



## APLIKASI KALIKSARENA SEBAGAI KATALIS TRANSFER FASA DALAM SINTESIS VANILIN DARI EUGENOL

### *Application of Calixarene as A Phase Transfer Catalyst in Vanillin Synthesis from Eugenol*

**Suryadi Budi Utomo\* dan Tresni Setiati**

Program Studi Pendidikan Kimia, FKIP, Universitas Sebelas Maret  
Jl. Ir. Sutami No. 36A, Surakarta, Jawa Tengah 57126, Indonesia

\* Untuk korespondensi: e-mail: sbukim98@staff.uns.ac.id

Received: October 16, 2019

Accepted: December 16, 2019

Online Published: December 31, 2019

DOI : 10.20961/jkpk.v4i3.34993

### ABSTRAK

Penelitian ini bertujuan untuk mensintesis senyawa C-2,8,14,20-tetradodesil-kaliks[4]arena-4,6,10,12,16,18,22,14-oktol dan mengujinya sebagai katalis transfer fasa. Senyawa kaliksarena dibuat dengan mereaksikan 1,3-dihidroksibenzena dengan dodekanal terkatalisis asam. Kaliksarena tarjet diuji kemampuannya sebagai katalis transfer fasa pada oksidasi isoeugenol dengan oksidator  $\text{KMnO}_4$  untuk mendapatkan produk vanilin. Hasil penelitian menunjukkan bahwa C-2,8,14,20-tetradodesil-kaliks[4]arena-4,6,10,12,16,18,22,24-oktol dapat disintesis dari 1,3-dihidroksibenzena dengan rendemen sebesar 89,5%. Senyawa tersebut mampu bekerja sebagai katalis transfer fasa yang ditandai dengan berlangsungnya oksidasi isoeugenol menghasilkan vanilin sebanyak 12,15%. Produk vanilin yang diperoleh dianalisis dengan spektrometer IR menunjukkan adanya gugus terpenting yaitu aldehida. Hasil analisis dengan spektrometer H-NMR menunjukkan adanya serapan pada pergeseran kimia 3,9 ppm dengan kenampakan singlet yaitu proton dari  $-\text{OCH}_3$  (metoksi), serapan pada pergeseran kimia 7,0 dan 7,4 ppm dengan kenampakan multiplet yaitu proton dari cincin aromatis, serapan pada pergeseran kimia 9,8 ppm dengan kenampakan singlet yaitu proton dari  $-\text{CHO}$  (aldehida).

**Kata Kunci:** C-2,8,14,20-tetradodesil-kaliks[4]arena-4,6,10,12,16,18,22,24-oktol, katalis transfer fasa, eugenol, vanilin

### ABSTRACT

This study aims to synthesize the compound of C-2,8,14,20-tetradodecylcalix[4]arene-4,6,10,12,16,18,22,14-octol and test it as a phase transfer catalyst. The calixarene compound was prepared by reacting 1,3-dihydroxybenzene with dodecanal under acid-catalyzed. The desired calixarene was then tested for its ability as a phase transfer catalyst for oxidation of isoeugenol with  $\text{KMnO}_4$  to obtain vanillin products. The results showed that C-2,8,14,20-tetradodecylcalix[4]arene-4,6,10,12,16,18,22,14-octol can be synthesized from 1,3-dihydroxybenzene with a yield of 89.5%. The compound able to work as a phase transfer catalyst which is marked by the oxidation of isoeugenol to produce as much as 12.15% of vanillin. The vanillin product obtained was analyzed by an IR spectrometer that indicating the presence of the most important group namely aldehyde. The results of the analysis with the H-NMR spectrometer showed absorption at 3.9 ppm chemical shift with singlet appearance i.e. protons from  $-\text{OCH}_3$  (methoxy), uptake in chemical shifts 7.0 and 7.4 ppm with multiplet appearance i.e. protons from aromatic rings, uptake in chemical shifts of 9.8 ppm with singlet appearance i.e. protons from  $-\text{CHO}$  (aldehyde).

**Keywords:** C-2,8,14,20-tetradodecyl-calix[4]arene-4,6,10,12,16,18,22,24-octol, phase transfer catalyst, eugenol, vanillin

## PENDAHULUAN

Seiring dengan laju pertumbuhan kebutuhan dunia akan bahan pengharum dan pewangi makanan, minuman dan bahan kosmetika, maka di samping dihasilkan dengan cara isolasi dari buah vanilla [1] sebagian besar kebutuhan vanillin dunia dibuat secara sintesis. Untuk itu, berbagai metode sintesis vanillin telah banyak dikembangkan untuk keperluan industri vanilin, dengan bahan baku antara lain lignin, koniferin, guaiakol, katekol, safrol, dan eugenol.

Produksi vanillin sintetik dari lignin yang berasal dari limbah industri pulp telah dibatasi di negara-negara maju, sehingga perlu dicari senyawa alternative untuk sintesis vanilin, dan salah satu senyawa tersebut adalah eugenol. Eugenol adalah komponen utama dalam minyak cengkeh. Widajanti (2002) memanfaatkan katalis heterogen untuk reaksi alternative sintesis vanillin dari eugenol minyak gagang cengkeh. Sintesis vanillin dari eugenol membutuhkan dua tahap reaksi, yaitu reaksi isomerisasi eugenol menjadi isoeugenol dan dilanjutkan dengan reaksi oksidasi isoeugenol menjadi vanilin. Katalis heterogen yang digunakan adalah (1) padatan superbasa, yang digunakan untuk studi katalisis heterogen pada reaksi isomerisasi eugenol, dan (2) katalis transfer fasa [18]-crown ether-6, yang digunakan untuk reaksi oksidasi isoeugenol menjadi vanilin [2].

