

PENGARUH BASA TERHADAP SINTESIS KALIKSARENA DARI EUGENOL

Bela Kharisma Mangkusiwi, Hery Suwito, dan Alfinda Novi Kristanti
Prodi S-1 Kimia, Departemen Kimia, Fakultas Sains dan Teknologi,
Universitas Airlangga

ABSTRACT

Research for synthesis of calixarenes from eugenol using inorganic bases, such as NaOH and KOH, had been done. The objectives of the research were to know the result of calixarenes product from eugenol, the influence of different inorganic bases (NaOH and KOH) in synthesis product, and its application in separating homologous organic compounds based on its capability in host-guest interaction. The synthesis was done by reacting eugenol with formaldehyde and inorganic base solution. The synthesis product was characterized by infrared spectrophotometre and mass spectrometre in order to determine what kind of synthesis product it was. In this research, the synthesis product was not calixarenes, but a kind of methylenebisphenol, and it was 6-6'-methylenebis(4-allyl-2-methoxyphenol). Both of inorganic bases produced same products. The difference was only in the yield of products. The yield of synthesis using KOH was higher than NaOH.

Key words: *calixarenes, eugenol, NaOH, KOH*

ABSTRAK

Penelitian tentang sintesis kaliksarena dari eugenol dengan menggunakan basa anorganik berupa NaOH dan KOH telah dilakukan. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui terbentuknya produk kaliksarena dari eugenol, pengaruh basa anorganik yang berbeda (NaOH dan KOH) terhadap hasil sintesis, dan aplikasinya dalam memisahkan senyawa organik homolog yang berdasarkan kemampuannya melakukan interaksi *host-guest*. Sintesis dilakukan dengan mereaksikan eugenol

dengan formaldehid dan larutan basa anorganik. Produk sintesis diuji dengan spektrofotometer inframerah dan spektrometer massa untuk mengetahui produk sintesis yang terbentuk. Pada penelitian ini, produk sintesis yang diperoleh bukan kaliksarena, melainkan suatu metilenbisfenol, yaitu 6-6'-metilenbis(4-alil-2-metoksifenol). Kedua basa anorganik menghasilkan produk yang sama. Perbedaan kedua basa ini dalam sintesis hanya pada rendemennya, yaitu rendemen produk sintesis menggunakan KOH lebih besar daripada NaOH

Kata kunci: *kaliksarena, eugenol, NaOH, KOH*

PENDAHULUAN

Indonesia merupakan negara agraris yang terkenal dengan melimpahnya keanekaragaman hayati, di mana potensi sumber daya tumbuhan yang ada merupakan aset berharga dan merupakan modal dasar yang dapat dikembangkan menjadi komoditi yang kompetitif. Salah satu tumbuhan yang berpotensi untuk dapat dikembangkan lebih lanjut adalah cengkeh. Salah satu pemanfaatan minyak cengkeh yang paling pesat sebagai komoditi ekspor adalah sebagai minyak atsiri. Kandungan utama minyak cengkeh murni adalah eugenol. Dalam strukturnya, eugenol memiliki tiga gugus fungsi yang terikat pada aromatis, sehingga eugenol sering diderivatisasi untuk membentuk senyawa lain dan dalam penelitian ini adalah kaliksarena.

Kaliksarena termasuk dalam kelompok senyawa hasil sintesis yang memiliki potensi besar untuk dikembangkan. Kaliksarena merupakan suatu senyawa oligomer siklis yang tersusun dari satuan-satuan aromatis yang dihubungkan oleh suatu jembatan. Kaliksarena dapat disintesis dan dimodifikasi secara luas, sehingga menghasilkan jenis dan jumlah satuan aromatis, jenis jembatan, maupun jenis gugus fungsi yang berbeda. Selain itu, kaliksarena mempunyai geometri khusus, yaitu berbentuk seperti keranjang. Bentuk geometris ini menyebabkan kaliksarena dapat digunakan dalam sistem *host-guest* (inang-tamu), di mana kaliksarena berperan sebagai *host*, dan ion atau molekul lain

berperan sebagai *guest*-nya ⁽¹⁾. Keistimewaan ini membuat kaliksarena banyak dimanfaatkan untuk berbagai keperluan.

