

SINTESIS, SERAPAN ELEKTRONIK, DAN FOTOSTABILITAS SENYAWA C-4- BENZILOKSIFENILKALIKS[4]PIROGALARENA DODEKABENZOAT

Harizal¹, Jumina², dan Tutik Dwi Wahyuningsih²

¹Program Studi Farmasi, Fakultas Ilmu-ilmu Kesehatan, Universitas Esa Unggul
Jalan Arjuna Utara No. 9, Kebon Jeruk, Jakarta 11510, Indonesia

²Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas
Gadjah Mada, Sekip Utara Yogyakarta 55281, Indonesia
harizal@esaunggul.ac.id

Abstract

Synthesis and characterization of C-4-benzoyloxyphenylcalix[4]pyrogallaryl dodecabenzoate have been successfully conducted. Synthesis of target compound was carried out through three consecutive steps comprising 1) benzylation of 4-hydroxybenzaldehyde, 2) preparation of C-4-benzoyloxyphenylcalix[4]pyrogallarene cyclotetramer, and 3) O-benzylation of C-4-benzoyloxyphenylcalix[4]pyrogallarene. Additional characterizations were performed by determining electronic absorbance profile (absorbance region, λ_{max} and ϵ), and photostability test. Based on the results obtained, the product has the absorbance in UVC region with relatively high ϵ value.

Keywords: *calix[4]pyrogallarene, sunscreen, benzoate, acylation*

Abstrak

Sintesis dan karakterisasi C-4-benziloksikaliks[4]pirogalaril dodekabenzoat telah berhasil dilakukan. Sintesis senyawa target dilakukan dalam tiga tahap reaksi meliputi 1) benzilasi 4-hidroksibenzaldehida, 2) sintesis siklotetramer C-4-benziloksifenilkaliks[4]pirogalarena, dan 3) O-benzoilasi senyawa C-4-benziloksifenilkaliks[4]pirogalarena. Karakterisasi tambahan dilakukan dengan menentukan profil serapan elektronik (daerah serapan, λ_{maks} dan ϵ) dan uji fotostabilitas senyawa. Berdasarkan hasil yang diperoleh, senyawa produk memiliki serapan pada daerah UVC dengan nilai ϵ yang relatif tinggi.

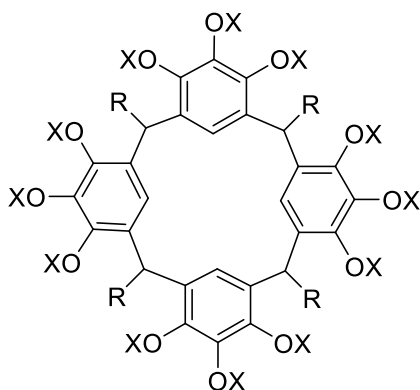
Kata kunci: kaliks[4]pirogalarena, tabir surya, benzoat, asilasi

Pendahuluan

Kaliks[4]pirogalarena merupakan salah satu analog kaliks[4]arena yang memiliki potensi yang besar dalam penggunaannya di berbagai bidang seperti sensor (Kumar, Chawla, & Zou, 2017; Nimse & Kim, 2013), katalis (Natarajan, Brenner, Sémeril, Matt, & Harrowfield, 2017), dan kesehatan (Dondoni & Marra, 2010; Nimse & Kim, 2013). Penggunaan yang luas ini dapat diperoleh terutama melalui fungsionalisasi gugus fungsi dan

konformasi sehingga menghasilkan struktur dan sifat yang memiliki aktivitas yang baik. Salah satu fungsionalisasi yang dapat dilakukan adalah melalui asilasi total gugus hidroksi pada lingkaran atas molekul kaliks[4]pirogalarena. O-Asilasi total kaliks[4]pirogalarena dengan menggunakan berbagai agen asilasi diketahui memiliki sifat yang unik sebagai kristal cair (Abis, Arrighi, Cometti, Dalcanale, & Du Vosel, 1991; Bonsignore, Cometti, Dalcanale, & Du Vosel, 1990;

Cometti, Dalcanale, Vosel, & Levelut, 1990, 1992) dan aktivitas yang cukup baik sebagai bahan aktif dalam formulasi tabir surya (Ngurah, Jumina, Anwar, Sunardi, & Mustofa, 2017). Oleh karena itu, pengembangan dan eksplorasi senyawa turunan kaliks[4]pirogalarena ter-O-asilasi yang baru akan menambah alternatif pilihan senyawa pada kedua bidang tersebut.



