



**SINTESIS ABSOLUT ASIMETRIK BARU**  
**[NEW ABSOLUTE ASYMMETRIC SYNTHESIS]**

**Erwin Abdul Rahim<sup>1\*</sup>**

<sup>1)</sup>*Jurusan Kimia FMIPA Universitas Tadulako, Palu*

*Diterima 25 November 2015, Disetujui 15 Januari 2016*

**ABSTRACT**

New absolute asymmetric syntheses have been found. Eugenol based-acetylenes monomers have been synthesized, corresponding three compounds and one unknown compound. Two compounds are crystal chiral (**1** and **2**) and one (**3**) not. Polymerization of chiral crystal and not were different although the structure is same. After recrystallization polymerization of **1** and **2** compare with **3** also different. This is one example of new absolute asymmetric synthesis.

**Keywords :** *New absolute asymmetric synthesis, eugenol, unknown compound, chiral crystal.*

**ABSTRAK**

Sintesis asimetrik absolute baru telah ditemukan. Monomer asetilen berbahan dasar eugenol telah disintesis dan ditemukan tiga senyawa dan satu lagi berupa senyawa tak dikenal. Dua senyawa adalah kristal kiral (**1** dan **2**) dan satu lagi (**3**) tidak. Polimerisasi Kristal kiral dan bukan kristal kiral berbeda walaupun strukturnya sama. Setelah rekristalisasi polimerisasi **1** dan **2** dibandingkan **3** berbeda. Ini adalah salah satu sintesis absolut asimetrik yang baru.

**Kata kunci:** *Sintesis absolute asimetrik baru, eugenol, senyawa tak dikenal, kristal kiral.*

*\*) Corresponding Author : Erwin\_abdulrahim@yahoo.com (hp: +6287839580700)*

## LATAR BELAKANG

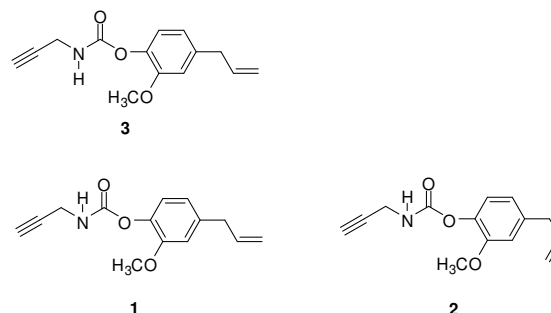
Bagaimana struktur simetri dari kekiralan molekul rusak dan bagaimana molekul-molekul kiral mempunyai salah satu enantiomer yang berlebih pada lingkungan bukan kiral menjadi pertanyaan mendasar para peneliti untuk menjawab pertanyaan tentang keberadaan homokiral secara biologi. Beberapa teori telah diajukan secara umum tentang kekiralan melalui rusaknya simetri, termasuk dikarenakan cahaya yang terpolarisasi atau sintesis absolute asimetric secara spontan. Salah satu yang luas dijumpai pada fenomena rusaknya simetri adalah kristalisasi kiral secara spontan dari molekul bukan kiral (Matsumoto *et al.*, 2015)

Bagaimanapun juga, keberadaan hubungan antara kekiralan kristal dan kekiralan molekul adalah merupakan tantangan. Dalam penelitian ini, saya memfokuskan pada kristal kiral-kristal kiral dari eugenol yang tidak terdapat atom C kiral dan terfokus pada senyawa berbasis dasar eugenol yang strukturnya unik (Skema 1).

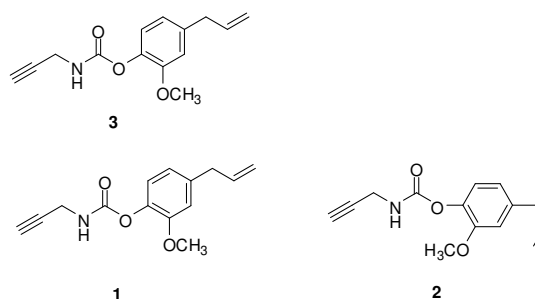
Sementara itu, eugenol (4-allyl-2-metoksifenol) adalah komponen utama (80% berat) dari daun cengkeh, yang banyak diproduksi di Indonesia. Banyak digunakan sebagai bumbu masak, parfum, antioksidan dan makanan. Eugenol adalah bahan alam yang murah, yang membawa gugus reaktif hidroksi fenolat dan allyl dan sangat diharapkan menjadi komponen kunci dalam sintesis organik

yang ramah lingkungan. (Rahim *et al.*, 2004)

Sebelum Rekrystalisasi



Setelah Rekrystalisasi



Skema 1

## METODE PENELITIAN

### Bahan dan Peralatan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah eugenol, *N*-propargilamida, trifosgen, eter, heksan, THF, etil asetat  $Rh^+$ . Peralatan yang digunakan terdiri dari  $^1H$  NMR, kolom kromatografi berisi silika gel.

