

Ismiyarto-Sintesis Kompleks Mn(II)-Basa Schiff Karboksimetil Kitosan-Salisilaldehida dan Uji Aktivitasnya Sebagai Antibakteri

by Ismiyarto Sintesis Kompleks Mn(ii)-basa Schiff Karboksimetil

Submission date: 23-Feb-2021 11:34AM (UTC+0700)

Submission ID: 1515889800

File name: Artikel_Ismiyarto_dkk_UIN_Jakarta_-_tanpa_comments.docx (479.54K)

Word count: 4413

Character count: 30005

Sintesis Kompleks Mn(II)-Basa Schiff Karboksimetil Kitosan-Salisilaldehida dan Uji Aktivitasnya Sebagai Antibakteri

Ismiyarto^{1*}, Niken WS¹, Purbowatiningrum RS¹, Ngadiwiyana¹, Nor Basid AP¹, Damar NB¹

¹⁹
Departemen Kimia, Fakultas Sains dan Matematika, Universitas Diponegoro, Jl. Prof. H. Soedarto SH
Tembalang Semarang

e-mail: ismiyarto@live.undip.ac.id

Abstrak.

¹
Penelitian ini bertujuan untuk memperoleh kompleks Mn(II)-basa Schiff karboksimetil kitosan-salisilaldehida untuk meningkatkan aktivitas antibakterinya. Pertama dilakukan sintesis karboksimetil kitosan dari 6,17 mmol kitosan dan variasi mol asam monokloroasetat, kemudian diuji aktivitas antibakterinya terhadap *Staphylococcus aureus* (G. positif) dan *Eschericia coli* (G. negatif). Kedua dilakukan sintesis basa Schiff karboksimetil kitosan-salisilaldehida dari karboksimetil kitosan yang dihasilkan dengan salisilaldehida. Pada tahap ketiga, basa Schiff karboksimetil kitosan-salisilaldehida dikomplekskan dengan $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ selanjutnya dikarakterisasi dengan FTIR, spektrofotometer UV-Vis, dan AAS serta dilakukan uji aktivitas antibakteri dengan metode difusi cakram terhadap *Staphylococcus aureus* (G. positif) dan *Eschericia coli* (G. negatif). Hasil penelitian menunjukkan karboksimetil kitosan dengan variasi mol asam monokloroasetat 3,25 mmol dengan derajat substitusi 38,7% dan rendemen 43% (b/b) memiliki aktivitas antibakteri terbesar terhadap *Staphylococcus aureus* (diameter zona bening 14 mm) dan *Eschericia coli* (diameter zona bening 15 mm). Produk basa Schiff karboksimetil kitosan-salisilaldehida berupa padatan berwarna kuning kecoklatan dengan rendemen 64% (b/b) dan memiliki aktivitas antibakteri terhadap *Staphylococcus aureus* (diameter zona bening 11 mm) dan *Eschericia coli* (diameter zona bening 13 mm). Produk kompleks Mn(II)-basa Schiff karboksimetil kitosan-salisilaldehida berupa padatan berwarna hitam dengan rendemen 59% (b/b) dan memiliki aktivitas antibakteri terhadap *Staphylococcus aureus* (diameter zona bening 13 mm) dan *Eschericia coli* (diameter zona bening 17 mm).

Kata kunci : karboksimetil kitosan, basa Schiff, kompleks, aktivitas antibakteri

1. Pendahuluan

Salah satu upaya untuk mengatasi permasalahan kesehatan yang disebabkan oleh bakteri adalah pengembangan senyawa antibakteri dengan aktivitas antibakteri yang lebih baik. ⁴ Salah satu senyawa yang dapat digunakan sebagai antibakteri adalah kitosan, yang merupakan modifikasi dari kitin yang keberadaannya melimpah di alam (Shanmugam dkk, 2016), Kitin merupakan komponen struktural terbesar dari kulit *Crustaceae* seperti udang, rajungan dan kepiting, selain itu kitin juga terdapat pada dinding sel jamur (Kurozumi dkk., 2019). Selain itu kitosan bersifat biokompatibel, biodegradabel, ²⁸ non toksik, non imunogenik dan non karsinogenik, oleh karena itu kitosan memiliki aplikasi prospektif di berbagai bidang seperti

biomedis dan pengolahan air limbah (Al-Issa dkk, 2017). Kitosan merupakan polimer kationik, sehingga dapat berinteraksi dengan fosfolipid dari dinding sel bakteri gram negatif yang bermuatan negatif (Yin dkk., 2012). Sehingga kitosan memiliki aktivitas antibakteri yang lebih baik terhadap bakteri gram negatif dibanding gram positif karena dinding sel bakteri gram positif tidak terdapat fosfolipid (Fouda, 2013)

Kitosan memiliki kelarutan yang rendah di dalam air, sehingga membatasi kebermanfaatannya (Darmokoesoemo, 2018). Untuk mengatasi keterbatasan tersebut dilakukan modifikasi kimia pada kitosan, salah satunya menjadi karboksimetil kitosan (Rahmani dkk, 2016). Karboksimetil kitosan terbentuk dari reaksi karboksimetilasi dengan asam monokloroasetat. Karboksimetil kitosan memiliki kelarutan dalam air yang lebih tinggi dibanding kitosan, sehingga diharapkan memiliki aktivitas antibakteri yang lebih baik dibanding kitosan, dimana gugus -COOH pada karboksimetil kitosan dapat berikatan hidrogen dengan bagian hidrofilik dari membran sel bakteri (Fei Liu dkk., 2001). Selain itu kitosan memiliki gugus imina primer sehingga dapat dimodifikasi menjadi basa Schiff. Basa Schiff merupakan senyawa yang memiliki gugus fungsi imina ($>C=N-$) (Tamer, 2016), dimana gugus tersebut memiliki pasangan elektron bebas pada N dapat membentuk ikatan hidrogen dengan bagian hidrofilik dari membran bakteri (Nworie dkk., 2016). Basa Schiff memiliki pasangan elektron bebas yang dapat didonorkan kepada atom pusat dalam pembentukan kompleks dengan logam Mn. Logam Mn memiliki sifat biokompatibel, dimana dalam jumlah kecil Mn berperan dalam reaksi biokimia pada tubuh, sehingga logam Mn dapat diaplikasikan dalam dunia biomedis (Ali, 2007). Dengan pembentukan kompleks tersebut dapat meningkatkan aktivitas antibakteri dari basa Schiff, dimana dengan pembentukan kompleks tersebut meningkatkan muatan kationik dari basa Schiff sehingga meningkatkan interaksinya dengan bagian membran dan DNA bakteri yang bermuatan negatif (Parrey et al., 2014).

Sebelumnya telah dilakukan penelitian mengenai sintesis basa Schiff karboksimetil kitosan-salisilaldehida dan uji aktivitas antibakterinya oleh Abdel-Monem dkk, 2020, penelitian mengenai pembentukan kompleks Mn(II)-basa Schiff karboksimetil kitosan-salisilaldehida hasil reaksi antara basa Schiff karboksimetil kitosan-salisilaldehida dengan $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ belum pernah dilaporkan. Diharapkan kompleks Mn(II)-basa Schiff karboksimetil kitosan-salisilaldehida memiliki aktivitas antibakteri yang lebih baik dibanding kitosan dan turunan kitosan lainnya.

2. Metode Penelitian

2.1 Alat dan Bahan

Alat-alat yang digunakan pada penelitian ini adalah alat gelas standar penelitian, viscometer Ubbelohde, satu set alat refluks, neraca analitik, *Laminar Air Flow*, inkubator Memert IN55, orbital shaker, autoklaf, mikro pipet 10-100 μL , jarum ose, cawan petri, spreader, pinset, Hitachi UH5300 UV-Vis (*Ultra Violet- Visible*) *spectrophotometer*, Shimadzu Prestige 21 *Fourier Transform Infrared (FTIR) spectrophotometer*, dan Perkin-elmer Anlyse 100 *Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS)*.

Bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah salisilaldehid p.a (*Merck*), kitosan (*Chimultiguna*), asam monokloroasetat (*Merck*), isopropanol (*Brataco*), asam asetat glasial p.a (*Merck*), NaOH (*Merck*), $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (*Merck*), etanol p.a. (*Merck*), akuades, *nutrient* agar (*Merck*), pepton (*Merck*), ekstrak ragi (*Merck*), kertas saring Whatmann No. 42, pH indikator universal, amoksilin, dan alkohol 70%.

2.2 Prosedur Penelitian

Penelitian ini diawali dengan identifikasi kitosan perdagangan yang digunakan, kemudian dilakukan sintesis karboksimetil kitosan dengan mereaksikan kitosan dengan asam monokloroasetat kemudian dilakukan analisis dengan FTIR dan uji aktivitas antibakteri. Kemudian dilakukan sintesis basa Schiff karboksimetil kitosan-salisilaldehida dan basa Schiff karboksimetil kitosan-benzaldehida, kemudian dilakukan analisis dengan spektrofotometri UV-Vis dan FTIR serta uji antibakteri. Selanjutnya basa Schiff karboksimetil kitosan-salisilaldehida dikomplekskan dengan $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dan dilakukan analisis dengan spektrofotometri UV-Vis, FTIR dan AAS serta uji aktivitas antibakteri.

2.2.1 Identifikasi Kitosan yang Digunakan untuk Sintesis

2.2.1.1 Penentuan Derajat Deasetilasi

Kitosan yang akan digunakan untuk sintesis dianalisis dengan spektrofotometri inframerah. Dari spektra inframerah tersebut dapat dilakukan perhitungan derajat deasetilasi (DD %) dengan metode *base line*, dengan cara membandingkan absorbansi pada bilangan gelombang gugus N-asetil ($1650\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ (A1655) dengan absorbansi pada bilangan gelombang gugus NH_2 ($3500\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ (A3450)).

2.2.1.2 Penentuan Berat Molekul

Penentuan berat molekul dilakukan dengan metode viskometri. 1 g kitosan dilarutkan dalam campuran larutan asam asetat dan NaCl dengan perbandingan 3:1. Konsentrasi larutan kitosan dibuat variasi menjadi 0,1% ; 0,2% ; 0,3% dan 0,4% dan 0,5%. Setelah itu ukur waktu

alirnya dengan Viskometer Ubelohde. Kemudian penentuan berat molekul dilakukan dengan persamaan Marck-Houwink.

2.2.2 Sintesis Karboksimetil Kitosan

Tiga variasi mol asam monokloroasetat 0,00325; 0,00423; dan 0,0091 mol pada labu leher tiga yang berbeda dilarutkan 2 mL isopropanol, kemudian ditambahkan tetes demi tetes ke dalam 1 g kitosan (0,0047 mol) yang telah dilarutkan dengan 40 mL asam asetat 2% (v/v) dan telah ditambah NaOH 1,35 g. Campuran larutan diaduk dan dipanaskan pada suhu 50 °C selama 4 jam. Produk diendapkan dengan etanol. Endapan yang diperoleh disaring dengan corong Buchner dan dicuci dengan akuades serta etanol 70%, lalu dikeringkan dengan pada suhu 50-80 °C. Masing-masing karboksimetil kitosan dianalisis dengan spektrofotometri FTIR dan diuji sifat antibakterinya.

2.2.3 Sintesis Basa Schiff Karboksimetil Kitosan-Salisilaldehida

Basa Schiff disintesis dengan mereaksikan 1 g karboksimetil kitosan (CMC) hasil sintesis dilarutkan pada 20 mL asam asetat 2% kemudian dilakukan penambahan salisilaldehida 0,00137 mol atau benzaldehida 0,00147 mol (benzaldehyde digunakan sebagai pembanding untuk mengetahui pengaruh adanya substituen pada benzena terhadap aktivitas antibakteri) dalam etanol (1:1), lalu direfluks pada 50-60 °C selama 5 jam. Kemudian diendapkan dengan menggunakan NaOH 5%. Endapan disaring dengan corong Buchner dan dicuci dengan akuades dan etanol. Kemudian endapan disaring dan dikeringkan dengan menggunakan oven pada suhu 50 °C. Produk reaksi dikarakterisasi dengan spektrofotometri UV-Vis dan spektrofotometri FTIR serta diuji aktivitas antibakterinya.

2.2.4 Sintesis Kompleks Mn(II)-Basa Schiff Karboksimetil Kitosan-Salisilaldehida

Kompleks basa Schiff didapatkan dengan mereaksikan 0,2 gram Basa Schiff karboksimetil kitosan-salisilaldehida hasil sintesis yang dilarutkan dalam 20 mL asam asetat 2% dan 0,27 g (0,00136 mol) $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dalam 20 mL pelarut etanol ditambahkan perlahan-lahan ke dalam larutan basa Schiff karboksimetil kitosan-salisilaldehida. Perbandingan mol basa Schiff karboksimetil kitosan-salisilaldehida dengan $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 1:1. Campuran diaduk dan dipanaskan selama 6 jam pada suhu 60 °C. produk yang dihasilkan diendapkan menggunakan NaOH 5% kemudian disaring. Hasil penyaringan dicuci dengan akuades dan etanol kemudian dikeringkan dengan oven. Produk reaksi dikarakterisasi dengan spektrofotometri UV-Vis, spektrofotometri FTIR dan AAS serta diuji aktivitas antibakterinya.

2.2.5 Pengujian Aktivitas Antibakteri

Sebanyak 1 g *nutrient* agar dilarutkan dalam 50 mL akuades yang telah berisi 0,025 g ekstrak ragi dan 0,125 g pepton. Campuran diaduk kemudian dilakukan sterilisasi menggunakan autoklaf selama 45 menit bersama dengan jarum ose dan tabung reaksi. Penanaman bakteridilakukan dalam *Laminar Air Flow*. Media agar dimasukan ke dalam tabung reaksi dan diletakan dengan kemiringan $\pm 30^\circ$. Koloni bakteri *Staphylococcus aureus* dan *Escherichia coli* ditanam ke dalam media agar miring dalam tabung reaksi dengan cara digores menggunakan jarum ose. Hasil penanaman bakteri diinkubasi selama 24 jam.

2.2.6 Pembuatan Inokulum Bakteri

Sebanyak 0,05 g ekstrak ragi dan 0,25 g pepton dilarutkan dalam 100 mL akuades. Campuran diaduk dan dimasukan ke dalam tiga buah erlenmeyer kemudian dilakukan sterilisasi menggunakan autoklaf selama 45 menit bersama jarum ose. Stok bakteri yang telah diinkubasi selama 24 jam disuspensikan ke dalam media nutrien broth. Suspensi bakteri diinkubasi selama 2 jam dalam inkubator shaker. Pengukuran absorbansi dilakukan setiap 2 jam sekali pada panjang gelombang 600 nm untuk mendapatkan kekeruhan suspensi bakteri yang sama dengan kekeruhan larutan standar skala 0,5 *McFarland*.

2.2.7 Preparasi Larutan Senyawa Uji

Larutan uji dibuat dengan melarutkan 1 mg tiga sampel karboksimetil kitosan, kitosan, basa Schiff karboksimetil kitosan-benzaldehida, basa Schiff karboksimetil kitosan-salisilaldehida dan kompleks Mn(II)-basa Schiff karboksimetil kitosan-salisilaldehida dalam 10 mL larutan asam asetat 2% untuk memberikan konsentrasi 100 $\mu\text{g/mL}$. Asam asetat 2% digunakan sebagai kontrol negative dan amoksisilin digunakan sebagai control positif.

2.2.8 Pembuatan Media Uji

Sebanyak 0,05 g ekstrak ragi dan 0,25 g pepton serta 2 g *nutrient* agar dilarutkan dalam 100 mL akuades. Campuran diaduk hingga homogen, kemudian dilakukan sterilisasi menggunakan autoklaf selama 45 menit bersama cawan petri. Sebanyak 20 mL media nutrien agar dituang ke dalam cawan petri lalu dibiarkan media nutrien agar memadat.

