

**PENGARUH BASA TERHADAP SINTESIS KALIKSARENA
DARI EUGENOL**

SKRIPSI



BELA KHARISMA MANGKUSIWI

**DEPARTEMEN KIMIA
FAKULTAS SAINS DAN TEKNOLOGI
UNIVERSITAS AIRLANGGA**

2012

**PENGARUH BASA TERHADAP SINTESIS KALIKSARENA
DARI EUGENOL**

SKRIPSI

Sebagai Salah Satu Syarat untuk Memperoleh
Gelar Sarjana Sains Bidang Kimia
Pada Fakultas Sains dan Teknologi
Universitas Airlangga



Disetujui oleh

Pembimbing I

Pembimbing II

Drs. Hery Suwito, M.Si.
NIP. 19630308 198701 1 001

Dr. Alfinda Novi Kristanti, DEA
NIP. 19671115 199102 2 001

LEMBAR PENGESAHAN NASKAH SKRIPSI

Judul : PENGARUH BASA TERHADAP SINTESIS
KALIKSARENA DARI EUGENOL
Penyusun : Bela Kharisma Mangkusiwi
NIM : 080810037
Pembimbing I : Drs. Hery Suwito, M.Si.
Pembimbing II : Dr. Alfinda Novi Kristanti, DEA
Tanggal Ujian : 1 Agustus 2012

Disetujui oleh :

Pembimbing I

Pembimbing II

Drs. Hery Suwito, M.Si.
NIP. 19630308 198701 1 001

Dr. Alfinda Novi Kristanti, DEA
NIP. 19671115 199102 2 001

Mengetahui:

Ketua Program Studi S-1 Kimia/Ketua Departemen Kimia
Fakultas Sains dan Teknologi Universitas Airlangga

Dr. Alfinda Novi Kristanti, DEA
NIP. 19671115 199102 2 001

PEDOMAN PENGGUNAAN SKRIPSI

Skripsi ini tidak dipublikasikan, namun tersedia di perpustakaan dalam lingkungan Universitas Airlangga, diperkenankan untuk dipakai sebagai referensi kepustakaan, tetapi pengutipan harus seizin penyusun dan harus menyebutkan sumbernya sesuai kebiasaan ilmiah. Dokumen skripsi ini merupakan hak milik Universitas Airlangga.



KATA PENGANTAR

Bismillahirrahmanirramim, Assalamualaikum Wr. Wb

Puji syukur ke hadirat Allah SWT atas berkah dan juga rahmat yang diberikan kepada kita, sehingga penulis dapat menyelesaikan skripsi yang berjudul **Pengaruh Basa terhadap Sintesis Kaliksarena dari Eugenol.**

Shalawat serta salam tetap tercurahkan kepada Nabi Muhammad SAW karena berkat perjuangan beliau dan para sahabatnya kita bisa menikmati indahny iman.

Ucapan terima kasih yang tulus penulis haturkan kepada :

1. Bapak Drs. Hery Suwito, M.Si. sebagai dosen pembimbing pertama atas bantuan, ilmu, perhatian, serta sumbangan ide demi terselesaikannya skripsi ini.
2. Ibu Dr. Alfinda Novi Kristanti, DEA selaku Ketua Program Studi S1 kimia dan dosen pembimbing kedua atas bantuan, ilmu, perhatian, serta koreksi yang membangun demi menyempurnakan penyelesaian skripsi ini.
3. Ibu Dr. Sri Sumarsih, M.Si. selaku dosen wali yang telah banyak memberi masukan dan bimbingan selama kuliah.
4. Ibu Dr. Nanik Siti Aminah, M.Si yang telah memberikan saran dan koreksi agar skripsi ini dapat menjadi lebih baik.
5. Bapak dan Ibu dosen kimia yang telah banyak meluangkan waktu dalam membimbing dan mendermakan ilmu yang dimiliki demi mencerdaskan mahasiswanya.

6. Ayah, ibu, dan keluarga yang telah memberikan dukungan moral maupun spiritual serta do'a yang senantiasa mengalir demi kesuksesan anaknya.
7. Rekan-rekan mahasiswa kimia angkatan 2008, 2009, dan 2010 atas segala bantuan yang diberikan baik langsung maupun tidak langsung.
8. Para laboran yang senantiasa meluangkan waktunya untuk membantu pelaksanaan penelitian.
9. Rekan-rekan mahasiswa Laboratorium Histologi Biologi angkatan 2008 yang telah membantu pencarian bahan penelitian.
10. Serta pihak-pihak lain yang tidak memungkinkan saya sebutkan satu persatu.

Penulis menyadari bahwa dalam penulisan naskah skripsi ini masih banyak kekurangan, maka dari itu saya mengharapkan kritik dan saran yang membangun demi kesempurnaan naskah proposal skripsi ini. Semoga naskah skripsi ini dapat bermanfaat dan memberikan kontribusi dalam pengembangan ilmu pengetahuan dan teknologi di negeri ini. Amin ya robbal 'alamin.

Wassalamu'alaikum Wr. Wb

Surabaya, Juli 2012

Penyusun

Bela Kharisma M.

Mangkusiwi, B. K., 2012, Pengaruh Basa terhadap Sintesis Kaliksarena dari Eugenol dan Aplikasinya pada Interaksi *Host-Guest*. Skripsi ini di bawah bimbingan Drs. Hery Suwito, M.Si. dan Dr. Alfinda Novi Kristanti, DEA, Departemen Kimia, Fakultas Sains dan Teknologi, Universitas Airlangga.

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 dan pengaruh basa anorganik yang berbeda (NaOH dan KOH) terhadap hasil sintesis. 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*

Mangkusiwi, B. K., 2012, The Influence of Base in Synthesis of Calixarenes from Eugenol and Its Application in the Host-Guest Interaction. This study is under guidance of Drs. Hery Suwito, M.Si. and Dr. Alfinda Novi Kristanti, DEA, Department of Chemistry, Science and Technology Faculty, Airlangga University.

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 and the influence of different inorganic bases (NaOH and KOH) in synthesis product. 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*

DAFTAR ISI

	Halaman
HALAMAN JUDUL.....	i
LEMBAR PERNYATAAN.....	ii
LEMBAR PENGESAHAN.....	iii
PEDOMAN PENGGUNAAN SKRIPSI.....	iv
KATA PENGANTAR.....	v
ABSTRAK.....	vii
ABSTRACT.....	viii
DAFTAR ISI.....	ix
DAFTAR GAMBAR.....	xi
DAFTAR TABEL.....	xii
DAFTAR LAMPIRAN.....	xiii
BAB I PENDAHULUAN	
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Rumusan Masalah.....	4
1.3 Tujuan Penelitian.....	4
1.4 Manfaat Penelitian.....	4
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	
2.1 Kaliksarena.....	5
2.2 Eugenol.....	8
2.3 Template Effect.....	9
2.4 Kromatografi Lapis Tipis.....	11
2.5 Spektroskopi Ultraviolet-Sinar Tampak (UV-VIS).....	12
2.6 Spektroskopi Inframerah.....	12
2.7 Spektroskopi Massa.....	13
BAB III METODE PENELITIAN	
3.1 Tempat dan Waktu Penelitian.....	14
3.2 Bahan dan Alat Penelitian	
3.2.1 Sampel penelitian.....	14
3.2.2 Bahan penelitian.....	14
3.2.3 Alat-alat penelitian.....	15
3.2 Metode Penelitian	
3.3.1 Sintesis kaliksarena dari eugenol dengan basa anorganik...	15
3.3.2 Uji kromatografi lapis tipis.....	16
3.3.3 Uji titik leleh senyawa hasil sintesis.....	16
3.3.4 Uji spektroskopi	
3.3.4.1 Uji spektroskopi UV-VIS.....	17
3.3.4.2 Uji spektroskopi inframerah.....	17

3.3.4.3 Uji spektroskopi massa.....	17
3.4 Diagram Alir Penelitian.....	18
BAB IV Hasil dan Pembahasan	
4.1 Sintesis Kaliksarena dari Eugenol dengan Basa NaOH.....	19
4.2 Sintesis Kaliksarena dari Eugenol dengan Basa KOH.....	22
4.3 Analisis Spektroskopi	
4.3.1 Analisis spektroskopi ultraviolet-sinar tampak (UV-VIS).	25
4.3.2 Analisis spektroskopi inframerah (IR).....	27
4.3.3 Analisis spektroskopi massa (MS).....	28
BAB V Kesimpulan dan Saran	
5.1 Kesimpulan.....	35
5.2 Saran.....	35
DAFTAR PUSTAKA.....	36
LAMPIRAN	



DAFTAR GAMBAR

No	Judul	Halaman
1.1	Struktur eugenol	3
2.1	Struktur <i>p-t</i> -butilkaliks[4]arena.....	5
2.2	Struktur kaliks[4]resorsinarena.....	7
2.3	Mekanisme sintesis kaliksarena.....	7
2.4	Jalur pembentukan produk siklis dan asiklis dalam sintesis [18]crown-6.....	10
4.1	Struktur intermediet logam-ligan pada sintesis kaliksarena dengan basa NaOH.....	20
4.2	Hasil uji KLT produk sintesis pertama dengan tiga eluen yang berbeda.....	21
4.3	Hasil uji KLT fraksi A dengan tiga eluen yang berbeda.....	22
4.4	Struktur intermediet logam-ligan pada sintesis kaliksarena dengan basa KOH.....	23
4.5	Hasil uji KLT produk sintesis kedua dengan tiga eluen yang berbeda.....	24
4.6	Hasil spektra UV-VIS eugenol.....	25
4.7	Hasil spektra UV-VIS produk sintesis pertama..	26
4.8	Hasil spektra UV-VIS produk sintesis kedua.....	26
4.9	Hasil spektra inframerah produk sintesis pertama	27
4.10	Hasil spektra inframerah produk sintesis kedua..	28
4.11	Hasil spektra MS produk sintesis pertama.....	29
4.12	Mekanisme fragmentasi senyawa 6-6'- metilenbis(4-alil-2-metoksifenol).....	30
4.13	Hasil spektra MS produk sintesis kedua.....	31
4.14	Mekanisme sintesis senyawa 6-6'-metilenbis (4-alil-2-metoksifenol).....	32

DAFTAR TABEL

No	Judul	Halaman
4.1	Nilai Rf Hasil Uji KLT Produk Sintesis Pertama dengan Tiga Eluen yang Berbeda	22
4.2	Nilai Rf Hasil Uji KLT Produk Sintesis Kedua dengan Tiga Eluen yang Berbeda.....	24



DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran	Judul Lampiran
1	Spesifikasi eugenol USP 99,5 %
2	Hasil Spektra MS Produk Sintesis Pertama
3	Hasil Spektra MS Produk Sintesis Kedua



BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

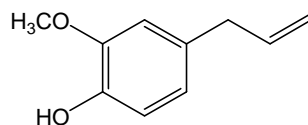
Indonesia merupakan negara agraris yang terkenal dengan melimpahnya keanekaragaman hayati. Potensi sumber daya tumbuhan yang ada merupakan aset berharga dan merupakan modal dasar yang dapat dikembangkan menjadi komoditi yang kompetitif. Salah satu tumbuhan yang berpotensi untuk dapat dikembangkan lebih lanjut adalah cengkeh. Cengkeh (*Syzygium aromaticum*) termasuk famili Myrtaceae dengan kandungan eugenol (90%), eugenil asetat, metil n-heptil alkohol, benzil alkohol, metil salisilat, metil n-amil karbinol, dan *terpene caryophyllene*.

