

BAB I

PENDAHULUAN

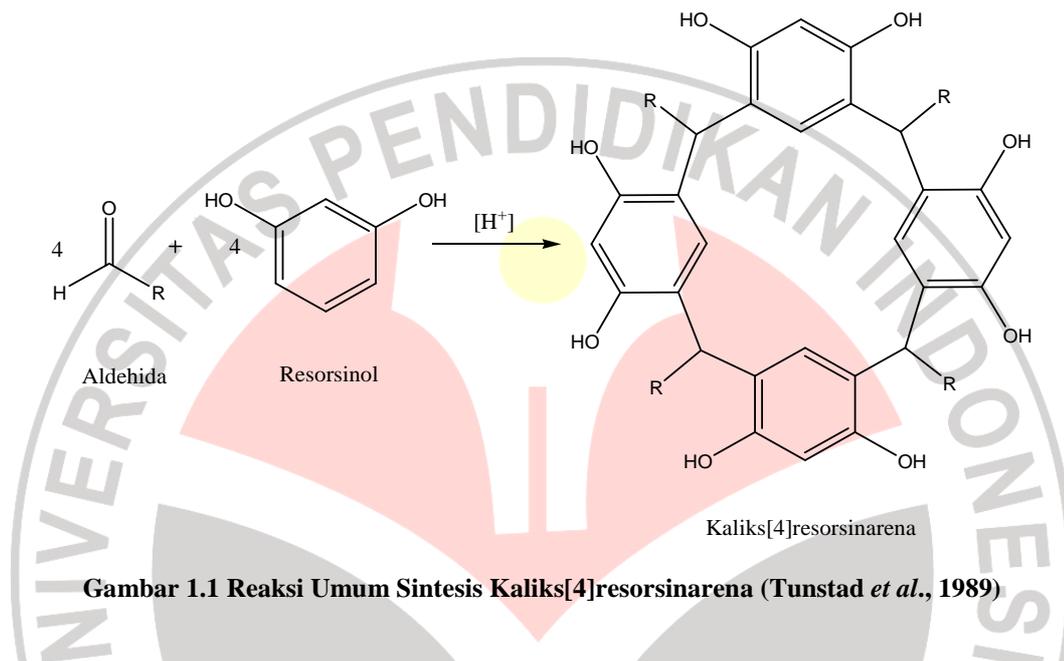
1.1 Latar Belakang Masalah

Kaliksarena (*calixarenes*) merupakan suatu kelompok senyawa makromolekul siklik yang tersusun atas satuan-satuan aromatik (Sardjono, 2007). Satuan aromatik satu dan lainnya saling terhubung melalui suatu jembatan metina membentuk suatu rongga dengan gugus aktif di dalamnya, yang memungkinkan senyawa ini digunakan sebagai molekul inang (*host*) bagi molekul lain (*guest*), baik berupa anion, kation maupun senyawa netral (Linane dan Shinkai (1994) dalam Sardjono, 2007).

Beberapa aplikasi kaliksarena dalam sistem *host-guest*, di antaranya adalah sebagai adsorben logam berat dalam perairan (Sardjono, 2007; Sardjono *et al.*, 2008; Jumina *et al.*, 2011), ekstrak anion (Deligöz *et al.*, 2008), ekstrak senyawa radioaktif (Ludwig dan Dzung, 2005; Bouvier-Capely *et al.*, 2010), elektroda dan membran selektif ion (Vicens dan Volker, 1990; Kimura *et al.*, 1995), sensor (McMahon *et al.*, 2003), fasa diam pada *Gas Chromatography* (GC), *High Performance Liquid Chromatography* (HPLC) (Ding *et al.*, 2007) dan *Electrokinetic Capillary Chromatography* (ECC) (Hamilton, 2003) serta katalis transfer fasa (Shimizu *et al.*, 1997).

Salah satu jenis kaliksarena adalah kaliksarena turunan resorsinol atau kaliks[4]resorsinarena. Kaliksarena jenis ini dapat disintesis dari resorsinol ataupun senyawa turunannya dan berbagai jenis aldehida, baik aldehida alifatik ataupun aromatik (Timmerman *et al.*, 1996). Penelitian terkait sintesis kaliksarena

jenis ini sangatlah luas, dikarenakan jenis aldehida yang berbeda akan menghasilkan struktur jembatan metina yang berbeda, yang pada akhirnya akan menghasilkan struktur kaliksarena yang berbeda pula. Reaksi umum sintesis kaliks[4]resorsinarena ditunjukkan pada Gambar 1.1.