2.2.9 Uji Aktivitas Antibakteri

Suspensi bakteri yang telah memenuhi kekeruhan larutan standar konsentrasi 0,5 *McFarland* diinokulasikan ke media *nutrient* agar yang telah memadat sebanyak 40 μL . Sebanyak 10 μL larutan uji ditetaskan pada kertas cakram hingga larutan uji terdifusi sempurna. Kertas cakram kemudian diletakkan pada permukaan media *nutrient* agar sebagai media uji untuk selanjutnya diinkubasi selama 24 jam, dan dilakukan pengamatan pada 8, 12, dan 18

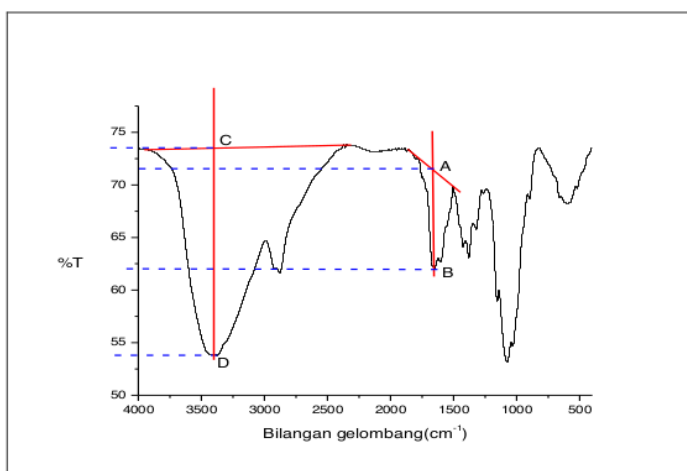
jam. Dalam penelitian ini, larutan amoksisilin digunakan sebagai kontrol positif dan larutan asam asetat digunakan sebagai kontrol negatif. Zona bening yang terlihat diukur diameternya dalam satuan milimeter.

3. Hasil dan Diskusi

3.1 Identifikasi Kitosan yang Akan Digunakan pada Sintesis

3.1.1 Penentuan Derajat Deasetilasi

Dari spektra FTIR kitosan ditentukan derajat deasetilasi dengan metode *base line*.



Gambar 1. Penentuan derajat deasetilasi dengan metode *base line*

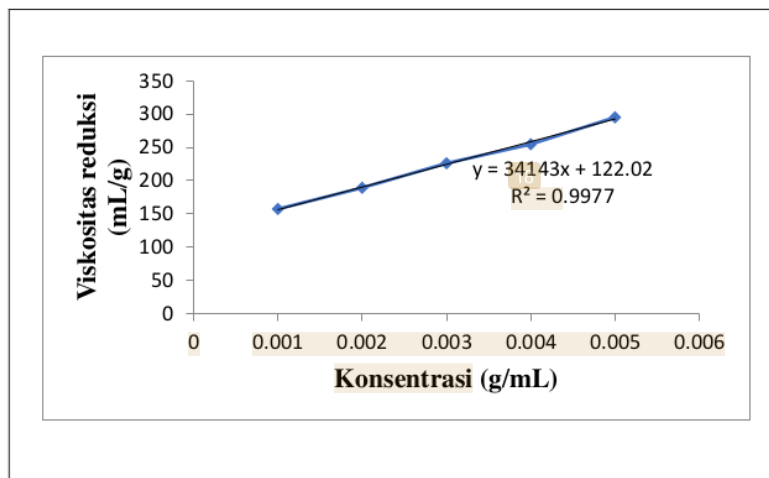
Dari grafik di atas ditentukan derajat deasetilasi dengan rumus :

$$\%DD = 100 - \left[\left(\frac{A_{1652}}{A_{3401}} \right) \times \frac{100}{1,33} \right] \text{ (Khan dkk, 2002)}$$

Dimana %DD merupakan derajat deasetilasi, A1655 merupakan serapan karbonil dari amida, A 3401 merupakan serapan hidroksil yang digunakan sebagai standar internal dan Nilai 1,33 merupakan perbandingan A1655 dan A3401 pada proses deasetilasi sempurna. Dari perhitungan tersebut didapatkan derajat deasetilasi kitosan yang digunakan dalam proses sintesis ini sebesar 76,95%.

3.1.2 Penentuan Berat Molekul

Berat molekul kitosan ditentukan dengan metode viskometri. Untuk menentukan berat molekul kitosan dibuat persamaan garis antara viskositas reduksi dengan konsentrasi sebagai berikut :



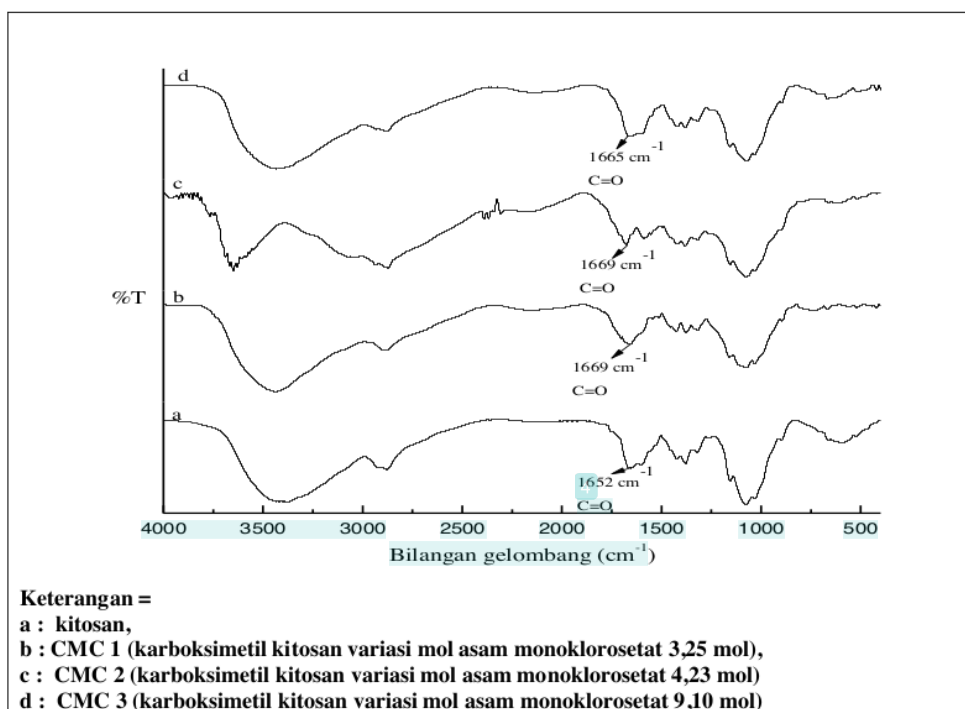
Gambar 2. Grafik konsentrasi vs viskositas reduksi

Persamaan grafik yang diperoleh adalah $y = 34143x + 122,02$ dengan nilai R^2 sebesar 0.9977. Dari persamaan dapat diperoleh nilai viskositas intrinsik yaitu sebesar 122,02, sehingga sesuai persamaan Mark-Houwink didapatkan berat molekul kitosan sebesar 153846,348 dalton.

3.2 Sintesis Karboksimetil Kitosan

Karboksimetil kitosan hasil dari reaksi asam monokloroasetat dengan 3 variasi asam monokloroasetat 0,00325; 0,00423; dan 0,00910 mol dan kitosan 0,00617 mol didapatkan padatan berwarna kuning kecoklatan. Kemudian masing-masing karboksimetil kitosan dianalisis menggunakan spektrofotometri FTIR dan diuji aktivitas antibakterinya. Spektrum inframerah dari kitosan dengan tiga produk karboksimetil kitosan dengan variasi mol asam monokloroasetat ditunjukkan oleh Gambar 3.