Salah satu pemanfaatan minyak cengkeh yang paling pesat sebagai komoditi ekspor adalah sebagai minyak atsiri. Minyak atsiri cengkeh, atau yang biasa disebut minyak cengkeh, mudah diperoleh dan harganya murah. 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). Dalam sistem ini, kaliksarena berperan sebagai *host*, dan ion atau molekul lain berperan sebagai *guest*-nya (Sardjono, 2007). Keistimewaan ini membuat kaliksarena banyak dimanfaatkan untuk berbagai keperluan, seperti ekstraksi (Qureshi *et al.*, 2009; Jain *et al.*, 2005), sensor (Qureshi *et al.*, 2009), membran (Chen *et al.*, 2000), fasa diam kromatografi (Zhang *et al.*, 1999; Jain *et al.*, 2005), dan katalis (Granata *et al.*, 2010).

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 (Gutsche, 1998) 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 (Zhao, 2001). Selain itu, para-alkil fenol berfungsi untuk menghindari terjadinya polimer *cross-linked* saat posisi *orto* dan *para* dimungkinkan berkondensasi (Fernandez, 2004). Eugenol dimungkinkan dapat digunakan sebagai bahan dasar kaliksarena karena memiliki dua gugus fungsi tersebut.



Gambar 1.1 Struktur eugenol

Dalam sintesis kaliksarena diperlukan suatu cetakan (*template*) berupa kation. Dalam hal ini digunakan basa anorganik. Basa digunakan untuk membentuk ion fenoksida (Fernandez, 2004). Oksigen pada 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 terhadap gugus karbonil pada formaldehid (Gutsche, 1998).

1.2 Rumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang, maka dapat dirumuskan masalah sebagai berikut:

1. Apakah eugenol dapat digunakan sebagai bahan dasar sintesis kaliksarena?
2. Bagaimana pengaruh basa (NaOH dan KOH) terhadap jumlah satuan monomer cincin kaliksarena yang terbentuk?

1.3 Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan untuk:

1. Mengetahui kemampuan eugenol sebagai bahan dasar sintesis kaliksarena.
2. Mengetahui pengaruh basa (NaOH dan KOH) terhadap jumlah satuan monomer cincin kaliksarena yang terbentuk.

1.4 Manfaat Penelitian

Dari penelitian yang dilakukan, diharapkan dapat diperoleh informasi ilmiah tentang sintesis kaliksarena dari eugenol dengan memperhatikan pengaruh basa. Hal ini dapat menjadi wacana baru bagi masyarakat guna lebih meningkatkan potensi sumber daya tumbuhan, khususnya cengkeh, sehingga pemanfaatannya lebih maksimal.

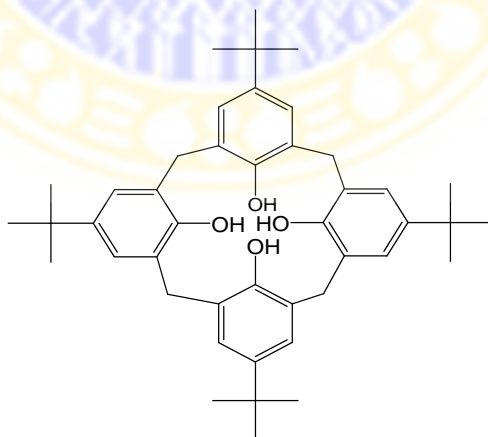
BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Kaliksarena

Kaliksarena termasuk dalam kelompok senyawa makromolekul yang dapat dikembangkan secara luas. Kaliksarena terdiri dari satuan-satuan aromatis yang dihubungkan oleh suatu jembatan. Sintesis dan modifikasi kaliksarena dapat dilakukan secara luas, sehingga dapat menghasilkan berbagai jenis jumlah satuan aromatis, jembatan, dan gugus fungsi yang berbeda (Sardjono, 2007).

p-t-butilkaliks[4]arena pertama kali disintesis oleh Zinke pada tahun 1944 dengan bahan dasar *p-t*-butilfenol (Zhao, 2001). Akan tetapi, sintesis kaliksarena baru dikenal secara luas setelah Gutsche menentukan struktur *p-t*-butilkaliks[4]arena dan mengembangkan sintesisnya pada tahun 1970 (Zhao, 2001). Struktur *p-t*-butilkaliks[4]arena terdapat pada gambar 2.1.



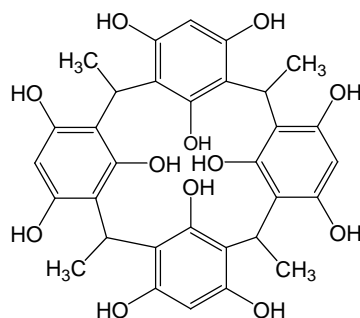
Gambar 2.1. Struktur *p-t*-butilkaliks[4]arena (Zhao, 2001)

Kondensasi antara fenol yang tersubstitusi para dengan formaldehid menghasilkan suatu oligomer siklis (Zhao, 2001). Komposisi dari produk reaksi ini dipengaruhi oleh kondisi reaksi. Gutsche telah mengoptimasi kondisi reaksi sintesis *p-t*-butilkaliks[4]arena, *p-t*-butilkaliks[6]arena, dan *p-t*-butilkaliks[8]arena.

Nama kaliksarena berasal dari bahasa Yunani. *Kaliks* berarti vas bunga atau piala dan *arena* berarti keberadaan residu aril dalam makrosiklis. Semua residu aril pada kaliksarena tersusun dengan arah yang sama. Hal ini menyatakan kemiripan bentuk dengan vas bunga Yunani, yang disebut dengan lubang kaliks. 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 (Sardjono, 2007). Kemampuan kaliksarena dalam membentuk interaksi *host-guest* ini membuat pemanfaatan kaliksarena dalam bidang kimia semakin luas.

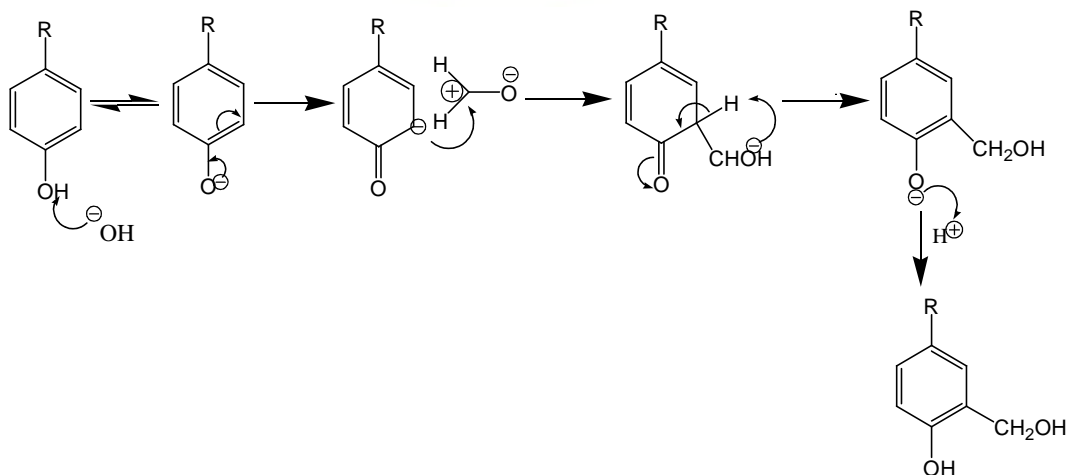
Beberapa metode dapat digunakan dalam sintesis kaliksarena, yaitu dengan kondisi basa (sintesis satu tahap), asam (sintesis satu tahap), netral (sintesis satu tahap), dan sintesis dengan beberapa tahap. Pada sintesis *p-t*-butilkaliks[4]arena oleh Gutsche, digunakan kondisi basa. Basa mengkatalis kondensasi fenol dan formaldehid (Zhao, 2001).

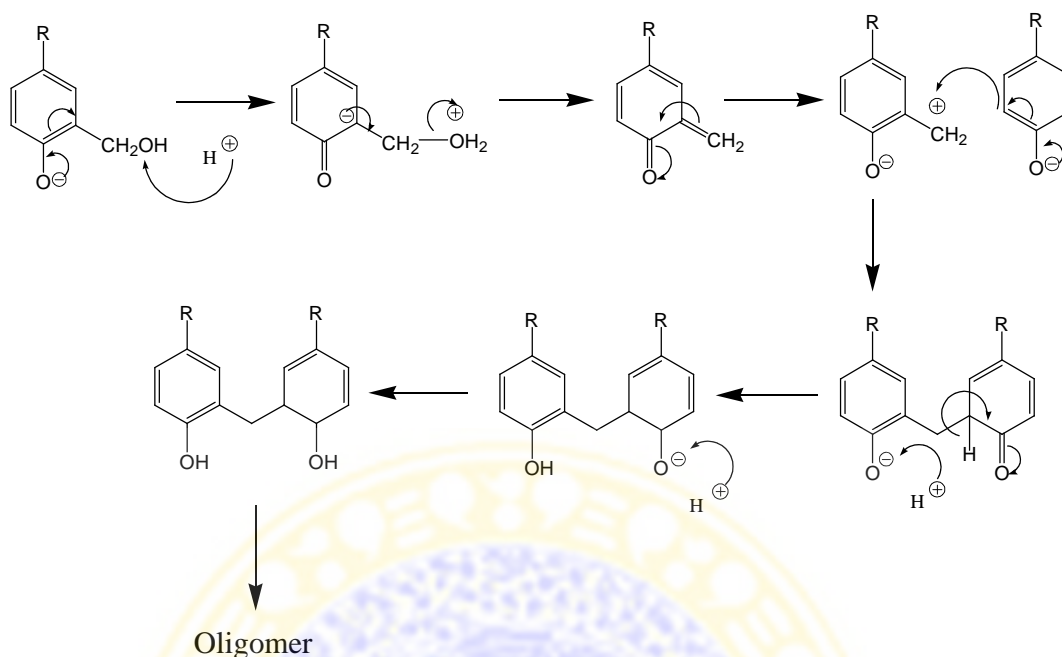
Kaliksarena dapat disintesis dari fenol dan formaldehid (kaliksarena turunan fenol) atau dapat juga disintesis dari resorsinol dan aldehid (kaliksarena turunan resorsinol atau kaliksresorsinarena). Struktur kaliks[4]resorsinarena terdapat pada gambar 2.2.



