

Sintesis *p*-*tert*-butilkaliks[4]arena-tetra-*n*-(etilglisil)asetamida untuk Digunakan Sebagai Pengemban Ion pada Pemisahan Ion-Ion Logam Berat dengan Transpor Membran Cair

*Maming, *Firdaus, dan *Yusafir Hala

*Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam,
Universitas Hasanuddin, Makassar, Email address : maming_gfr@yahoo.co.id

ABSTRAK

Telah dilakukan penelitian sintesis *p*-*tert*-butilkaliks[4]arena-tetra-*N*-(etilglisil)-asetamida untuk digunakan sebagai pengemban ion pada pemisahan ion logam berat dengan transpor membran cair. Senyawa pengemban ion tersebut disintesis dari *p*-*t*-butilkaliks[4]arena dengan *N*-etilglisilasetamida. Senyawa *N*-etilglisil-asetamida diperoleh dari hasil reaksi antara asam 2-kloroasetat dengan SOCl₂ yang diteruskan dengan penambahan HCl.H-Gly-OEt. Senyawa *p*-*t*-butil-kaliks[4]arena-tetra-*N*-(etilglisil)asetamida berupa kristal berwarna coklat kekuningan (75%), t.l. 70 °C, larut dalam kloroform, dan tidak larut dalam air dan *n*-heksana.

Kata Kunci: sintesis, pengemban ion, *p*-*t*-butilkaliks[4]arena-tetra-*N*-(etilglisil)asetamida

ABSTRACT

Synthesis of *p*-*tert*-butylcalix[4]arene-tetra-*N*-(ethylglycil)acetamide which will used as ion carrier in separation heavy metal ions by liquid membrane transport has been conducted. The compound was synthesized from *p*-*tert*-butylcalix[4]arene and *N*-glycilacetamide. The *N*-glycilactamide compound was prepared by reaction of 2-chloroacetic acid with thionyl chloride followed by amidation with HCl.H-Gly-OEt. By this method it was obtained *p*-*tert*-butylcalix[4]arene-tetra-*N*-(ethylglycil)-acetamide compound as yellowish brown crystal (75%), m.p. 70 °C, soluble in chloroform, and insoluble in both water and *n*-hexane.

Keyword: synthesis ion, *p*-*tert*-butilkaliks[4]arena-tetra-*N*-(etilglisil)asetamida

PENDAHULUAN

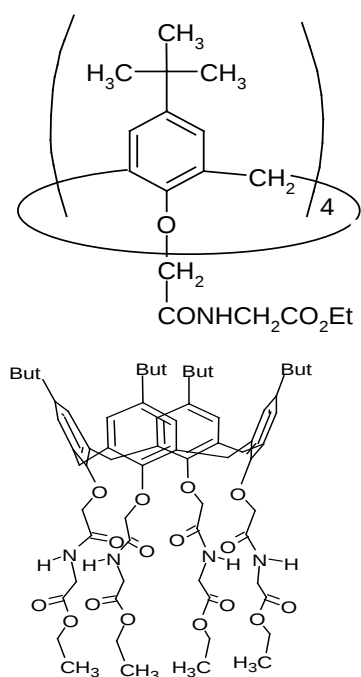
Transpor membran cair merupakan metode pemisahan yang dapat dikembangkan untuk pengolahan limbah cair yang mengandung ion logam berat atau analisis kimia, terutama bilamana konsentrasinya dalam larutan/limbah sangat rendah [1, 2]. Dalam metode pemisahan ini ion logam tertranspor dari fasa sumber ke fasa target melewati fasa membran yang mengandung suatu molekul pengemban ion. Efisiensi dan selektivitas transpor ion logam sangat tergantung pada sifat pengemban ion, dalam hal ini adalah struktur, gugus

fungsi, dan kepolaran molekulnya [3, 4].