Kitosan menunjukkan adanya serapan dari gugus karbonil ($>C=O$) asetil dari kitosan pada bilangan gelombang 1652 cm^{-1} . Sedangkan pada karboksimetil kitosan dengan 3 variasi mol asam monokloroasetat menunjukkan terjadinya pergeseran serapan ke bilangan gelombang yang lebih tinggi yaitu pada bilangan gelombang 1660,00; 1669,00; dan 1665,00 cm^{-1} yang menunjukkan adanya serapan karbonil ($>C=O$) dari karboksilat. Hal ini menunjukkan bahwa karboksimetil kitosan sudah terbentuk, yang ditunjukkan oleh munculnya serapan ($>C=O$) dari karboksilat.



Gambar 3. Spektra IR kitosan dan karboksimetil kitosan dengan tiga variasi mol

Dari spektra FTIR tersebut ditentukan derajat substitusi dengan metode *base line*. diperoleh derajat substitusi karboksimetil kitosan pada variasi mol asam monokloroasetat 0,00325; 0,00423; dan 0,00910 mol sebesar 38,7%; 41,7%; dan 51,6%. Hal tersebut menunjukkan bahwa semakin besar mol asam monokloroasetat yang ditambahkan maka gugus karboksimetil yang masuk semakin banyak. Rendemen produk yang didapatkan pada variasi mol asam monokloroasetat 0,00325; 0,00423; dan 0,00910 mol sebesar 43%; 44%; dan 37% (b/b).

3.3 Sintesis Basa Schiff Karboksimetil Kitosan-Aldehida Aromatik

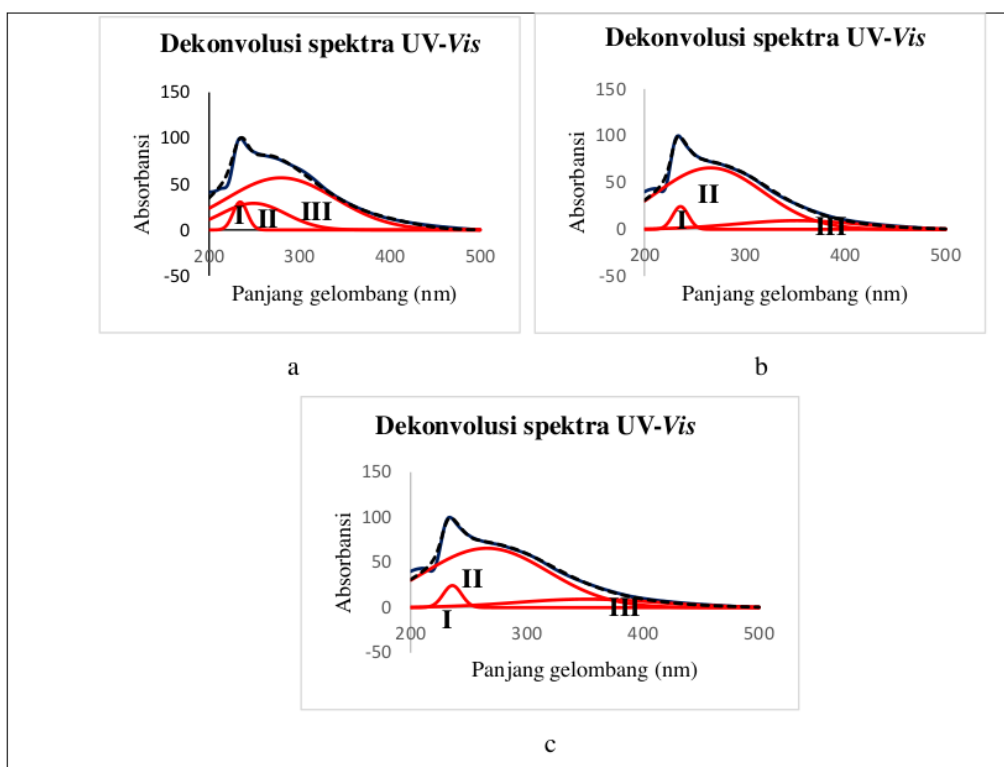
Sintesis basa Schiff karboksimetil kitosan-benzaldehida dan basa Schiff karboksimetil kitosan-salisilaldehida menghasilkan produk berupa padatan berwarna kuning kecoklatan dengan rendemen 54% dan 64% (b/b). Sintesis basa Schiff karboksimetil kitosan-benzaldehida dilakukan untuk mengetahui pengaruh adanya substituen hidroksil pada salisilaldehida terhadap aktivitas antibakteri basa Schiff. Produk basa Schiff dianalisis dengan spektrofotometri UV-Vis dan dibandingkan spektranya dengan karboksimetil kitosan. Dari spektra UV-Vis didapatkan *peak* yang melebar sehingga dimungkinkan merupakan hasil dari tumpeng tindih

dari beberapa *peak*, sehingga dilakukan dekonvolusi untuk mengetahui *peak* yang tumpang tindih tersebut dari masing-masing produk. *Peak* hasil dekonvolusi ditunjukkan pada tabel 1.

Tabel 1. *Peak* hasil dekonvolusi

Produk	Peak (nm)		
	I	II	III
Karboksimetil kitosan	234	250	280
Basa Schiff karboksimetil kitosan-benzaldehida	236	266	352
Basa Schiff karboksimetil kitosan-salisilaldehida	230	270	386

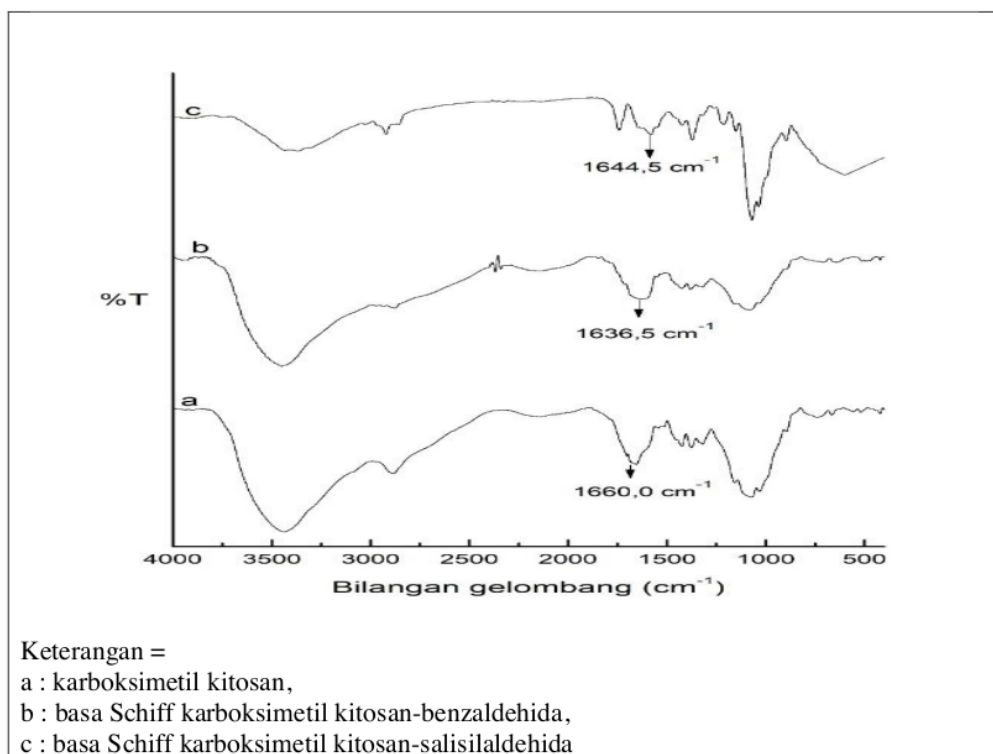
Dekonvolusi karboksimetil kitosan menghasilkan 3 *peak* yaitu pada daerah 234 nm yang merupakan transisi $n \rightarrow \sigma^*$ dari gugus kromofor tak terkonjugasi pada kitosan, 250 nm yang merupakan transisi $\pi \rightarrow \pi^*$ gugus karboksilat ($-\text{COOH}$) dan 280 nm yang merupakan transisi $n \rightarrow \pi^*$ gugus karboksilat ($-\text{COOH}$) (Gambar 4a).