Gambar 2.2 Struktur kaliks[4]resorsinarena (Sardjono, 2007)

Kerangka siklis kaliksarena terbentuk akibat adanya ion fenoksida. Ion fenoksida ini berperan sebagai nukleofil yang menyerang gugus karbonil pada formaldehid. Akibat serangan nukleofil ini, terbentuk substituen baru berupa metilen pada aromatis. Pembentukan intermediet kuinometidin menyebabkan serangan nukleofil ion fenoksida, sehingga dapat terbentuk kondensasi monomer dengan jembatan metilen. Reaksi penyerangan nukleofil terus berjalan sehingga dapat terbentuk oligomer siklis. Kerangka ini menghasilkan bentuk menarik untuk membentuk kompleks dengan atom logam (Charbonnière, 1998), misalnya kompleks dengan logam Cs^+ (Buschmann *et al.*, 1999) dan Th(IV) (Jain, 2005). Mekanisme sintesis kaliksarena secara umum adalah sebagai berikut:





Gambar 2.3 Mekanisme sintesis kaliksarena (Fernandez, 2004)

2.2 Eugenol

Eugenol merupakan kandungan utama minyak cengkeh. Cengkeh (*Syzygium aromaticum*) adalah tanaman yang memiliki tangkai bunga kering dengan aroma khas. Cengkeh merupakan tanaman asli Indonesia yang dimanfaatkan sebagai bumbu masakan pedas di Eropa dan sebagai bahan utama rokok kretek di Indonesia.

Eugenol ($C_{10}H_{12}O_2$) dapat dikelompokkan dalam golongan alilbenzena. Eugenol merupakan senyawa aktif dengan warna bening hingga kuning pucat dan berbentuk cairan kental (seperti minyak). Selain terdapat dalam cengkeh, eugenol juga terdapat dalam pala, kulit manis, dan salam. Berikut adalah beberapa sifat fisika dari eugenol, antara lain berat molekul 164,2 gram / mol, titik didih $255^{\circ}C$,

titik leleh $-9,2^{\circ}\text{C}$ sampai $-9,1^{\circ}\text{C}$, dan berat jenis $1,06 \text{ gram / cm}^3$. Eugenol sedikit larut dalam air, tetapi mudah larut dalam pelarut organik. Aromanya segar dan pedas seperti bunga cengkeh kering, sehingga sering menjadi komponen penyegar mulut, parfum, penyedap, minyak atsiri, dan farmasi (*The Merck Index*, 2001).

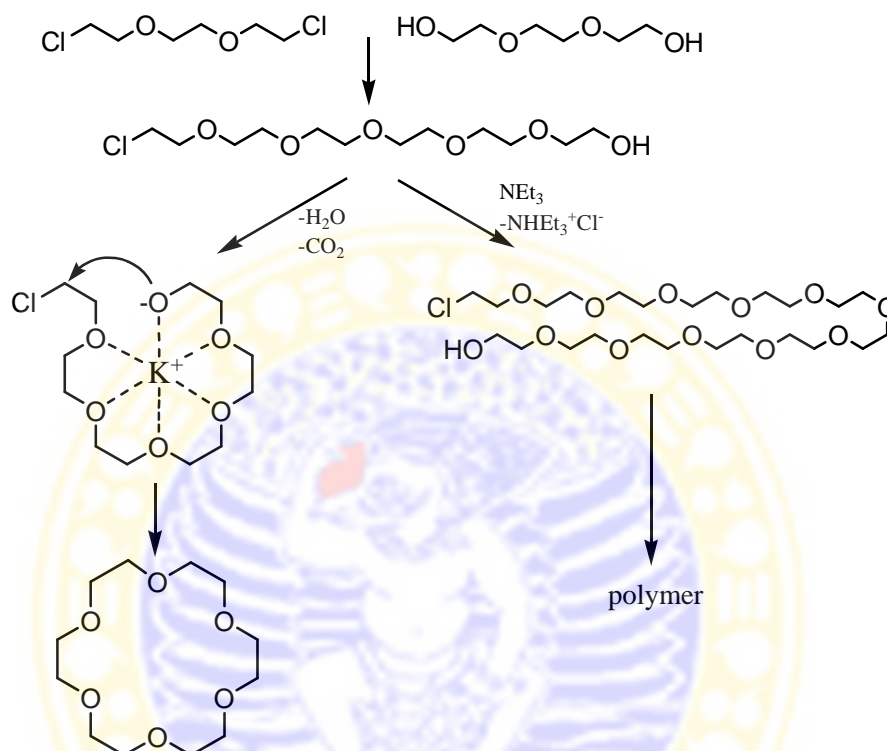
Pada struktur eugenol, terdapat tiga gugus fungsi yang terikat pada inti aromatis. Hal ini menyebabkan eugenol sering diderivatisasi untuk membentuk senyawa lain. Turunan-turunan eugenol dimanfaatkan sebagai bahan baku parfum, bahan baku pembuatan vanilin, penarik serangga, dan obat penghilang rasa sakit dalam bidang kedokteran gigi (*The Merck Index*, 2001). Salah satu turunan eugenol adalah metil eugenol. Metil eugenol digunakan sebagai atraktan. Lalat buah jantan terpicat oleh metil eugenol karena senyawa ini berperan sebagai feromon seks yang dikeluarkan oleh betina. Selain itu, beberapa bunga juga melepaskan metil eugenol ke udara untuk memikat lalat buah untuk menghampirinya dan membantu penyerbukan.

2.3 *Template Effect*

Template reaction adalah suatu kelompok ligan yang didasarkan pada reaksi sisi-sisi koordinasinya pada logam pusat. Istilah ini biasanya digunakan dalam kimia koordinasi. *Template effect* lebih ditekankan pada pre-organisasi yang disediakan oleh bidang koordinasi, walaupun koordinasinya menyebabkan perubahan sifat ligan.

Dalam sintesis eter mahkota, *template* yang digunakan adalah logam dari basa anorganik, misalnya K_2CO_3 . Apabila basa ini diganti dengan basa organik,

misalnya trietilamina, produk sulit membentuk siklis pada akhir reaksi. Hal ini disebabkan adanya ikatan koordinasi pada reaksi intermediet antara logam-ligan (Steed *et al.*, 2009).



Gambar 2.4 Jalur pembentukan produk siklis dan asiklis dalam sintesis [18]crown-6 (Steed *et al.*, 2009)

Pada sintesis eter mahkota, basa organik tidak dapat membentuk reaksi intermediet koordinasi, sehingga tidak dapat membentuk siklis. Hal ini sesuai dengan gambar 2.4. Kation logam K⁺ dapat berperan sebagai *template* untuk reaksi pembentukan eter mahkota dan dalam senyawa makrosiklis disebut *template effect*. *Template* yang umum digunakan adalah kation logam alkali, alkali tanah, logam transisi, dan lantanida. Sebagai katalis, kation logam dapat menstabilkan intermediet siklis yang terbentuk, sehingga meningkatkan laju pembentukan produk siklis (Steed *et al.*, 2009).

2.4 Kromatografi Lapis Tipis

Kromatografi lapis tipis merupakan suatu teknik pemisahan senyawa berdasarkan perbedaan kepolaran dan daya tarik terhadap pelarut yang digunakan. Secara umum, digunakan alumina (Al_2O_3), selulosa, atau silika gel (SiO_2) sebagai fasa diam pada kromatografi lapis tipis. Ketiga adsorben ini tersedia dengan berbagai ukuran (mesh). Secara umum, semakin kasar partikel adsorben, semakin cepat perembesan terjadi (Durst *et al.*, 1987; Wall, 2005). Pada kromatografi lapis tipis, adsorben diletakkan pada lapisan tipis pelat gelas atau plastik. Medium pendukung berupa gelas sering digunakan karena materialnya murah dan inert (Durst *et al.*, 1987).

Analisis menggunakan KLT dilakukan dengan cara: sedikit sampel yang sudah dilarutkan dalam pelarut yang sesuai ditotolkan di bagian bawah pelat (1 cm) dan pelat dimasukkan dalam *chamber* yang berisi pelarut. Fasa gerak dapat mengelusi senyawa yang telah ditotolkan pada pelat dengan prinsip gaya kapiler. Larutan meresap naik pada fasa diam membawa komponen campuran (sampel) dengan kecepatan yang berbeda. Penampakan noda dapat dilakukan dengan beberapa cara, yaitu dengan sinar UV atau direaksikan dengan pereaksi warna yang memberikan warna atau fluoresensi spesifik. Noda yang muncul pada pelat dapat digunakan untuk memperkirakan jumlah senyawa yang ada. Data diberikan dalam bentuk R_f . Nilai R_f digunakan untuk menentukan dan membandingkan komponen dari sampel yang berbeda, dengan perhitungan (Durst *et al.*, 1987):

$$= \frac{h}{h}$$

2.5 Spektroskopi Ultraviolet-Sinar Tampak

Spektroskopi ultraviolet-sinar tampak (UV-VIS) mengukur transisi elektronik dalam molekul. Absorpsi terjadi antara kedua sinar ini. Sinar ultraviolet mempunyai daerah spektrum 200-400 nm, sedangkan sinar tampak mempunyai daerah spektrum 400-800 nm. Senyawa berwarna menyerap sinar pada daerah ultraviolet (Hart *et al.*, 2003; Wade, 2006).

2.6 Spektroskopi Infra Merah (IR)

Metode yang digunakan untuk mengidentifikasi senyawa organik maupun anorganik berdasarkan absorpsi terhadap radiasi infra merah pada berbagai panjang gelombang adalah spektrofotometri inframerah. Radiasi inframerah dinyatakan dalam satuan bilangan gelombang (banyaknya gelombang per sentimeter). Energi dari sinar inframerah (2-12 kkal/mol) dapat digunakan untuk mempengaruhi getaran ikatan suatu molekul (Hart *et al.*, 2003).

Spektrum yang dihasilkan oleh spektrofotometer inframerah berada dalam kisaran antara 700–5000 cm^{-1} . Terdapat dua daerah serapan dalam spektrum inframerah, yaitu antara 1400–4000 cm^{-1} (daerah gugus fungsi) dan di bawah 1400 cm^{-1} (daerah sidik jari). Pita pada daerah sidik jari tidak dapat dicermati dengan baik karena pita yang muncul sangat kompleks (Wade, 2006).

Dalam mengidentifikasi senyawa yang tidak dikenal, diperlukan pembandingan berupa deret spektrum standar yang dibuat dengan kondisi yang sama dengan senyawa target. Apabila senyawa yang tidak diketahui memiliki gugus-

gugus fungsional yang ingin diidentifikasi, dapat digunakan data korelasi untuk mengetahui gugus fungsional yang terdapat di dalamnya (Wade, 2006).

2.7 Spektroskopi Massa (MS)

Penembakan molekul oleh suatu elektron berenergi tinggi (mendekati 70 eV) menghasilkan banyak perubahan pada struktur molekul. Salah satu proses yang terjadi adalah keluarnya sebuah elektron dari molekul sehingga terbentuk molekul radikal kation $[M]^+$. Ion berenergi tinggi serta hasil fragmentasinya merupakan dasar dari analisis menggunakan spektrometri massa (Wade, 2006).

Senyawa yang akan dianalisis diubah menjadi fasa gas dengan cara pemanasan. Kemudian senyawa ditembak dengan elektron berenergi tinggi yang menyebabkan lepasnya sebuah elektron dari molekul tersebut membentuk suatu radikal kation. Radikal kation inilah yang akan dideteksi oleh spektrometer massa (Pine *et al.*, 1988; Hart *et al.*, 2003).