Gambar 1
Struktur dasar senyawa kaliks[4]pirogalarena

Fungsionalisasi turunan kaliks[4]pirogalarena melalui O-asilasi total telah dilakukan menggunakan beberapa metode dan menghasilkan turunan-turunan kaliks[4]pirogalarena dengan variasi pada gugus asil (X) dan gugus alkil (R) (Gambar 1). Dalam beberapa literatur, pada turunan kaliks[4]pirogalarena yang memiliki gugus alkil (R) berupa H (Cometti et al., 1992), metil (Abis et al., 1991; Bonsignore et al., 1990; Cometti et al., 1990), etil (Bonsignore et al., 1990), dan propil (Åhman, Luostarinen, Schalley, Nissinen, & Rissanen, 2005), telah dilakukan variasi gugus asil (X) menghasilkan turunan dengan gugus alkanoil ($\text{CO-C}_n\text{H}_{2n+1}$ dimana $n=1, 3, 7, 8, 9, 10, 11, 13, 15, 17,$ dan 21 ; $\text{CO-C}_2\text{H}_4\text{-CH(CH}_3\text{)-C}_4\text{H}_9$; $\text{CO-CH(C}_2\text{H}_5\text{)-C}_4\text{H}_9$) (Abis et al., 1991;

Åhman et al., 2005; Bonsignore et al., 1990; Cometti et al., 1990, 1992), 4-alkoksibenzoil ($\text{CO-C}_6\text{H}_4\text{-O-C}_n\text{H}_{2n+1}$ dimana $n=12$) (Bonsignore et al., 1990), 4-toluensulfonil dan 2-mesitilensulfonil (Åhman et al., 2005). Reaksi asilasi ini biasanya dilakukan dengan menggunakan turunan asil klorida atau asil anhidrida sebagai agen pengasilasi, baik dengan menggunakan piridin sebagai katalis maupun tidak.

Pada penelitian ini, telah dilakukan sintesis senyawa C-4-benziloksifenilkaliks[4]pirogalarena dodekabenzoat (**1**) sebagai salah satu senyawa turunan kaliks[4]pirogalarena terasilasi. Sintesis senyawa ini dilakukan dalam tiga tahap reaksi antara lain benzilasi 4-hidroksibenzaldehida menghasilkan 4-benziloksibenzaldehida, kondensasi 4-benziloksibenzaldehida dan pirogalol menghasilkan C-4-benziloksifenilkaliks[4]pirogalarena (**2**), dan asilasi senyawa (**2**) menghasilkan senyawa (**1**).

Metode Penelitian

Alat

Peralatan yang digunakan untuk sintesis senyawa (**1**) meliputi alat gelas laboratorium, evaporator Buchi (R-14), timbangan elektronik (Libror EB-330 Shimadzu), plat KLT, lampu UV 254 nm dan 366 nm (Camac UV-Cabinet II), alat penentu titik lebur (Elektrotermal 9100), spektrometer inframerah (FTIR, Shimadzu Prestige 21), kromatografi gas-spektrometer massa (GC-MS, Shimadzu-QP 2010S) dan spektrometer resonansi magnet inti proton dan karbon (NMR, JEOL JNMECA (^1H (500 MHz) dan ^{13}C (125 MHz)); JEOL JNM-ECS400 (^1H (400 MHz) dan ^{13}C (100 MHz)); Bruker AC400 (^1H (400 MHz) dan ^{13}C (100 MHz)).

Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini dari E. Merck meliputi 4-hidroksibenzaldehida, pirogolol, benzoil klorida, kalium hidroksida (KOH), asam klorida (HCl), natrium sulfat anhidrat (Na_2SO_4), natrium klorida (NaCl), etanol absolut, piridina, diklorometana (DCM), dan kloroform dengan kualitas pro analisis (p.a). Aseton dan dietil eter diperoleh dari Mallinckrodt. Semua bahan digunakan secara langsung tanpa pemurnian terlebih dahulu.

Prosedur Sintesis senyawa (1)

Sintesis 4-benziloksibenzaldehida

Benzilasi 4-hidroksibenzaldehida dilakukan berdasarkan prosedur yang telah dikembangkan pada penelitian sebelumnya (Cotterill et al., 1994) dengan sedikit modifikasi. Ke dalam larutan 4-hidroksibenzaldehida (2,42 g; 19,82 mmol) dalam etanol absolut (30 mL) ditambahkan pelet KOH (1,32 g; 23,53 mmol), lalu campuran diaduk hingga homogen. Benzil klorida (2,75 g; 21,73 mmol) ditambahkan dalam satu porsi dan campuran reaksi terus diaduk dan direfluks semalaman (18 jam). Setelah didinginkan hingga suhu ruang, ditambahkan 75 mL akuades dan campuran diekstrak dengan 4×50 mL dietil eter. Ekstrak eter dicuci secara berurutan dengan 3×50 mL akuades, 6×50 mL larutan KOH 2 M, 4×50 mL akuades, dan 4×50 mL larutan NaCl jenuh. Lapisan organik dikeringkan dengan Na_2SO_4 anhidrat dan diuapkan dalam vakum menghasilkan kristal putih kekuningan. Rendemen 87%; titik leleh 65-71 °C (ref. 70-74 °C); IR (pelet KBr) bilangan gelombang dalam cm^{-1} : 3055 ($-\text{CH}_2-$), 1689 (C=O), dan 1604-1504 (C=C); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz; CDCl_3) δ dalam ppm: 5,2 (2 H, s, $-\text{CH}_2-$), 7,1-7,9 (4H, dd, Ar-H), 7,3-7,5 (5H, m, Ar-H), 9,9 (1H, s, CHO); m/z 212.

