

SPEKTROSKOPI RESONANSI MAGNETIK INTI KARBON (^{13}C -NMR) DARI ETIL, ASAM, DAN (2-METOKSI-4-FORMIL) FENIL P-METOKSISINAMAT

Dasril Basir dan Eliza
Jurusan Kimia FMIPA Universitas Sriwijaya

ABSTRAK

Spektroskopi resonansi magnetik inti karbon (^{13}C -NMR) adalah suatu teknik yang dapat digunakan untuk menentukan susunan (jumlah) atom karbon di dalam suatu molekul organik hasil isolasi atau hasil transformasi dan sintesis. Teknik spektroskopi ini adalah teknik yang paling akhir dikembangkan setelah teknik spektroskopi resonansi magnetik inti proton (^1H -NMR).

Ada beberapa teknik khusus dalam pengambilan spektrum ^{13}C -NMR dari molekul organik. Sekarang dilaporkan spektroskopi ^{13}C -NMR dari etil, asam, dan (2-metoksi-4-formil) fenil p-metoksisinamat yang ditentukan dengan model operasi tanpa penjodohan spin (proton noise-decoupled) dan penjodohan spin (spin-coupled mode atau off-resonance).

Kata Kunci

Etil, Asam, dan (2-Metoksi-4-Formil) Fenil p-Metoksisinamat, Spektroskopi ^{13}C -NMR.

PENDAHULUAN

Penentuan struktur suatu molekul adalah pokok dari riset kimia organik karena setiap kali reaksi dijalankan, maka produk reaksi yang diinginkan harus dimurnikan dan ditetapkan struktur kimianya.

Pada abad kesembilan belas kegiatan penentuan struktur kimia dari suatu molekul merupakan suatu proses yang relatif memakan waktu yang panjang. Akan tetapi pada

beberapa waktu dekade terakhir ini dimana perkembangan teknologi yang pesat, khususnya instrumentasi, telah mempermudah teknik penentuan struktur kimia dari molekul organik (Mc Mury, 1994).

Spektroskopi resonansi magnetik inti (NMR) merupakan teknik spektroskopi yang paling bermanfaat bagi peneliti kimia organik dibandingkan beberapa teknik spektroskopi yang ada, karena dengan spektroskopi ini

dimulai pemberian informasi yang berarti sebelum melangkah ke informasi spektroskopi yang lain.

Jika spektroskopi massa dapat memberikan informasi tentang berat molekul (M^+) dan formula ($C_xH_yO_z$), spektroskopi infra merah memberikan indikasi tentang jenis gugus fungsional dari molekul organik tersebut sedangkan spektroskopi ultra violet mengenai pola ikatan rangkapnya.

Sebenarnya spektroskopi resonansi magnetik inti (NMR) tidak bertindak untuk menggantikan fungsi ketiga spektroskopi diatas, melainkan melengkapi spektroskopi tersebut sehingga diperoleh gambaran yang jelas mengenai kerangka karbon struktur senyawa. Keempat teknik ini bila dipakai secara bersamaan seringkali akan membantu peneliti menetapkan struktur secara benar terutama untuk molekul tak dikenal dan kompleks.

Levy G.C dan G.L Nelson (1980) melaporkan model operasi proton noise-decoupled (tanpa penjodohan spin), gated-decoupled (integrasi), spin-coupled mode atau off-resonance (penjodohan spin), CPD-DEPT (total karbon), DEPT-90 (total-CH), DEPT-135 (up, total -CH dan -CH₃; down, total -CH₂), dan two-dimensional FT¹³C-NMR atau 2DFT NMR experiment (mengkorelasikan perisai ¹³C dan ¹H). Pada tulisan ini dilaporkan

spektroskopi ¹³C-NMR dari etil, asam, dan (2-metoksi-4-formil) fenil p-metoksisinamat yang ditentukan secara proton noise-decoupled, gated-decoupled (integrasi elektronik), dan off-resonance.