Kaliks[n]arena, salah satu golongan senyawa makrosiklik sangat berpotensi digunakan sebagai pengemban ion pada pemisahan ion logam dengan transpor membran cair karena strukturnya menyerupai keranjang sehingga dapat berperan sebagai molekul inang, pada umumnya larut dalam pelarut organik, dan gugusnya mudah divariasi (seperti karboksil, sulfonil, eter, amida, amino) dengan ukuran cincin yang berbeda-beda [4, 5]. Peningkatan selektivitas senyawa kaliks[n]arena terhadap ion logam berat dapat dilakukan dengan mengikatkan

suatu gugus selektif pada cincin molekul yang sesuai dengan sifat ion logam yang akan dipisahkan [4,6].

Senyawa *p*-*t*-butilkaliks[4]arena-tetra-*N*-(etilglisil)asetamida salah satu turunan *p*-*t*-butilkaliks[4]arena dari struktur, gugus fungsi, dan kepolaran sangat berpotensi sebagai pengemban ion selektif terhadap ion logam yang bersifat asam sedang hingga lunak. Struktur molekul berongga dengan gugus amida dan ester yang dapat berperan sebagai *ionofore* yang selektivitasnya tergantung pada kesesuaian ukuran rongga dan kebiasaan gugus terhadap ion logam yang diemban. Beberapa kaliks[4]arena dengan gugus ester diketahui selektif terhadap ion logam Ag(I) begitu pula dengan gugus amida selektif terhadap Cd(II) dan Ag(I) [7, 8]. Struktur molekul target sintesis tersebut seperti Gambar 1.



Gambar 1. Struktur senyawa pengemban ion *p*-*t*-butilkaliks[4]arena-tetra-*N*-(etilglisil)asetamida sebagai target sintesis

Dalam tulisan ini dilaporkan hasil penelitian sintesis senyawa pengemban ion *p*-*t*-butilkaliks[4]-arena-tetra-*N*-(etilglisil)asetamida dari senyawa induk *p*-*t*-butilkaliks[4]arena dan pereaksi *N*-etilglisil-2-kloro-asetamida.

PERCOBAAN

Alat. Spektrometer IR (Shimadzu seri FTIR-8201PC, ¹HNMR 500 MHz (Jeol seri JNM-MY500, LIPI Serpong), pengukur titik leleh (Electrothermal 9100), neraca analitik (Mettler AT 200), termometer (100 dan 200 °C), alat refluks, kolektor, alat destilasi, *epavator*, dan peralatan gelas lain yang sering digunakan dalam laboratorium.

Bahan. *p*-*t*-butilfenol p.a. (Merck), Formaldehida 37 % (Merck), 2-kloroasetat (Merck), etanol p.a (Merck), difenileter p.a (Merck), toluena p.a (Merck), etilasetat p.a (Merck), kloroform p.a (Merck), aseton p.a (Merck), *n*-heksana (teknis), tionil klorida (Merck), HCl 37% p.a. (Merck), K₂CO₃ (Merck), NaCl (Merck), NaI (Merck), CaCl₂ anhidrat (Merck), Na₂SO₄ anhidrat (Merck), silika gel (teknis), plat silika-aluminium 1.05554 silika gel 60 F₂₅₄), gas N₂ (teknis), dan aquadest (PT. Brataco).

Sintesis *p*-*t*-butilkaliks[4]arena atau 5,11,17,23-tetrakis(*t*-butil)-kaliks[4]arena-25,26,27,28-tetrol.

Senyawa *p*-*t*-butilkaliks[4]arena disintesis dari bahan dasar *p*-*t*-butilfenol dan HCHO 37% dalam suasana basa (NaOH) sesuai prosedur Gutsche *et. al.* [9].

Sintesis *N*-etilglisil-2-kloroasetamida.