Sintesis senyawa C-4-benziloksifenilkaliks[4]pirogalarena (2)

Sintesis senyawa (2) dilakukan berdasarkan metode yang dikembangkan oleh pada penelitian sebelumnya (Maerz, 2011). Kedalam labu alas bulat 250 mL, dimasukkan 4-benziloksibenzaldehida (2,12 g; 10 mmol), etanol (100 mL), dan HCl pekat (1 mL). Campuran diaduk selama 30 menit pada suhu ruang. Ke dalam campuran kemudian ditambahkan larutan pirogolol (1,26 g; 10 mmol) dalam 100 mL etanol dan direfluks selama 24 jam. Campuran kemudian didinginkan hingga suhu ruang, endapan yang terbentuk disaring, dan dicuci beberapa kali menggunakan campuran etanol:air (4:1). Produk dikeringkan hingga diperoleh padatan abu-abu kecoklatan dengan berat yang konstan. Rendemen 93%, titik leleh >265 °C (terdekomposisi), IR (pelet KBr) bilangan gelombang dalam cm^{-1} : 3646 ($-\text{OH}$), 2931 ($-\text{CH}_2-$), 2870 (C-H), 1242 (O-C); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz; DMSO) δ dalam ppm: 4,91 (s, $-\text{CH}_2-$), 5,37 dan 5,74 (d, Ar-H), 5,62(s, C-H), 6,59 (dd, Ar-H), dan 7,56-7,75 (dd, $-\text{OH}$); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz; DMSO) δ dalam ppm: 69,20 (jembatan C-H), 41,84 ($-\text{CH}_2-$), 113,45; 127,39; 127,56; 128,30; 129,55; dan 129,90 (Ar).

Sintesis senyawa C-4-benziloksifenilkaliks[4]pirogalarena Dodekabenzoat (1)

Reaksi *O*-benzoilasi senyawa (2) dilakukan menggunakan prosedur yang telah dikembangkan sebelumnya dengan sedikit optimasi kondisi reaksi (Ngurah et al., 2017). Padatan senyawa (2) (0,64 g; 0,5 mmol) dilarutkan dalam 8 mL piridina. Setelah cukup homogen, benzoil klorida (1,69 g; 12 mmol) dimasukkan ke dalam campuran secara perlahan, lalu campuran diaduk dan dipanaskan selama 6 jam pada suhu 80 °C. Akuades ditambahkan ke

dalam campuran hingga terbentuk endapan, selanjutnya disaring, dan dicuci dengan akuades. Padatan ditriturasi dengan metanol. Padatan yang tidak larut disaring dan dikeringkan secukupnya. Padatan kering dilarutkan dalam CH_2Cl_2 . Padatan yang tidak larut disaring, kemudian pelarut pada filtrat diuapkan pada keadaan vakum hingga diperoleh padatan dengan berat yang konstan berwarna coklat muda. Rendemen 30%, titik leleh 260-265 °C. IR (pelet KBr) bilangan gelombang dalam cm^{-1} : 2862-2924 ($\text{Csp}^3\text{-H}$), 1743 (C=O), 1442-1627 (C=C), dan 1257 (C-O); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz; CDCl_3) δ dalam ppm: 4,78 dan 4,98 (ds, $-\text{CH}_2-$), 5,69 (s, C-H), 6,42 dan 6,90 (ds, Ar-H), dan 7,11-7,85 (m, Ar-H).

Uji Spektroskopi UV

Penentuan serapan elektronik

Senyawa hasil sintesis, senyawa (**1**), dilarutkan ke dalam kloroform sehingga diperoleh konsentrasi 8, 10, 15, 20, 50, dan 100 $\mu\text{g/mL}$. Secara teknis, 1 mg senyawa target dimasukkan ke dalam labu ukur 10 mL kemudian dimasukkan kloroform sebagai pelarut hingga batas tera labu. Larutan induk 100 $\mu\text{g/mL}$ lalu diencerkan hingga diperoleh konsentrasi yang sesuai. Serapan larutan senyawa lalu diukur pada rentang λ 200-400 nm menggunakan spektrofotometer UV-Vis dengan kuvet quartz 1 cm untuk mengetahui profil serapan elektronik dan λ_{maks} dari senyawa (**1**).

Harga ϵ (koefisien serapan molar) ditentukan menggunakan tiga larutan dengan konsentrasi berada pada kisaran 10^{-5} - 10^{-6} M dalam pelarut kloroform. Serapan dari masing-masing larutan direkam pada panjang gelombang maksimum dari senyawa (**1**) menggunakan kuvet quartz dengan panjang lintasan sebesar 1 cm. Suatu kurva garis lurus antara A versus konsentrasi molar kemudian diplotkan dan

nilai ϵ diperoleh dari nilai gradien kurva garis lurus tersebut (Chawla et al., 2011).

Uji fotostabilitas

Uji fotostabilitas yang digunakan pada penelitian ini mengacu pada metode yang digunakan penelitian sebelumnya (Chawla et al., 2011). Ke dalam labu ukur 10 mL dimasukkan 1 mg senyawa (**1**), kemudian ditambahkan kloroform hingga batas tera labu. Larutan yang dihasilkan diencerkan hingga diperoleh larutan dengan konsentrasi 8 $\mu\text{g/mL}$. Tiap larutan uji lalu dimasukkan ke dalam enam botol vial 10 mL masing-masing sebanyak 4 mL dan disinari dengan sinar UVB berkekuatan 0,389 mW/cm^2 selama 0, 5, 10, 15, 30, dan 60 menit. Setelah penyinaran, larutan (**1**) diukur serapannya pada kisaran λ 200-400 nm menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Spektrum setiap larutan uji pada rentang waktu penyinaran dibandingkan sehingga akan diketahui perubahan spektrum serapan senyawa uji. Senyawa yang berpotensi untuk dikembangkan sebagai tabir surya adalah turunan senyawa yang absorbansinya tidak menurun secara signifikan setelah disinari dengan lampu UVB.