Penggunaan eugenol sebagai bahan awal untuk sintesis vanillin didasarkan pada dua tahapan reaksi, yaitu pertama isomerisasi eugenol menjadi isoeugenol, dan yang kedua adalah tahap oksidasi produk isomerisasi menjadi produk reaksi yang diinginkan

(vanilin) [3]. Oksidasi isoeugenol menjadi vanillin membutuhkan katalis karena isoeugenol adalah zat yang larut dalam pelarut organik dan kurang larut dalam air, biasanya reaksi ini menggunakan zat pengoksidasi yang biasa larut dalam air tetapi tidak larut dalam pelarut organik [2]. Oleh karena itu dibutuhkan katalis yaitu katalis transfer fasa yang dapat menjembatani terjadinya reaksi antara reaktan dan substrat yang berada pada dua fasa yang berbeda.

Salah satu senyawa yang dapat dimanfaatkan sebagai katalis transfer fasa adalah kaliksarena (*calixarene*), suatu senyawa makrosiklis molekul yang tersusun dari satuan-satuan aromatis yang dihubungkan oleh suatu jembatan. Sebagaimana (18)-crown ether-6, kaliksarena juga memiliki rongga tertentu dan mempunyai gugus aktif yang lebih bervariasi seperti  $-OH$ ,  $-OCH_3$  [4,5],  $-SH$ ,  $-CH_3$ ,  $-NH_2$ , dan lain-lain [6,7,8].

Berbagai sintesis dari senyawa kaliksarena telah banyak dilakukan dan diuji cobakan antara lain sebagai adsorben dan ekstraktan [9-11]. Hal tersebut karena kaliksarena mempunyai struktur berongga yang dapat digunakan sebagai penjerat ion atau molekul. Melalui memodifikasi gugus aktif yang ada, disamping dapat digunakan sebagai adsorben, senyawa kaliksarena juga memiliki kemampuan sebagai antibakteri baik terhadap bakteri gram positif maupun gram negatif [12].

Suharso dkk. [13] juga telah mengadakan penelitian peranan C-metil-4,10,16,22-tetrametoksi Kaliks[4]arena sebagai inhibitor pembentukan kerak Kalsium Sulfat ( $CaSO_4$ ). Senyawa ini dipilih karena kemampuannya yang kuat untuk diterapkan sebagai ligan,

ekstraktan, adsorben maupun ionofor untuk kation-kation logam [13].

Senyawa C-2,8,14,20-tetradodesil-kaliks[4]arena-4,6,10,12,16,18,22,24-oktol diduga mempunyai kemampuan difusi ke dalam pelarut non polar disebabkan oleh adanya beberapa rantai alkil yang panjang. Disamping itu, senyawa tersebut juga mempunyai gugus aktif -OH yang suka larut dalam pelarut polar. Dengan adanya gugus aktif -OH dapat membawa oksidator  $MnO_4^-$  yang larut dalam air ke dalam pelarut non-polar sehingga dapat bereaksi dengan substrat.

## METODE PENELITIAN

### 1. Alat dan Bahan

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini meliputi seperangkat alat refluks, distilasi fraksinasi dan peralatan gelas lainnya. Peralatan utama antara lain spektrofotometer FT-IR dan NMR. Sedangkan bahan penelitian meliputi dodekanal, 1,3-dihidroksibenzena, etanol, HCl, DMSO, eugenol, kalium hidroksida, diklorometana, natrium sulfat anhidrat, asam asetat, asam sulfat, kalium permanganat, dan akuades.

### 2. Prosedur Kerja

#### a. Sintesis C-2,8,14,20-tetradodesil-kaliks[4]arena-4,6,10,12,16,18,22,24-oktol

Sintesis senyawa C-2,8,14,20-tetradodesil-kaliks[4]arena-4,6,10,12,16,18,22,24-oktol dilakukan sesuai prosedur yang telah dilakukan oleh Tunstand, dkk [14] dengan beberapa modifikasi. 1,3-dihidroksibenzena sebanyak 7,7 g (0,07 mol) direaksikan dengan 12,9 g (0,07 mol) dodekanal dalam

230 mL pelarut etanol absolut. Ke dalam labu reaksi ditambahkan 9,7 mL HCl pekat dilanjutkan dengan refluks selama 5 jam dalam kondisi inert. Pelarut dievaporasi dan residu ditriturasi dengan akuades. Endapan yang terbentuk disaring, dicuci dengan akuades dan direkristalisasi dengan metanol. Diperoleh kristal berwarna krem dengan rendemen 89,5%; memiliki titik lebur 285 °C (dekomposisi); FTIR (KBr)  $\nu$  ( $cm^{-1}$ ): 3280 (OH group), 3007 ( $C_{sp^2}$ -H), 1616 dan 1498 (C=C aromatis), 2914-2851 ( $C_{sp^3}$ -H alifatis), 1466 (-CH jembatan metin), 14501 (-CH<sub>2</sub>-), dan 1358 (-CH<sub>3</sub>); <sup>1</sup>H-NMR(400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm): 9,37-9,70 (8H, *m*, OH), 7,24 (4H, *s*, ArH), 6,15 (4H, *s*, ArH), 4,33 (4H, *t*, metin), 2,71 (8H, *s*, -CH-CH<sub>2</sub>-), 1,35 (80H, *t*, -CH<sub>2</sub>-), 0,91 (12H, *t*, -CH<sub>3</sub>).