TINJAUAN PUSTAKA

Spektroskopi Resonansi Magnetik Inti Karbon (¹³C-NMR)

Adanya spektrometer ¹³C-NMR adalah suatu pengembangan teknologi yang berarti dalam dunia instrumentasi pada 2 dekade terakhir, mengingat kelimpahan isotop karbon terbesar di alam adalah ¹²C. Karbon-13 (¹³C) ialah satu-satunya isotop karbon yang terjadi secara alami dan memiliki spin. Akan tetapi kelimpahan isotop ini di alam hanya kira-kira 1%. Artinya hanya ada satu isotop ¹³C dari setiap 100 atom karbon di dalam molekul organik yang dapat diamati oleh spektrometer NMR. Oleh karena rendahnya kelimpahan ¹³C maka instrumentasi untuk ¹³C mesti jauh lebih sensitif (dan mahal) dari instrumentasi yang diperlukan untuk ¹H-NMR (Mc Murry 1994 dan Levy 1980), dan berkat perkembangan teknologi elektronik dan teknik komputer kendala tersebut telah dapat diatasi. Saat ini ¹³C-NMR merupakan alat terpenting dalam penentuan struktur. Pengukuran dengan alat ini dapat dilakukan dengan jumlah contoh 10 mg dalam waktu beberapa jam.

Keuntungan utama dari ^{13}C -NMR adalah untuk membantu kita dalam menghitung jumlah karbon yang terdapat dalam suatu molekul organik yang belum diketahui strukturnya, dan disamping itu juga dapat diketahui lingkungan kimia dari setiap karbon dengan mengamati nilai pergeseran kimianya. Umumnya resonansi ^{13}C -NMR yang beresonansi bergantung pada lingkungan kimia karbon didalam molekul. Karbon berhibridisasi sp^3 biasanya menyerap pada δ 100-210 ppm, sedangkan karbon karbonil ($\text{C}=\text{O}$) berada dalam 170-210 ppm. Secara sederhana, tabel-1 memberikan korelasi nilai pergeseran kimia berbagai jenis karbon.

Tabel-1. Peta Korelasi Nilai Pergeseran Kimia (Chemical Shift) Inti Karbon-13

Inti Karbon	Pergeseran Kimia (ppm)	Inti Karbon	Pergeseran Kimia (ppm)
C-1	10-40	-C	100-150
C-Br	25-65	C-O	40-80
C-Cl	35-80	C=O	170-210
-CH ₃	8-30	Aromatik	110-160
-CH ₂ -	15-65	C-N	30-65
-CH-	20-65	C	65-85

Lazimnya spektrum ^{13}C didapatkan dengan suatu model operasi "protonoise-decoupled". Artinya spektrometer dioperasi dengan tingkat tinggi dan menghasilkan suatu

spektrum ^{13}C dimana setiap karbon yang tidak setara memberikan satu puncak tunggal, model operasi integrasi "gated-decoupled" artinya spektrum dioperasikan dengan tingkat kesensitifan rendah tetapi memberikan spektrum yang dapat diintegrasikan secara elektronik untuk menghitung jumlah inti karbon setiap puncak, dan model operasi penjodohan spin (off-resonance) juga dioperasikan dengan tingkat kepekaan rendah tetapi teknik ini memberikan spektrum ^{13}C dimana pemecahan spin-spin dapat diamati. Pada teknik ini setiap karbon yang beresonansi dipecah menjadi suatu multiplet, tergantung pada jumlah proton yang terikat singkat (s), karbon tersier (R_3CH) muncul sebagai double(d), karbon skunder (R_2CH_2) memberikan puncak triplet (t), dan karbon primer (RCH_3) akan tampil sebagai kuartet (k).

METODELOGI PENELITIAN

A. ISOLASI ETIL PARA-METOKSI

SINAMAT

Etil p-metoksi sinamat (58 g) diperoleh dari hasil ekstraksi bubuk rhizoma kencur sebanyak 575 g. Ekstraksi dilakukan dengan cara maserasi menggunakan pelarut etanol dan rekristalisasi menggunakan pelarut metanol panas.

B. PEMBUATAN ASAM p-METOKSISINAMAT

Asam p-metoksisinamat dibuat dari hidrolisis etil p-metoksisinamat menurut prosedur Gupta (1976). Etil p-metoksisinamat (20gr) direfluk selama 3,5 jam dengan KOH-etanol 5% (200 ml). Garam p-metoksisinamat yang terbentuk diasamkan dengan HCL pekat (16ml) sampai semua garam kalium p-metoksisinamat berubah menjadi asam p-metoksisinamat ($\text{pH} = 4$) yang berbentuk bubuk berwarna putih. Bubuk putih disaring secara Buchner dan direkristalisasi dengan metanaol panas (2x125 ml) untuk mendapatkan asam p-metoksisinamat berbentuk kristal jarum putih (19,5 gr), titik leleh = 173°C , selanjutnya diukur dengan spektrometer ^{13}C -NMR.

