode MAOS (Kiri) dan S-MAOS (Kanan)

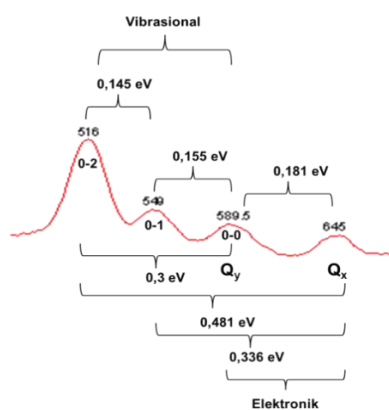
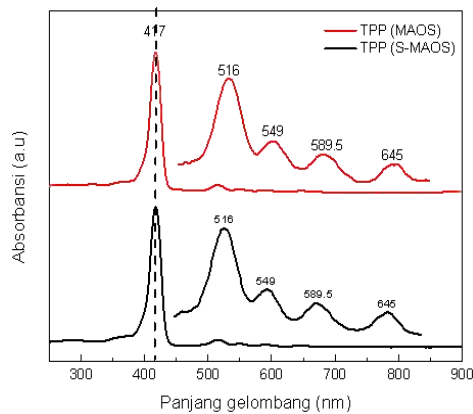
Hasil analisis UV-VIS menunjukkan senyawa TPP yang disintesis dari metode MAOS dan S-MAOS memiliki dua jenis transisi. Transisi pertama berasal dari transisi keadaan dasar ke keadaan eksitasi kedua ($S_0 \rightarrow S_2$) yang menghasilkan puncak Soret (*B band*) pada daerah 380-500 nm. Daerah kedua menunjukkan transisi yang lemah yaitu transisi keadaan dasar ke keadaan eksitasi pertama ($S_0 \rightarrow S_1$) yang menghasilkan puncak pada daerah (500-750) nm yang disebut *Q band*. Senyawa TPP yang disintesis dari metode MAOS dan S-MAOS memiliki nilai puncak Soret pada panjang gelombang 417 nm yang menyatakan puncak transisi elektronik dari B_x seperti Gambar 2.



Gambar 2. Transisi Elektronik dan Vibrasi pada Senyawa TPP

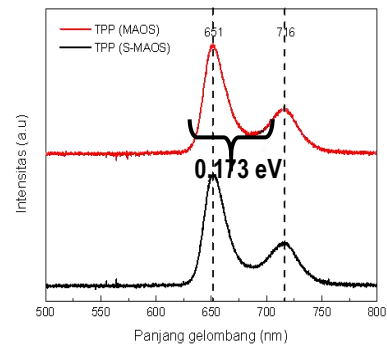
Terdapat empat puncak *Q* pada panjang gelombang 516 nm, 549 nm, 589.5 nm, dan 645 nm. Transisi ini berasal dari dua transisi elektronik yaitu Q_x (645 nm) dan Q_y (589,5 nm) dengan energi transisi Q_x lebih kecil daripada Q_y sehingga Q_x akan mempunyai puncak pada panjang gelombang yang lebih panjang dari Q_y seperti pada Gambar 3. Puncak ini terbentuk akibat adanya transisi elektronik dengan selisih energi 0,181 eV. Hal ini diperkuat dari hasil fluoresensi yang menghasilkan dua puncak dengan selisih energi 0,173 eV seperti pada Gambar 4. Puncak pada 516 nm dan 549 nm muncul akibat transisi vibrasi Q_y dengan selisih energi antar puncak yang berdekatan yaitu 0,155 eV dan 0,145 eV. Transisi vibrasi Q_y yang terbentuk ini termasuk ke dalam transisi simetrik (transisi khas untuk porfirin). Puncak transisi Q_x juga akan menghasilkan transisi vibrasi, tetapi puncaknya

tertutup oleh puncak transisi dari Q_y yang lebih besar energinya.