Hasil dan Pembahasan

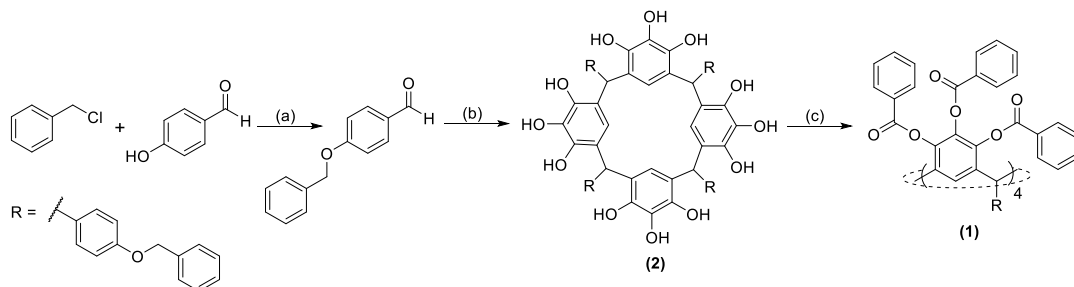
Sintesis senyawa (**1**) telah berhasil dilakukan. Sintesis dilakukan melalui tiga tahap yaitu sintesis 4-benziloksibenzaldehida, sintesis siklotetramer (**2**), dan esterifikasi senyawa (**2**) menghasilkan senyawa (**1**) (Gambar 2).

Sintesis 4-benziloksibenzaldehida

Reaksi benzilasi senyawa 4-hidroksibenzaldehida dilakukan dengan merefluks campuran senyawa 4-hidroksibenzaldehida, benzil klorida, dan KOH dalam pelarut etanol menghasilkan kristal putih kekuningan dengan rendemen 87%. Reaksi ini terjadi melalui mekanisme $\text{S}_{\text{N}}2$. Pada reaksi ini, KOH sebagai basa

mendeprotonasi gugus hidroksi pada 4-hidroksibenzaldehida menghasilkan anion arilat yang lebih lanjut berfungsi sebagai nukleofil kuat. Ion arilat dari 4-hidroksibenzaldehida kemudian bereaksi dengan benzil klorida menghasilkan ion klorida (Cl^-) (mengendap dalam bentuk KCl) sebagai gugus pergi. Reaksi samping

antara ion etoksida yang berasal dari etanol sebagai nukleofil dengan benzil klorida juga dapat terjadi. Namun, persentasenya relatif kecil mengingat keasaman gugus hidroksida pada etanol yang relatif kecil dibandingkan dengan gugus hidroksida pada 4-hidroksibenzaldehida (data tidak dipublikasikan).



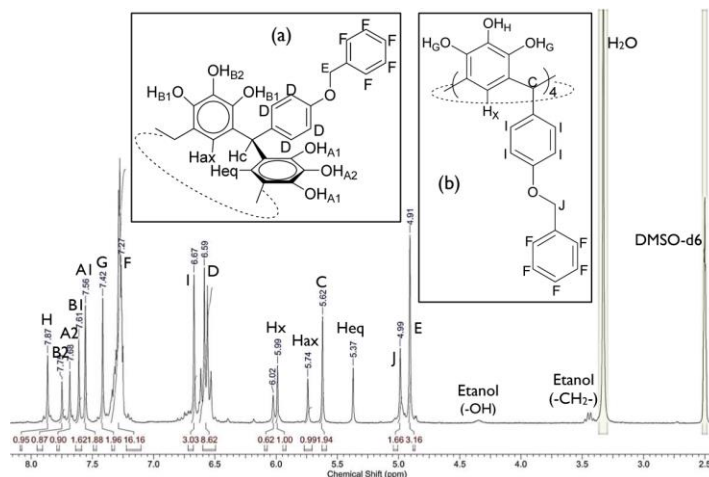
Gambar 2

Skema rancangan sintesis senyawa (1) (a) KOH, etanol absolut, refluks, 18 jam; (b) pirogalol, HCl pekat, etanol absolut, refluks, 24 jam; (c) benzoil klorida, piridina, 80°C , 6 jam.