Kaliksarena dapat disintesis dari fenol dan formaldehid (kaliksarena turunan fenol) atau dapat juga disintesis dari resorsinol dan aldehid (kaliksarena turunan resorsinol atau kaliksresorsinarena). Telah dilaporkan penelitian mengenai sintesis kaliksarena dengan bahan dasar *p-t*-butilfenol yang dilakukan oleh Zinke pada tahun 1944 ⁽²⁾ dan telah banyak penelitian tentang sintesis derivat kaliksarena. Pada penelitian ini akan dilakukan sintesis kaliksarena dari eugenol. Secara teoretis, sintesis kaliksarena mensyaratkan keberadaan dua gugus fungsi utama, yaitu fenol dan para-alkil. Kondensasi antara dua gugus fungsi utama ini dengan formaldehid akan membentuk suatu oligomer siklis ⁽³⁾. Selain itu, para-alkil fenol berfungsi untuk menghindari terjadinya polimer *cross-linked* saat posisi *orto* dan *para* dimungkinkan berkondensasi ⁽⁴⁾. Eugenol dimungkinkan dapat digunakan sebagai bahan dasar kaliksarena karena memiliki dua gugus fungsi tersebut.

Dalam sintesis kaliksarena diperlukan suatu cetakan (*template*) berupa kation. Dalam hal ini digunakan basa anorganik. Basa digunakan untuk membentuk ion fenoksida ⁽⁴⁾. Gugus O⁻ yang terbentuk dari ion fenoksida akan berikatan dengan kation basa (Na⁺ atau K⁺). Perbedaan jari-jari kedua kation basa ini akan mempengaruhi jumlah satuan monomer cincin yang disintesis. Peristiwa ini disebut sebagai *template effect*. Selain untuk mengetahui hasil sintesis kaliksarena dengan bahan dasar eugenol, penelitian ini juga bertujuan untuk mengetahui pengaruh basa (NaOH dan KOH) terhadap jumlah satuan monomer cincin (*cavities*) kaliksarena yang terbentuk. Mekanisme sintesis kaliksarena sendiri meliputi pembentukan ion fenoksida yang menyebabkan serangan nukleofilik gugus karbonil terhadap formaldehid ⁽²⁾.

Dalam penelitian ini, produk sintesis kaliksarena diharapkan dapat digunakan sebagai senyawa additif pada fasa diam Kromatografi Lapis Tipis (pelat KLT) untuk memisahkan dua senyawa organik homolog. Prinsip pemisahan didasarkan pada kemampuan kaliksarena membentuk interaksi *host-guest*. Kaliksarena berperan sebagai *host* dan senyawa yang akan dipisahkan berperan

sebagai *guest*. Kedua senyawa dapat dipisahkan karena memiliki ukuran yang berbeda (sesuai berat molekul), sehingga senyawa dengan ukuran yang kecil (lebih kecil dari cincin kaliksarena) terjebak dalam fasa diam Kromatografi Lapis Tipis. Kedua senyawa homolog ini dipisahkan bersamaan dengan senyawa homolog-I dan homolog-II menggunakan pelat KLT yang telah dijenuhkan dengan kaliksarena hasil sintesis. Hasil analisis ketiga senyawa ini dibandingkan dengan hasil analisis menggunakan pelat KLT tanpa penjenuhan dengan kaliksarena.

METODE PENELITIAN

Alat

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini meliputi seperangkat alat-alat gelas yang lazim digunakan dalam laboratorium kimia organik. Alat yang digunakan untuk identifikasi adalah *Fisher John Melting Point Apparatus*, spektrofotometer inframerah (PerkinElmer), dan spektrometer massa (Agilent 5973).

Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah formaldehid 37%, padatan NaOH, padatan KOH, akuades, etil asetat, etanol, metanol, kloroform, n-heksana, pelat kromatografi lapis tipis silika 60 F₂₅₄, dan silika gel 60.

Cara Kerja

Sintesis Kaliksarena dari Eugenol dengan Basa Anorganik

Sebanyak 2,5 mL eugenol ditambahkan dalam gelas beaker yang berisi 20 mL etanol. Larutan kemudian ditambah dengan 0,4 gram NaOH dalam 1 mL akuades dan 24 mL larutan formaldehid 37%. Reaksi direfluks pada 79°C ⁽⁵⁾. Setelah didapatkan hasil optimum, reaksi dihentikan dan endapan diuji kemurniannya. Setelah didapatkan produk yang murni, dilakukan uji spektroskopi IR dan MS. Tahap ini diulang kembali dengan basa yang berbeda, yaitu larutan KOH.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Sintesis Kaliksarena dari Eugenol dengan Basa NaOH

Sintesis kaliksarena dari eugenol dalam penelitian ini dilakukan dalam kondisi basa. Eugenol sebanyak 2,5 mL dilarutkan dalam etanol berlebih (20 mL) terlebih dahulu sehingga larutan menjadi kuning jernih. Larutan kuning jernih ini kemudian ditambah dengan 0,4 gram NaOH dalam 1 mL akuades dan dihomogenkan. Kation logam Na^+ dapat membentuk intermediet berupa ikatan koordinasi dengan eugenol, sehingga gugus fenoksida dari eugenol dapat dikondisikan berdekatan dan membentuk siklis. Setelah itu, larutan ditambah dengan 6 mL formaldehid 37%.

Reaksi dilakukan selama enam jam dengan penghomogenan dan pemanasan pada titik didih pelarut, yaitu 79°C . Produk sintesis diendapkan dan direkristalisasi dengan pelarut metanol-air. Setelah endapan terbentuk sempurna, endapan diuji dengan KLT.

Hasil uji KLT menunjukkan bahwa produk berbeda dengan bahan dasar. Endapan kemudian diuji kemurniannya dengan tiga sistem eluen yang berbeda, yaitu n-heksana:etilasetat (8:2), n-heksana:etilasetat (5:5), dan etanol. Hasil uji KLT dengan tiga sistem eluen yang berbeda ini tidak menunjukkan satu noda, sehingga diperlukan pemurnian lebih lanjut, yaitu dengan kromatografi kolom. Pemurnian dengan kromatografi kolom dilakukan menggunakan fasa diam berupa silika gel 60 dan fasa gerak berupa n-heksana:etilasetat (8:2). Fraksi 3-6 digabung dan ditimbang, sehingga dihasilkan produk sebesar 0,1770 gram (rendemen 7,035%). Produk sintesis diuji kemurnian menggunakan KLT dengan tiga sistem eluen yang berbeda, yaitu n-heksana:etilasetat (8:2), n-heksana:etilasetat (5:5), dan etanol. Hasil uji KLT dengan tiga eluen yang berbeda ini menunjukkan satu noda, sehingga dapat dikatakan bahwa senyawa hasil sintesis telah murni.

Tabel 1. Nilai Rf Hasil Uji KLT Sintesis Pertama dengan Tiga Eluen yang Berbeda

No	Eluen	Rf
1	n-heksana:etilasetat (8:2)	0,28
2	n-heksana:etilasetat (5:5)	0,74
3	Etanol	0,86

Selain diuji kemurniannya dengan KLT, produk sintesis juga diuji kemurniannya dengan menentukan titik lelehnya. Produk sintesis mulai meleleh pada suhu 93°C dan meleleh sempurna pada 94°C. Perbedaan suhunya adalah 1° sehingga produk sintesis dapat dikatakan murni.

Sintesis Kaliksarena dari Eugenol dengan Basa KOH

Sebanyak 2,5 mL eugenol yang telah dilarutkan dalam etanol berlebih (20 mL) ditambah dengan 0,56 gram KOH dalam 1 mL akuades. Campuran dihomogenkan dan ditambah dengan 6 mL formaldehid 37%.

