

# SINTESIS HEKSA-*p*-*tert*-BUTILHEKSAESTERKALIKS[6]ARENA DARI *p*-*tert*-BUTILKALIKS[6]ARENA

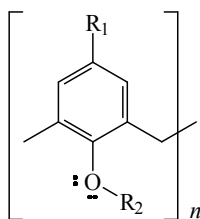
<sup>1</sup>Nasriadi Dali, <sup>2</sup>Abd. Wahid Wahab, <sup>2</sup>Firdaus, <sup>2</sup>Maming  
<sup>1</sup>Jurusan Kimia, FMIPA, Universitas Halu Oleo  
<sup>2</sup>Jurusan Kimia, FMIPA, Universitas Hasanuddin  
Email: nasriadidali@ymail.com

**Abstract:** A research has been done to synthesize hexa-*p*-*tert*-butylhexaestercalix[6]arene using *p*-*tert*-butylcalix[6]arene as a starting material. The synthesis was carried out by esterifying *p*-*tert*-butylcalix[6]arene. Synthesis products were identified and characterized by melting point, TLC, FTIR, <sup>1</sup>H-NMR, and <sup>13</sup>C-NMR spectrometers. Synthesis products was obtained a white solid powder (68.45% recovery), melting point 349-351 °C, TLC (SiO<sub>2</sub>, ethanol : ethyl acetate = 1: 1 v/v, R<sub>f</sub> = 0.90). The results of the analysis of synthesis products with FTIR, <sup>1</sup>H-NMR, and <sup>13</sup>C-NMR spectrometer showed that the synthesis products compound is 5,11,17,23,29,35-hexakis(*p*-*tert*-butyl)-37,38,39,40,41,42-hexakis(ethoxy-carbonylmethoxy)calix[6]arene.

**Keywords:** calyx[6]arene, synthesis, esterification, characterization

## 1. PENDAHULUAN

Kata kaliks[*n*]arena berasal dari kata *calix* atau *chalice* (Latin, berarti piala), karena konformasinya menyerupai piala atau mangkok dan kata arena yang merujuk pada struktur cincin aromatik (Gutsche, 1989). Simbol *n* menunjukkan derajat kondensasi yang nilainya 4-20. Kaliks[*n*]arena dapat disintesis dari suatu molekul alkilfenol dan formaldehida dalam suasana basa. Struktur umum kaliks[*n*]arena ditunjukkan pada Gambar 1.



**Gambar 1.** Struktur umum kaliks[*n*]arena

Turunan kaliks[*n*]arena dapat diperoleh dengan cara mengganti gugus R<sub>1</sub> di bagian atas cincin anulus atau gugus R<sub>2</sub> di bagian bawah cincin anulus dengan gugus lain. Penggantian gugus R<sub>1</sub> di bagian atas cincin anulus kaliks[*n*]arena telah banyak dilaporkan oleh peneliti, seperti gugus *tert*-butil [-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], karboksilat (-CO<sub>2</sub>H), amina, (-CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>), dan amida, [-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (Gutsche *et al.*, 1985). Demikian pula, penggantian gugus R<sub>2</sub> di bagian bawah cincin anulus kaliks[*n*]arena juga telah banyak dilaporkan oleh peneliti, seperti gugus alkil (-CH<sub>3</sub>), alkohol, (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), eter, (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>) (Gutsche *et al.*, 1981) dan gugus etil ester, (-CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) (Dali dkk., 2012).