Sintesis senyawa (2)

Sintesis senyawa (2) dilakukan dengan merefluks pirogalol dan 4-benziloksibenzaldehida dalam pelarut etanol dan katalis HCl menghasilkan padatan abu-abu kecoklatan dengan

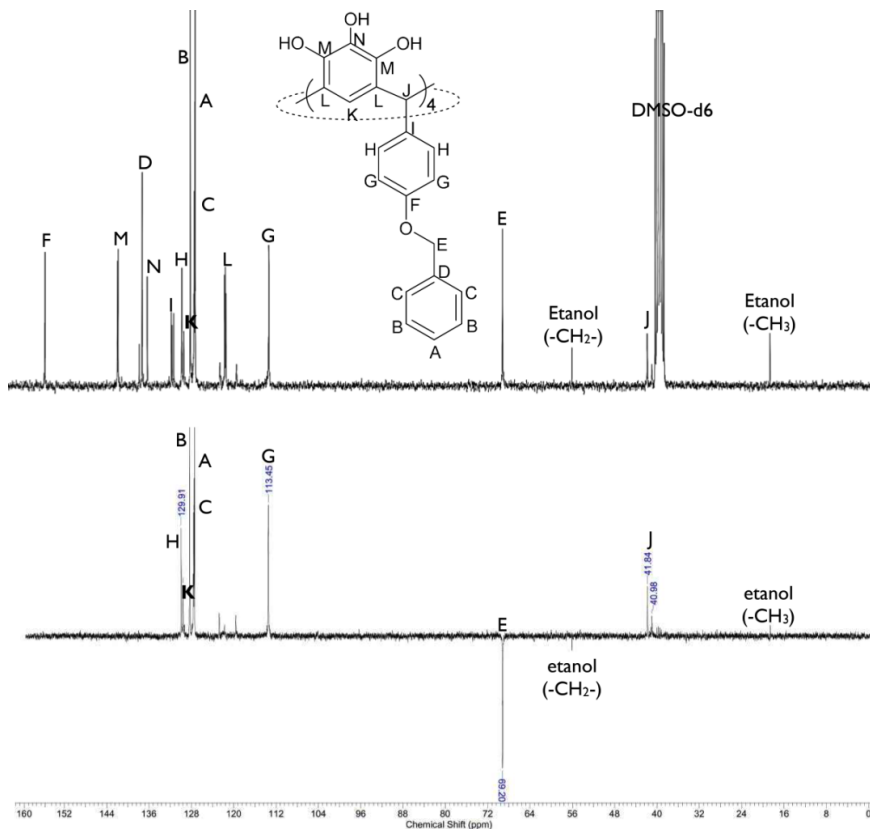
rendemen 93%. Padatan yang dihasilkan memiliki kelarutan yang rendah pada sebagian pelarut organik kecuali pada beberapa pelarut polar aprotik seperti DMSO, DMF, dan piridina.



Gambar 3. Spektra $^1\text{H-NMR}$ senyawa (2) (a) konformasi kursi (*rcct*), (b) konformasi mahkota (*recc*).

Spektra $^1\text{H-NMR}$ yang diperoleh dari sampel produk Pg4OBn menunjukkan bahwa setidaknya terdapat dua konformasi senyawa (**2**) yang dihasilkan (Maerz, 2011) (Gambar 3). Hal ini ditandai dengan diperolehnya dua set spektra yang terekam pada spektra $^1\text{H-NMR}$ dari proton metoksi, pirogalol, aril (R), dan hidroksi. Stereostruktur yang pertama yang terdeteksi adalah konformasi bentuk kursi (*rcct*). Konformasi kursi (*rcct*) diindikasikan dengan adanya dua singlet dari proton pirogalol pada δ 5,19 dan 5,72 ppm dimana masing-masing memiliki integrasi lebih kurang 0,5 proton dan puncak *doublet of doublet* pada δ 7,56-7,75 ppm. Konformasi mahkota (*rccc*) ditandai dengan adanya puncak singlet dari proton

pirogalol pada δ 5,99 dan 6,02 ppm dimana masing-masing memiliki integrasi lebih kurang 1 proton serta dua puncak singlet pada δ 7,42 dan 7,87 ppm. Puncak-puncak proton benzil dan jembatan metilen sendiri terdapat pada δ 7,27 dan 5,62 ppm dengan pola pembelahan multiplet dan singlet. Meskipun memiliki dua set spektra $^1\text{H-NMR}$, spektra $^{13}\text{C-NMR}$ dan DEPT-135 produk yang dihasilkan hanya terdiri dari satu set (Gambar 4). Hal ini menjadi bukti tambahan yang menguatkan bahwa dua set spektra yang terdapat pada spektra $^1\text{H-NMR}$ tidak berasal dari dua senyawa yang berbeda melainkan berasal dari senyawa (**2**) dengan dua konformasi.