Reaksi dilakukan selama enam jam dengan menghomogenkan dan memanaskan pada 79°C (titik didih etanol). Endapan kuning yang terbentuk di akhir reaksi direkristalisasi dengan pelarut metanol-air. Setelah mengendap sempurna dan kering, endapan ditimbang dan diperoleh massa 0,3639 gram (rendemen 14,46%).

Nilai Rf endapan dan eugenol berbeda, sehingga dapat dikatakan bahwa produk sintesis berbeda dengan bahan dasar. Endapan kemudian diuji kemurniannya dengan tiga sistem eluen yang berbeda, yaitu n-heksana:etilasetat (8:2), n-heksana:etilasetat (5:5), dan etanol. Endapan yang diuji dengan tiga sistem eluen yang berbeda ini menghasilkan satu noda.

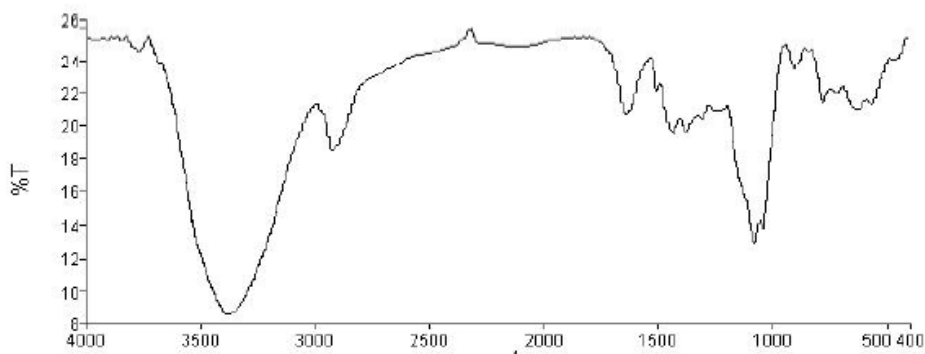
Tabel 2. Nilai Rf Hasil Uji KLT Produk Sintesis Kedua dengan Tiga Eluen yang Berbeda

No	Eluen	Rf
1	n-heksana:etilasetat (8:2)	0,31
2	n-heksana:etilasetat (5:5)	0,73
3	Etanol	0,86

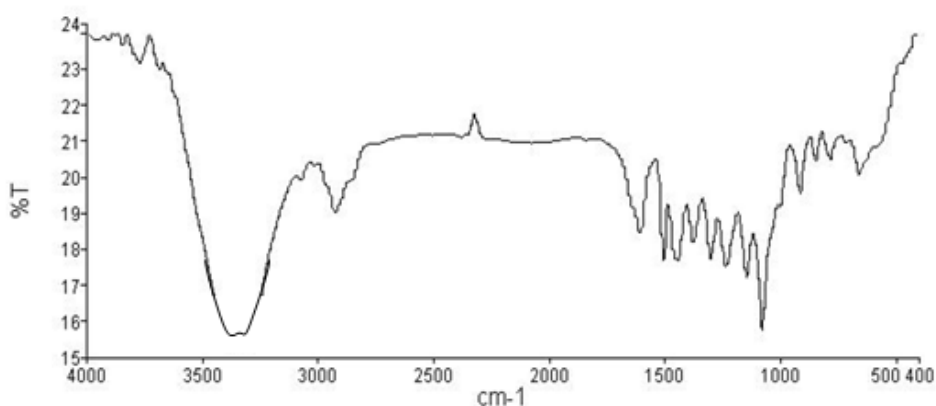
Uji kemurnian produk tidak hanya dapat dilakukan dengan KLT, tetapi juga dengan menentukan titik lelehnya. Produk sintesis telah diuji titik lelehnya menggunakan *Fisher John Melting Point Apparatus*. Produk sintesis mulai

meleleh pada suhu 93°C dan meleleh sempurna pada 94°C. Perbedaan suhunya adalah 1° sehingga produk sintesis dapat dikatakan murni.