#### b. Isomerisasi Eugenol menjadi Isoeugenol

Serbuk KOH (16,8 g; 0,30 mol) ditambahkan ke dalam DMSO (50 mL) dalam labu alas bulat kapasitas 250 mL. Campuran diaduk pada temperatur kamar, kemudian ke dalamnya ditambahkan eugenol (32,8 g; 0,20 mol) perlahan-lahan. Campuran diaduk lebih lanjut pada temperatur 50-60 °C selama 4 jam dan kesempurnaan reaksi dimonitor menggunakan KLT. Setelah reaksi isomerisasi berlangsung sempurna, campuran dicekan dengan air (150 mL) dan diekstraksi dengan diklorometana (3x60 mL). Lapisan organik digabung, dicuci dengan air hingga netral, dikeringkan dengan Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, dan dievaporasi. Residu evaporasi selanjutnya dimurnikan dengan distilasi fraksinasi pengurangan tekanan untuk menghasilkan isoeugenol yang berupa cairan kuning muda sebanyak 20,44 g (62,32%); b.j. 1,079 (literatur

1,080); FTIR (cair)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3446 (OH), 3003 ( $\text{C}_{\text{sp}2}\text{-H}$ ), 1612 dan 1514 ( $\text{C}=\text{C}$  aromatis), 2906-2842 ( $\text{C}_{\text{sp}3}\text{-H}$  alifatik), 1367 ( $-\text{CH}_3$ );  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 6,8 (3H, *d*, ArH), 5,6-6,3 (2H, *m*,  $\text{C}=\text{C}\text{-H}$  alil), 5,0 (1H, *s*, OH), 3,7 (3H, *s*,  $\text{OCH}_3$ ), 1,8 (3H, *d*,  $=\text{C}\text{-CH}_3$ ).

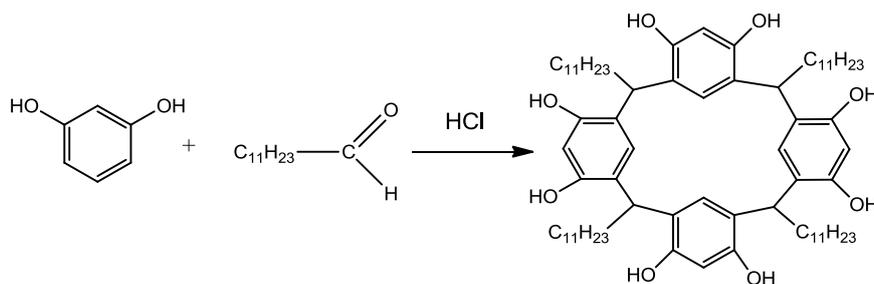
### c. Aplikasi Kaliksarena pada Oksidasi Isoeugenol menjadi Vanilin

Campuran yang mengandung isoeugenol (2,916 g, 2,7 ml), akuades (100 mL), asam asetat (2,0 mL), 50% (v/v) asam sulfat (15,0 mL), diklorometana (100 mL), dan 0,5 g C-2,8,14,20-tetradodesil-kaliks[4]arena-4,6,10,12,16,18,22,24-oktol diaduk pada temperatur kamar, kemudian ke dalamnya ditambahkan  $\text{KMnO}_4$  (9,80 g; 62,0 mmol) secara bertahap dengan kecepatan penambahan sekitar 0,5 g per menit serta temperatur campuran dipertahankan di bawah temperatur 30 °C selama penambahan permanganat. Campuran dipanaskan di atas penangas air selama 15 menit sedemikian rupa sehingga warna campuran telah berubah dari ungu menjadi tak berwarna. Campuran didinginkan dalam penangas es selama 5 menit, selanjutnya kaliksarena dan  $\text{MnO}_2$  yang mengendap dipisahkan. Campuran dipindahkan ke dalam corong pisah, fasa organik dipisahkan, dan fasa air diekstraksi dengan diklorometana (2x30 mL). Seluruh lapisan

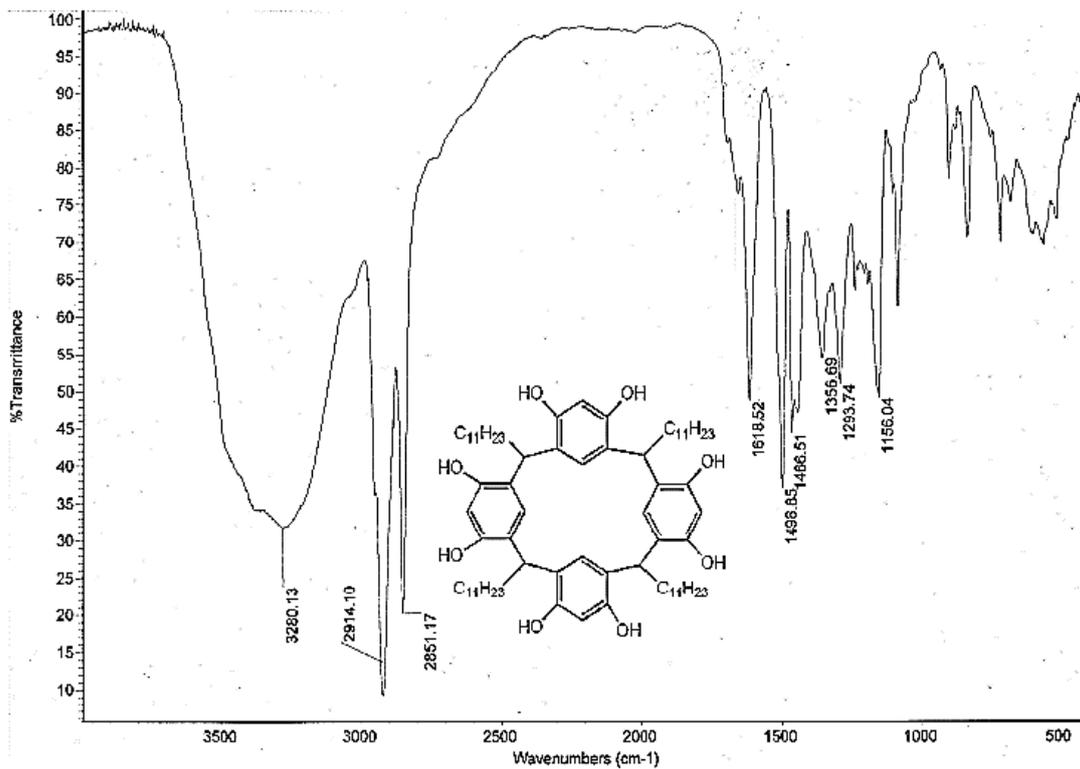
organik digabung, dicuci dengan air (2x60 mL), dikeringkan dengan  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  dan dievaporasi. Produk yang diperoleh berupa kristal putih kekuningan sebanyak 0,354 g (12,15%); t.l. 81-82 °C; FTIR (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3178 (OH), 3024 ( $\text{C}_{\text{sp}2}\text{-H}$ ), 1589 dan 1512 ( $\text{C}=\text{C}$  aromatis), 2947-2738 ( $\text{C}_{\text{sp}3}\text{-H}$ ), 1667 ( $\text{C}=\text{O}$  aldehida), 1373 ( $-\text{CH}_3$ );  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 9,8 (1H, *s*, CHO), 7,1-7,4 (3H, *d of d*, ArH), 3,9 (3H, *s*,  $\text{OCH}_3$ ).