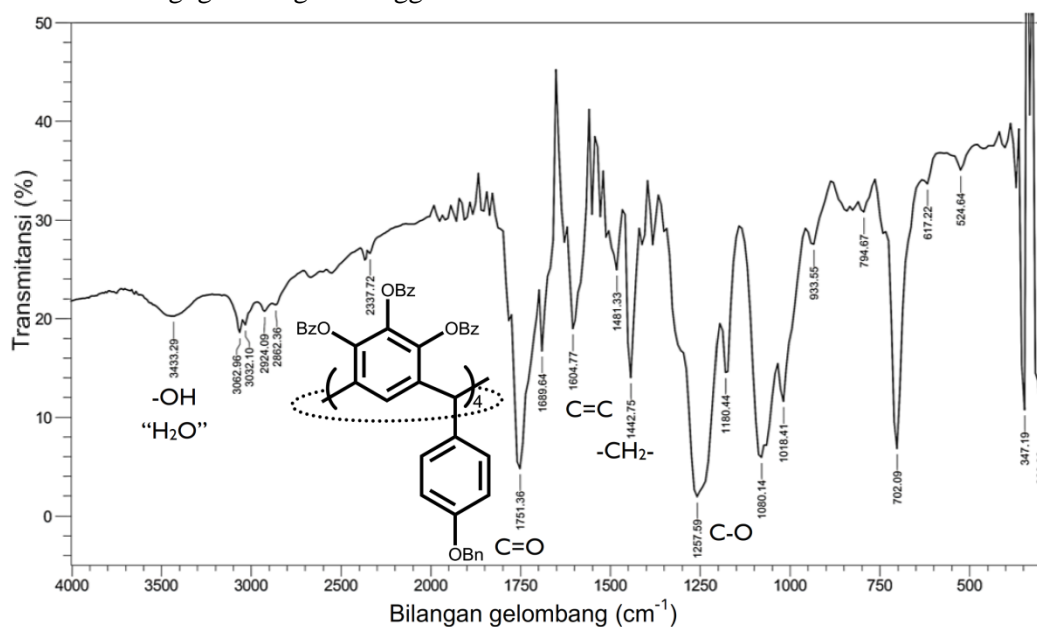


Gambar 4. Spektra $^{13}\text{C-NMR}$ dan DEPT-135 senyawa (**2**)

O-benzoilasi senyawa (1)

Senyawa (1) disintesis dengan memanaskan campuran senyawa (2) dan benzoil klorida menggunakan katalis piridina. Produk yang diperoleh berupa padatan kuning muda dengan rendemen sebesar 30% dan titik leleh sebesar 260-265°C. Titik leleh yang relatif rendah kemungkinan disebabkan oleh adanya konversi gugus hidroksi yang relatif polar menjadi gugus ester sehingga interaksi antara molekul menjadi lebih lemah. Karakterisasi gugus fungsi menggunakan

spektra IR menunjukkan bukti yang lebih jelas terkait pembentukan gugus ester pada (1) dimana puncak dengan serapan kuat yang melebar dari gugus hidroksi tidak lagi teramati pada daerah 3433 cm⁻¹ (Gambar 5). Puncak kecil yang terdapat pada daerah ini diyakini berasal dari molekul air yang masih tersisa pada padatan produk. Keberadaan air juga dapat diamati pada spektra ¹H-NMR di daerah δ 1,643 ppm (Gambar 6).



Gambar 5. Spektra IR senyawa (1)

Karakterisasi menggunakan spektra ¹H-NMR menunjukkan puncak-puncak yang bertumpang tindih dan sulit teridentifikasi pada daerah δ 7,11-7,85 ppm. Hal ini kemungkinan disebabkan oleh tingginya kompleksitas struktur dan adanya dua konformasi senyawa yang dihasilkan. Beberapa puncak dapat diidentifikasi dengan jelas seperti dua puncak singlet pada δ 4,78 dan 4,98 ppm berasal dari proton gugus metilen, puncak singlet pada δ 5,69 ppm dari proton jembatan methanetriyl, dan dua singlet dengan integrasi masing-masing sebesar

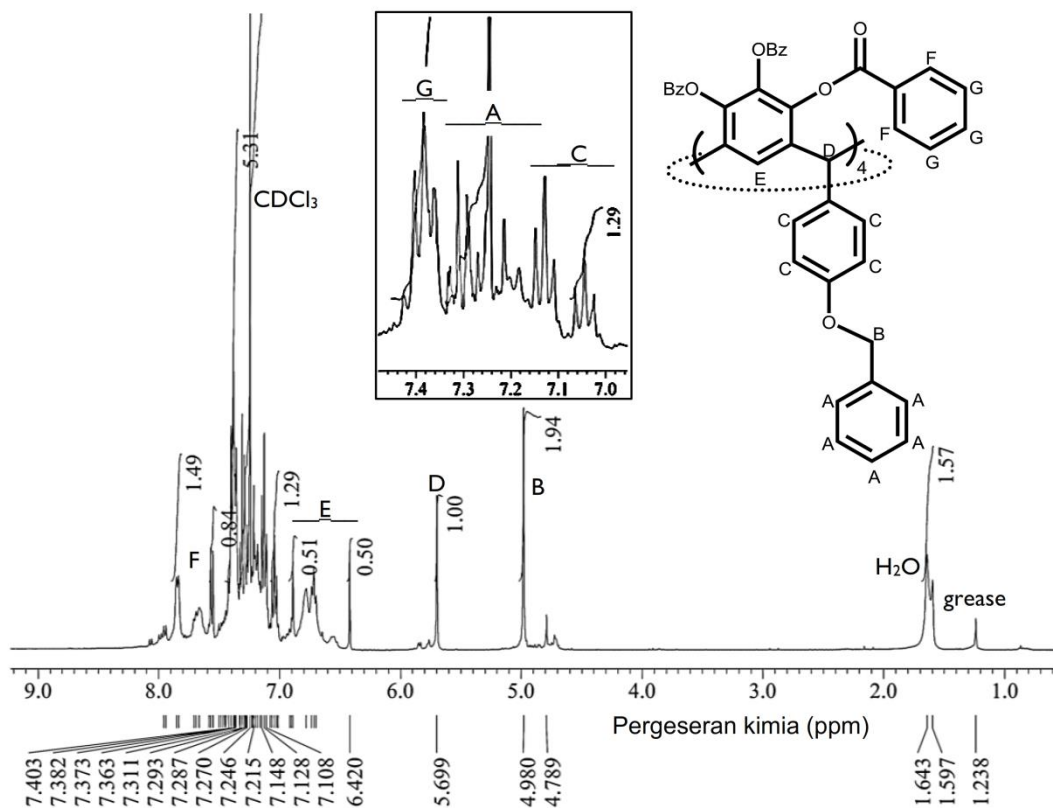
0,5 yang berasal dari proton pirogalol dari konformasi kursi pada δ 6,42 dan 6,90 ppm. Keberadaan puncak-puncak ini menunjukkan bahwa senyawa (1) telah terbentuk.