Gambar 4. Dekonvolusi Spektra UV-Vis (a) Karboksimetil Kitosan, (b) Basa Schiff Karboksimetil Kitosan-Benzaldehida, (c) Basa Schiff Karboksimetil Kitosan-Salisilaldehida

Dekonvolusi basa Schiff karboksimetil kitosan-benzaldehida menghasilkan 3 *peak* yaitu pada panjang gelombang 236 nm yang merupakan transisi $n \rightarrow \sigma^*$ dari gugus kromofor

tak terkonjugasi pada kitosan, 266 nm yang merupakan transisi $\pi \rightarrow \pi^*$ gugus imina ($>C=N-$) yang terkonjugasi dengan ikatan rangkap pada gugus benzena dan 352 nm yang merupakan transisi $n \rightarrow \pi^*$ gugus imina ($>C=N-$) yang terkonjugasi dengan ikatan rangkap pada gugus benzena (Gambar 4b). Dan dekonvolusi basa Schiff karboksimetil kitosan-salisilaldehida menghasilkan 3 *peak* yaitu pada panjang gelombang 230 nm yang merupakan transisi $n \rightarrow \sigma^*$ dari gugus kromofor tak terkonjugasi pada kitosan, 270 nm yang merupakan transisi $\pi \rightarrow \pi^*$ gugus imina ($>C=N-$) dan konjugasi cincin benzena tersubstitusi gugus hidroksi (OH) dan 386 nm yang merupakan transisi $n \rightarrow \pi^*$ gugus imina ($>C=N-$) dan konjugasi cincin benzena tersubstitusi gugus hidroksi (OH) (Gambar 4c) (Ermis, 2018). Adanya pergeseran panjang gelombang pada pita II dan III dari basa Schiff karboksimetil kitosan-benzaldehida dengan basa Schiff karboksimetil kitosan-salisilaldehida karena adanya substituen hidroksil pada salisilaldehida sehingga terjadi pergeseran batokromik (Tan dkk, 2017)



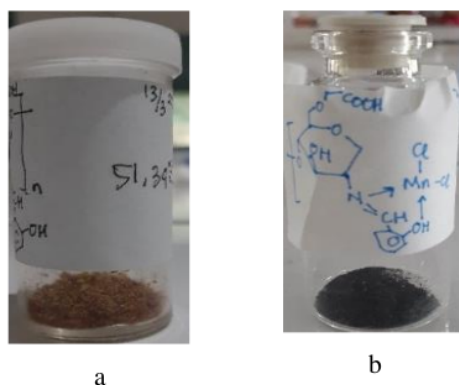
Gambar 5. Spektra inframerah karboksimetil kitosan, basa Schiff karboksimetil kitosan-benzaldehida dan karboksimetil kitosan-salisilaldehida

Karakterisasi lebih lanjut menggunakan spektrofotometri inframerah untuk mengetahui pembentukan gugus ($>C=N-$) pada basa Schiff. Spektrum inframerah karboksimetil kitosan

menunjukkan adanya serapan gugus ($>C=O$) pada bilangan gelombang 1660 cm^{-1} , sedangkan pada basa Schiff karboksimetil kitosan-benzaldehida dan basa Schiff karboksimetil kitosan-salisilaldehida menunjukkan adanya pergeseran serapan menuju bilangan gelombang yang lebih kecil yaitu $1636,5\text{ cm}^{-1}$ dan $1644,5\text{ cm}^{-1}$. Adanya pergeseran tersebut menunjukkan bahwa basa Schiff sudah terbentuk (Barbosa dkk, 2017). Spektra inframerah karboksimetil kitosan dan basa Schiff ditunjukkan oleh Gambar 5.

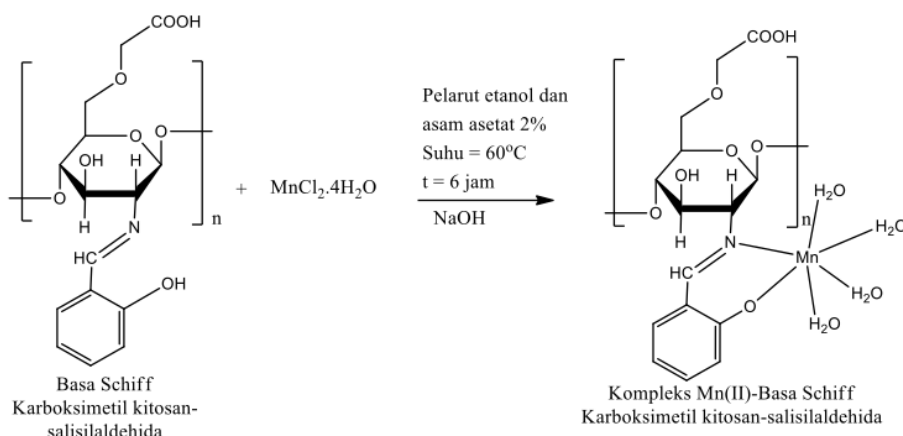
3.4 Sintesis Kompleks Mn(II)-Basa Schiff Karboksimetil Kitosan-Salisilaldehida

Sintesis kompleks Mn(II)-basa Schiff karboksimetil kitosan-salisilaldehid diperoleh dengan mereaksikan basa schiff karboksimetil kitosan-salisilaldehid dengan $MnCl_2 \cdot 4H_2O$. Kompleks Mn(II)-basa Schiff karboksimetil kitosan-salisilaldehida berupa padatan berwarna hitam kecoklatan dengan rendemen 59% (b/b).



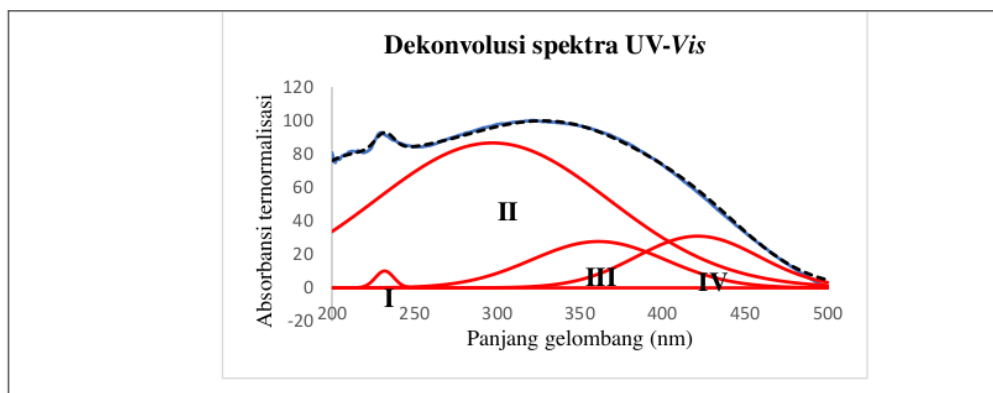
Gambar 6. Produk basa Schiff karboksimetil kitosan-salisilaldehida (a) dan kompleks Mn(II)-basa Schiff karboksimetil kitosan-salisilaldehida (b)

Kompleks basa schiff dapat terbentuk karena adanya ikatan koordinasi yang terjadi antara gugus $C=N$ dan gugus OH pada basa Schiff karboksimetil kitosan-salisilaldehid dengan logam Mn (Iftikhar, 2018). Pasangan elektron bebas yang terdapat pada atom N gugus $C=N$ dan atom O pada gugus OH menyebabkan basa schiff bertindak sebagai ligan dengan mendonorkan pasangan elektron bebasnya kepada ion Mn yang bertindak sebagai ion logam pusat (Malekshah dkk, 2020).