Analisis spektroskopi inframerah (IR)



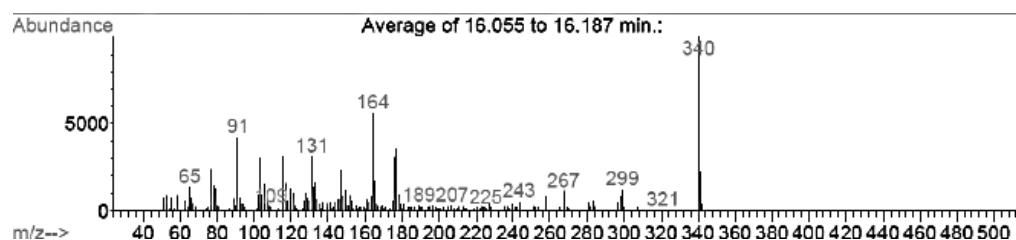
Gambar 1. Hasil spektra inframerah produk sintesis pertama



Gambar 2. Hasil spektra inframerah produk sintesis kedua

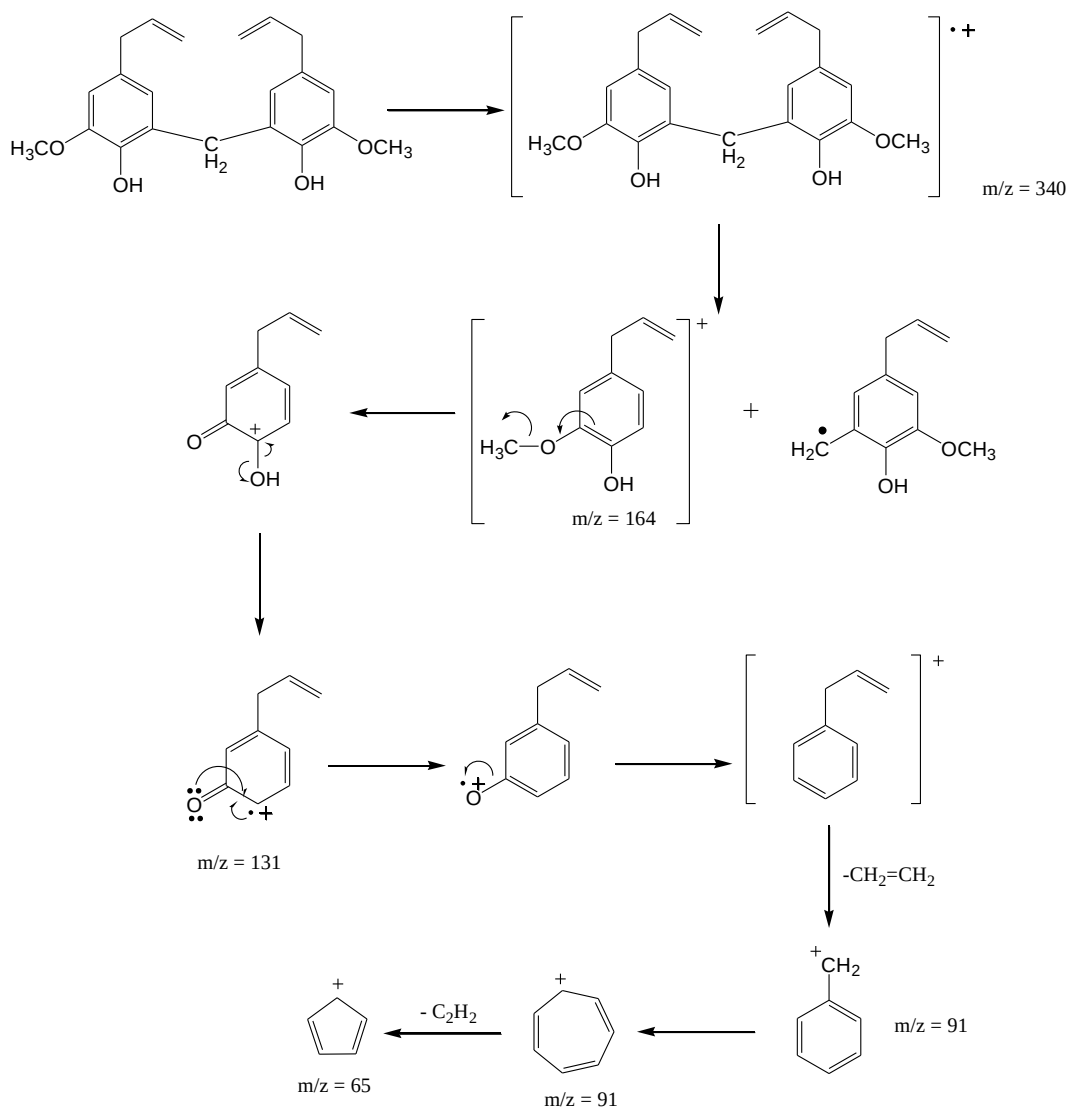
Analisis senyawa produk sintesis kedua dengan menggunakan spektroskopi inframerah (IR) memberikan informasi pita serapan yang hampir sama dengan produk sintesis pertama.