Penentuan serapan elektronik

Analisis serapan UV senyawa (1) dilakukan menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Mengingat rendahnya kelarutan dalam pelarut yang umum untuk pengukuran UV tabir surya (etanol, isopropanol, dan air), pengukuran serapan UV senyawa (1) dilakukan dalam pelarut

kloroform (CHCl_3). Kloroform sebenarnya tidak direkomendasikan sebagai pelarut dalam pengukuran serapan UV karena memiliki serapan elektronik di daerah UV (*cut off* 260 dan 240 nm), namun, penggunaan spektrofotometer UV-Vis

double beam dengan kloroform sebagai blanko dan koreksi *baseline* yang dilakukan sebelum pengukuran diyakini cukup valid dalam pengukuran baik kualitatif maupun kuantitatif.



Gambar 6. Spektra $^1\text{H-NMR}$ senyawa **(1)**

Senyawa **(1)** memiliki harga λ_{maks} sebesar 241 nm dan ϵ sebesar $191.841 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ dengan serapan radiasi UV pada daerah UVC (Gambar 7a). Senyawa ini relatif memiliki nilai ϵ yang sangat tinggi dibandingkan dengan nilai ϵ pada senyawa ester benzoat yang lain (Ungnade & Lamb, 1952). Tingginya harga ϵ senyawa **(1)** ini kemungkinan besar disebabkan oleh banyaknya kromofor dalam tiap molekul senyawa **(1)** (12 kromofor). Sebagaimana diketahui, tiap kromofor dapat berperilaku sebagai satu molekul sehingga dalam tiap satu molekul kaliks[4]pirogalolarena

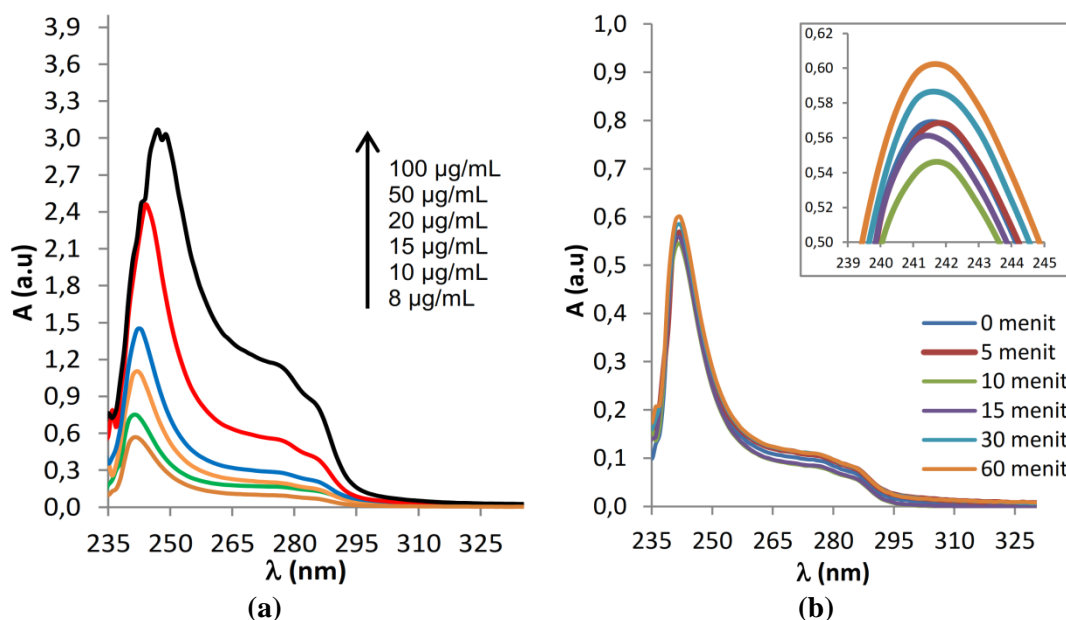
terdapat 12 kromofor yang berdiri sendiri (Lijanova, Moggio, Arias, Vazquez-Garcia, & Martínez-García, 2007).