Kaliks[*n*]arena dapat memiliki selektivitas berbeda bila gugus fungsi di atas dan atau di bawah cincin anulus dimodifikasi. Misalnya, senyawa-senyawa turunan ester kaliks[*n*]arena digunakan sebagai sensor elektrokimia. Heksamer ester digunakan sebagai ionofor kation K, Rb, Sr, dan Cs. Senyawa fosfin oksida kaliks[*n*]arena digunakan sebagai ekstraktan unsur-unsur radioaktif dari limbah nuklir (McKervey *et al.*, 2013). Demikian pula, senyawa turunan asam kaliks[*n*]arena karboksilat, seperti asam *p-tert*-butilkaliks[6]arenaheksakarboksilat adalah selektif terhadap ion Fe<sup>3+</sup> dan Ni<sup>2+</sup> melalui membran cair ruah 1,2-dikloroetana (Kadir, 2014). Senyawa turunan tetrasulfonatotetraalkoxy kaliks[4]arena, *p*-alkenilkaliksarena, dan *p*-haloalkilikaliksarena adalah cukup selektif terhadap kation logam Pb<sup>2+</sup> dan Cr<sup>3+</sup> dalam sistem kolom (Kusumaningsih dkk., 2010).

## 2. METODE PENELITIAN

### Alat

Spektrometer FTIR Prestige-21 Shimadzu, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, pengukur titik leleh (Electrothermal 9100), neraca analitik (Ohaus), termometer (100 °C), pengaduk magnet 1 cm, mantel pemanas, labu leher tiga 100 mL, pendingin bola, desikator, dan alat-alat gelas.

### Bahan

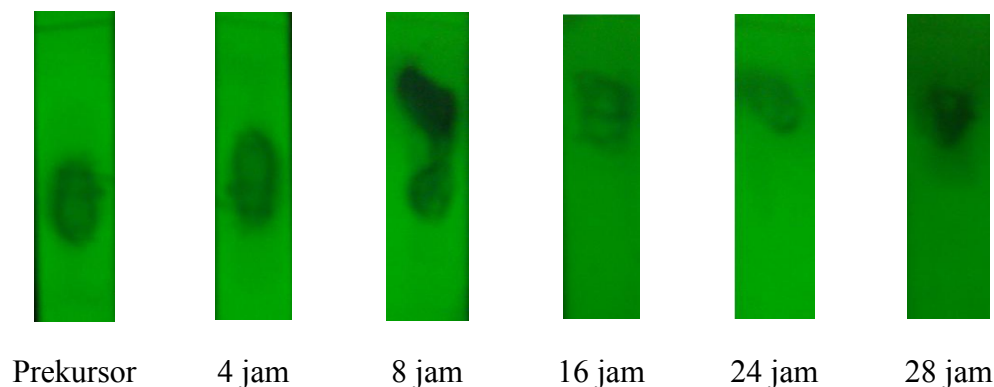
*p-t*-Butilkaliks[6]arena, etil-2-kloroasetat, natrium iodida, kalium karbonat, aseton, kloroform, HCl 1M, NaCl jenuh, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidrous, etanol, etilasetat, dan plat KLT. Semua bahan kimia dipesan dari Merck dan atau Sigma Aldrich.

### Prosedur Kerja

Sebanyak 0,9734 g (0,001 mol) *p-t*-butilkaliks[6]arena dimasukkan ke dalam labu alas bulat leher tiga 100 mL yang dilengkapi dengan pendingin



Reaksi sintesis ini berlangsung pada kondisi refluks 56 °C selama 28 jam. Waktu refluks diperoleh berdasarkan kontrol menggunakan uji KLT setiap 4 jam (Gambar 3).



**Gambar 3.** Kontrol waktu refluks menggunakan uji KLT (SiO<sub>2</sub>, etanol : etil asetat = 1 : 1 v/v)

Berdasarkan hasil analisis uji KLT yang dilihat di bawah lampu UV pada  $\lambda$  254 nm (Gambar 3), maka diketahui bahwa pada jam ke-8 telah terbentuk produk reaksi, namun masih ada spot yang sama dengan *p-tert*-butilkaliks[6]arena (pereaksi pembatas). Setelah jam ke-28, spot pereaksi pembatas tidak lagi nampak. Hal ini menunjukkan bahwa senyawa *p-tert*-butilkaliks[6]arena (prekursor) telah habis bereaksi.