Analisis spektroskopi massa (MS)



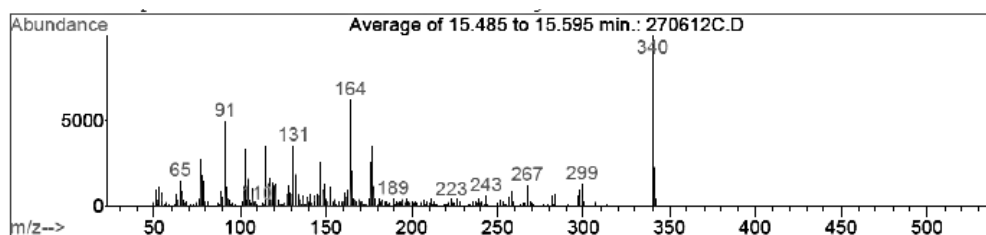
Gambar 3. Hasil spektra MS produk sintesis pertama

Analisis spektroskopi massa (MS) ini menggunakan *Gas Chromatography-Mass Spectra* (GC-MS) yang dapat memberikan informasi tentang berat molekul senyawa produk sintesis, yaitu 340. Hasil ini menunjukkan bahwa kaliksarena dari eugenol tidak terbentuk. Dari hasil perhitungan, diperoleh suatu metilenbisfenol, yaitu 6-6'-metilenbis(4-alil-2-metoksifenol). Berdasarkan penelusuran menggunakan www.ChemBioFinder.com, senyawa ini termasuk senyawa baru. Selain diperoleh informasi mengenai berat molekul suatu senyawa, analisis menggunakan MS juga memberikan informasi berupa fragmentasi senyawa. Mekanisme fragmentasi senyawa 6-6'-metilenbis(4-alil-2-metoksifenol) adalah sebagai berikut:



Gambar 4. Mekanisme fragmentasi senyawa 6-6'-metilenbis(4-allyl-2-metoksifenol)