Uji fotostabilitas

Uji fotostabilitas dilakukan dengan mengamati perubahan serapan larutan senyawa **(1)** setelah diradiasi dengan sinar UVB berkekuatan $0,389 \text{ mW/cm}^2$ selama 0, 5, 10, 15, 30, dan 60 menit. Secara umum, interaksi suatu molekul dengan radiasi UV akan menghasilkan molekul tereksitasi. Molekul tereksitasi lebih lanjut dapat kembali ke keadaan dasar dengan

serapan elektronik yang terjaga (stabil) atau bereaksi dengan spesi lain menghasilkan serapan elektronik yang naik, turun, atau tetap (tidak stabil). Senyawa (1) relatif memiliki fotostabilitas yang cukup baik dimana tidak perubahan serapan yang signifikan setelah diberi radiasi UVB selama 30 menit (Tabel 7b). Tingginya fotostabilitas senyawa (1) diyakini berasal dari stabilitas ikatan yang

cukup baik pada molekul senyawa (1) sehingga keberadaan radiasi UVB tidak terlalu berpengaruh pada kromofor. Selain itu, kajian literatur juga menunjukkan bahwa molekul ester benzoat sebagai kromofor utama pada senyawa (1) memang memiliki fotostabilitas yang cukup tinggi terhadap radiasi UV (Roscher, Lindemann, Bin Kong, Cho, & Jiang, 1994).



Gambar 7. Hasil pengujian spektroskopi senyawa (1) (a) profil serapan elektronik, (b) uji fotostabilitas

Kesimpulan

Senyawa turunan kaliks[4]pirogalarena teresterifikasi benzoat telah disintesis dalam tiga tahap dengan rendemen yang cukup baik. Senyawa hasil sintesis memiliki serapan elektronik pada daerah UVC dan harga ϵ yang relatif tinggi. Senyawa produk diketahui memiliki fotostabilitas yang sangat baik pada penyinaran dengan sinar UVB yang diyakini berasal dari stabilitas ikatan yang cukup baik pada senyawa produk.

Daftar Pustaka

- Abis, L., Arrighi, V., Cometti, G., Dalcanale, E., & Du Vosel, A. (1991). Deuterium NMR investigation of a new class of macrocyclic columnar liquid crystal. *Liquid Crystals*, 9(2), 277–284.
- Åhman, A., Luostarinen, M., Schalley, C. A., Nissinen, M., & Rissanen, K. (2005). Derivatisation of pyrogallarenes. *European Journal of Organic Chemistry*, (13), 2793–

- 2801.
- Bonsignore, S., Cometti, G., Dalcanale, E., & Du Vosel, A. (1990). New columnar liquid crystals correlation between molecular structure and mesomorphic behaviour. *Liquid Crystals*, 8(5), 639–649.
- Chawla, H. M., Pant, N., Kumar, S., Mrig, S., Srivastava, B., Kumar, N., & Black, D. S. (2011). Synthesis and evaluation of novel tetrapropoxycalix[4]arene enones and cinnamates for protection from ultraviolet radiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 105(1), 25–33. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2011.06.007>
- Cometti, G., Dalcanale, E., Vosel, A. Du, & Levelut, A.-M. (1990). New bowl-shaped columnar liquid crystals. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 163–165.
- Cometti, G., Dalcanale, E., Vosel, A. Du, & Levelut, A. M. (1992). A new, conformationally mobile macrocyclic core for bowl-shaped columnar liquid crystals. *Liquid Crystals*, 11(1), 93–100.
- Cotterill, A. S., Hartopp, P., Jones, G. B., Moody, C. J., Norton, C. L., O'Sullivan, N., & Swann, E. (1994). Cyclopropamitosenes, novel bioreductive anticancer agents. Synthesis of 7-methoxycyclopropamitosene and related indolequinones. *Tetrahedron*, 50(25), 7657–7674.
- Dondoni, A., & Marra, A. (2010). Calixarene and calixresorcarene glycosides: Their synthesis and biological applications. *Chemical Reviews*, 110(9), 4949–4977.
- Kumar, S., Chawla, S., & Zou, M. C. (2017). Calixarenes based materials for gas sensing applications: a review. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 88(3–4), 129–158.
- Lijanova, I. V., Moggio, I., Arias, E., Vazquez-Garcia, R., & Martínez-García, M. (2007). Highly fluorescent dendrimers containing stilbene, and 4-styrylstilbene with resorcinarene cores: synthesis and optical properties. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 7(10), 3607–3614.
- Maerz, A. K. (2011). *Synthesis and characterization of host-guest complexes: Metal-organic nanocapsules using aryl-substituted pyrogallol[4]arenes*. University of Missouri-Columbia.
- Natarajan, N., Brenner, E., Sémeril, D., Matt, D., & Harrowfield, J. (2017). The Use of resorcinarene cavitands in metal-based catalysis. *European Journal of Organic Chemistry*, 2017(41), 6100–6113.
- Ngurah, B. I. G. M., Jumina, J., Anwar, C., Sunardi, S., & Mustofa, M. (2017). Synthesis and in vitro evaluation of C-methylcalix[4]resorcinaryl octacinnamate as the sunscreen. *Indonesian Journal of Chemistry*, 17(1), 63.
- Nimse, S. B., & Kim, T. (2013). Biological

applications of functionalized calixarenes. *Chemical Society Reviews*, 42(1), 366–386.

- Roscher, N. M., Lindemann, M. K. O., Bin Kong, S., Cho, C. G., & Jiang, P. (1994). Photodecomposition of several compounds commonly used as sunscreen agents. *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, 80(1–3), 417–421.
- Ugnade, H. E., & Lamb, R. W. (1952). The absorption spectra of benzoic acid and esters. *Journal of the American Chemical Society*, 74(15), 3789–3794.