Spektrum FTIR produk reaksi tidak lagi menunjukkan adanya pita serapan kuat dari rentangan gugus OH prekursor pada 3153,61 cm<sup>-1</sup>. Hal ini menunjukkan bahwa reaksi esterifikasi telah terjadi. Data pendukung lain yang menunjukkan bahwa reaksi esterifikasi telah terjadi adalah munculnya pita serapan kuat pada 1761,01 cm<sup>-1</sup> dari gugus karbonil (C=O) ester dan pita serapan kuat pada 1290 – 1180 cm<sup>-1</sup> yang khas untuk rentangan antisimetri C-O-C ester (Lambert *et al.*, 2011). Pita serapan pada 1630 – 1430 cm<sup>-1</sup> adalah khas untuk rentangan cincin C=C aromatik (Sastrohamidjojo, 1992). Rentangan CH jenuh menghasilkan pita serapan pada 2958,8, 2906,73, dan 2868,15 cm<sup>-1</sup>. Pita-pita serapan ini diperjelas sebagai gugus metilen (-CH<sub>2</sub>-) dan metil (-CH<sub>3</sub>) yang serapannya juga muncul pada 1386,82 dan 1363,67 cm<sup>-1</sup>. Jadi, produk sintesis yang dianalisis dengan FTIR adalah senyawa yang mengandung gugus karbonil, ester, aromatik, metilen, dan metil.

Keberhasilan reaksi esterifikasi *p-tert*-butilkaliks[6]arena juga didukung oleh data spektrum <sup>1</sup>H-NMR (Tabel 1). Spektrum <sup>1</sup>H-NMR produk reaksi tidak lagi menunjukkan adanya pita serapan proton OH prekursor pada  $\delta$  10,5311 ppm. Hal ini menunjukkan bahwa reaksi esterifikasi telah terjadi. Serapan

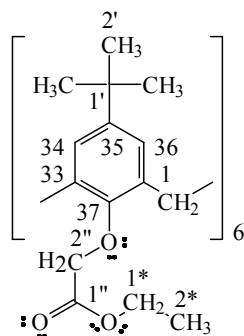
*singlet* pada  $\delta$  6,5283 ppm dengan integrasi 1,29 berasal dari proton aril (ArH). Serapan *singlet* pada  $\delta$  4,5178 ppm dengan integrasi 2,114 berasal dari proton metilen metoksi (CH<sub>2</sub>O). Serapan *doublet* pada  $\delta$  4,7071 ppm dengan integrasi 1,609 berasal dari pemecahan resonansi satu proton metilen jembatan (ArCH<sub>2</sub>Ar, *endo*) oleh proton metilen jembatan lain (ArCH<sub>2</sub>Ar, *ekso*) yang serapannya juga muncul sebagai *doublet* pada  $\delta$  3,4840 ppm dengan integrasi 1,826. Serapan *quartet* pada  $\delta$  4,2045 ppm dengan integrasi 1,931 berasal dari proton metilen etoksi (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) yang bertetangga dengan suatu gugus metil (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) yang serapannya muncul sebagai *triplet* pada  $\delta$  1,2478 ppm dengan integrasi 3,107. Proton *t*-butil (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) muncul sebagai *singlet* pada  $\delta$  1,0338 ppm dengan integrasi 9,151. Jadi, serapan-serapan yang muncul pada kisaran  $\delta$  0 – 7,0 ppm dalam spektrum <sup>1</sup>H-NMR produk esterifikasi adalah sesuai dengan karakter proton senyawa 5,11,17,23,29,35-heksakis(*p*-*tert*-butil)-37,38,39,40,41,42-heksakis(etoksikarbonilmetoksi)kaliks[6]arena.