## HASIL DAN PEMBAHASAN

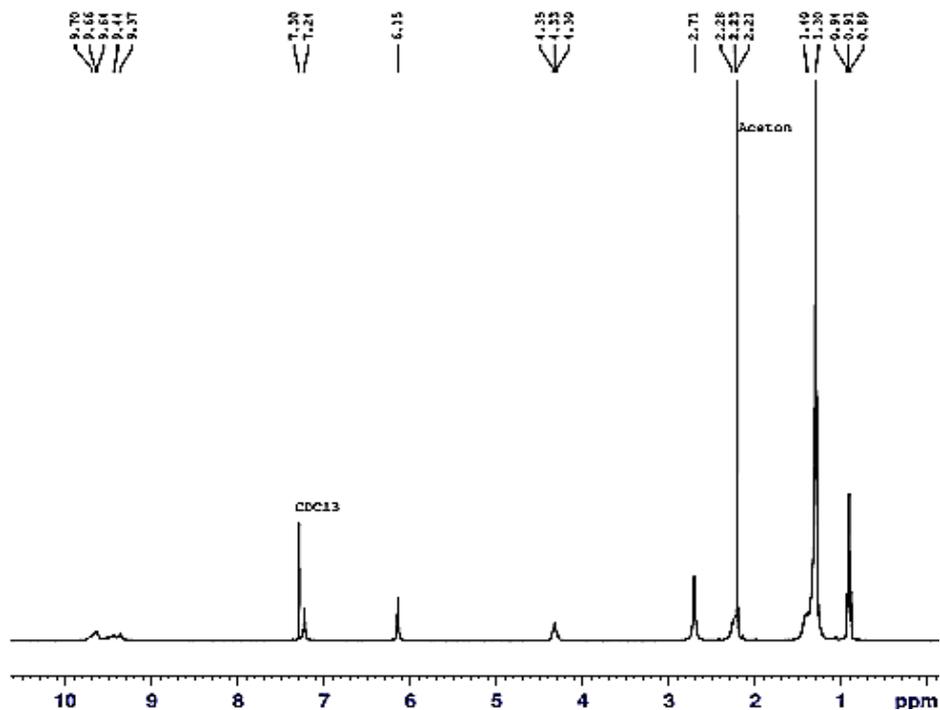
Sintesis senyawa C-2,8,14,20-tetradodesil-kaliks[4]arena-4,6,10,12,16,18,22,24-oktol dalam penelitian ini dilakukan dengan memadukan prosedur yang telah dilakukan pada penelitian sebelumnya [5], [14]. Prinsip reaksi yang mendasari sintesis senyawa tersebut adalah reaksi substitusi elektrofilik aromatik terkatalisis asam. Dalam hal ini dodekanal dengan adanya asam akan berubah menjadi spesies yang bermuatan positif yang bertindak sebagai elektrofil. Dengan adanya elektrofil tersebut maka reaksi substitusi elektrofilik terhadap 1,3-dihidroksibenzena dapat berlangsung membentuk C-2,8,14,20-tetradodesil-kaliks[4]arena-4,6,10,12,16,18,22,24-oktol sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 1.



Gambar 1. Reaksi 1,3-dihidroksibenzena dengan dodekanal terkatalisis HCl



Gambar 2. Spektra IR C-2,8,14,20-tetradodesil-kaliks[4]arena-4,6,10,12,16,18,22,24-oktol

Gambar 3. Spektra  $^1\text{H-NMR}$  C-2,8,14,20-tetradodesil-kaliks[4]arena-4,6,10,12,16,18,22,24-oktol