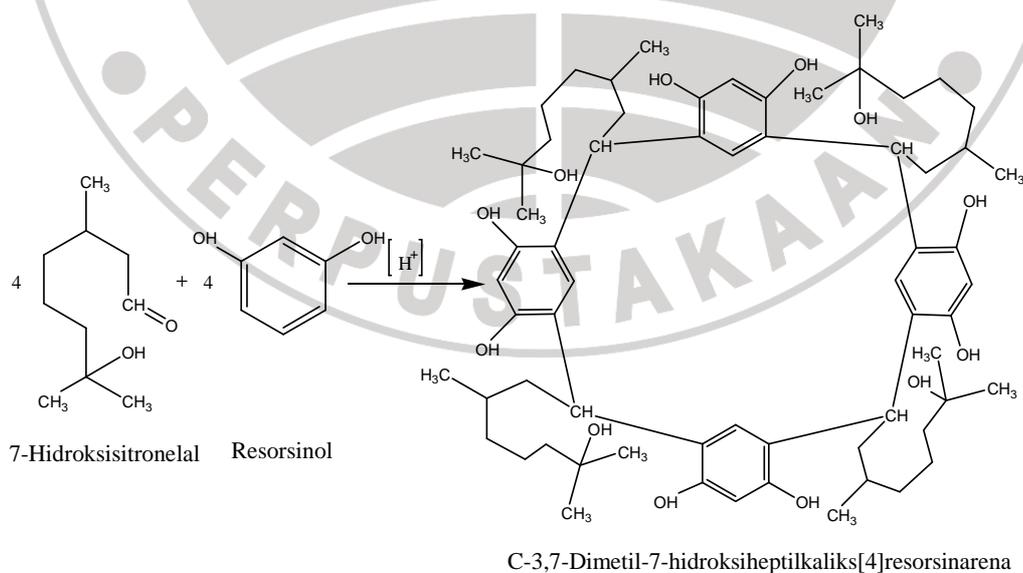


Pada penelitian ini dilakukan sintesis kaliks[4]resorsinarena yaitu C-3,7-dimetil-7-hidroksiheptilkaliks[4]resorsinarena (CDHHK4R) dari 7-hidroksisitronelal, suatu senyawa pengharum (*fragrance agent*) dengan aroma seperti bunga lili. Senyawa ini berwujud cairan, berwarna kuning, dengan indeks bias (n_D) 1,4500 (Sastrohamidjojo, 2004).

Senyawa 7-hidroksisitronelal dapat diperoleh dari reaksi hidrasi terhadap sitronelal, suatu komponen utama minyak serih. Minyak serih sendiri merupakan suatu komoditas minyak atsiri andalan Indonesia yang pada umumnya langsung dijual ataupun diekspor ke negara lain. Padahal, jika diproses lebih lanjut, minyak atsiri tersebut dapat diubah menjadi bahan jadi atau bahan setengah jadi yang

memiliki nilai ekonomis yang lebih tinggi, contohnya adalah sitronelal dan senyawa turunannya yaitu 7-hidroksisitronelal, yang dalam perdagangan atsiri dunia dikenal sebagai "King of Perfume".

Senyawa 7-hidroksisitronelal memiliki peranan penting dalam industri parfum, kosmetika, obat-obatan, makanan dan minuman (Sastrohamidjojo, 2004). Selain perannya sebagai senyawa pengharum, 7-hidroksisitronelal dengan gugus aldehidnya, memiliki potensi untuk digunakan sebagai bahan dasar pada sintesis kaliks[4]resorsinarena. Walaupun, sitronelal dan 7-hidroksisitronelal, keduanya memiliki gugus aldehida, namun sitronelal tidak dapat langsung digunakan sebagai aldehida dalam sintesis kaliks[4]resorsinarena. Hal ini dikarenakan sitronelal memiliki ikatan karbon rangkap dua pada karbon nomor tujuh, yang diperkirakan dapat mengganggu kereaktifan gugus aldehida dalam reaksi pembentukan kaliks[4]resorsinarena. Reaksi sintesis kaliks[4]resorsinarena dari 7-hidroksisitronelal ditunjukkan pada Gambar 1.2.