Teknik spektrometri massa digunakan untuk mengetahui berat molekul suatu senyawa. Spektrometer massa mengkonversi molekul menjadi ion (akibat adanya penembakan energi pada molekul). Ion molekul yang tidak pecah akibat penembakan menyebabkan adanya puncak pada spektrum massa dengan nilai m/z yang sesuai dengan berat molekulnya (Wade, 2006).

BAB III

METODE PENELITIAN

3.1 Tempat dan Waktu Penelitian

Penelitian ini telah dilaksanakan di Laboratorium Kimia Organik, Departemen Kimia, Fakultas Sains dan Teknologi (FSaintek), Universitas Airlangga, Surabaya. Penelitian dilaksanakan selama empat bulan.

Analisis Spektroskopi UV-Vis dilakukan di Laboratorium Kimia Organik Departemen Kimia Fakultas Sains dan Teknologi Universitas Airlangga. Analisis GC-MS dilakukan di Laboratorium Instrumentasi Kimia, Institut Teknologi Sepuluh November (ITS). Sedangkan analisis Spektroskopi IR dilakukan di Laboratorium Instrumentasi Universitas Negeri Surabaya (UNESA).

3.2 Bahan dan Alat Penelitian

3.2.1 Sampel penelitian

Sampel dalam penelitian ini adalah eugenol USP 99,5 % (spesifikasi terlampir pada lampiran 1) yang dibeli langsung dari PT. Djasula Wangi Jakarta (hasil destilasi fraksi vakum minyak daun cengkeh).

3.2.2 Bahan penelitian

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah formaldehid 37%, padatan NaOH, padatan KOH, akuades, etilasetat, etanol, metanol, kloroform, n-heksana, pelat kromatografi lapis tipis silika 60 F₂₅₄, dan silika gel 60 GF₂₅₄. Semua bahan kimia yang digunakan berderajat pro analisis.

3.2.3 Alat-alat penelitian

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 UV-Vis (Shimadzu PharmaSpec-1770), spektrofotometer inframerah (PerkinElmer Spectrum Version 10.03.06), dan spektrometer massa (Agilent 5973).

3.3 Metode Penelitian

3.3.1 Sintesis kaliksarena dari eugenol dengan basa anorganik

Sebanyak 2,5 mL eugenol ditambahkan dalam gelas beaker yang berisi 20 mL etanol. Campuran ini kemudian dihomogenkan dengan pengaduk magnetik hingga larut. Larutan beserta pengaduk magnetiknya kemudian dipindahkan dalam labu alas bulat dan ditambahkan dengan 0,4 gram NaOH dalam 1 mL akuades dan 24 mL larutan formaldehid 37%. Reaksi dilakukan dengan pemanasan hingga titik didih pelarut, yaitu 79°C, sambil diaduk dengan pengaduk magnetik (Whichmann, 2011). Setiap satu jam, produk sintesis diuji menggunakan KLT dan dibandingkan dengan senyawa asal (eugenol) hingga didapatkan hasil optimum. Kemudian, produk sintesis dituang dalam air es. Endapan yang terbentuk dipisahkan dari filtrat dan disaring. Endapan yang telah kering kemudian direkristalisasi dengan metanol-air. Produk sintesis hasil rekristalisasi ditimbang dan dihitung rendemennya. Produk diuji kemurniannya

menggunakan KLT dengan tiga sistem eluen yang berbeda. Tahap ini diulang kembali dengan basa yang berbeda, yaitu 0,56 gram KOH dalam 1 mL akuades.

3.3.2 Uji kromatografi lapis tipis

Senyawa produk sintesis diuji kemurniannya dengan kromatografi lapis tipis. Pada pengujian ini digunakan beberapa eluen, di antaranya adalah n-heksana:etilasetat, n-heksana:aseton, dan kloroform.

Masing-masing senyawa produk sintesis ditotolkan bersamaan dengan senyawa awal (eugenol) sebagai pembanding. Penotolan dilakukan menggunakan pipa kapiler pada satu titik di atas fasa diam. Pelat KLT kemudian dimasukkan dalam bejana yang telah jenuh dengan uap eluen. Setelah proses elusi selesai, dilakukan analisis terhadap hasil pemisahan dengan menggunakan lampu UV. Noda yang muncul ditentukan harga R_f-nya (Shriner, 2004).

3.3.3 Uji titik leleh senyawa hasil sintesis

Senyawa produk sintesis ditentukan titik lelehnya dengan menggunakan *Fisher John Melting Point Apparatus*. Sejumlah sampel diletakkan dalam tempat pemanas dengan pengontrol suhu. Selanjutnya, suhu dinaikkan secara perlahan dan titik leleh diamati saat senyawa mulai meleleh sampai semua senyawa tepat meleleh sempurna. Perbedaan suhu suatu senyawa antara mulai meleleh dengan tepat meleleh seluruhnya tidak boleh melebihi 2°C (Shriner, 2004).

3.3.4 Uji spektroskopi

3.3.4.1 Uji spektroskopi UV-VIS

Sebanyak 1 mg senyawa produk sintesis dilarutkan dengan etanol sampai volume 10 mL. Setelah itu, dilakukan pengukuran panjang gelombang maksimum terhadap larutan produk sintesis.

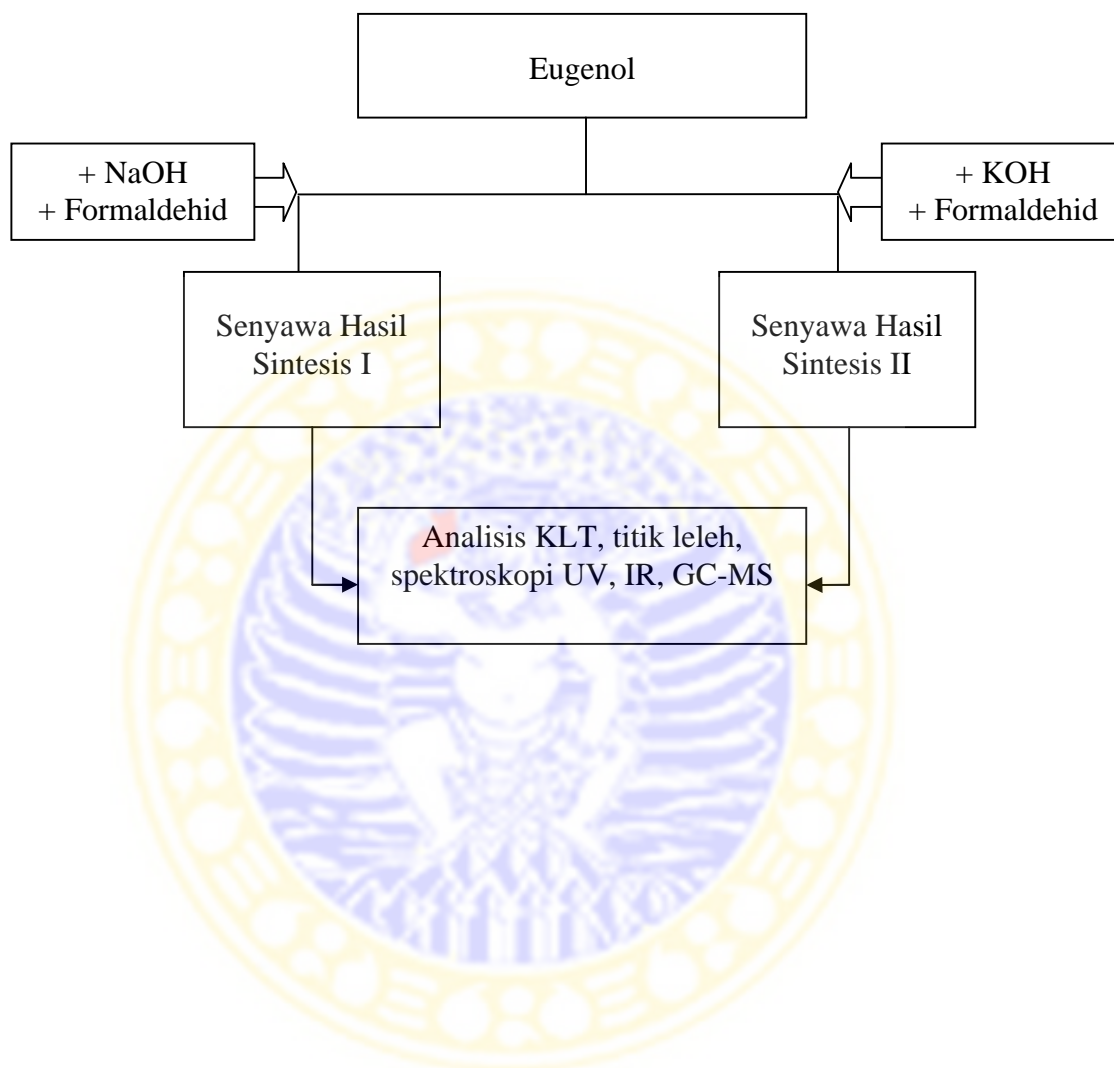
3.3.4.2 Uji spektroskopi inframerah

Sebanyak 1 mg senyawa produk sintesis dicampur dengan 10-100 mg KBr bebas air dan dibuat pellet. Pellet yang terbentuk diukur vibrasinya pada bilangan gelombang 4000-400 cm^{-1} (Wade, 2006; Shriner, 2004).

3.3.4.3 Uji spektroskopi massa (MS)

Senyawa produk sintesis dilarutkan dalam pelarut yang sesuai, kemudian diinjeksikan melalui *inlet system*. Sampel dipanaskan dengan suhu tinggi (lebih dari 300°C) dengan tekanan di bawah vakum (10^{-4} sampai 10^{-7} torr), sehingga sampel menguap dan dibawa menuju sistem ionisasi (Wade, 2006).