**Tabel 1.** Data spektrum <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) dan <sup>13</sup>C-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) produk sintesis

Posisi C		<sup>13</sup> C		<sup>1</sup> H			Gugus
		$\delta$ (ppm)	$\delta$ (ppm)	Multiplicitas	Integrasi	$\Sigma$ H	
1, 33	C- <i>o</i> aril	132,9455	-	-	-	-	-
34, 36	C- <i>m</i> aril	126,5357	6,5283	<i>singlet</i>	1,29	1H	ArH
35	C- <i>p</i> aril	146,6711	-	-	-	-	-
37	CO aril	153,1262	-	-	-	-	-
1'	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	34,3669	1,0338	<i>singlet</i>	9,151	9H	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
2'	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	31,4291	4,5178	<i>singlet</i>	2,114	2H	CH <sub>2</sub> O
2	ArCH <sub>2</sub> Ar	31,7629	4,7071	<i>doublet</i>	1,609	2H	ArCH <sub>2</sub> Ar, <i>endo</i>
			3,4840	<i>doublet</i>	1,826	2H	ArCH <sub>2</sub> Ar, <i>ekso</i>
1''	C=O	169,6680	-	-	-	-	-
2''	OCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub>	70,8128	-	-	-	-	-
1*	CO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	60,9406	4,2045	<i>quartet</i>	1,931	2H	OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
2*	CO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	14,4127	1,2478	<i>triplet</i>	3,107	3H	OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>

Hasil analisis produk sintesis dengan spektrometer <sup>13</sup>C-NMR juga memperkuat hasil analisis spektrum FTIR dan <sup>1</sup>H-NMR di atas. Data spektrum <sup>13</sup>C-NMR produk sintesis (Tabel 1) tidak lagi menunjukkan adanya sinyal serapan atom karbon paling *downfield* pada  $\delta$  147,4854 ppm, yaitu atom C-37 yang mengikat langsung gugus OH pada senyawa prekursor. Hal ini menunjukkan bahwa reaksi esterifikasi telah terjadi. Data pendukung lain yang menunjukkan bahwa reaksi esterifikasi telah terjadi adalah munculnya sinyal serapan karbon yang mengikat oksigen sebagai karbonil (C=O) pada  $\delta$  169,6680 ppm (C-1''). Sinyal serapan atom karbon aril (C aril) muncul pada

empat harga  $\delta$ . Pertama, atom karbon C-37 menunjukkan sinyal paling *downfield* pada  $\delta$  153,1262 ppm (CO aril) dibanding karbon aril lainnya karena atom C-37 ini mengikat langsung oksigen dari gugus  $\text{OCH}_2\text{CO}_2\text{Et}$ . Kedua, sinyal serapan karbon C-35 pada  $\delta$  146,6711 ppm yang mengikat gugus *t*-butil pada posisi *para* (C-*para* aril). Ketiga, sinyal serapan karbon C-1/C-33 pada posisi *ortho* muncul pada  $\delta$  132,9455 ppm (C-*ortho* aril). Keempat, sinyal serapan karbon C-34/C-36 pada posisi *meta* muncul pada  $\delta$  126,5357 ppm (C-*meta* aril). Kelompok serapan karbon yang lebih *upfield* adalah berasal dari gugus-gugus alkil. Sinyal serapan karbon metilen ( $\text{OCH}_2\text{CO}_2$ ) pada  $\delta$  70,8128 ppm (C-2'') lebih *downfield* dibanding sinyal serapan karbon metilen ( $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) pada  $\delta$  60,9406 ppm (C-1\*) karena atom C-2'' ini mengikat langsung oksigen dari gugus  $\text{OCH}_2\text{CO}_2$ . Sinyal serapan karbon tersier ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) pada  $\delta$  34,3669 ppm lebih *downfield* dibanding C-2' karena atom C-1' mengikat tiga atom C yang lebih elektronegatif dibanding 3 H. Sinyal serapan karbon metilen jembatan ( $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ) muncul pada  $\delta$  31,7629 ppm (C-2). Sinyal serapan karbon metil ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) memiliki kelimpahan paling tinggi pada  $\delta$  31,4291 ppm karena berasal dari tiga karbon metil (C-2'). Sinyal serapan karbon metil ( $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) muncul pada  $\delta$  14,4127 ppm (C-2\*). Jadi, serapan-serapan yang muncul pada kisaran  $\delta$  0 – 170,0 ppm dalam spektrum  $^{13}\text{C}$ -NMR produk esterifikasi adalah sesuai dengan kerangka karbon senyawa 5,11,17,23,29,35-heksakis(*p*-*tert*-butil)-37,38,39,40,41,42-heksakis(etoksi karbonilmetoksi)kaliks[6]arena (Gambar 4).