C. PEMBUATAN PARA-METOKSI SINAMOIL KHLORIDA

Para-metoksisinamoil khlorida dibuat menurut prosedur Woo (1969) yaitu dengan mereaksikan asam p-metoksisinamat (18,75 gr) dan thionil khlorida (19,25 ml) didalam medium benzena kering (20 ml). Larutan dipanaskan secara perlahan pada penangas minyak sampai mencapai suhu refluks. Reaksi dihentikan ketika HCL dan gas SO_2 yang terbentuk tidak lagi dibebaskan dari larutan (setelah 1 jam suhu refluks dipertahankan).

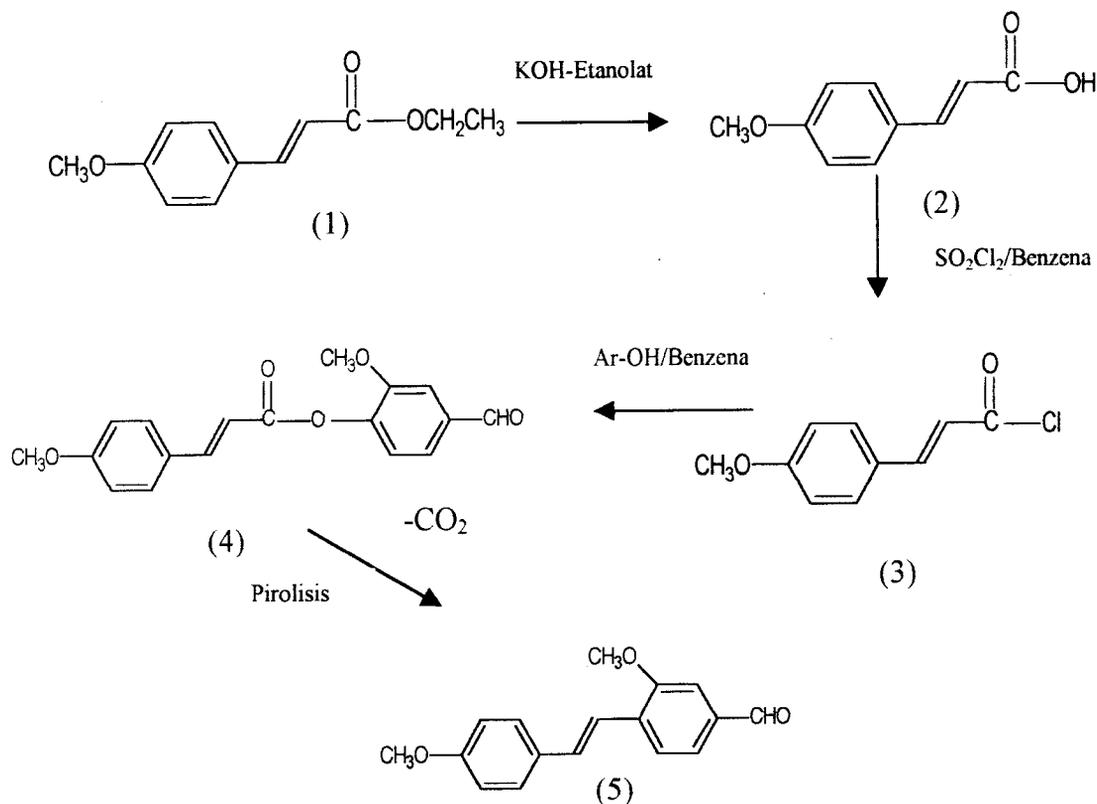
D. PEMBUATAN 2-METOKSI-4-FORMIL FENIL PARA-METOKSISINAMAT

(2-Metoksi-4-formil) fenil para metoksisinamat dibuat menurut prosedur Chamchaang (1984); Parametoksisinamoil khlorida direaksikan dengan 4-hidroksi-3-metoksibenzaldehid (17,75 gr) di dalam medium benzena kering (50 ml) pada suhu 40 - 450°C . Selama reaksi berlangsung dibebaskan HCL dan gas ini dijebak dengan jalan mengalirkannya ke dalam larutan NaOH.