3.4 Diagram Alir Penelitian

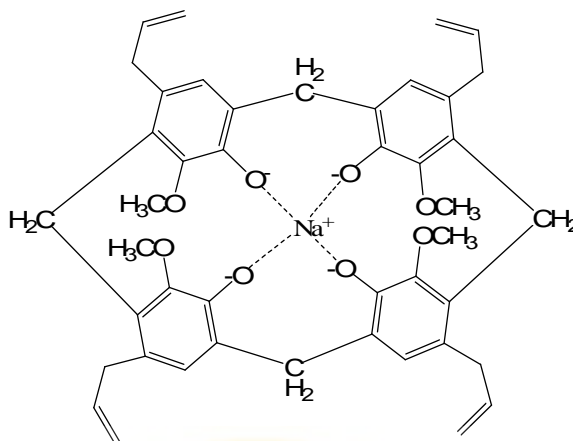


BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Sintesis Kaliksarena dari Eugenol dengan Basa NaOH

Sintesis kaliksarena dari eugenol dalam penelitian ini dilakukan dalam kondisi basa. Sebanyak 2,5 mL eugenol 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 dengan pengaduk magnetik sehingga larutan menjadi kuning intensif. Penambahan NaOH berfungsi sebagai *template* dalam pembentukan siklis. Kation logam Na^+ dapat membentuk intermediet berupa ikatan koordinasi dengan eugenol, sehingga gugus fenoksida dari eugenol dapat dikondisikan berdekatan dan membentuk siklis. Kation logam ini bekerja sebagai katalis, sehingga di akhir reaksi dapat terbentuk kembali (Steed *et al.*, 2009). Setelah itu, larutan ditambah dengan 6 mL formaldehid 37%. Penambahan ini bertujuan untuk membentuk jembatan metilen sebagai substituen baru dari eugenol. Berikut adalah gambar intermediet logam-ligan pada sintesis kaliksarena dengan basa NaOH:

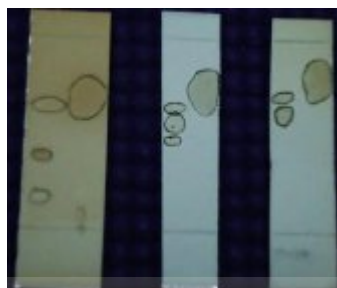


Gambar 4.1 Struktur intermediet logam-ligan pada sintesis kaliksarena dengan basa NaOH

Sintesis kaliksarena dilakukan selama enam jam dengan menghomogenkan dan memanaskan pada titik didih pelarut, yaitu 79°C. Proses pemanasan pada titik didih pelarut ini bertujuan untuk menyempurnakan reaksi. Setiap jam, produk diuji dengan Kromatografi Lapis Tipis (KLT) untuk mengetahui waktu optimum reaksi.

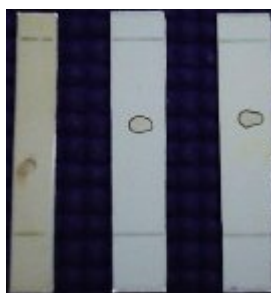
Sintesis kaliksarena dihentikan setelah enam jam dan produk dalam labu alas bulat dituang dalam air es. Produk dalam air es membentuk endapan kuning, tetapi di lapisan bawah terbentuk cairan kental seperti minyak berwarna coklat gelap. Lapisan atas (endapan kuning) dan lapisan bawah (cairan kental) segera dipisahkan dengan dekantasi biasa. Endapan kuning dibiarkan selama satu malam agar terbentuk secara sempurna. Endapan kemudian disaring, dibiarkan hingga kering, dan direkristalisasi dengan pelarut metanol-air. Setelah endapan terbentuk sempurna, endapan diuji dengan KLT. Hasil uji KLT menunjukkan bahwa endapan dan eugenol memiliki Rf yang berbeda. Hal ini berarti reaksi sudah berjalan dan menghasilkan produk reaksi. Endapan kemudian diuji kemurniannya

dengan tiga sistem eluen yang berbeda, yaitu n-heksana:etilasetat (8:2), n-heksana:aseton (6:4), dan kloroform.



Gambar 4.2 Hasil uji KLT produk sintesis pertama dengan tiga eluen yang berbeda

Hasil uji KLT dengan tiga sistem eluen yang ditunjukkan pada gambar 4.2 tidak menunjukkan satu noda. Hal ini berarti produk yang terbentuk belum murni, 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). Hasil pemurnian dengan kromatografi kolom menghasilkan 25 fraksi dan masing-masing fraksi diuji menggunakan KLT. Fraksi 3-6 digabung dan diberi nama fraksi A. Fraksi A kemudian 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:aseton (6:4), dan kloroform. Hasil uji KLT dengan tiga eluen yang berbeda ini menunjukkan satu noda, sehingga dapat dikatakan bahwa senyawa hasil sintesis telah murni. Berikut adalah hasil uji KLT fraksi A dengan tiga eluen yang berbeda:



Gambar 4.3 Hasil uji KLT fraksi A dengan tiga eluen yang berbeda

Tabel 4.1 Nilai Rf Hasil Uji KLT Produk Sintesis Pertama dengan Tiga Eluen yang Berbeda

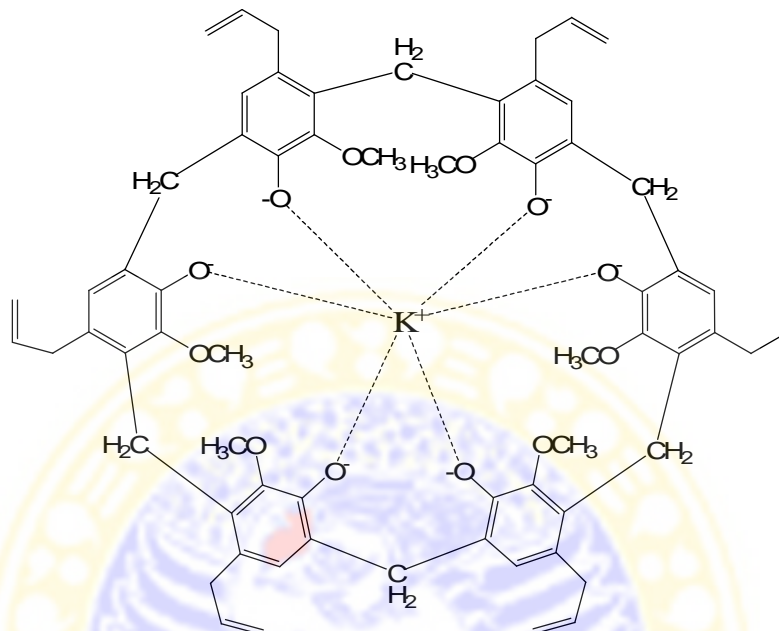
No	Eluen	Rf
1	n-heksana:etilasetat (8:2)	0,28
2	n-heksana:aseton (6:4)	0,57
3	Kloroform	0,63

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.

4.2 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 hingga larut dan terjadi perubahan warna dari kuning jernih menjadi kuning intensif. Fungsi KOH dalam sintesis ini sama dengan NaOH pada sintesis sebelumnya, yaitu sebagai *template*, sehingga prinsip pembentukan kompleks juga sama. Setelah itu, larutan ditambah dengan 6 mL formaldehid 37% agar terbentuk jembatan metilen sebagai substituen baru pada eugenol. Struktur

intermediet logam-ligan pada sintesis kaliksarena dengan basa KOH ditunjukkan dalam gambar 4.4.



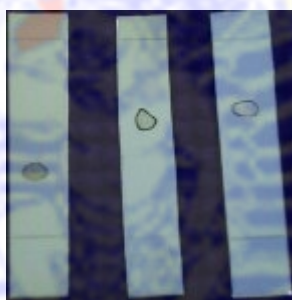
Gambar 4.4 Struktur intermediet logam-ligan pada sintesis kaliksarena dengan basa KOH

Sintesis kaliksarena dilakukan selama enam jam dengan menghomogenkan dan memanaskan pada 79°C (titik didih etanol). Produk dalam labu alas bulat diuji setiap jam menggunakan Kromatografi Lapis Tipis (KLT) untuk mengetahui waktu optimum reaksi

Sintesis kaliksarena dihentikan setelah enam jam dan produk dalam labu alas bulat dituang dalam air es. Endapan kuning yang terbentuk pada lapisan atas segera dipisahkan dari cairan kental berwarna coklat yang terdapat pada lapisan bawah. Endapan kemudian didiamkan satu malam hingga terbentuk secara sempurna. Selanjutnya, endapan disaring dan dibiarkan hingga kering. Setelah kering, endapan direkristalisasi dengan pelarut metanol-air. Setelah mengendap

sempurna dan kering, endapan ditimbang dan diperoleh massa 0,3639 gram (rendemen 14,46%).

Hasil uji KLT endapan dan eugenol menunjukkan nilai Rf yang 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:aseton (6:4), dan kloroform. Endapan yang diuji dengan tiga sistem eluen yang berbeda ini menghasilkan satu noda. Hal ini berarti produk yang terbentuk telah murni, sehingga tidak diperlukan tahap pemurnian yang lebih lanjut. Hasil uji kemurnian produk adalah sebagai berikut:



Gambar 4.5 Hasil uji KLT produk sintesis kedua dengan tiga eluen yang berbeda

Tabel 4.2 Nilai Rf Hasil Uji KLT Produk Sintesis Kedua dengan Tiga Eluen yang Berbeda

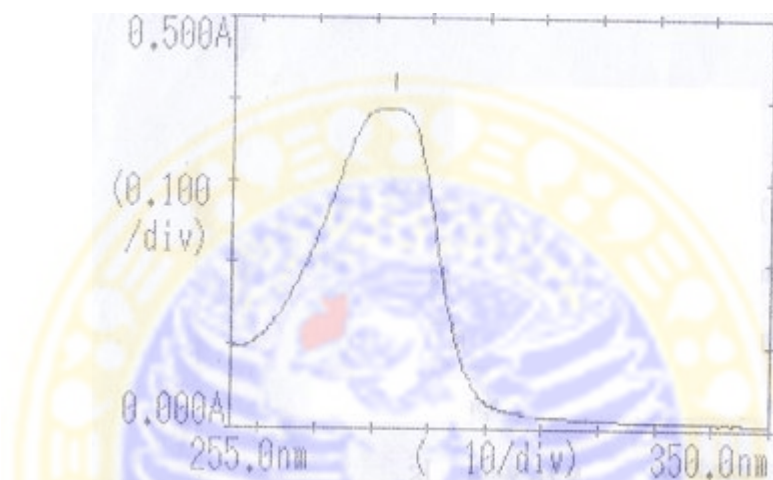
No	Eluen	Rf
1	n-heksana:etilasetat (8:2)	0,31
2	n-heksana:aseton (6:4)	0,57
3	Kloroform	0,63

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.