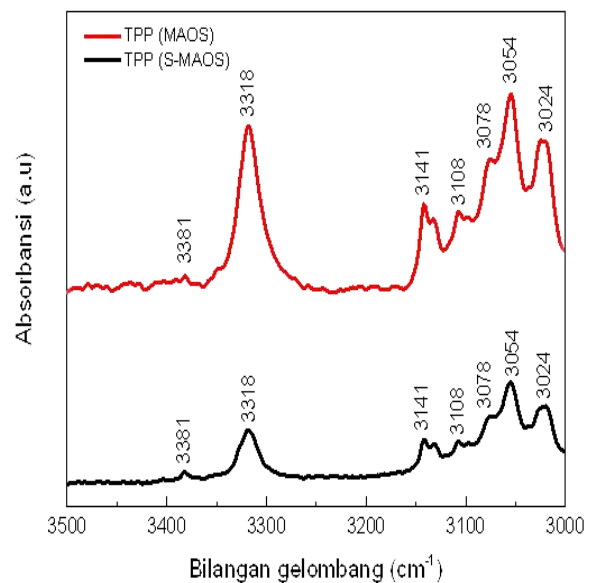
Gambar 3. Spektrum UV-VIS Senyawa TPP

Senyawa hasil sintesis yang telah dikarakterisasi dengan spektroskopi UV-VIS kemudian dilakukan karakterisasi lebih lanjut dengan melakukan uji pendaran dengan spektroskopi fluoresensi. Berdasarkan spektrum emisi yang diukur pada panjang gelombang pengeksitasi tertentu diketahui bahwa intensitas emisi akan sebanding dengan intensitas foton yang diserap pada panjang gelombang eksitasi tertentu. Senyawa TPP memiliki nilai absorbansi maksimum pada panjang gelombang 417 nm. Panjang gelombang ini dijadikan panjang gelombang pengeksitasi pada analisis spektroskopi fluoresensi. Spektrum fluoresensi senyawa TPP yang disintesis dari metode MAOS dan S-MAOS memiliki nilai puncak emisi pada panjang gelombang 651 nm dan 716 nm seperti ditunjukkan pada Gambar 4. Hal ini bersesuaian dengan spektrum UV-VIS nya.



Gambar 4. Spektrum Fluoresensi TPP

Ketika senyawa TPP hasil sintesis dieksitasi pada panjang gelombang 417 nm akan terjadi proses relaksasi vibrasi yang menyebabkan elektron berpindah ke tingkat energi yang lebih rendah (ada energi yang hilang). Kemudian, akan terjadi deeksitasi ke tingkat energi dasar dari tingkat energi tereksitasi. Hal ini mengakibatkan panjang gelombang cahaya yang diemisikan akan lebih panjang dari pada yang diabsorpsi yaitu 651 nm dari puncak absorpsi 589,5 dan 716 nm dari puncak absorpsi 645 nm (Vasil'ev *et al.*, 2003). Menurut aturan Stokes, panjang gelombang fluoresensi akan lebih panjang dibandingkan dengan panjang gelombang absorpsi. Jarak antara pita absorpsi maksimum pertama dengan fluoresensi maksimum disebut pergeseran Stokes. Puncak emisi yang teramati ini hanya berasal dari transisi $S_0 \rightarrow S_1$ karena transisi $S_0 \rightarrow S_2$ pada senyawa TPP sangat lemah dan tak teramati (Lian *et al.*, 2012).



Gambar 5. Spektrum FT-IR TPP

Pada analisis spektrum FT-IR baik senyawa TPP hasil sintesis menggunakan metode MAOS maupun S-MAOS, keduanya menghasilkan jenis vibrasi yang sama seperti pada Gambar 5. Hal ini menunjukkan kesamaan senyawa TPP yang dihasilkan oleh metode MAOS dan S-MAOS. Spektrum serapan FT-IR TPP menunjukkan vibrasi regangan asimetri

hidrogen fenil pada bilangan gelombang 3024 cm^{-1} dan 3054 cm^{-1} , vibrasi regangan simetri hidrogen fenil pada bilangan gelombang 3078 cm^{-1} , vibrasi simetri hidrogen pirol pada bilangan gelombang 3108 cm^{-1} dan 3141 cm^{-1} , vibrasi asimetri hidrogen cincin porfirin pada bilangan gelombang 3318 cm^{-1} , dan vibrasi simetri hidrogen cincin porfirin pada bilangan gelombang 3381 cm^{-1} yang menunjukkan terbentuknya cincin porfirin pada senyawa hasil sintesis seperti Tabel 1.