Produk yang dihasilkan dicuci dengan KHCO_3 2%(2 x 200 mL) dan dikristalisasi dengan etanol absolut sehingga diperoleh kristal putih dengan titik leleh $124-125^{\circ}\text{C}$

E. PENGAMBILAN SPEKTRUM ^{13}C -NMR

Spektrum ^{13}C -NMR dari etil, asam, dan (2-metoksi-4-formil) fenil p-metoksisinamat dilakukan di School of Chemistry, The University of Western Australia, melalui kerja sama "Network for The Chemistry of Biologically Important Natural Products". Contoh etil, asam, dan (2-metoksi-4-formil) fenil p-metoksisinamat masing-masing 100 mg dilarutkan di dalam CDCl_3 (1,5 ml) secara terpisah. Untuk asam p-metoksisinamat digunakan dimetil sulfoloksida (DMSO 1,5 ml). Setiap contoh tersebut dimasukkan ke dalam tube NMR dan spektrumnya diambil dengan spektrometer ^{13}C -NMR, Model Bruker WP 80,80 MHz.



Gambar 1. Rancangan Reaksi Transformasi dari Bahan Baku Etil p-Metoksisinamat, yang berasal dari kencur

HASIL DAN PEMBAHASAN

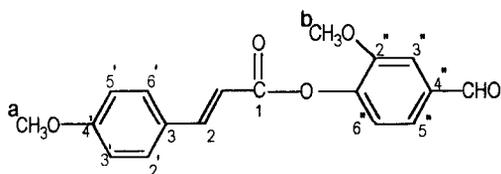
Senyawa (1) Etil p- metoksisinamat dengan titik leleh 48-49°C dan berat molekul m/e =206 adalah senyawa hasil isolasi dari kencur (*Kaempheria galanga* Linn) yang digunakan sebagai bahan baku pembuatan asam p- metoksisinamat (2) dan 4-metoksi4-formil fenil-p- metoksisinamat (4).

Hasil reaksi transformasi etil-p- metoksisinamat menjadi asam -p- metoksisinamat (2) dan 4-metoksi-4-formil fenil-p- metoksisinamat (4) ditunjukkan oleh data ¹³C-NMR yang terlihat pada tabel 2.

Tabel 2. Sinyal-sinyal ^{13}C -NMR senyawa hasil isolasi (1), senyawa asam p-metoksisinamat (2) dan 2-metoksi-4-formil fenil-p-metoksisinamat (4).

Karbon	Senyawa (1)	Senyawa (2)	Senyawa (4)
1	167,3 (s)	168,9 (s)	164,7 (s)
2	115,7 (d)	116,7 (d)	113,9 (d)
3	127,1 (s)	127,0 (s)	126,9 (s)
2' dan 6'	129,6 (d)	130,0 (d)	130,3 (d)
3' dan 5'	114,3 (d)	114,5 (d)	162,1 (d)
4'	161,3 (s)	161,3 (s)	162,1 (s)
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$	14,3 (k)	-	-
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$	60,3 (t)	-	-
$^a\text{CH}_3\text{-O-}$	55,3 (k)	55,3 (k)	55,42 (k)
$^b\text{CH}_3\text{-O-}$	-	-	56,14 (k)
1"	-	-	147,1 (s)
2"	-	-	152,4 (s)
3"	-	-	123,8 (d)
4"	-	-	135,3 (s)
5"	-	-	111,1 (d)
6"	-	-	124,8 (d)
CHO	-	-	191,2 (d)
total	12	10	18

Keterangan: s = singlet
 d = doublet
 t = triplet
 k = kuartet



Gambar 2. Struktur senyawa dan 2-metoksi-4-formil fenil-p-metoksisinamat (4).

Tabel 2. memperlihatkan adanya sinyal pada δ 167,3 , 168,9 dan 164,7 ppm menunjukkan serapan dari gugus C=O dari asam sinamat dari senyawa (1), (2) dan (4). Sinyal pada 55,3 (k) dan 55,42 merupakan karakteristik serapan daerah karbon metoksi (Levy,G,1980).