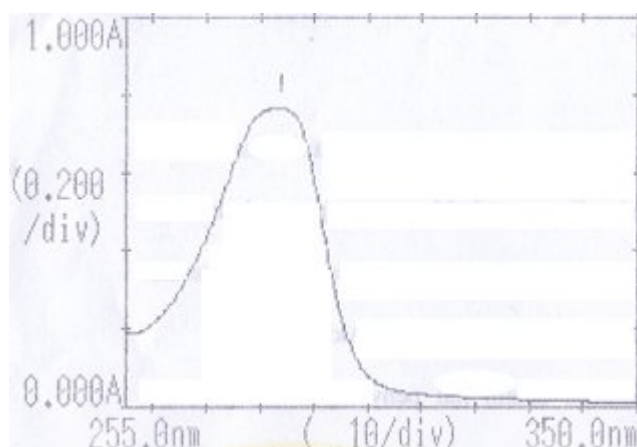
4.3 Analisis Spektroskopi

4.3.1 Analisis spektroskopi ultraviolet-sinar tampak (UV-VIS)

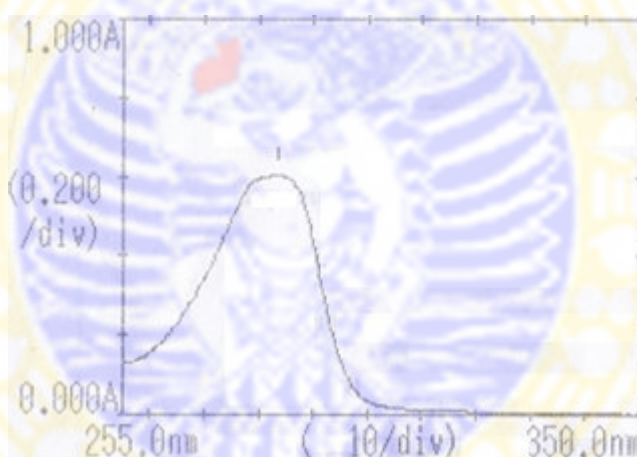


Gambar 4.6 Hasil spektra UV-VIS eugenol

Gambar 4.6 menunjukkan spektra UV-VIS dari eugenol. Panjang gelombang maksimum eugenol adalah 283,5 nm. Kemudian, produk sintesis pertama dan kedua diukur panjang gelombang maksimumnya. Berikut adalah spektra UV-VIS dari produk sintesis pertama dan kedua:



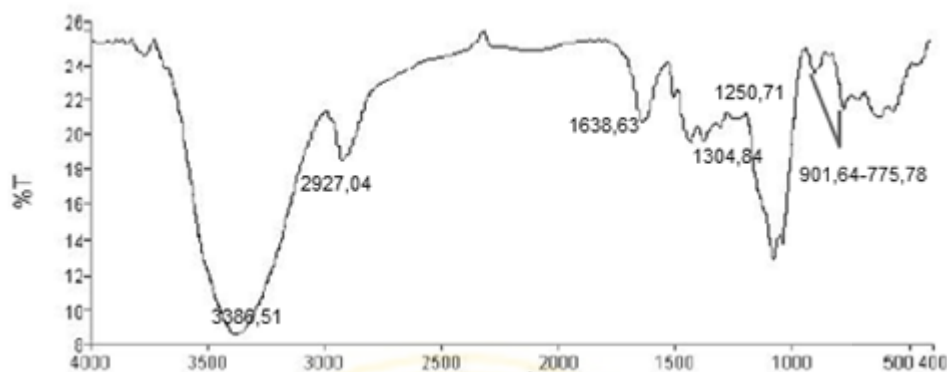
Gambar 4.7 Hasil spektra UV-VIS produk sintesis pertama



Gambar 4.8 Hasil spektra UV-VIS produk sintesis kedua

Panjang gelombang maksimum produk sintesis pertama adalah 284 nm. Sedangkan panjang gelombang produk sintesis kedua adalah 283,5 nm. Hasil pengukuran panjang gelombang kedua produk sintesis dengan bahan dasarnya (eugenol) menunjukkan hasil yang sama karena tidak ada perubahan ikatan rangkap terkonjugasi maupun gugus-gugus fungsi pada cincin aromatis.

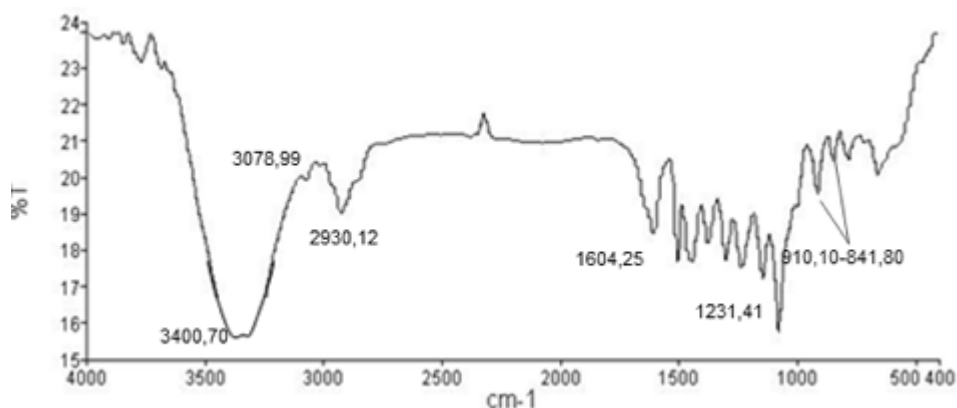
4.3.2 Analisis spektroskopi inframerah (IR)



Gambar 4.9 Hasil spektra inframerah produk sintesis pertama

Analisis senyawa produk sintesis pertama dengan menggunakan spektroskopi inframerah (IR) dapat memberikan informasi berupa pita serapan. Pita serapan yang melebar pada bilangan gelombang 3385 cm^{-1} menunjukkan adanya gugus OH. Hasil analisis IR ditampilkan pada lampiran 5. Pita serapan pada bilangan gelombang $2927,04\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya gugus $-\text{CH sp}^3$; $1638,63\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya gugus $\text{C}=\text{C}$ aromatis; $1250,71\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya gugus $\text{C}-\text{O}$; dan $775,78\text{-}901,64\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya empat substituen yang terikat pada aromatis (Pretsch, 2000).

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



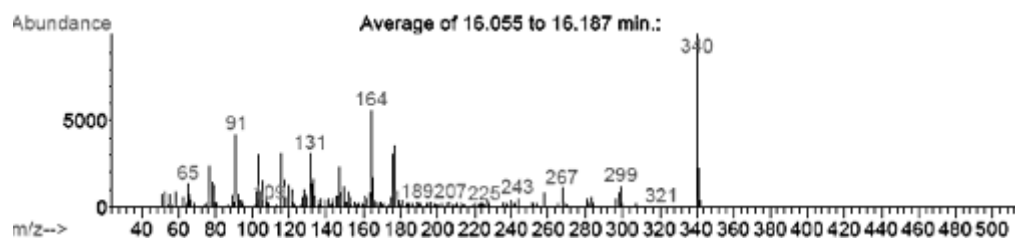
Gambar 4.10 Hasil spektra inframerah produk sintesis kedua

Hasil spektra inframerah produk sintesis kedua terdapat pita yang melebar pada bilangan gelombang 3400,70 cm⁻¹. Pita ini menunjukkan adanya gugus OH. Hasil analisis IR ditampilkan pada lampiran 6. Pita serapan pada bilangan gelombang 3078,99 cm⁻¹ menunjukkan adanya gugus =CH sp²; 2930,12 cm⁻¹ menunjukkan adanya gugus -CH sp³; 1604,25 cm⁻¹ menunjukkan adanya gugus C=C aromatis; 1231,41 cm⁻¹ menunjukkan adanya gugus C-O; dan 841,8-910,1 cm⁻¹ menunjukkan adanya empat substituen yang terikat pada aromatis (Pretsch, 2000).

4.3.3 Analisis spektroskopi massa (MS)

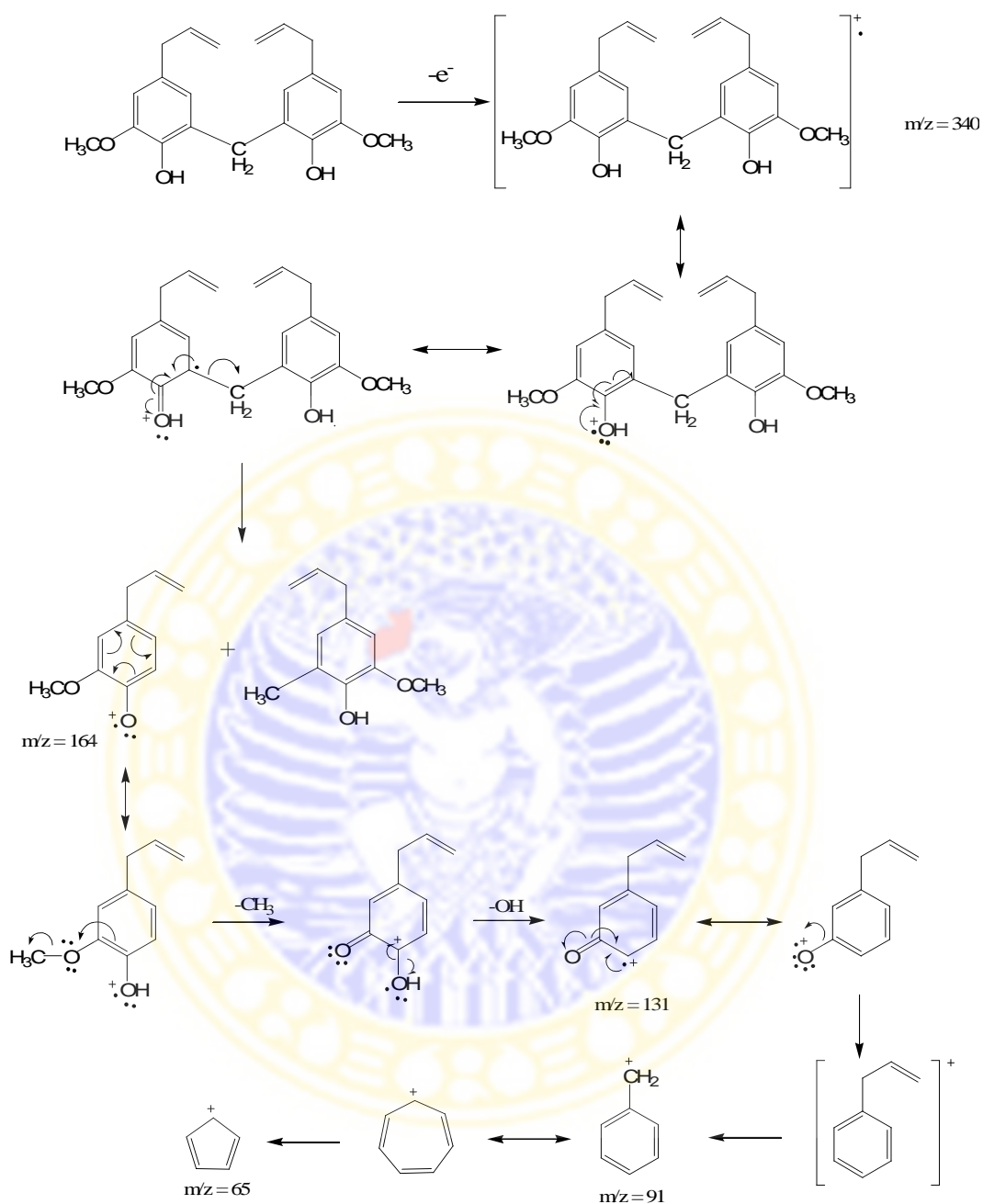
Analisis spektroskopi massa (MS) terhadap senyawa 6-6'-metilenbis(4-alil-2-metoksifenol) menggunakan *Gas Chromatography-Mass Spectra* (GC-MS). Hasil analisis ini memberikan informasi tentang berat molekul senyawa produk sintesis, yaitu 340. Hasil analisis spektrum MS ditampilkan pada lampiran 7. Hasil ini menunjukkan bahwa kaliksarena dari eugenol tidak terbentuk. Dari hasil

perhitungan, diperoleh suatu metilenbisfenol, yaitu 6-6'-metilenbis(4-alil-2-metoksifenol). Berikut adalah hasil spektra MS produk sintesis pertama:



Gambar 4.11 Hasil spektra MS produk sintesis pertama

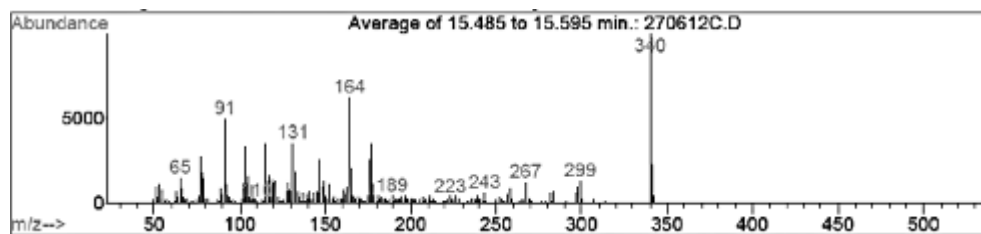
Berdasarkan penelusuran menggunakan www.ChemBioFinder.com, senyawa 6-6'-metilenbis(4-alil-2-metoksifenol) termasuk senyawa baru. Selain diperoleh informasi mengenai berat molekul suatu senyawa, analisis menggunakan MS juga memberikan informasi berupa fragmentasi senyawa. Mekanisme fragmentasi senyawa 6-6'-metilenbis(4-alil-2-metoksifenol) adalah sebagai berikut:



Gambar 4.12 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

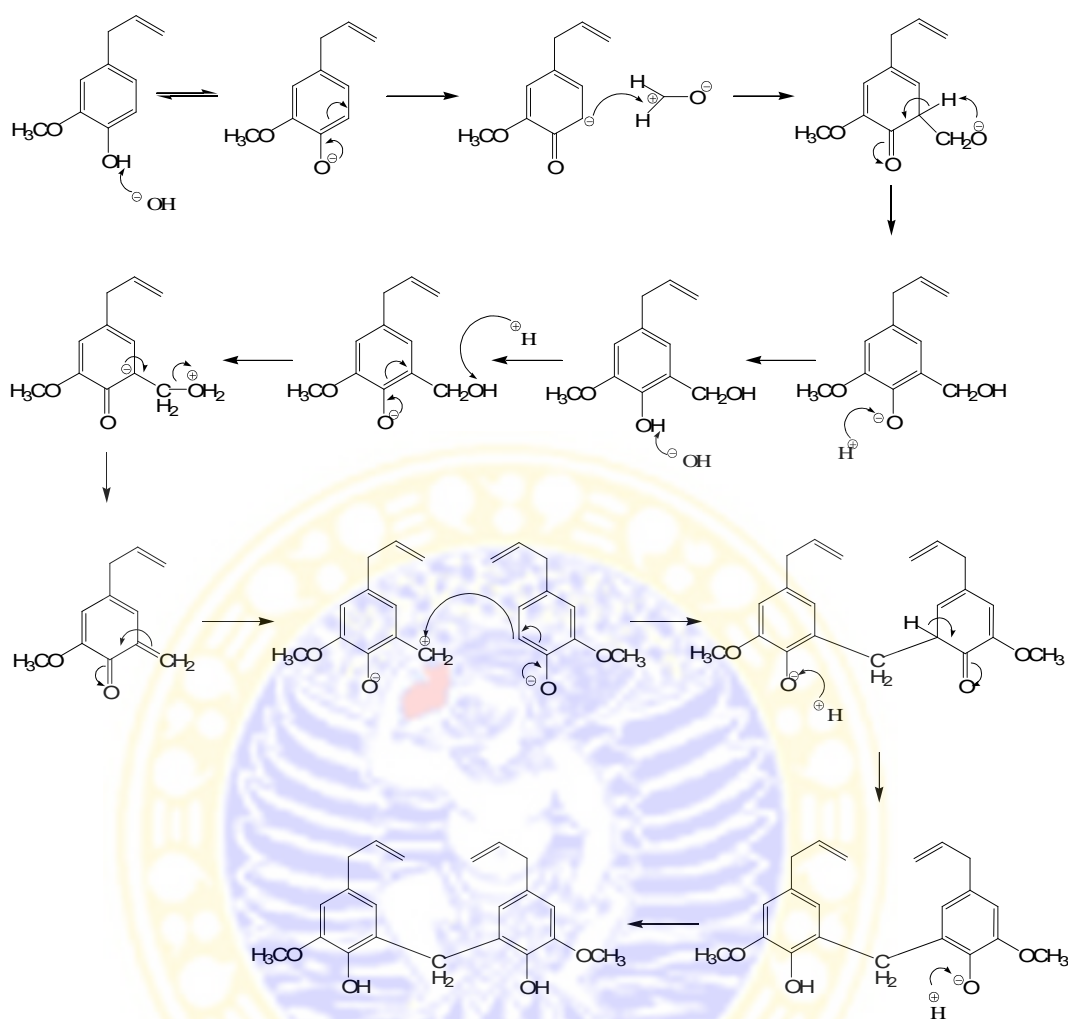
dengan senyawa produk sintesis pertama, yaitu 340. Hasil analisis MS terdapat pada lampiran 8. Berikut adalah hasil spektra MS senyawa produk sintesis kedua:



Gambar 4.13 Hasil spektra MS produk sintesis kedua

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

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



Gambar 4.14 Mekanisme sintesis senyawa 6-6'-metilenbis(4-allyl-2-metoksifenol)

Mekanisme sintesis senyawa 6-6'-metilenbis(4-allyl-2-metoksifenol) 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 intermediet 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 yang tidak terikat, 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 (Steed *et al.*, 2009). 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 oleh struktur eugenol yang 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 kekuatan basa KOH lebih besar daripada NaOH. Hal ini mengakibatkan KOH lebih mudah menyerang eugenol dan membentuk ion fenoksida dibanding NaOH. Semakin banyak ion fenoksida yang terbentuk, maka semakin banyak produk metilenbisfenol yang terbentuk.

Pada penelitian ini, 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.



BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Kesimpulan dari penelitian ini adalah:

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.

5.2 Saran

Perlu dilakukan penelitian lebih lanjut mengenai sintesis kaliksarena dengan bahan dasar lain yang memiliki struktur fenol tersubstitusi para dan memiliki dua posisi orto yang tidak terikat karena kaliksarena merupakan senyawa organik yang dapat dikembangkan secara luas.

DAFTAR PUSTAKA

- Buschmann, H., J.; Wenz, G.; Cleve, E.; Schollmeyer, E., 1999, **The Determination of Complex Stabilities with Nearly Insoluble Ligands, Complexation of Alkali Ions by Unsubstituted Calixarenes in Aqueous Solution**, *Acta Chim. Slov.*, 47; 55-61
- Charbonnière, L., J.; Balsiger, C.; Schenk, K., J.; Bünzli, J., C., G., 1998, **Complexes of *p*-tert-butylcalix[5]arene with Lanthanides: Synthesis, Structure and Photophysical Properties**, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 505-10
- Chen, L.; He, X.; Zhao, B.; Liu, Y., 2000, **Calixarene Derivative as The Neutral Carrier in Silver Ion-Selective Electrode and Liquid Membrane Transport**, *Analytica Chimica Acta*, 417: 51-56
- Durst, D., H.; Gokel, G., W., 1987, *Experimental Organic Chemistry*, Edisi Kedua, McGraw-Hill Publishing Company, New York
- 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
- Granata, G.; Consoli, G., M., L.; Sciuto, S.; Geraci, C., 2010, **Polymer Supported Calixarene Derivative Useful for Solid-Phase Synthesis Application**, *Tetrahedron Letters*, 51: 6139-6142
- Gutsche, C., D., 1998, *Calixarenes Revisited*, The Royal Society of Chemistry, UK
- Hart, H.; Craine, L., E.; Hart, D., J., 2003, *Kimia Organik*, Edisi ke-11, Erlangga, Jakarta
- Jain, V.; K., Pillai, S.; G., Pandya, R., A.; Agrawal, Y., K.; Shrivastav, P., S., 2005, **Selective Extraction, Preconcentration and Transport Studies of Thorium (IV) Using Octa-Functionalized Calix[4]resorcinarene Hydroxamide Acid**, *Analytical Sciences*, 21: 129-135
- Merck, E., 2001, *The Merck Index*, Edisi Ke-13, Merck &Co., Inc., White House Station, New Jersey, USA
- Pine, S., H.; Hendrickson, J., B.; Cram, D., J.; Hammond, G., S., 1988, *Kimia Organik 1*, Edisi Keempat, ITB, Bandung


- Pretsch, E.; Buhlmann, C.; Affolter, C., 2000, *Structure Determination of Organic Compounds: Tables of Spectral Data*, Springer, Jerman
- Qureshi, I.; Qazi, M., A.; Memon, S., 2009, **A Versatile Calixarene Derivative for Transportation Systems and Sensor Technology**, *Sensors and Actuator B*, 141: 45-49
- Sardjono, R., E., 2007, *Sintesis dan Penggunaan Tetramer Siklis Seri Kaliksresorsinarena, Alkoksikaliksarena, dan Alkenikaliksarena untuk Adsorpsi Kation Logam Berat*, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta
- Shriner, R., L.; Hermann, C., K., F.; Morrill, T., C.; Curtin, D., Y.; Fuson, R., C., 2004, *The Systematic Identification of Organic Compound*, Edisi Kedelapan, John Wiley and Sons, Inc., UK, halaman 25-26; 84-90; 136-246
- Steed, J., W.; Atwood, J., L., 2009, *Supramolecular Chemistry*, Edisi Kedua, John Wiley and Sons, Ltd., UK
- Wade, L., G., 2006, *Organic Chemistry*, Edisi Keenam, Pearson Education, Inc.
- Wall, P., E., 2005, *Thin-Layer Chromatography: A Modern Practical Approach*, Edisi Pertama, The Royal Society Chemistry, UK
- 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
- Zhang, L., F.; Chen, L.; Lu, X., R.; Wu, C., Y.; Chen, Y., Y., 1999, **Preparation and Study of Two Polysiloxanes with Pendant Hand-Basket Type Calixarene Stationary Phases for Capillary Gas Chromatography**, *J. Chromatogr. A*, 840: 225-233
- Zhao, Q., 2001, **Synthesis of New Ligands for Metal Ion Complexation**, *Thesis in Chemistry*, Texas Tech University

www.ChemBioFinder.com, diakses tanggal 9 Juli 2012

LAMPIRAN

Lampiran 1. Spesifikasi Eugenol USP 99,5%

United Quality Export Import



pt. djasula wangi

JALAN GARUDA 99
JAKARTA 10610
INDONESIA

PO BOX 103007
JAKARTA 10310
INDONESIA

PHONE : (62-21) 4291005
FAX : (62-21) 4244171
Homepage : <http://www.djasulawangi.com>