Lima gram asam 2-kloroasetat (0,05 mol) dimasukkan dalam labu leher tiga 100 mL yang disambungkan dengan kondensor. Tionil klorida (5 mL) ditambahkan perlahan sambil diaduk selama 30 menit, kemudian direfluks perlahan selama 2 jam. Kelebihan SOCl₂ dipisahkan dengan cara destilasi pada 70 °C. Setelah

kelebihan SOCl_2 dipisahkan, HCl.H-Gly-OEt (5,5 g) ditambahkan sambil diaduk selama 30 menit pada suhu kamar, kemudian pada 60°C selama 6 jam atau sampai gas tidak terbentuk dan cairan menjadi hijau tua. Produk reaksi diperoleh dengan mendestilasi campuran reaksi pada 182°C .

Sintesis *p*-*t*-butilkaliks[4]arena-tetra-*N*-(etilglisil)asetamida atau 5,11,17,23-tetrakis(*t*-butil)-25,26,27,28-tetrakis(etilglisilkarbamoi-metoksi)kaliks[4]arena. Pada kondisi atmosfer nitrogen, 100 mL aseton kering ditambahkan 1,0 g (1,5 mmol) senyawa **1**, 2,5 g (13,96 mmol) senyawa **4**, 1,9 g (13,96 mmol) K_2CO_3 . Larutan direfluks selama 28 jam. Setelah dingin, kelebihan kalium karbonat disaring, dan pelarutnya dievaporasi. Residu yang diperoleh dilarutkan dalam kloroform, kemudian dicuci dengan larutan K_2CO_3 10% lalu dengan larutan garam jenuh NaCl . Setelah dikeringkan dengan Na_2SO_4 anhidrat, larutan tersebut dievaporasi sampai kering, dan selanjutnya rekristalisasi dengan *n*-heksana menghasilkan padatan kuning coklat.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Upaya sintesis molekul pengemban ion ini telah dilakukan melalui reaksi amidasi antara *N*-etilglisil-2-kloroasetamida dengan *p*-*t*-butilkaliks[4]-arena dalam pelarut aseton kering/ K_2CO_3 pada kondisi refluks selama 28 jam. Senyawa *p*-*t*-butilkaliks[4]arena disintesis menggunakan prosedur Gutsche *et. al.* [7], sedangkan senyawa *N*-etilglisil-2-kloroasetamida melalui reaksi asilasi asam 2-kloroasetat dengan SOCl_2 kemudian dilanjutkan dengan penambahan HCl.H-Gly-OEt . Kebenaran produk sintesis tersebut diidentifikasi dengan metode t.l., IR, $^1\text{H-NMR}$.

Senyawa *p*-*t*-butilkaliks[4]arena

hasil sintesis yang diperoleh berupa padatan putih (perolehan 47,7%): t.l. $338 - 343^\circ\text{C}$; TLC (SiO_2 , etilasetat, $R_f = 0,07$); IR (KBr), cm^{-1} : 3174,6 (OH); 3028,0 ($=\text{C-H}$); 1604,7 (aromatik); 2958,6, 2904,6, dan 2869,9 (C-H jenuh); 1450,0 (CH_2), 1392,5 (CH_3); 1242,1 (C-O aromatik); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ 10,3 ppm (ArOH), δ 7,1 ppm (s, ArH), δ 4,3 dan 3,5 ppm (d, d, ArCH_2Ar), δ 1,2 ppm (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

Reaksi antara asam 2-kloroasetat dengan SOCl_2 menghasilkan senyawa 2-kloroasetilklorida berupa cairan bening. Penambahan secara langsung dengan HCl.H-Gly-OEt terhadap 2-kloroasetilklorida tersebut yang dilanjutkan dengan pemanasan pada 50°C selama 2 jam menghasilkan senyawa yang berwarna hijau tua (*N*-etilglisil-2-kloroasetamida) dengan t.d. 182°C .