Produk senyawa C-2,8,14,20-tetradodesil-kaliks[4]arena-4,6,10,12,16,18,22,24-

oktol diperoleh dalam bentuk kristal berwarna krem dengan rendemen yang cukup tinggi

yaitu 89,5%. Spektra IR dari senyawa kaliksarena yang disintesis disajikan pada Gambar 2. Serapan yang dihasilkan relevan dengan gugus fungsi yang terkait diantaranya  $3280\text{ cm}^{-1}$  untuk gugus  $-\text{OH}$ ,  $3007\text{ cm}^{-1}$  untuk regangan  $\text{Csp}^2\text{-H}$  yang diperkuat dengan 2 serapan pada  $1616$  dan  $1498\text{ cm}^{-1}$  dari  $\text{C}=\text{C}$  aromatis,  $2914\text{-}2851\text{ cm}^{-1}$  untuk  $\text{Csp}^3\text{-H}$  alifatis yang ditandai dengan puncak pada  $1466$ ,  $14501$  dan  $1358\text{ cm}^{-1}$  dari  $-\text{CH}$  jembatan metin, metilen ( $-\text{CH}_2-$ ), dan metil ( $-\text{CH}_3$ ). Bukti kuat yang menandai terbentuknya produk adalah dengan hilangnya puncak karbonil dari gugus aldehida milik dodekanal-dehida sebagai *starting material*. Bukti lain adalah spektra H-NMR yang diperoleh (Gambar 3) dimana terdapat serapan yang mengarah pada terbentuknya senyawa kaliksarena yang dimaksud yaitu puncak-puncak  $9,37\text{-}9,70\text{ ppm}$  ( $8\text{H}, m, \text{OH}$ ),  $7,24\text{ ppm}$  ( $4\text{H}, s, \text{ArH}$ ),  $6,15\text{ ppm}$  ( $4\text{H}, s, \text{ArH}$ ),  $4,33\text{ ppm}$  ( $4\text{H}, t, \text{metin}$ ),  $2,71\text{ ppm}$  ( $8\text{H}, s, -\text{CH}-\text{CH}_2-$ ),  $1,35\text{ ppm}$  ( $80\text{H}, t, -\text{CH}_2-$ ), dan  $0,91\text{ ppm}$  ( $12\text{H}, t, -\text{CH}_3$ ).

### 1. Isomerisasi eugenol

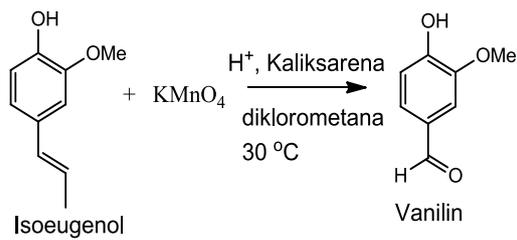
Isomerisasi dilakukan dengan bahan awal  $10\text{ ml}$  eugenol hasil isolasi daun cengkeh. Eugenol berwarna jernih kekuningan berbau tajam dan pedih dimata. Dalam penelitian ini, isomerisasi eugenol menjadi isoeugenol dilakukan dengan mereaksikan eugenol dengan KOH dalam pelarut DMSO. Prinsip reaksi isomerisasi eugenol menjadi isoeugenol dengan basa (KOH), adalah reaksi penataan ulang prototropik melalui pembentukan radikal bebas. Reaksi isomerisasi eugenol berlangsung pada temperatur  $50\text{-}60\text{ }^\circ\text{C}$  selama  $4\text{ jam}$  dan kesempurnaan reaksi dimonitor menggunakan KLT.

Hasil reaksi kemudian diencerkan dengan air dan diekstraksi dengan diklorometana. Isoeugenol lebih bersifat nonpolar sehingga lebih larut dalam pelarut organik. Lapisan organik kemudian dicuci dengan air hingga netral dan dikeringkan dengan  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidrat. Selanjutnya lapisan organik dievaporasi untuk menghilangkan pelarut organik (diklorometana). Sisa evaporasi kemudian dimurnikan dengan distilasi fraksinasi.

Isoeugenol yang diperoleh berwujud cairan kuning muda dengan rendemen sekitar  $62,32\%$ . Berat jenis dari isoeugenol yang diperoleh adalah  $1,079\text{ g/mL}$  (literatur  $1,08\text{ g/mL}$ ) yang berarti produk yang diperoleh adalah benar produk yang diharapkan dengan tingkat kemurnian yang cukup baik. Spektrum dari hasil analisis dengan menggunakan spektrometer infra merah dan  $^1\text{H-NMR}$  menunjukkan hilangnya serapan pada daerah  $1450\text{ cm}^{-1}$  yang karakteristik untuk gugus metilen dan  $916\text{ cm}^{-1}$  dari gugus vinilidin ( $\text{C}=\text{C}$  terminal). Hal ini menunjukkan bahwa eugenol telah mengalami isomerisasi membentuk isoeugenol.

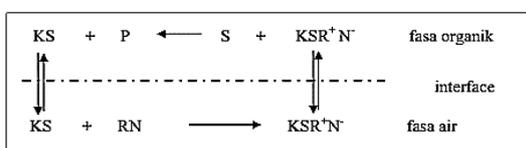
### 2. Oksidasi isoeugenol

Isoeugenol memiliki dua sisi yakni satu sisi mengandung gugus propenil dan sisi lainnya mengandung gugus mirip katekol. Gugus propenil dapat ditransformasi menjadi bermacam-macam gugus fungsional melalui reaksi adisi, hidrasi, dan oksidasi. Dengan demikian pada prinsipnya dari isoeugenol dapat diubah menjadi bahan dasar untuk pembuatan senyawa-senyawa yang lebih bermanfaat dalam hal ini adalah 4-hidroksi-3-metoksibenzaldehida atau vanillin sesuai dengan reaksi pada Gambar 4.



Gambar 4. Reaksi pembentukan vanillin dari isoeugenol

Proses oksidasi dengan larutan  $\text{KMnO}_4$  sebagai oksidatornya, kemungkinan dapat berlangsung dalam tiga kondisi, yaitu, asam, basa atau netral. Dalam penelitian ini telah dilakukan oksidasi isoeugenol dengan oksidator  $\text{KMnO}_4$  dalam suasana asam. Oleh karena substrat yang akan dioksidasi berada pada fase organik, sedangkan larutan  $\text{KMnO}_4$  sebagai oksidatornya berada pada fase air, maka pada reaksi ini diperlukan suatu media yang dapat mempertemukan kedua zat yang akan bereaksi tersebut. Dalam hal ini adalah katalis transfer fasa C-2,8,14,20-tetradodesil-kaliks[4]arena-4,6,10,-12,16,18,22,24-oktol. Senyawa tersebut merupakan molekul makrosiklis dengan struktur berongga dan mempunyai gugus lipofil - $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$  serta gugus hidrofil -OH sehingga dapat mengikat komponen dalam pelarut organik maupun air.