**Gambar 4.** Posisi nilai geseran kimia  $^{13}\text{C}$ -NMR pada struktur produk sintesis

## 4. PENUTUP

### Kesimpulan

Sintesis senyawa heksa-*p-tert*-butilheksaesterkaliks[6]arena dari *p-tert*-butilkaliks[6]arena sebagai prekursor telah berhasil dilakukan melalui tahap reaksi esterifikasi. Produk sintesis diperoleh sebagai zat padat putih (perolehan 68,45%), titik leleh 349-351 °C, KLT (SiO<sub>2</sub>, etanol : etil asetat = 1 : 1 v/v, R<sub>f</sub> = 0,90). Hasil analisis produk sintesis dengan spektrometer FTIR, <sup>1</sup>H-NMR, dan <sup>13</sup>C-NMR menunjukkan bahwa produk sintesis adalah senyawa 5,11,17,23,29,35-heksakis(*p-tert*-butil)-37,38,39,40,41,42-heksakis(etoksi karbonilmetoksi)kaliks[6]arena.

### DAFTAR PUSTAKA

- Dali, N., Wahab, A. W., Firdaus, dan Maming, 2012, Sintesis 5,11,17,23,29,35-heksa(*p-tert*-butil)-37,39,41-tri(etoksikarbonilmetoksi)-38,40,42-tri(hidroksi)kaliks[6]arena dari *p-tert*-butilkaliksarena. *Sains Jurnal Kimia & Pendidikan Kimia*. Vol. I(2): 110-115.
- Gutsche, C. D., Dhawan, B., Hyun, N. K., and Muthocrishman, C, 1981, Calixarene. 4. The Synthesis, Characterization, and Properties of Calixarenes from *p-t*-Butylphenol, *J. Am. Chem. Soc.* 103: 3782:3792.
- Gutsche, C. D., Levine, J. A., and Sujeeth, P. K., 1985, Calixarene. 17. Functionalized Calixarene: The Claisen Rearrangement Route, *J. Org. Chem.*, 50: 5802-5808.
- Gutsche, C. D, 1989, *Calixarenes: Monograph in Supramolecular Chemistry*. Royal Society of Chemistry, Cambridge.
- Kadir, A. N, 2014, Selektivitas Transpor Kaliksarena dan Kaliksarena Karboksilat Terhadap Fe<sup>3+</sup> dari Campuran Fe, Ni, dan Cr Melalui Membran Cair Ruah 1,2-Dikloroetana, *dr. Aloei Saboe*, Vol. 1(2): 1- 6.
- Kusumaningsih, T., Jumina, Siswanta, D., and Mustofa, 2010, Synthesis of Tetra-*p*-Propenyltetraestercalixarene and Tetra-*p*-Propenyltetracarboxylicacidcalixarene from *p-t*-Butylphenol, *Indo. J. Chem.* 10(1): 122 – 126. [4]
- Lambert, J.B., Gronert, S., Shurvell, H.F., and Lightner, D.A, 2011, *Organic Structural Spectroscopy*. 2<sup>nd</sup> Edition. Pearson Prentice Hall, New Jersey.
- McKervey, M. A., Arrigan, D. W. M., Svehla, G., and Harris, S. J., 2013, *Electroanalysis*, 1994(6): 97-106, <http://www.arkat-usa.org/ark/journal/2013/McKervey/AM-720R/720R.htm>, 17 April 2013.
- Sastrohamidjojo, H, 1992, *Spektroskopi Inframerah*, Edisi Pertama, Yogyakarta: Liberty.