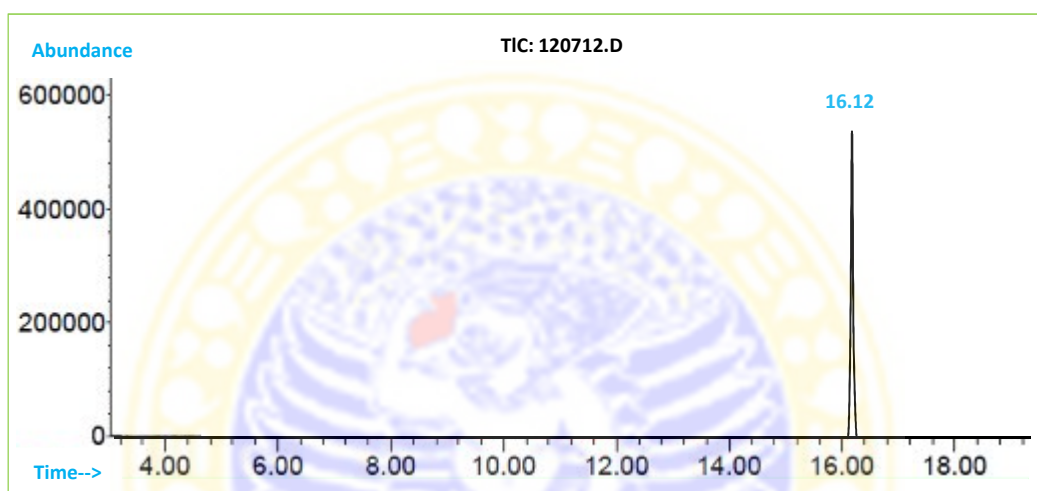
CABLE : DJASULA-JAKARTA
Email : djasula@ptdjasula.com

Ref. :	Department	Enclosure	Date
PRODUCT SPECIFICATION			
Product	EUGENOL USP		
Description	Eugenol is obtained by fractional distillation (under vacuum) from clove leaf oil, which the above mentioned oil is extracted from leaves of the clove tree (<i>Eugenia caryophyllata</i>).		
Technical Data			
1. Appearance	A colorless to pale yellow liquid, having a strongly aromatic odor of clove, and a pungent, spicy taste.		
2. Specific Gravity (20°C)	1.004 - 1.070		
3. Refractive Index (20°C)	1.5400 - 1.5420		
4. Optical Rotation (α) _D	: (-0.5°) - (+0.5°)		
5. Assay (Eugenol Content)	Min. 99.5% (GLC Method)		
6. Solubility in 70% ethanol (w/v)	1 - 2 clear		
7. Hydrocarbon Test	: Passes		
8. Phenol Test	: Passes		
Storage Condition	: Store in full, tight, light-resistant containers in a cool place, protected from light.		
Shelf life	2 (two) years.		
Packaging	In epoxy coated drum.		
Status	Does not contain any foreign matters.		
Use	: Flavoring agent.		

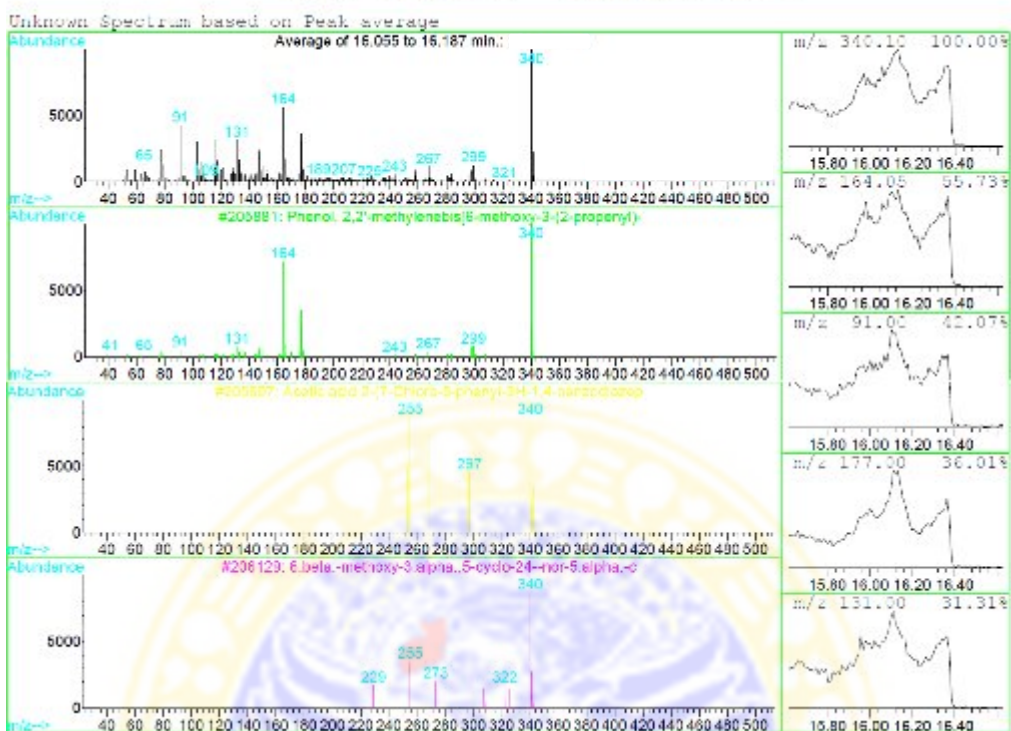
Lampiran 2. Hasil Spektra MS Produk Sintesis Pertama

Library Search Report

Data File : C:\HPCHEM\1\DATA\120712.D Vial: 1
Acq On : 12 Jul 2012 12:33 Operator: Erfan
Sample : NaOH Bel Inst : GC/MS Ins
Misc : Multiplr: 1.00
Sample Amount: 0.00
MS Integration Params: autoint1.e
Method : D:\HPCHEM~1\HPCHEM\1\METHODS\FRAG1.M (Chemstation Integrator)
Title :



Library Search Report Chemstation Integrator



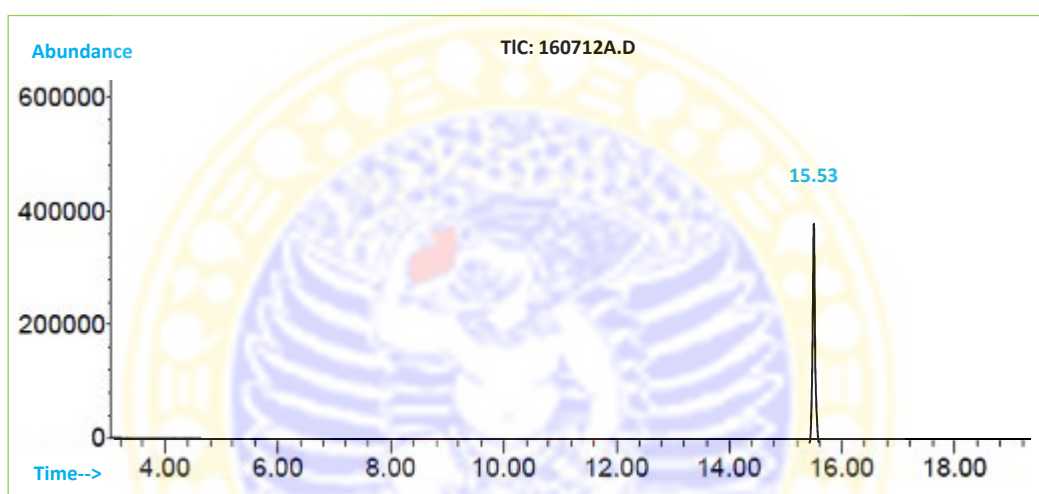
The 3 best hits from each library.

	Ref#	CAS#	Qual
C:\DATABASE\WILEY275.L			
1 Phenol, 2,2'-methylenebis[6-methoxy	205881	055334-55-9	89
2 Acetic acid 2-(7-Chloro-5-phenyl-3H	205607	041154-37-4	86
3 6.beta.-methoxy-3.alpha.,5-cyclo-24	206129	059783-37-8	78

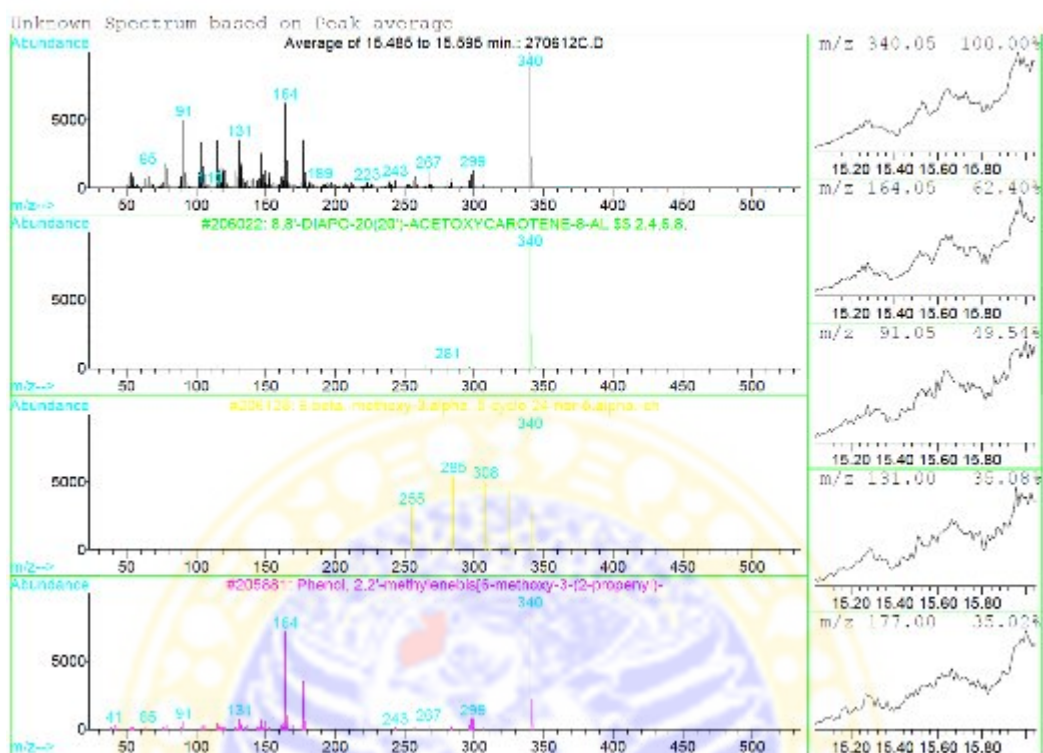
Lampiran 3. Hasil Spektra MS Produk Sintesis Kedua

Library Search Report

Data File : C:\HPCHEM\1\DATA\160712A.D Vial: 1
Acq On : 16 Jul 2012 14:53 Operator: Erfan
Sample : KOH Bel Inst : GC/MS Ins
Misc : Multiplr: 1.00
Sample Amount: 0.00
MS Integration Params: autoint1.e
Method : D:\HPCHEM-1\HPCHEM\1\METHODS\FRAG1.M (Chemstation Integrator)
Title :



Library Search Report - Chemstation Integrator



The 3 best hits from each library.

	Ref#	CAS#	Qual
C:\DATABASE\WILEY275.L			
1 8,8'-DIAPO-20(20')-ACETOXYCAROTENE-	206022	073335-90-7	78
2 6.beta.-methoxy-3.alpha.,5-cyclo-24	206128	059783-37-8	76
3 Phenol, 2,2'-methylenebis[6-methoxy	205881	055334-55-9	53