Gambar 1.2 Reaksi Sintesis Kaliks[4]resorsinarena dari 7-Hidroksisitronelal

Peneliti lain yang juga memanfaatkan potensi minyak atsiri Indonesia adalah Sardjono *et al.* (2008), Nurmawati (2010) dan Mardhiyah (2010) yang mensintesis C-sinamalkaliks[4]resorsinarena (CSK4R) dari sinamaldehida, suatu komponen utama penyusun minyak kayu manis. Vanilin dan anisaldehida digunakan pula oleh Nurmawati dan Mardhiyah (2010) untuk mensintesis C-vanilinkaliks[4]resorsinarena (CVK4R) dan C-anisalkaliks[4]resorsinarena (CAK4R). Vanilin merupakan kandungan utama pada buah vanila, sedangkan anisaldehida merupakan senyawa penyusun utama minyak adas.

Katalis yang digunakan untuk reaksi antara resorsinol dan aldehida pun beragam. Pada penelitian ini dipilih asam *p*-toluensulfonat sebagai katalis. Asam *p*-toluensulfonat tergolong asam organik kuat, dengan harga pKa -2,58. Kekuatan relatif asamnya dapat disetarakan dengan kekuatan relatif asam beberapa asam mineral, misalnya HCl dan H₂SO₄. Pemilihan asam *p*-toluensulfonat sebagai katalis juga didasarkan pada tingkat kepolarannya yang lebih rendah dibanding asam mineral HCl dan H₂SO₄, sehingga diharapkan lebih mudah bereaksi dengan 7-hidroksisitroneal yang cenderung kurang polar. Kemudahannya untuk terdegradasi secara biologis, ramah lingkungan serta memiliki toksisitas yang rendah merupakan nilai tambah dari asam organik ini (Pesyan dan Dabbagh, 2008; NOTOX Safety and Environmental Research B.V., 2007).

Penggunaan asam *p*-toluensulfonat sebagai katalis telah diterapkan oleh Roberts *et al.* (2001) pada sintesis C-benzalkaliks[4]resorsinarena dan Nurmawati (2010) pada sintesis kaliks[4]resorsinarena dari sinamaldehida, vanilin dan anisaldehida. Produk yang dihasilkan dikarakterisasi menggunakan instrumen

FTIR, MS dan $^1\text{H-NMR}$. Hasil analisis menunjukkan adanya keberhasilan sintesis kaliks[4]resorsinarena dari masing-masing aldehida tersebut. Penggunaan katalis yang serupa diharapkan dapat diterapkan untuk menghasilkan kaliks[4]resorsinarena dari 7-hidroksisitroneal.

Meskipun terbuka peluang yang sangat luas untuk sintesis kaliks[4]resorsinarena dari beragamnya jenis aldehida dan katalis yang digunakan, hal ini tidak dimbangi dengan kemudahan proses sintesisnya. Proses sintesis kaliks[4]resorsinarena pada umumnya berlangsung pada suhu tinggi dan memakan waktu yang relatif panjang, yaitu sekitar 24 jam pada kondisi refluks (78°C) (Sardjono, 2007).

Tingginya suhu dan panjangnya waktu reaksi menandakan tingginya konsumsi energi listrik dan pelarut serta kadar polutan dan limbah yang dihasilkan dari proses sintesis yang dilakukan. Hal tersebut tentu tergolong tidak ramah lingkungan, padahal menurut *trend* penelitian saat ini, seorang peneliti tidak hanya dituntut untuk menghasilkan suatu produk/senyawa baru yang bermanfaat bagi kehidupan, tetapi juga harus tetap memperhatikan sustainability lingkungan. Dengan demikian, diperlukan suatu metode alternatif yang diharapkan dapat lebih efisien dan ramah lingkungan, yaitu pemanasan menggunakan energi radiasi gelombang mikro atau yang lebih umum dikenal dengan metode *microwave-assisted* (Roberts dan Strauss, 2005).