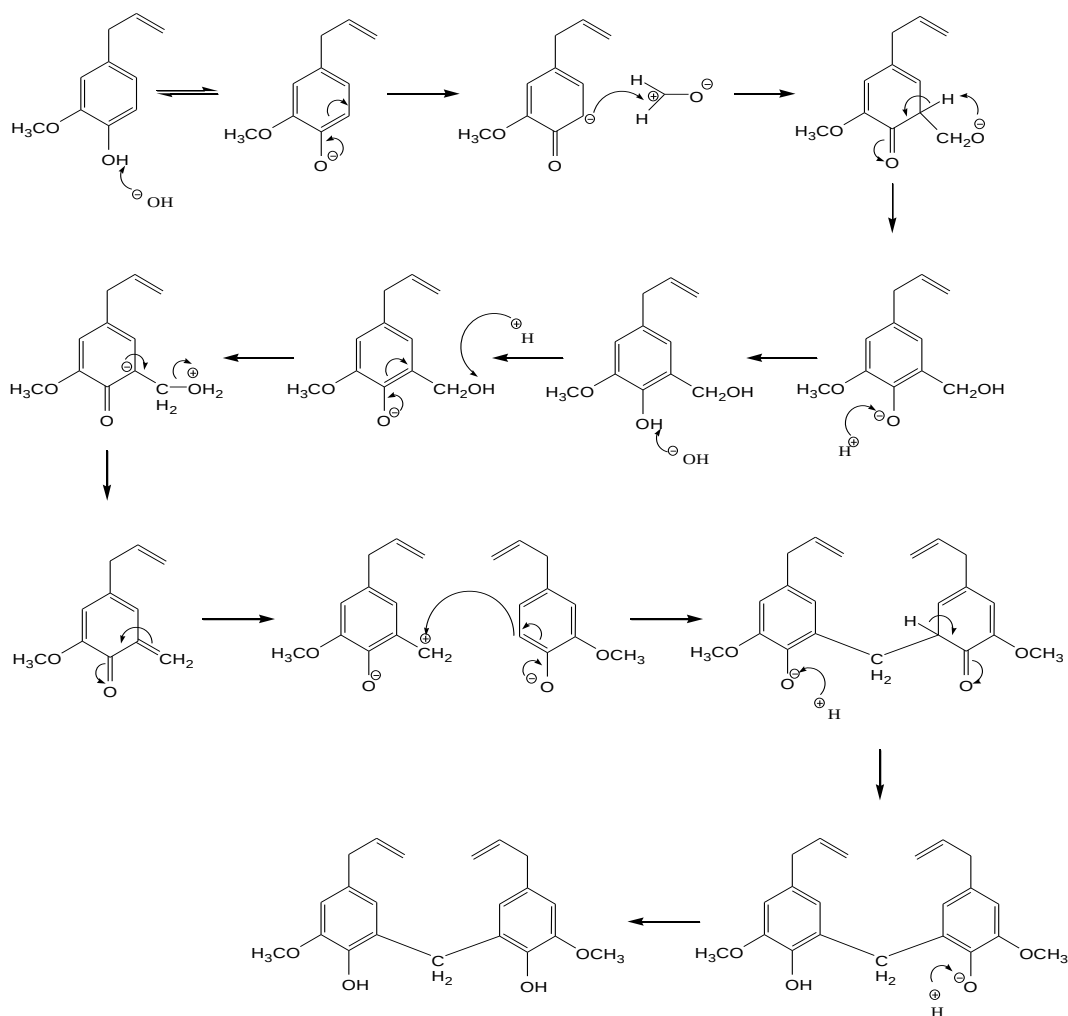
Hasil analisis senyawa produk sintesis kedua menggunakan *Gas Chromatography Mass Spectra* (GC-MS) menunjukkan berat molekul yang sama dengan senyawa produk sintesis pertama, yaitu 340. Berikut adalah hasil spektra MS senyawa produk sintesis kedua:



Gambar 5. Hasil spektra MS produk sintesis dengan basa KOH

Dari hasil analisis MS, sintesis kaliksarena menggunakan basa KOH sama dengan sintesis pertama, yaitu menunjukkan hasil negatif. Dari hasil perhitungan, diperoleh senyawa yg sama dengan produk sintesis pertama, yaitu 6-6'-metilenbis(4-alil-2-metoksifenol). Reaksi fragmentasi senyawa produk kedua sama dengan reaksi fragmentasi senyawa produk pertama (gambar 4.11).