Hasil reaksi tranformasi etil-p-metoksisinamat memperlihatkan berkurangnya jumlah atom karbon etil p-metoksisinamat yaitu dari 12 menjadi 10. Gugus yang sinyal tidak muncul adalah metil (δ 14,3 ppm) dan metilen (δ 60,3 ppm) dari gugus etil ester.

Reaksi terbentuknya senyawa 2 metoksi-4 formil fenil p-metoksisinamat terlihat bertambahnya jumlah atom karbon yaitu dari 10 menjadi 18. Hal ini didukung adanya Sinyal yang muncul pada δ 110-150 menunjukkan serapan yang karakteristik untuk serapan karbon aromatik (Silverstein,1974). Adanya serapan pada δ 56,14 ppm memperlihatkan adanya gugus metoksi lain sebagai hasil reaksi tranformasi. Selain itu juga muncul sinyal berupa doublet (d) pada daerah serapan karbon karbonil yang menunjukkan adanya gugus formil.

Senyawa (5) 2,4-dimetoksisetilben-4-al merupakan senyawa hasil pirolisis melalui hilangnya gugus CO_2 dari 2-metoksi-4-formil-p-metoksisinamat. Lepasnya CO_2 diawali terjadinya penataan ulang antara cincin fenil dengan rantai samping fenil Bpropan menjadi bentuk dienonketen. Kemudian terjadi reaksi sikloadisi

antara karbonil dan keten menghasilkan bentuk reaktif beta-lakton yang dapat mengalami dekarboksilasi memberikan 2,4-dimetoksisilben-4-al (5). Aspek industrial senyawa stilben antara lain sebagai "brightening agent" untuk pewarna wool, nilon dan serat sintesis (Ebrahat, 1968) sedangkan dari aspek bahan industri farmasi diantaranya sebagai obat anti kanker.

KESIMPULAN

Berdasarkan data spektroskopi ^{13}C -NMR dapat ditentukan jumlah atom karbon dan geseran kimia masing-masing atom karbon serta jenis atom karbonnya.

Reaksi hidrolisis atau pembentukan asam p-metoksisinamat ditandai dengan berkurangnya jumlah atom karbon etil-p-metoksisinamat yaitu dari 12 menjadi 10. Sedangkan senyawa 2metoksi-4-formil-fenil-p-metoksisinamat ditunjukkan bertambahnya jumlah atom karbon dari 12 menjadi 18 karbon.

Dari pergeseran kimia terlihat pada senyawa isolasi dan hasil isolasi adanya sinyal karbon aromatik, metoksi, etoksi, vinilik, dan karbonil.

Etil-p-mmetoksisinamat berpotensi untuk dijadikan bahan baku pembuatan senyawa stilben yang memiliki prospek dalam industri tekstil dan farmasi melalui reaksi hidrolisis, klorinasi, esterifikasi dengan fenoksida dan pirolisis.

DAFTAR PUSTAKA

- Chamchaang, W. (1984), On the Pyrolysis of Aryl Cinnamates, A Convenient to Unsymmetrical Stilbene, *J. Tetrahedron*, 40, No. 10, 1727-730.
- Fleming I., (1973), *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry*, 2nd ed McGraw-Hill Book Company, 75-143.
- Gupta S.K., (1976), Isolation of Ethyl p-Methoxycinnate, The Major Antifungal Principle of *Curuma zedoria*, *J. Liyodia*, 39, no. 4, 218-222.
- Levy G. (1980), *Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 2nd ed. John Wiley & Sons, New York, 50-169.
- McMurry J., (1994), *Organic Chemistry : Structure Determination-Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 2nd ed. Cornell University Publ., 408-443.
- Silverstein R.M., (1974), *Spectrometric Identification of Organic Compound*, 2 rd ed. John Wiley and Sons, New York, 159-172.
- Woo W.S., (1969), *Synthesis and Pharmacology of p-Methoxycinnamic Acids Derivate*, *J. Chem. Educ.*, 1, 1262-264.
- Pavia D.L., Lampman G.M., Kriz G.S., and R.G. Engel, (1995), *Organic Laboratory Tehniques (Amicroscale Approach)*, 2 nd ed, Saunders College Publishing, Philadelphia, 871-902.