Gambar 7. Reaksi pembentukan kompleks Mn(II)-basa Schiff karboksimetil kitosan-salisilaldehida

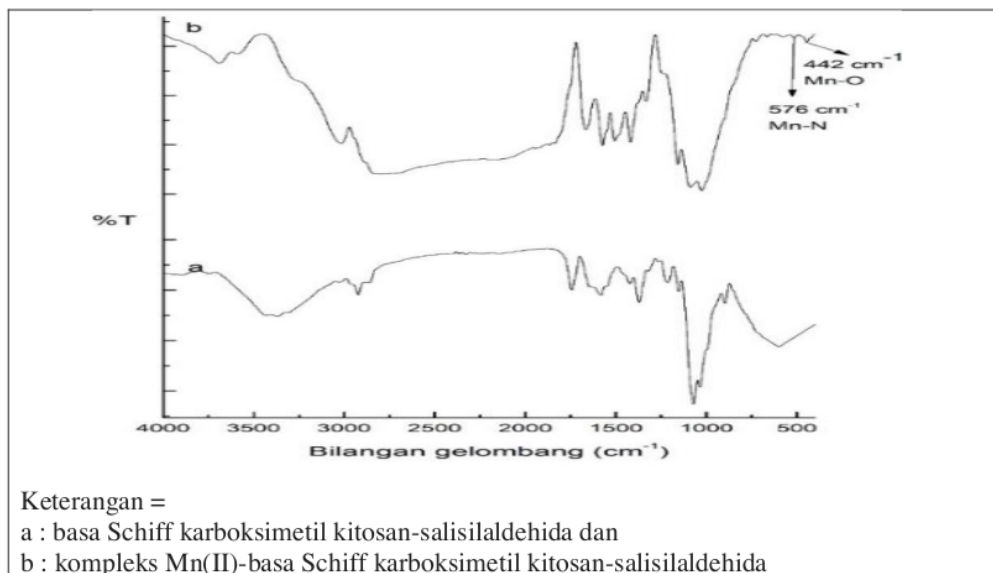
Berdasarkan Martak 2018 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ memiliki panjang gelombang maksimum 286 nm. Pembentukan kompleks menyebabkan terbentuknya *peak* pada spektra UV-Vis pada panjang gelombang 422 nm yang merupakan menunjukkan bahwa kompleks telah terbentuk (Keypour, 2017). Dekonvolusi spektra UV-Vis kompleks Mn(II)-basa Schiff karboksimetil kitosan-salisilaldehida ditunjukkan oleh gambar 8.



Gambar 8. Dekonvolusi spektra UV-Vis kompleks Mn(II)-basa Schiff karboksimetil kitosan-salisilaldehida

Karakterisasi lebih lanjut dilakukan dengan menggunakan spektrofotometer inframerah untuk mengonfirmasi terbentuknya senyawa kompleks Mn(II)-basa Schiff karboksimetil kitosan-salisilaldehida. Analisis dengan spektrofotometer inframerah memberikan spektra yang ditunjukkan pada Gambar 5. Spektrum inframerah kompleks Mn(II) basa schiff karboksimetil kitosan-salisilaldehida menunjukkan pergeseran serapan gugus imina ($>\text{C}=\text{N}-$) menuju bilangan gelombang yang lebih rendah yaitu $1571,94 \text{ cm}^{-1}$ yang menandakan koordinasi basa

schiff dengan ion logam pusat. Puncak khas senyawa kompleks terlihat pada daerah gugus fungsi yaitu adanya serapan pada bilangan gelombang 442 cm^{-1} dan 576 cm^{-1} yang merupakan serapan gugus Mn-O dan Mn-N (Kanmani dkk, 2016).



Gambar 5. Spektra IR kompleks Mn(II)-basa Schiff karboksimetil kitosan-salisilaldehida

Selanjutnya untuk mengetahui kadar Mn di dalam sampel, dilakukan karakterisasi menggunakan AAS. Dari hasil karakterisasi tersebut diketahui bahwa kadar Mn di dalam sampel sebesar 40,54%.

3.4 Uji Aktivitas Antibakteri

Uji aktivitas antibakteri dilakukan 3 kali. Pertama dilakukan uji aktivitas antibakteri terhadap karboksimetil kitosan untuk mengetahui karboksimetil kitosan dengan aktivitas antibakteri terbaik. Hasil uji aktivitas antibakteri dari kitosan dan karboksimetil kitosan menghasilkan zona bening yang lebih besar terhadap bakteri *Escherichia coli* (G^-) dibanding bakteri *Staphylococcus aureus* (G^+). Hal ini menunjukkan sampel memiliki sensitifitas yang lebih tinggi terhadap bakteri *Escherichia coli* (G^-) dibanding bakteri *Staphylococcus aureus* (G^+). Kean karboksimetil kitosan yang berbeda terhadap bakteri *Escherichia coli* dan *Staphylococcus aureus* disebabkan karena perbedaan struktur membran sel masing-masing bakteri (Fouda,2013). Perbedaan struktur membran sel bakteri *Escherichia coli* dan *Staphylococcus aureus* terlihat dari komponen penyusun membran luar dan lapisan dinding selnya. Dinding sel bakteri *Staphylococcus aureus* (G^+) tersusun atas beberapa lapisan

peptodoglikan membentuk struktur yang tebal dan kaku yang menyebabkan sel bakteri ini menjadi sulit ditembus (Silhavy dkk., 2010). Bakteri *Escherichia coli* (G⁻) dinding selnya terdiri dari peptodoglikan yang tipis dan membran luar yang tersusun dari lipopolisakarida dan fosfolipid. Lipopolisakarida memiliki gugus hidrofilik dan hidrofobik (Miller & Salama, 2018). Bagian hidrofilik tersebut dapat membentuk ikatan hidrogen dengan gugus karboksilat dari karboksimetil kitosan sehingga dapat menembus lapisan lipopolisakarida membran luar sel bakteri.

Tabel 2: Hasil uji aktivitas antibakteri kitosan dan karboksimetil kitosan

No	Senyawa	Konsentrasi (ppm)	Zona hambat (mm)	
			<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Escherichia coli</i>
1	Kitosan	100	12	13
2	CMC 1	100	14	15
3	CMC 2	100	12	13
4	CMC 3	100	8	7
5	Amoksilin (+)	30	20	23
6	Asam asetat (-)	2000	11	12

Keterangan :

Hasil uji aktivitas antibakteri dengan waktu inkubasi 12 jam

CMC 1, (karboksimetil kitosan, asam monokloroasetat (3,25 mmol)

CMC 2, (karboksimetil kitosan, asam monokloroasetat (4,23 mmol)

CMC 3, (karboksimetil kitosan, asam monokloroasetat (4,91 mmol)

Dari hasil uji aktivitas antibakteri diketahui bahwa karboksimetil kitosan dengan variasi mol asam monokloroasetat 0,00325 mol memiliki aktivitas antibakteri yang lebih kuat dibanding kitosan, hal ini dikarenakan modifikasi kitosan menjadi karboksimetil kitosan yang memiliki gugus karboksilat (-COOH) akan tetapi pada variasi mol asam monokloroasetat 0,00423 mol dan 0,0091 mol mengalami penurunan aktivitas antibakteri karena adanya peningkatan berat molekul menyebabkan senyawa antibakteri sulit berdifusi (Yin dkk, 2012). Gugus -COOH pada karboksimetil kitosan akan mengalami reaksi intermolekuler maupun intramolekuler dengan gugus NH₂ dan menghasilkan gugus NH₃⁺ yang lebih banyak dibandingkan pada kitosan. Gugus NH₃⁺ tersebut yang akan berinteraksi secara ionik dengan bagian bakteri yang bermuatan negatif (Mourya, 2010). Hasil uji aktivitas antibakteri kitosan dan karboksimetil kitosan ditunjukkan oleh tabel 2.