Publikasi tentang penggunaan radiasi gelombang mikro dalam sintesis organik telah dimulai dari tahun 1986 (Mingos, 2001). Setelah publikasi tersebut, berbagai penelitian terkait penggunaan radiasi gelombang mikro dalam sintesis

organik berhasil dipublikasikan. Beberapa di antaranya adalah aplikasi *microwave* dalam reaksi esterifikasi linalool, ekstraksi trimiristin dari biji pala, reaksi bebas pelarut (Nüchter *et al.*, 2004), reaksi polimerisasi (Mallakpour dan Rafiee, 2008) serta reaksi heterosiklik (Gupta, 2006).

Pada dasarnya, seluruh reaksi kimia yang membutuhkan pemanasan dapat berlangsung menggunakan radiasi gelombang mikro (Mingos, 2001). Radiasi gelombang mikro membawa energi yang dapat menginduksi kenaikan vibrasi suatu molekul sehingga berpengaruh terhadap frekuensi tumbukan efektif antar molekul yang mengakibatkan berlangsungnya suatu reaksi (Mingos, 2001). Sesuai dengan persamaan Arrhenius, maka kenaikan frekuensi tumbukan efektif akibat kenaikan vibrasi suatu molekul berbanding lurus dengan konstanta laju. Bila konstanta laju suatu reaksi meningkat, maka laju reaksi pun akan meningkat, sehingga reaksi pun menjadi lebih cepat (Vaismaa, 2009; Mingos, 2001).

Suatu reaksi kimia baru dapat berlangsung jika molekul-molekul pereaksi bertumbukan satu sama lain dengan energi yang cukup serta orientasi yang tepat atau dengan kata lain keberlangsungan suatu reaksi sangat dipengaruhi oleh kondisi operasional reaksi. Reaksi yang dilakukan tidak pada kondisi optimalnya dapat menghasilkan produk dengan jumlah yang minimal. Dengan demikian, kondisi reaksi sintesis pun perlu diperhatikan. Optimasi reaksi dengan menggunakan oven *microwave* umum dilakukan dengan melangsungkan reaksi pada berbagai variasi waktu, daya oven *microwave* dan rasio mol pereaksi.

Terkait dengan hal tersebut, maka pada penelitian ini dilakukan optimasi kondisi reaksi untuk memperoleh kondisi reaksi sintesis kaliks[4]resorsinarena

yang optimal. Hal yang serupa juga telah dilakukan oleh Baozhi *et al.* (2005) dan Mardhiyah (2010) untuk memperoleh kondisi optimal reaksi sintesis *p*-tert-butilkaliks[8]arena dan C-vanilinkaliks[4]resorsinarena, secara berturut-turut. Kondisi optimal untuk sintesis *p*-tert-butilkaliks[8]arena berlangsung pada rasio mol *p*-tert-butilfenol, formaldehida dan KOH 1 : 4 : 0,34, *output* daya *microwave* 100% selama 6 menit, sedangkan kondisi optimal untuk sintesis C-vanilinkaliks[4]resorsinarena berlangsung pada rasio mol resorsinol dan vanilin 1 : 1 dengan daya oven *microwave* 332 W selama 8 menit.

Sebagai tambahan, pada penelitian ini disajikan perbandingan antara reaksi sintesis kaliks[4]resorsinarena menggunakan radiasi gelombang mikro dengan reaksi menggunakan pemanasan konvensional dalam beberapa parameter. Diharapkan, sintesis kaliks[4]resorsinarena menggunakan radiasi gelombang mikro yang bersifat *green-synthesis* pada penelitian ini dapat menjadi bagian dari upaya penyelamatan dunia yang dewasa ini merupakan tuntutan dan *trend* penelitian di seluruh dunia.

1.2 Rumusan Masalah

Berdasarkan uraian yang telah dikemukakan, maka masalah yang dapat dirumuskan pada penelitian ini adalah sebagai berikut.

- a. Apakah tetramer siklik kaliks[4]resorsinarena dari bahan dasar 7-hidroksisitroneal dan resorsinol dapat disintesis menggunakan radiasi gelombang mikro?