Gambar 5. Model aktivitas kaliksarena sebagai katalis transfer fasa

Dimana:

KS = kaliksarena

RN = reaktan

$\text{KSR}^+\text{N}^-$  = Komplekskaliksarena-reaktan

S = substrat

P = produk reaksi

Dalam penelitian ini,  $\text{KMnO}_4$  dilarutkan dalam aquades dengan  $\text{CH}_3\text{COOH}$  dan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  50% sebagai pemberi suasana asam. Kemudian isoeugenol ditambahkan bersama diklorometana dan katalis transfer fasa C-2,8,14,20-tetradodesil-kaliks[4]arena-4,6,10,-12,16,18,22,24-oktol. Dalam hal ini, kation  $\text{K}^+$  akan diikat oleh rongga katalis transfer fasa, sedangkan anion  $\text{MnO}_4^-$  sebagai pasangan ion akan diikat pada ujung hidrofilnya yaitu oleh gugus aktif -OH. C-2,8,14,20-tetradodesil-kaliks[4]arena-4,6,10,12,16,18,22,24-oktol mempunyai kemampuan difusi yang tinggi dalam pelarut nonpolar diklorometana sehingga anion  $\text{MnO}_4^-$  (yang telah terikat pada ujung hidrofilnya) dapat terbawa ke dalam fasa organik (Gambar 5).

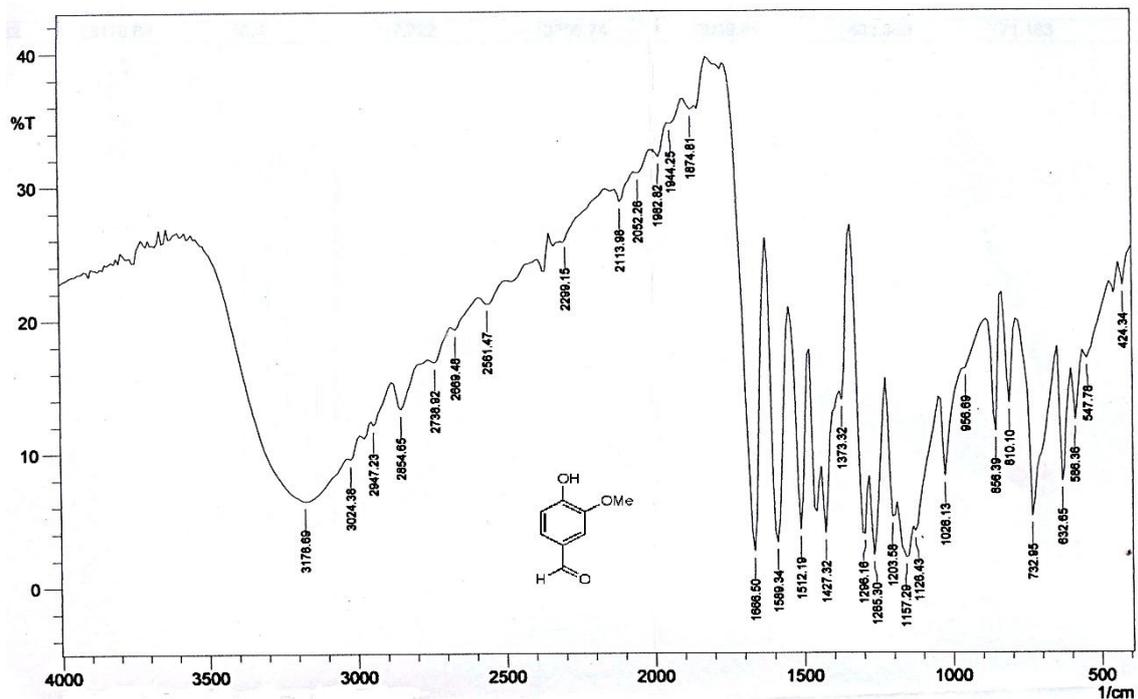
Dari penelitian yang telah dilakukan diperoleh vanilin yang berwujud kristal putih kekuningan. Produk yang diperoleh ditentukan titik leburnya serta dianalisis dengan spektrometer IR dan  $^1\text{H-NMR}$ . Hasil penentuan titik lebur adalah 81-82 °C (literatur = 81-83 °C) yang berarti produk yang diperoleh adalah benar senyawa yang diharapkan dengan tingkat kemurnian yang cukup baik.

Rendemen produk yang diperoleh sebesar 12,15%. Hasil ini jauh lebih baik dari penelitian sebelumnya yang melaporkan bahwa rendemen vanilin yang dihasilkan dalam suasana asam (pH 2) adalah 0,021%, dalam suasana netral (pH 7) adalah 0,028% dan dalam suasana basa (pH 9) adalah 0,015% [2]. Penelitian tersebut menggunakan katalis transfer fasa yang berbeda yaitu [18]-crown ether-6. Sementara oksidasi dengan menggunakan gelombang mikro, juga hanya menghasilkan rendemen vanilin 1,97-7,42% pada tingkat daya 400 watt [3].