Uji aktivitas antibakteri kedua dilakukan terhadap karboksimetil kitosan, basa Schiff karboksimetil kitosan-benzaldehida dan basa Schiff karboksimetil kitosan-salisilaldehida diuji aktivitas antibakterinya untuk membandingkan aktivitas antibakterinya. Hasil dari uji aktivitas antibakteri menunjukkan zona bening yang lebih besar terhadap bakteri *Escherichia coli* (G⁻) dibanding bakteri *Staphylococcus aureus* (G⁺). Hal ini menunjukkan sampel memiliki sensitifitas yang lebih tinggi terhadap bakteri *Escherichia coli* (G⁻) dibanding bakteri *Staphylococcus aureus* (G⁺). Kepekaan sampel yang berbeda terhadap bakteri *Escherichia coli* dan *Staphylococcus aureus* disebabkan karena perbedaan struktur membran sel masing-masing bakteri (Fouda,2013). Perbedaan struktur membran sel bakteri *Escherichia coli* dan *Staphylococcus aureus* terlihat dari komponen penyusun membran luar dan lapisan dinding selnya. Dinding sel bakteri *Staphylococcus aureus* (G⁺) tersusun atas beberapa lapisan peptidoglikan membentuk struktur yang tebal dan kaku yang menyebabkan sel bakteri ini menjadi sulit ditembus (Silhavy dkk., 2010). Bakteri *Escherichia coli* (G⁻) dinding selnya terdiri dari peptidoglikan yang tipis dan membran luar yang tersusun dari lipopolisakarida dan fosfolipid. Lipopolisakarida memiliki gugus hidrofilik dan hidrofobik (Miller & Salama, 2018). Bagian hidrofilik tersebut dapat membentuk ikatan hidrogen dengan gugus imina (>C=N-) sehingga dapat menembus lapisan lipopolisakarida membran luar sel bakteri.

Tabel 3: Hasil uji aktivitas antibakteri karboksimetil kitosan dan basa Schiff

No	Senyawa	Konsentrasi (ppm)	Zona hambat (mm)	
			<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Escherichia coli</i>
1	Kitosan	100	10	11
2	CMC 1	100	11	13
3	BS CMC 1-benzaldehida	100	11	13
4	BS CMC 1-salisilaldehida	100	15	16
5	Amoksilin (+)	30	15	24
6	Asam asetat (-)	2000	8	10

Keterangan :

Hasil uji aktivitas antibakteri dengan waktu inkubasi 12 jam

CMC 1

BS CMC 1-benzaldehida = basa Schiff karboksimetil kitosan-benzaldehida

BS CMC 1-salisilaldehida = basa Schiff karboksimetil kitosan-salisilaldeida.

Dari hasil uji aktivitas antibakteri diketahui bahwa basa Schiff karboksimetil kitosan-salisilaldehida memiliki aktivitas antibakteri yang lebih kuat dibanding sampel lain, hal ini dikarenakan adanya gugus imina pada basa Schiff, dimana terdapat pasangan elektron bebas pada atom nitrogen sehingga dapat membentuk ikatan hidrogen dengan pusat aktif sel yang akan mengganggu proses normal sel (Nworie, 2016). Selain itu adanya benzena yang tersubstitusi -OH pada kerangka basa Schiff karboksimetil kitosan-salisilaldehida, dimana gugus -OH memiliki pasangan elektron bebas yang juga dapat berikatan dengan pusat aktif sel (Verlee dkk, 2017). Hasil uji aktivitas antibakteri karboksimetil kitosan dan basa Schiff ditunjukkan oleh tabel 3.

Ketiga dilakukan uji aktivitas antibakteri terhadap karboksimetil kitosan, basa Schiff karboksimetil kitosan-benzaldehida, basa Schiff karboksimetil kitosan-salisilaldehida dan kompleks Mn(II)-basa Schiff karboksimetil kitosan-salisilaldehida diuji aktivitas antibakterinya untuk membandingkan aktivitas antibakterinya. Hasil dari uji aktivitas antibakteri menunjukkan zona bening yang lebih besar terhadap bakteri *Escherichia coli* (G⁻) dibanding bakteri *Staphylococcus aureus* (G⁺). Hal ini menunjukkan sampel memiliki sensitifitas yang lebih tinggi terhadap bakteri *Escherichia coli* (G⁻) dibanding bakteri *Staphylococcus aureus* (G⁺). Kepekaan sampel yang berbeda terhadap bakteri *Escherichia coli* dan *Staphylococcus aureus* disebabkan karena perbedaan struktur membran sel masing-masing bakteri (Fouda, 2013). Perbedaan struktur membran sel bakteri *Escherichia coli* dan *Staphylococcus aureus* terlihat dari komponen penyusun membran luar dan lapisan dinding selnya. Dinding sel bakteri *Staphylococcus aureus* (G⁺) tersusun atas beberapa lapisan peptidoglikan membentuk struktur yang tebal dan kaku yang menyebabkan sel bakteri ini menjadi sulit ditembus (Silhavy dkk., 2010). Bakteri *Escherichia coli* (G⁻) dinding selnya terdiri dari peptidoglikan yang tipis dan membran luar yang tersusun dari lipopolisakarida dan fosfolipid. Fosfolipid memiliki muatan negatif, sehingga akan berikatan dengan kompleks Mn(II)-basa Schiff karboksimetil kitosan-salisilaldehida. Oleh sebab itu kompleks Mn(II)-basa Schiff karboksimetil kitosan-salisilaldehida lebih sensitif terhadap bakteri G⁻ (Mourya dkk, 2010).

Dari hasil uji aktivitas antibakteri diketahui bahwa kompleks Mn(II)-basa Schiff karboksimetil kitosan-salisilaldehida memiliki aktivitas antibakteri yang lebih kuat dibanding sampel lain, hal ini dikarenakan terbentuknya kompleks tersebut dapat meningkatkan kestabilan ligan sehingga dapat meningkatkan aktivitas antibakteri dari basa Schiff (Lemire, 2013). Khelat yang terbentuk dari ion logam Mn dan ligan basa Schiff karboksimetil kitosan-

salisilaldehida akan berinteraksi dengan permukaan sel bakteri sehingga akan mengganggu metabolisme dan pertumbuhan sel bakteri (Wang dkk., 2005). Hasil uji aktivitas antibakteri kompleks Mn(II)-basa Schiff karboksimetil kitosan-salisilaldehida ditunjukkan oleh tabel 4.

Tabel 4: Hasil uji aktivitas antibakteri kompleks Mn(II)-basa Schiff karboksimetil kitosan-salisilaldehida

No	Senyawa	Konsentrasi (ppm)	Zona hambat (mm)	
			<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Escherichia coli</i>
1	CMC 1	100	11	8
2	BS CMC 1-benzaldehida	100	11	8
3	BS CMC 1-salisilaldehida	100	12	9
4	Kompleks Mn(II)-BS CMC 1-salisilaldehida	100	13	10
5	Amoksilin (+)	30	13	17
6	Asam asetat (-)	2000	7	6

Keterangan :

Hasil uji aktivitas antibakteri dengan waktu inkubasi 12 jam

CMC 1,

BS CMC 1-benzaldehida (basa Schiff karboksimetil kitosan-benzaldehida)

BS CMC 1-salisilaldehida (basa Schiff karboksimetil kitosan-salisilaldehida)

Kompleks Mn(II)-BS CMC 1-salisilaldehida (kompleks Mn(II)-basa Schiff karboksimetil kitosan-salisilaldehida)

4. Kesimpulan

Kompleks Mn(II)-basa Schiff karboksimetil kitosan-salisilaldehida merupakan padatan berwarna coklat kehitaman dengan rendemen 59% (b/b). Kompleks Mn(II)-basa Schiff karboksimetil kitosan-salisilaldehida memiliki aktivitas antibakteri terbesar dibanding kitosan, karboksimetil kitosan, basa Schiff karboksimetil kitosan-benzaldehida maupun basa Schiff karboksimetil kitosan-salisilaldehida terhadap *Staphylococcus aureus* maupun *Escherichia coli*.