Tabel 1. Serapan FT-IR Senyawa TPP

Jenis Vibrasi	Bilangan Gelombang (cm^{-1})	
	MAOS	S-MAOS
ν_{asim} (H-fenil)	3024	3024
ν_{asim} (H-fenil)	3054	3054
ν_{sim} (H-fenil)	3078	3078
ν_{sim} (C_{β} -H)	3108	3108
ν_{sim} (C_{β} -H)	3141	3141
ν_{asim} (N-H porfirin)	3318	3318
ν_{sim} (N-H porfirin)	3381	3381

Rendemen senyawa TPP dengan metode MAOS dan S-MAOS masing-masing adalah 9,77% dan 16,42%. Dari hasil keseluruhan karakterisasi maka dapat disimpulkan bahwa sintesis TPP dengan metode S-MAOS lebih optimal daripada MAOS karena menghasilkan rendemen senyawa TPP yang lebih besar dengan karakteristik nilai R_f , UV-VIS, fluoresensi, dan FT-IR yang sama dengan senyawa TPP dari hasil sintesis dengan metode MAOS.

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian yang dilakukan dapat diperoleh kesimpulan bahwa:

1. Hasil karakterisasi senyawa TPP yang dihasilkan dengan metode sintesis S-MAOS memiliki karakteristik nilai R_f , UV-VIS, fluoresensi, dan FT-IR yang sama dengan TPP dari hasil sintesis dengan metode MAOS.
2. Hasil rendemen senyawa TPP yang disintesis dengan metode S-MAOS lebih optimal daripada MAOS karena menghasilkan rendemen senyawa TPP yang lebih besar yaitu 9,77% untuk metode MAOS and 16,42% untuk metode S-MAOS.

DAFTAR PUSTAKA

- Giovannetti. (2012). The Use of Spectrophotometry UV-Vis for the Study of Porphyrins. *Intech Open Access Publisher*, 30-35.
- Gokakakar, S. D. (2008). *Photochemical Conversions Using Synthetic Porphyrins as Photocatalysts*. Thesis for Doctor of Philosophy, Department of Chemistry, Goa University, India.
- Hollingsworth, J. (2012). *Synthesis, Characterization, and Self-Assembly of Porphyrins Conjugated to Superparamagnetic Colloidal Particles for Enhanced Photodynamic Therapy*. Dissertation for Doctor of Philosophy, Department of Chemistry, Louisiana State University and Agricultural and Mechanical College, United State.
- Jauhari, S., Surati, M. A., dan Desai, K. R. (2012). A Brief Review: Microwave Assisted Organic Reaction. *Archives of Applied Science Research*, 4, 645-661.
- Lian, W., Sun, Y., Wang, B., Shan, N., dan Shi, T. (2012). Synthesis and Properties of 5,10,15,20-Tetrakis(4-(3,5-dioctyloxybenzamido)phenyl)porphyrin and Its Metal Complexes. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 77, 335-348.
- Öztek, M. T. (2011). *The Study of Three Different Layered Structures as Model Systems for Hydrogen Storage Materials*. Dissertation for Doctor of Philosophy, Department of Chemistry, University of Central Florida, Amerika Serikat.
- Palou, R. M. (2007). Ionic Liquid and Microwave-Assisted Organic Synthesis: A "Green" and Synergic Couple. *Journal of the Mexican Chemical Society*, 51, 252-264.
- Savaia, B. S. (2011). *Synthesis and Characterization of New Heterocyclic Compounds and Their Application*. Thesis for Doctor of Philosophy, Department of Chemistry, PhD, Saurashtra University, 45-47.
- Song, Z., Adeyemo, A. O., Baker, J., Traylor, S. M., dan Lightfoot, M. L. (2011). Structure of Porphyrin TPPS₄ and Its Interaction with Metal Ions as Elucidated by 1H NMR and UV Visible Spectra. *Georgia Journal of Science*, 69, 89-101.
- Vasil'ev, V. V., Borisov, S. M., dan Golovina, I. V. (2003). Luminescence of Water-Soluble Rh(III) Porphyrins. *Optics and Spectroscopy*, 95, 29-34.
- Warner, M., Succaw, G., Doxsee, K. M., dan Hutchison, J. E. (2002). Microwave Synthesis of Tetraphenylporfirin. *American Chemical Society*, 27-30.