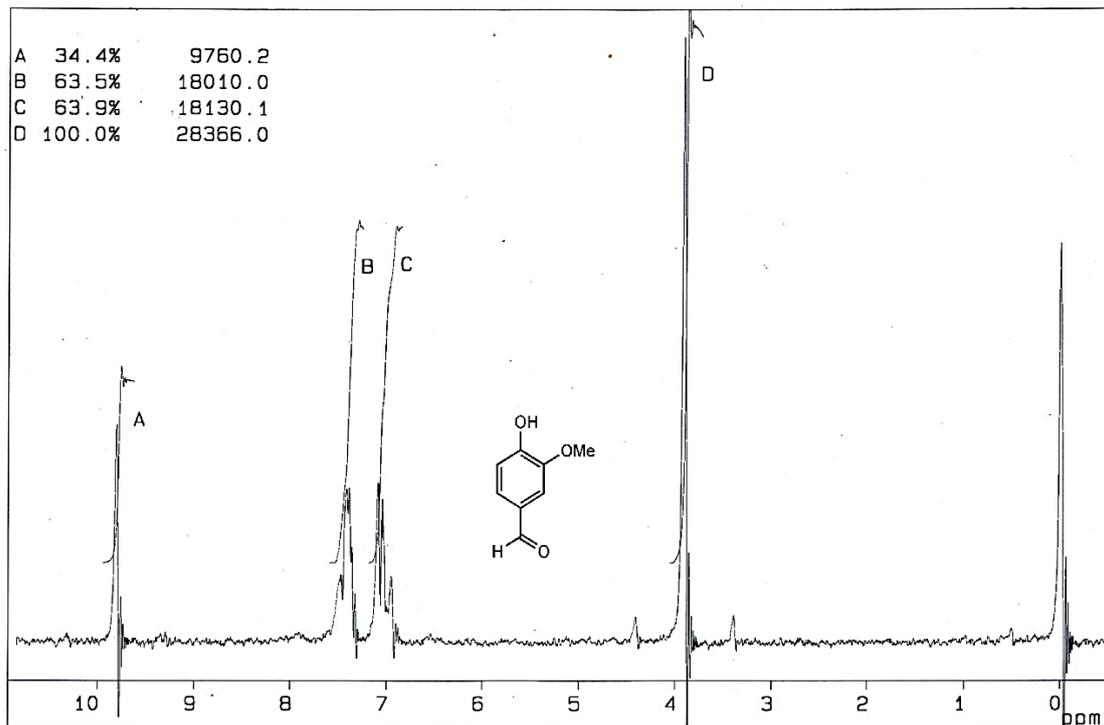
Hal ini menunjukkan bahwa senyawa C-2,8,14,20-tetradodesil-kaliks[4]arena-4,6,10,12,16,18,22,24-oktol memiliki kemampuan mentransfer oksidator dengan lebih baik dari fase air ke fase organik sedemikian hingga proses oksidasi dapat berlangsung dengan lebih baik. Namun demikian, rendemen 12,15% belum merupakan hasil yang menggembirakan pada proses sintesis suatu senyawa. Rendahnya rendemen vanilin yang didapat disebabkan karena adanya reaksi oksidasi lanjut dari vanillin menjadi asam karboksilatnya yang larut air. Di samping itu dalam proses ekstraksi dan pencucian menggunakan air tidak seluruh vanillin berada dalam fraksi organik. Adanya gugus

hidroksi pada vanillin kemungkinan dapat membentuk ikatan hidrogen dengan air.

Hasil analisis IR terhadap vanillin disajikan pada Gambar 6. Informasi paling penting yang menunjukkan berhasilnya sintesis vanillin dari spektrum IR tersebut adalah hilangnya serapan pada  $1637\text{ cm}^{-1}$  dan  $916\text{ cm}^{-1}$  yang karakteristik untuk gugus vinilidin ( $\text{C}=\text{C}$  terminal). Hal ini berarti bahwa proses oksidasi gugus propenil dari iso-eugenol telah berhasil dilakukan dengan hilangnya gugus propenil berubah menjadi gugus aldehida yang ditunjukkan munculnya serapan pada  $2854$  dan  $2738\text{ cm}^{-1}$  untuk vibrasi rentangan C-H aldehida serta  $\text{C}=\text{O}$  (karbonil) dari suatu aldehida pada  $1666\text{ cm}^{-1}$  membentuk produk vanilin yang diinginkan.



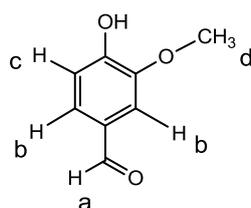
Gambar 6. Spektra IR vanillin hasil sintesis

Gambar 7. Spektra  $^1\text{H-NMR}$  vanilin

Berhasilnya sintesis vanillin dari isoeugenol juga terbukti secara jelas dari spektra  $^1\text{H-NMR}$  yang ditunjukkan pada Gambar 7. Berdasarkan spektra pada Gambar 7 dapat ditabulasikan puncak-puncak yang mendeskripsikan jenis dan jumlah proton-proton yang ada (Tabel 1).

Tabel 1. Jenis proton vanilin hasil sintesis

$\delta$	Jenis Proton
9,8 ppm, singlet	$\text{H}_a$
7,5 ppm, singlet	$\text{H}_b$
7,0 ppm, singlet	$\text{H}_c$
3,9 ppm, singlet	$\text{H}_d$



## KESIMPULAN

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, dapat diambil kesimpulan bahwa senyawa C-2,8,14,20-tetradodesil-kaliks[4]-arena-4,6,10,12,16,18,22,24-oktol dapat disintesis dari 1,3-dihidroksibenzena dengan rendemen sebesar 89,5%. Senyawa tersebut mampu bekerja sebagai katalis transfer fasa dalam sintesis vanilin dari eugenol dengan oksidator  $\text{KMnO}_4$ . Penggunaan katalis tersebut memberikan rendemen hasil sebesar 12,15%. Hal ini menunjukkan bahwa senyawa C-2,8,14,20-tetradodesil-kaliks[4]arena-4,6,10,12,16,18,22,24-oktol memiliki kemampuan mentransfer oksidator dengan lebih baik dari fase air ke fase organik sedemikian hingga proses oksidasi dapat berlangsung dengan lebih baik.

