

REDUKSI SENYAWA 6-AMINO-5-NITROSO URASIL MENJADI 5,6-DIAMINOURASIL (STUDI PENDAHULUAN)

* Suhartana, ** Bambang Rusdiarso, ** Narsito
* FMIPA – KIMIA Universitas Diponegoro Semarang
** FMIPA – KIMIA Universitas Gadjah Mada Yogyakarta.

ABSTRAK

Telah dilakukan sintesis dan reduksi senyawa 6-Amino-5-Nitroso Urasil (6-A-5-NU) menjadi 5,6 diaminourasil (DAU). Analisis kualitatif dilakukan dengan penentuan titik leleh dan spektra IR. Senyawa 5,6- Diaminourasil (DAU) disintesis dari urea dan etilsianoasetat dalam suasana enolat. Reaksi diawali dengan melalui pembentukan senyawa hasil antara senyawa 6-amino urasil, dan 6-Amino-5-Nitroso Urasil (keduanya madya yang stabil), sebelum diperoleh senyawa hasil akhir DAU. Hasil DAU yang diperoleh mempunyai titik leleh 249-254^oC (literatur 257-258^oC) dan rendemen yang diperoleh adalah 80,86%, kondisi optimum diperoleh dengan memakai reduktor amonium sulfida, dan suhu 40^o C.

Kata Kunci: 6- aminourasil, 6-A-5-NU and DAU

REDUCTION OF 6-AMINO-5-NITROSO URACYL TO 5,6-DIAMINOURACYL (INNTRODUCTION STUDY)

ABSTRACT

It has been studied the synthesis of 5,6 -diamino uracyl (DAU), via reduction from 6-amino-5-nitroso uracyl (6-A-5-NU) . The characterization of synthesized compounds were performed with qualitative test by measuring their melting point, and analyzing infra red (IR) spectra. The DAU was prepared from urea and ethyl cyanoacetate in enolat medium. Reaction was occur with the following mechanism, ie: formation of 6-amino uracyl and 6-A-5-NU (both compounds are stable intermediate), before the final product DAU was obtained. The DAU as result, has melting point 249-254^oC (literatur 257-258^oC), and the rendemen process is 80,86%, optimum condition was obtained with ammonium sulfide as reductor and temperature at 40^oC.

Key word: 6- aminouracyl, 6-A-5-NU and DAU

PENDAHULUAN

Untuk keperluan yang sangat selektif (order ppm), diperlukan suatu ligan yang mempunyai selektifitas tinggi. Menurut peneliti terdahulu (Colasio dkk, 1990 dan Colasio dkk, 1991, serta Doubler dkk, 1988), turunan purine diketahui mempunyai selektifitas yang cukup tinggi.

Reduksi Senyawa 6-Amino-5-Nitroso-urasil menjadi 5,6-diaminourasil adalah merupakan bagian awal dari sintesis turunan purin tersebut.

Sintesis turunan purin dilakukan dengan memakai urea dan etil siano asetat dalam suasana enolat, kemudian direfluks pada suhu 80^oC, hingga diperoleh padatan putih dari 6-aminourasil. Hasil 6-aminourasil yang diperoleh kemudian di nitrosasi sehingga didapat senyawa 6-amino5-nitroso urasil (6-A-5-NU). Senyawa 6-A-5-NU yang diperoleh direduksi sehingga diperoleh senyawa 5,6-diaminourasil (DAU).

Fakta di laboratorium menunjukkan bahwa tidak semua reduktor yang ada mampu bertindak sebagai reduktor yang optimal. Untuk itu perlu dicari optimasi reaksi reduksi dari 6-amino-5-nitroso urasil menjadi DAU. Optimasi reaksi reduksi ini perlu dilakukan karena randemen pada reaksi ini sangat rendah. Optimasi dilakukan dengan membidik variabel waktu kontak reaksi, suhu dan macam reduktor yang digunakan.

Metodologi Penelitian

Tujuan penelitian ini adalah mempelajari sintesis dan karakterisasi DAU, dengan tujuan memperoleh kondisi optimal pada sintesis senyawa tersebut.