- b. Bagaimanakah kondisi optimal sintesis C-3,7-dimetil-7-hidroksiheptilkaliks[4]resorsinarena (CDHHK4R) menggunakan radiasi gelombang mikro tersebut?
- c. Bagaimana keunggulan reaksi sintesis C-3,7-dimetil-7-hidroksiheptilkaliks[4]resorsinarena (CDHHK4R) menggunakan radiasi gelombang mikro jika dibandingkan dengan reaksi menggunakan metode pemanasan konvensional?

1.3 Batasan Masalah

Batasan masalah dalam penelitian ini adalah sebagai berikut.

- a. Karakterisasi senyawa C-3,7-dimetil-7-hidroksiheptilkaliks[4]resorsinarena (CDHHK4R) yang dihasilkan dari sintesis menggunakan radiasi gelombang mikro dilakukan dengan analisis *Ultraviolet-Visible Spectroscopy* (UV-Vis), *Fourier Transform Infrared* (FTIR), *Mass Spectroscopy* (MS), *Proton-Nuclear Magnetic Resonance* ($^1\text{H-NMR}$), *Carbon-Nuclear Magnetic Resonance* ($^{13}\text{C-NMR}$) dan *Thermal Gravimetric-Differential Thermal Analysis* (TG-DTA).
- b. Optimasi kondisi reaksi sintesis C-3,7-dimetil-7-hidroksiheptilkaliks[4]resorsinarena (CDHHK4R) menggunakan radiasi gelombang mikro dilakukan dengan variasi waktu reaksi serta daya oven *microwave* yang digunakan.
- c. Parameter yang digunakan untuk mengetahui keunggulan sintesis C-3,7-dimetil-7-hidroksiheptilkaliks[4]resorsinarena (CDHHK4R) menggunakan radiasi gelombang mikro terhadap reaksi dengan metode pemanasan

konvensional dibatasi pada parameter persen hasil, akseptabilitas lingkungan (E), ekonomi atom (EA), efisiensi atom, efisiensi massa (e_s) dan efisiensi energi listrik (e_g).

1.4 Asumsi

Pada sintesis CDHHK4R ini, diasumsikan bahwa besarnya radiasi gelombang mikro yang diserap oleh setiap partikel pada campuran selama proses sintesis berlangsung adalah sama pada daya oven *microwave* yang sama.

1.5 Tujuan Penelitian

Tujuan penelitian ini adalah :

- a. Mensintesis dan mengkarakterisasi senyawa tetramer siklik kaliks[4]resorsinarena dari bahan dasar 7-hidroksisitronelal dan resorsinol menggunakan radiasi gelombang mikro.
- b. Memperoleh kondisi optimal reaksi sintesis C-3,7-dimetil-7-hidroksiheptilkaliks[4]resorsinarena (CDHHK4R) menggunakan radiasi gelombang mikro.
- c. Mengetahui keunggulan reaksi sintesis C-3,7-dimetil-7-hidroksiheptilkaliks[4]resorsinarena (CDHHK4R) menggunakan radiasi gelombang mikro terhadap reaksi sintesis menggunakan metode pemanasan konvensional.

1.6 Manfaat Penelitian

Terlaksananya penelitian ini dapat memberikan manfaat sebagai berikut.

- a. Bagi perkembangan ilmu pengetahuan dan teknologi, keberhasilan sintesis kaliks[4]resorsinarena dari senyawa turunan komponen utama minyak sereh menggunakan radiasi gelombang mikro dapat memperkaya kajian penggunaan energi alternatif dalam berlangsungnya suatu reaksi.
- b. Bagi masyarakat luas, terutama petani sereh dan produsen minyak sereh, keberhasilan pemanfaatan minyak sereh menjadi produk turunan yang lebih bermanfaat akan meningkatkan nilai ekonomis dari sereh dan minyak sereh, sehingga pada gilirannya akan meningkatkan pendapatan para petani dan produsen minyak sereh.
- c. Bagi lingkungan hidup, reaksi menggunakan gelombang mikro yang jauh lebih hemat dalam penggunaan energi listrik dan lebih mereduksi kuantitas limbah, sangat diperlukan sebagai upaya menjaga kelestarian lingkungan.