Ucapan Terimakasih

Penelitian ini didanai oleh Sumber Dana Selain APBN Universitas Diponegoro 2020. Nomor: 233-114/UN7.6.1/PP/2020

Daftar Pustaka

- 14 Abdel-Monem, R., Khalil, A., Darwesh, O., Hashim, A., & Rabie, S. (2020). Antibacterial properties of carboxymethyl chitosan Schiff-base nanocomposites loaded with silver nanoparticles. *Journal of Macromolecular Science Part A*, 57, 145–155. <https://doi.org/10.1080/10601325.2019.1674666>
- 15 Ali, B., & Iqbal, M. A. (2017). Coordination Complexes of Manganese and Their Biomedical Applications. *ChemistrySelect*, 2(4), 1586–1604. <https://doi.org/10.1002/slct.201601909>
- 1 Al-Issa, M. A., Abbas, A. A., & Matty, F. S. (2017). Synthesis and Characterization of Schiff Base Derived From Chitosan and Its Complexes With (Co+2, Ni+2 and Cu+2). *Ibn AL-Haitham Journal For Pure and Applied Science*; Vol 29 No 2 (2016).
- 1 Barbosa, H. F. G., Attjioui, M., Ferreira, A. P. G., Dockal, E. R., El Gueddari, N. E., Moerschbacher, B. M., & Cavalheiro, É. T. G. (2017). Synthesis, Characterization and Biological Activities of Biopolymeric Schiff Bases Prepared with Chitosan and Salicylaldehydes and Their Pd(II) and Pt(II) Complexes. *Molecules*, 22(11), 1987.
- 12 Fahimah Martak, Wahyu Prasetyo Utomo Nugraheni, Z. V., Dharmayanti, A., Annuur, R. M., Dwitifani, S., Poetri, R., & Ali, and M. T. M. (2018). *International Journal of Drug Development Synthesis and Toxicity of Complexes of Cu (II), Co (II) and Mn (II) with a. 10(ii)*, 14–19.
- 5 Fei Liu, X., Lin Guan, Y., Zhi Yang, D., Li, Z., & De Yao, K. (2001). Antibacterial action of chitosan and carboxymethylated chitosan. *Journal of Applied Polymer Science*, 79(7), 1324–1335. [https://doi.org/10.1002/1097-4628\(20010214\)79:7<1324::AID-APP210>3.0.CO;2-L](https://doi.org/10.1002/1097-4628(20010214)79:7<1324::AID-APP210>3.0.CO;2-L)
- 4 Kusumaningsih, T., Masykur, A., & Arief, U. (2004). Pembuatan Kitosan dari Kitin Cangkang Bekicot (*Achatina fulica*). *Biofarmasi*, 2(2), 64–68.
- 10 Nworie, F. S., Nwabue, F. I., Elom, N. I., & Eluu, S. O. (2016). Schiff bases and schiff base metal complexes: from syntheses to applications. *J. Basic Appl. Res.*, 2, 295–305.
- 20 Parrey, I., Bhat, A., & Hashmi, A. A. (2014). Catalytic Activity of Benzyl alcohol Using Modified Chitosan Schiff base Cu(II) Metal Complex. *International Journal of Scientific and Engineering Research*, 5, 829–833.
- 8 Yin, X., Chen, J., Yuan, W., Lin, Q., Ji, L., & Liu, F. (2012). Preparation and antibacterial activity of Schiff bases from O-carboxymethyl chitosan and para-substituted benzaldehydes. *Polymer Bulletin*, 68(5), 1215–1226. <https://doi.org/10.1007/s00289-011-0599-4>

Ismiyarto-Sintesis Kompleks Mn(II)-Basa Schiff Karboksimetil Kitosan-Salisilaldehida dan Uji Aktivitasnya Sebagai Antibakteri

ORIGINALITY REPORT

20%

SIMILARITY INDEX

20%

INTERNET SOURCES

8%

PUBLICATIONS

6%

STUDENT PAPERS

PRIMARY SOURCES

1

journal.uny.ac.id

Internet Source

3%

2

www.jurnal.unsyiah.ac.id

Internet Source

2%

3

repository.uinjkt.ac.id

Internet Source

1%

4

repository.its.ac.id

Internet Source

1%

5

Submitted to Universiti Putra Malaysia

Student Paper

1%

6

docobook.com

Internet Source

1%

7

pt.scribd.com

Internet Source

1%

8

pisrt.org

Internet Source

1%

9

ar.scribd.com

Internet Source

1%

10

pantheon.ufrj.br

Internet Source

1%

11

text-id.123dok.com

Internet Source

1%

12

www.imedpub.com

Internet Source

1%

13

repository.usu.ac.id

Internet Source

1%

14

Manoj Kumar Yadav, Shanta Pokhrel, Paras Nath Yadav. "Novel chitosan derivatives of 2-imidazolecarboxaldehyde and 2-thiophenecarboxaldehyde and their antibacterial activity", Journal of Macromolecular Science, Part A, 2020

Publication

<1%

15

Saghir Abbas, Faisal Rashid, Emine Ulker, Sumera Zaib et al. "Anticancer evaluation of a manganese complex on HeLa and MCF-7 cancer cells: design, deterministic solvothermal synthesis approach, Hirshfeld analysis, DNA binding, intracellular reactive oxygen species production, electrochemical characterization and density functional theory", Journal of Biomolecular Structure and Dynamics, 2020

<1%

16	eprints.uny.ac.id Internet Source	<1 %
17	fr.scribd.com Internet Source	<1 %
18	dspace.uii.ac.id Internet Source	<1 %
19	Submitted to Unika Soegijapranata Student Paper	<1 %
20	link.springer.com Internet Source	<1 %
21	journal.ugm.ac.id Internet Source	<1 %
22	Submitted to Universitas Diponegoro Student Paper	<1 %
23	eiffelgultom.blogspot.com Internet Source	<1 %
24	karya-ilmiah.um.ac.id Internet Source	<1 %
25	"Microbial Nanobiotechnology", Springer Science and Business Media LLC, 2021 Publication	<1 %
26	analisismu.blogspot.com Internet Source	<1 %

27	ojs3.unpatti.ac.id Internet Source	<1 %
28	repositori.uin-alauddin.ac.id Internet Source	<1 %
29	123dok.com Internet Source	<1 %
30	repository.usd.ac.id Internet Source	<1 %
31	www.hindawi.com Internet Source	<1 %
32	adoc.pub Internet Source	<1 %
33	jurnal.lppm.unsoed.ac.id Internet Source	<1 %
34	kimia.studentjournal.ub.ac.id Internet Source	<1 %
35	atalomblen.blogspot.com Internet Source	<1 %
36	Santiyo Wibowo, Wasrin Syafi, Gustan Pari Pari. "KARAKTERISASI PERMUKAAN ARANG AKTIF TEMPURUNG BIJI NYAMPLUNG", MAKARA of Technology Series, 2011 Publication	<1 %
37	jurnal.uns.ac.id	

<1 %

38

oshin-mungil.blogspot.com

Internet Source

<1 %

39

eprints.ulm.ac.id

Internet Source

<1 %

40

ojs.ikipmataram.ac.id

Internet Source

<1 %

41

kamicintapeternakan.blogspot.com

Internet Source

<1 %

42

es.scribd.com

Internet Source

<1 %

43

qdoc.tips

Internet Source

<1 %

44

ejournal.unsrat.ac.id

Internet Source

<1 %

45

Sri Wahdaningsih, Eka Kartika Untari, Yunita Fauziah. "Antibakteri Fraksi n-Heksana Kulit *Hylocereus polyrhizus* Terhadap *Staphylococcus epidermidis* dan *Propionibacterium acnes*", Pharmaceutical Sciences and Research, 2014

Publication

<1 %

Exclude quotes Off

Exclude matches Off

Exclude bibliography On

Ismiyarto-Sintesis Kompleks Mn(II)-Basa Schiff Karboksimetil Kitosan-Salisilaldehida dan Uji Aktivitasnya Sebagai Antibakteri

GRADEMARK REPORT

FINAL GRADE

/100

GENERAL COMMENTS

Instructor

PAGE 1

PAGE 2

PAGE 3

PAGE 4

PAGE 5

PAGE 6

PAGE 7

PAGE 8

PAGE 9

PAGE 10

PAGE 11

PAGE 12

PAGE 13

PAGE 14

PAGE 15

PAGE 16

PAGE 17

PAGE 18