Cara yang dapat digunakan untuk sintesis turunan purine/theophiline, yaitu memakai cara Traube, menggunakan bahan baku urea, asam sianat asetat dalam suasana enolat. Ada 3 tahapan penting untuk sintesis senyawa DAU tersebut, yakni:

1. Pembentukan cincin urasil, pada tahapan ini urea dan etil sianat asetat direaksikan dalam suasana enolat, sehingga diperoleh padatan putih dari 6-amino urasil.
2. Reaksi nitrosasi, hasil 6-amino urasil yang diperoleh direaksikan dengan gugus nitroso (dibuat dengan mereaksikan asam nitrit dan asam asetat glasial) sehingga diperoleh padatan merah muda dari 6-amino-5-nitroso-urasil.
3. Reaksi reduksi, hasil senyawa 6-amino-5-nitroso-urasil direduksi dengan

reduktor sehingga diperoleh padatan kuning dari senyawa DAU.

Uji terhadap keberhasilan sintesis dilakukan dengan pengukuran titik leleh dan analisis spektra IR yang diperoleh.

HASIL DAN PEMBAHASAN

A. Sintesis 5,6-Diamino Urasil (DAU)

Analisis terhadap keberhasilan sintesis DAU dilacak dengan uji sifat fisika dan uji spektroskopi IR. Uji sifat fisika adalah untuk membandingkan sifat fisik senyawa hasil sintesis dengan sifat fisik senyawa dari peneliti terdahulu (literatur). Spektroskopi IR digunakan untuk melacak gugus fungsional yang dimiliki oleh suatu senyawa urasil tersebut.

Reaksi reduksi senyawa 6-amino-5-nitroso-urasil menjadi DAU adalah suatu tahapan terakhir dalam sintesis DAU. Sintesis diawali dengan menggunakan bahan baku urea dan etil sianat asetat melalui beberapa tahap, yakni dimulai dengan pembentukan senyawa hasil antara senyawa 6-aminourasil, dan 6-amino-5-nitroso-urasil (keduanya madya yang stabil), sebelum dikenakan reaksi reduksi hingga diperoleh senyawa hasil akhir DAU.

Oleh karena itu keberhasilan sintesis DAU diuji dengan sifat fisik (warna, aroma, bentuk dan titik leleh) dan uji spektroskopi IR. Dari analisis sifat fisik yang dilakukan, titik leleh (TL) antara 6-amino-5-nitroso-urasil hasil penelitian adalah 192,2-193,0°C sedangkan literatur 195°C. Senyawa 5,6 -diaminourasil (DAU) hasil penelitian titik leleh 334-336°C, sementara literatur pada 338°C. Dari data terli-

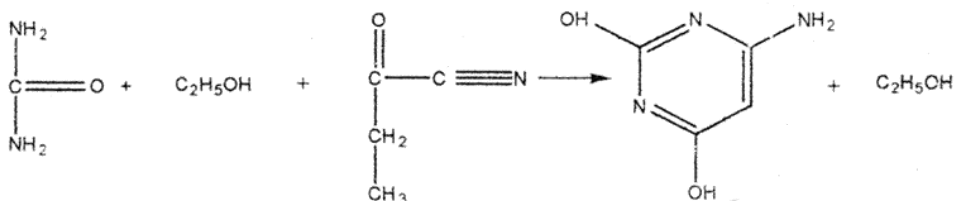
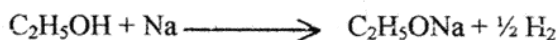
hat, ternyata titik leleh hasil penelitian tidak berbeda secara signifikan dengan titik leleh senyawa yang telah dilaporkan oleh peneliti terdahulu (Raymond & Speer, 1953). Hal ini menunjukkan bah-

wa senyawa hasil sintesis yang diperoleh dalam penelitian ini merupakan senyawa yang dikehendaki. Secara rinci hasil analisis secara fisik tersebut dapat dituliskan sebagai berikut:

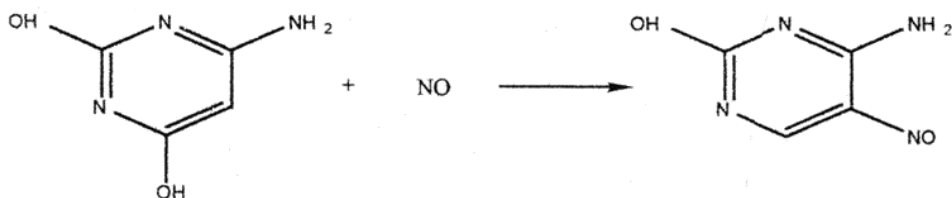
No	Tahap Sintesis	Sifat Fisik Hasil Sintesis Warna Aroma Bentuk TL	Efisiensi Hasil
1.	Sintesis 6-amino-5-nitroso urasil a. Pembuatan 6-amino urasil - Hasil Penelitian - Literatur	Putih kecoklatan Agak asam Cair -	96,8%
		Putih kecoklatan Agak asam Cair -	98,5%
	b. Konversi dari 6-amino-urasil menjadi 6-amino-5-nitroso- urasil - Hasil Penelitian - Literatur	Merah muda Agak asam Padat 192- 193°C	91,99%
		Merah muda Agak asam Padat 195°C	95,5%
2.	Konversi dari 6-amino-5-nitrosourasil menjadi 5,6-diaminourasil. - Hasil Penelitian - Literatur	Kuning kecoklatan agak busuk Padat 334-336° C	30,44%
		Kuning kecoklatan agak busuk Padat 338° C	90,6 %

Adapun reaksi yang terjadi adalah dapat dijabarkan secara singkat sebagai berikut:

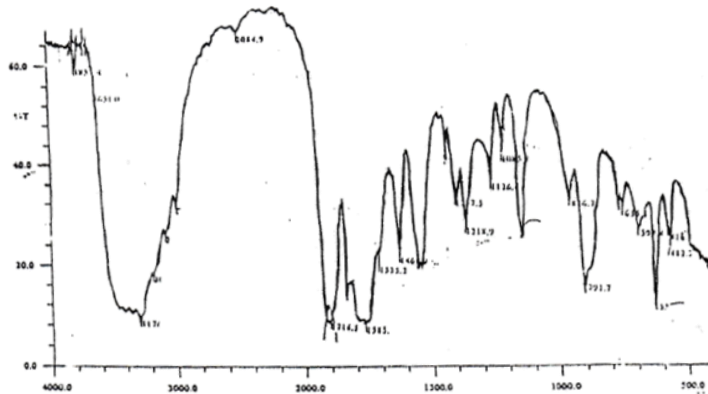
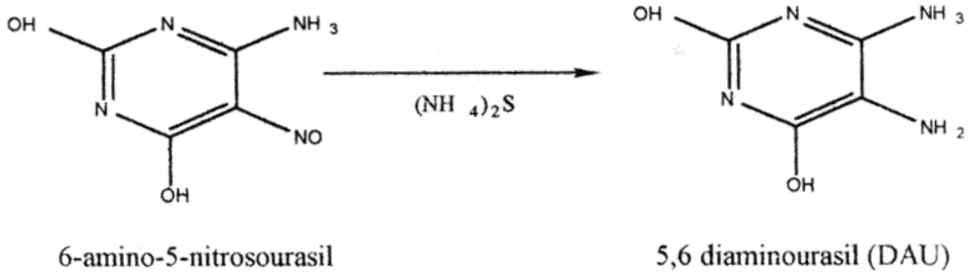
1. Siklisasi Pembentukan Cincin Urasil



2. Reaksi Nitrosasi



3. Reaksi Reduksi



Gambar 1. Spektra infra merah senyawa DAU .

Analisis spektra IR

Senyawa yang dianalisis dengan spektroskopi IR, yakni 5,6-diaminourasil (DAU). Spektra IR yang dihasilkan seperti pada gambar di atas.

Spektra IR senyawa 5,6-diaminourasil adalah khas pada serapan gugus amino CO – NH – CO. Senyawa DAU mempunyai serapan pada daerah $1716,5\text{ cm}^{-1}$ dan 1670 cm^{-1} . Serapan pada panjang gelombang tersebut, hal ini berarti menunjukkan keberadaan senyawa amina, yang merupakan salah satu gugus fungsi pada senyawa/cincin urasil. Ikatan rangkap gugus karbonil pada cincin urasil dapat terlihat munculnya spektra pada sekitar 1700 cm^{-1} dan juga spektra everton pada

sekitar 3400 cm^{-1} . Kedua spektra khas tersebut merupakan indikasi kuat terhadap keberadaan gugus fungsional amina dan karbonil pada cincin urasil yang diperoleh.