Mekanisme sintesis senyawa 6-6'-metilenbis(4-alil-2-metoksifenol) adalah sebagai berikut:



Gambar 6. Mekanisme sintesis senyawa 6-6'-metilenbis(4-alil-2-metoksifenol)

Mekanisme sintesis diawali dengan serangan gugus nukleofil terhadap gugus karbonil pada formaldehid. Serangan ini mengakibatkan bertambahnya substituen baru, yaitu metilen, pada posisi *orto* dari gugus hidroksi. Reaksi yang terjadi lebih lanjut membentuk intermediat kuinometidin yang menyebabkan serangan nukleofil ion fenoksida. Hal ini mengakibatkan terbentuknya suatu metilenbisfenol. Secara umum, pada sintesis *p-t*-butilkaliks[4]arena dari *p-t*-butilfenol, terbentuk jembatan metilen pada kedua posisi *orto*. Mekanisme pembentukan kaliksarena dari eugenol tidak dapat terjadi karena hanya terdapat satu posisi *orto* dari gugus hidroksi, sehingga hanya terbentuk satu jembatan metilen yang menghubungkan gugus aromatis yang satu dengan yang lain.

Hasil ini bertolak-belakang dengan teori sintesis makrosiklis yang menyebutkan bahwa penambahan basa anorganik (NaOH maupun KOH) dapat membentuk siklis dengan intermediet ikatan koordinasi logam-ligan. Sedangkan penambahan basa organik (triethylamin) dapat membentuk oligomer linier. Sintesis kaliksarena dengan bahan dasar eugenol ini menggunakan basa anorganik, tetapi produk yang terbentuk merupakan suatu metilenbisfenol. Hal ini diakibatkan struktur eugenol hanya memiliki satu posisi orto yang tidak terikat, sehingga tidak dapat digunakan sebagai bahan dasar sintesis kaliksarena.

Perbedaan antara sintesis pertama (dengan NaOH) dan kedua (dengan KOH) terlihat pada rendemen produk yang dihasilkan. Rendemen produk sintesis kedua lebih besar daripada yang pertama karena sifat basa KOH lebih besar daripada NaOH. Hal ini mengakibatkan KOH lebih mudah menyerang eugenol dan membentuk ion fenoksida dibanding NaOH.

Produk yang terbentuk bukan kaliksarena sehingga tidak dilakukan aplikasinya terhadap interaksi *host-guest*. Hal ini berarti produk sintesis tidak dapat digunakan sebagai senyawa additif pada fasa diam kromatografi lapis tipis (pelat KLT) untuk memisahkan dua senyawa organik homolog.

KESIMPULAN

1. Eugenol tidak dapat digunakan sebagai bahan dasar dalam sintesis kaliksarena karena produk yang terbentuk 6-6'-metilenbis(4-alil-2-metoksifenol).
2. Basa anorganik yang berbeda (NaOH dan KOH) berpengaruh terhadap rendemen produk sintesis.
3. Tidak dilakukan aplikasi produk sintesis sebagai senyawa aditif pada fasa diam Kromatografi Lapis Tipis (pelat KLT) untuk memisahkan dua senyawa organik homolog.

DAFTAR PUSTAKA

- (1) Sardjono, R., E., 2007, *Sintesis dan Penggunaan Tetramer Siklis Seri Kaliksresorsinarena, Alkoksikaliksarena, dan Alkenilkaliksarena untuk Adsorpsi Kation Logam Berat*, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta

- (2) Gutsche, C., D., 1998, *Calixarenes Revisited*, The Royal Society of Chemistry, UK
- (3) Zhao, Q., 2001, **Synthesis of New Ligands for Metal Ion Complexation**, Thesis in Chemistry, Texas Tech University
- (4) Fernandez, F., A., 2004, **Synthesis of Calix[4]arene Ligands with Multiple Proton-Ionizable Groups for Complexation of Multivalent Metal Ions**, *Disertasi Kimia*, Universitas Tech Texas
- (5) Whichmann, O.; Ahonen, K.; Sillanpää, R., 2011, **Uranyl(VI) Complexes with A Diaminobisphenol from Eugenol and N-(2-aminoethyl)morpholine: Syntheses, Structures, and Extraction Studies**, *Polyhedron*, 30: 477-485