## UCAPAN TERIMA KASIH

Peneliti menyampaikan terimakasih pada LPPM UNS melalui pembiayaan pada Penelitian Mandiri Aktif dengan Kontrak No. 3312/UN27.21/PP/2018.

## DAFTAR RUJUKAN

- [1] S. Sujalmi, Suharso, R. Supriyanto, & Buchari, "Determination of Vanillin in Vanilla (*Vanilla planifolia Andrews*) from Lampung Indonesia by HPLC," *Indo. J. Chem.*, vol. 5, no. 1, pp. 7-10, 2005.
- [2] W. Widajanti, W. P. Suwarso, T. Utari, & H. Purwaningsih, "Aplikasi Reaksi Katalisis Heterogen untuk Pembuatan Vanili Sintetik (3-Hidroksi-2-Metoksi-benzaldehida) dari Eugenol (4-Allil-2-Metoksifenol) Minyak Cengkeh," *MAKARA SAINS*, vol. 6, no. 3, pp. 142-148, 2002.
- [3] Widayat, B. Cahyono, Hadiyanto, & Ngadiwiyono, "Diversifikasi Minyak Cengkeh menjadi Fine Chemical," *Prosiding Seminar Nasional Rekayasa Kimia & Proses*, Jurusan Teknik Kimia UNDIP, Semarang, ISSN 1411-4216, D-12, 2013.
- [4] Jumina, R. E. Sarjono, B. W. Paramitha, D. Siswanta, S. J. Santosa, C. Anwar, H. Sastrohamidjojo, K. Ohto, & T. Oshima, "Adsorption Characteristics of Pb(II) and Cr(III) onto C-4-Methoxyphenylcalix[4]resorcinarene in Batch and Fixed Bed Column Systems," *J. Chin. Chem. Soc.*, vol. 54, no. 5, pp. 1167-1178, 2007.
- [5] S. B. Utomo, Jumina, D. Siswanta, Mustofa, & N. Kumar, "Synthesis of Thio-methylated Calix[4]resorcinarene Based on Fennel Oil via Chloromethylation," *Indo. J. Chem.*, vol. 11, no. 1, pp. 1-8, 2011.
- [6] R. E. Sardjono, I. Musthapa, I. Rosliana, F. Khoerunnisa, & G. Yuliani, "A Green Synthesis of a Novel Calix[4]Resorcinarene from 7-Hydroxycitronellal Using Microwave Irradiation," *Indones. J. Chem.*, vol. 18, no. 1, pp. 53-59, 2018.
- [7] S. B. Utomo, Jumina, D. Siswanta, & Mustofa, "Synthesis of Tetrakis-N,N,N-trimethyl-ammonium methyl-C-3,4-dimethoxyphenylcalix[4]resorcinarene Iodide Based Vanillin and Its Antidote Activity for Chromium (VI) Intoxication," *Indo. J. Chem.*, vol. 13, no. 2, pp. 158-165, 2013.
- [8] S. B. Utomo, A. N. C. Saputro, & R. Rinanto, "Functionalization of C-4-methoxyphenylcalix[4]resorcinarene with several ammonium compounds," *IOP Conf. Series: Material Science and Engineering*, 107, 012042, 2016.
- [9] D. Siswanto, Jumina, M. Anggraini, M. I. D. Mardjan, P. Mulyono, & K. Ohto, "Adsorption Study of Pb(II) on Calix[4]resorcinarene-Chitosan Hybrid," *International Journal of Applied Chemistry*, vol. 12, no. 1, pp. 11-22, 2016.
- [10] A. Singh, A. Singh, & G. Singh, "Selective recognition of Cd(II) using 5, 11, 17, 23-Tetra-tert-butyl-25,27-bis-(7'-methoxycoumarin-3'-methoxy)-26, 28-dihydroxycalix[4]-arene," *Asian J. Research Chem.*, vol. 5, no. 3, pp. 433-436, 2012.
- [11] Y. S. Kurniawan, M. Ryu, R. R. Sathuluri, W. Iwasaki, S. Morisada, H. Kawakita, K. Ohto, M. Maeki, M. Miyazaki, & Jumina, "Separation of Pb(II) Ion with Tetraacetic Acid Derivative of Calix[4]arene by Using Droplet-based Microreactor System," *Indones. J. Chem.*, vol. 19, no. 2, pp. 368-375, 2019.
- [12] S. B. Utomo, M. Fujiyanti, W. P. Lestari, & S. Mulyani, "Antibacterial Activity Test of the C-4-methoxyphenylcalix[4]resorcinarene Compound Modified by Hexadecyltrimethylammonium-Bromide against *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli* Bacteria," *Jurnal Kimia dan Pendidikan Kimia (JKPK)*, vol. 3, no. 3, pp. 201-209, 2018.
- [13] Suharso, Buhani, & L. Aprilia, "Influence of Calix[4]arene Derived Compound on Calcium Sulphate Scale Formation," *Asian Journal of Chemistry*, vol. 26, no. 18, pp. 6155-6158, 2014.
- [14] L. M. Tunstad, J. A. Tucker, E. Dalcanale, J. Weiser, J. A. Bryant, J. C. Sherman, R. C. Helgeson, C. B. Knobler, & D. J. Cram, "Host-Guest Complexation 48. Octol Building Blocks for Cavitands and Carcerands," *J. Org. Chem.*, vol. 54, pp. 1305-1312, 1989.