Analisis Efisiensi Hasil

Efisiensi hasil pada reaksi konversi dari 6-amino-nitrosourasil menjadi 5,6-diaminourasil mempunyai harga yang cukup mencolok antara hasil penelitian dan literatur. Dalam literatur zat yang digunakan sebagai reduktor adalah amonium hidrosulfida, sedang dalam penelitian, reduktor yang digunakan adalah amonium sulfida, natrium sulfida dan natrium sulfit

Efisiensi hasil yang diperoleh dengan reduktor amonium hidrosulfida adalah 98%. Sementara hasil percobaan laboratorium yang ada untuk reduktor amonium sulfida diperoleh efisiensi hasil 30,44%, untuk reduktor natrium sulfida diperoleh efisiensi hasil 12,02 % dan untuk reduktor natrium sulfit diperoleh efisiensi hasil 9,48%. Dalam percobaan/penelitian ini reduktor yang optimal dipakai adalah amonium sulfida, hal ini disebabkan karena amonium sulfida adalah termasuk dari garam yang mudah terhidrolisa, sehingga zat tersebut mudah untuk bertindak sebagai reduktor. Menurut Pearson, basa lunak akan bereaksi dengan asam lunak, sementara basa kuat akan bereaksi dengan asam kuat. Gugus sulfida tergolong basa lunak, sehingga gugus tersebut juga hanya akan bereaksi bagus dengan gugus asam lunak juga. Pada hal gugus nitro adalah tergolong asam lunak, sehingga sangat logis jika gugus sulfida mampu mereduksi secara optimal terhadap gugus nitro tersebut.

Sementara jika dibandingkan antara kemampuan reduksi amonium hidrosulfida dengan amonium sulfida adalah cukup mencolok, perbedaan efisiensi hasil ini disebabkan kemampuan mereduksi amoniumsulfida lebih rendah dari pada amonium hidrosulfida.

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian dan pembahasan yang telah dilakukan dapat ditarik kesimpulan sebagai berikut :

1. Senyawa 6-amino-5-nitrosourasil dapat direduksi menjadi 5,6 diamino

urasil, dengan memakai reduktor amonium sulfida .

2. Senyawa 5,6-diaminourasil yang diperoleh mempunyai titik leleh 334–336^oC dan rendemen proses berkisar 30,44%.

SARAN

1. Setiap tahapan sintesis perlu dilakukan tambahan metode karakterisasi yang lain, misal spektroskopi massa dan spektroskopi H NMR.
2. Perlu dikaji macam- macam reduktor lain yang dapat digunakan untuk reduksi senyawa 6-amino-5-nitrosourasil agar diperoleh hasil sintesis yang lebih optimal.

DAFTAR PUSTAKA

1. Colasio E., Romerusa R., Ruiz J., Gutierrez Zorrilla, JM., Martinez-Ripoll, and Roman P., (1990), "Gold Metal Phosphine Complexes Mercaptooxopurine Base Interactions, Molecular and Crystal Structure of (8- Mercaptotheophyllinato)(Triphenylphosphine) Gold(I)", *Inorganic Chem.*, 30, hal: 3743 – 3749.
2. Colasio E., Cuesta R., Gutierrez- Zorrilla JM., Luque A., Roman P., Giraldi T., and Taylor MR., (1996), "Gold Purine Interactions Synthesis and Characterization of cyclic and open Chain Polynuclear and bis (phosphine) as Bridging ligands", *Inog. Chem.*, 27, p: 2518- 2523.
3. Miessler, G.I. and Tarr D.A. (1990), *Inorganic Chemistry*, Prentice Hall, New York, hal: 182 – 183.
4. Skoog, RH (1981), "Modern Methods in Analytical Chemistry", Mc Graw Hill Publishing Company, New York.
5. Speer HJ and Raymond LA (1953), *J. Am. Chem. Soc.*, 75 ,hal 114 – 115.