Produk reaksi antara *p*-*t*-butilkaliks[4]arena dengan *N*-etilglisil-2-kloroasetamida berupa padatan kristal berwarna coklat kekuningan (75%), t.l. 70°C . Hasil analisis dengan spektrofotometer IR(KBr) memperlihatkan pita-pita serapan pada 3348,6 dan 1542,1 (N-H), 3056,4 ($=\text{C-H}$), 1751,4 (C=O ester), 1681,0 (C=O amida), 1613,5 (C=C aromatik), 1472,7 (CH_2), 1377,2 (CH_3), 1293,3 (C-N), dan 1200 cm^{-1} (C-O). Dalam spektrum $^1\text{H-NMR}$ memperlihatkan sinyal serapan proton pada 8,2 (s, NH), 6,8 (s, ArH), 3,5 dan 4,2 (d, d, ArCH_2Ar), 4,6 (s, OCH_2CON), 4,8 (s, $\text{OCH}_2\text{CO}_2\text{Et}$), 4,2 (q, CH_2), 1,2 (t, CH_3), dan 1,1 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ppm. Data-data spektroskopi di atas sesuai dengan senyawa target sintesis, *p*-*t*-butilkaliks[4]arena-tetra-*N*-(etilglisil)-asetamida. Senyawa produk reaksi ini tidak larut dalam air, kurang larut dalam *n*-heksana namun larut baik dalam kloroform.

KESIMPULAN

Pengemban ion *p*-*t*-butilkaliks [4]arena-tetra-*N*-(etilglisil)asetamida dapat disintesis dari senyawa *p*-*t*-butilkaliks[4]arena dan *N*-etilglisil-2-kloro-asetamida dengan rendamen yang cukup tinggi, yaitu 75 %, berupa kristal coklat kekuningan dengan t.l. 70 °C.

UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terima kasih kepada Direktorat Jenderal Pendidikan Tinggi, Departemen Pendidikan Nasional atas dukungan dana dalam penelitian ini melalui proyek Hibah Bersaing 2007/2008.

DAFTAR PUSTAKA

1. Bartsch, R. A. and Way, J. D., 1996, *Chemical Separation with Liquid Membranes*, ACS Symposium Series 642, American Chemical Society, New York.
2. Mulder, 1996, *Basic Principles of Membrane Technology*, 2nd Ed., Kluwer Academic Publisher, The Netherlands.
3. Bohmer, V., 1995, Calixarenes, Macrocycles with (Almost) Unlimited Possibilities, *Angew Chem. Int. Ed. Engl*, **31**, 713 – 745.
4. Gutsche, C. D., 1998, *Calixarenes Revised*, The Royal Society of Chemistry (Series Editor : J. Fraser Stoddart, FRS), USA.
5. Cobben, P. L. H. M., Egberink, R. J. M., Bomer, J. G., Bergeveld, P., Verboom, W., and Reinhoudt, D. N., 1992, Transduction of Selective Recognition of Heavy Metals Ions by Chemically Modified Effect Transistors (CHEMFETs), *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10573 – 10582.
6. Nijenhuis, W. F., Buitenhuis, E. G., Jong, F., Rudölter, E. J. R., and Reinhoudt, D. N., 1991, Calixcrown as Selective Potassium Cation Carriers in

Supported Liquid Membranes, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 7963 – 7968.

7. Maming, Jumina, Dwi Siswanta, Firdaus, and Hardjono Sastrohamidjojo, 2008, Transport of Cr(III), Cd(II), Pb(II), and Ag(I) Ions through Bulk Liquid Membrane Containing *p*-*tert*-Butylcalix[4]arene-Tetraethylester as Ion Carrier, *Indo. J. Chem.*, **8**, 72-77.
8. Maming, Jumina, Dwi Siswanta, Hardjono Sastrohamidjojo, and Keisuke Ohto, 2008, Transport Behavior of Cr(III), Cd(II), Pb(II), and Ag(I) Ions through Bulk Liquid Membrane Containing *p*-*tert*-Butylcalix[4]arene-Tetra-diethylacetamide as Ion Carrier, *Indo. J. Chem.*, **8** (in press).
9. Gutsche, C. D., Dhawan, B., Hyun, N. K., and Muthocrishman, C., 1981, Calixarene. 4. The Synthesis, Characterization, and Properties of Calixarenes from *p*-*tert*-Butylphenol, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 3782 – 3792.