### Prosedur Penelitian

#### Sintesis Monomer

Larutan 1 mol eugenol dalam eter direaksikan dengan 1 mol *N*-Propargilamid dengan adanya triphogen sebanyak 1 mol lalu direaksikan pada suhu kamar selama 24 jam. Hasil reaksi kemudian diekstrak

dengan etilasetat dan dimurnikan dengan kolom kromatografi dan kemudian dianalisis dengan <sup>1</sup>H NMR.

**Polimerisasi**

Larutan monomer ([monomer]= 0,1 M) dalam THF ditambahkan kedalam larutan dari katalis Rh<sup>+</sup> ([monomer]/[Rh<sup>+</sup>]= 50) dalam nitrogen dan larutan dipertahankan pada suhu 30<sup>0</sup>C selama 1 jam. Hasil larutan yang diperoleh kemudian dimasukan kedalam heksana (600 mL) untuk mempresipitasi polimer yang terbentuk. Kemudian polimer yang terbentuk diisolasi selanjutnya difiltrasi dan dilanjutkan dengan mengeringkannya dalam pengering pengurangan tekanan dan diperoleh polimer (Rahim *et al.*, 2006). dianalisis dengan <sup>1</sup>H NMR. (Skema 2)

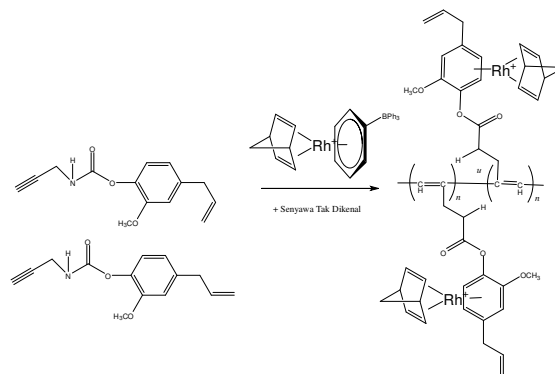
**HASIL DAN PEMBAHASAN**

Tabel 1. Hasil analisis <sup>1</sup>H NMR

Pergeseran Kimia (ppm)		intensitas		Senyawa - senyawa
3	Poli(1 dan 2)	3	Poli(1 dan 2)	
2,28	2,98	0,97	2,24	- CH
3,85	3,98	3,14	2,00	- OCH <sub>3</sub>
5,12	5,03	0,58	1,85	-CH <sub>2</sub>
5,35	5,48	0,74	0,55	- NH

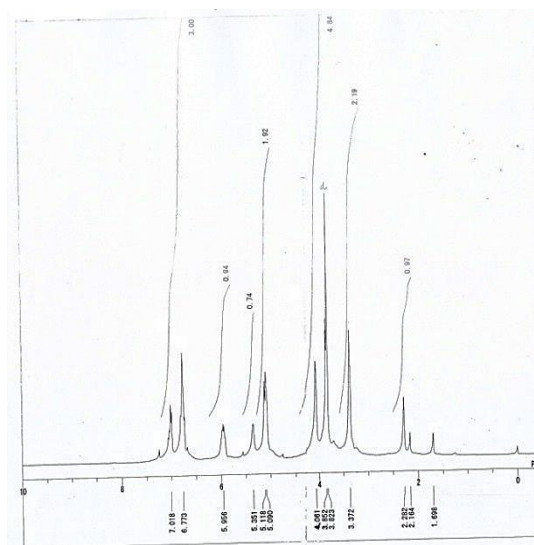
Hasil tabel di atas menunjukkan bahwa pada Gambar 1. <sup>1</sup>H NMR dari senyawa 3 sebelum rekristalisasi. Pergeseran 2,28 ppm untuk -CH ikatan rangkap tiga dengan intensitas 0,97. Pergeseran untuk -OCH<sub>3</sub> pada 3,86 ppm

dan mengalami splitting menjadi dua. Pergeseran pada 5,12 ppm menunjukkan serapan untuk gugus -CH<sub>2</sub>. Pergeseran kimia pada 5,35 menunjukkan adanya -NH.

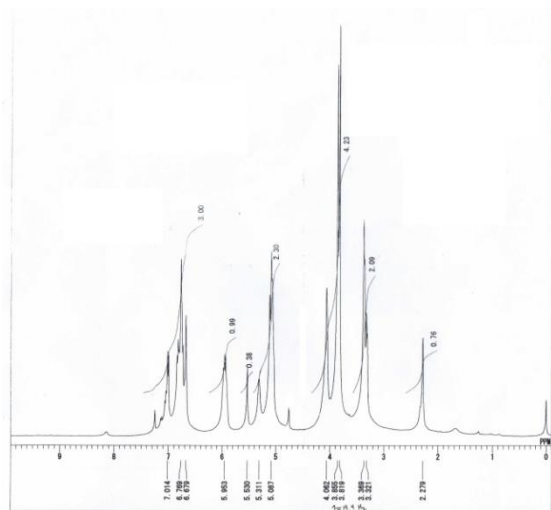


Skema 2

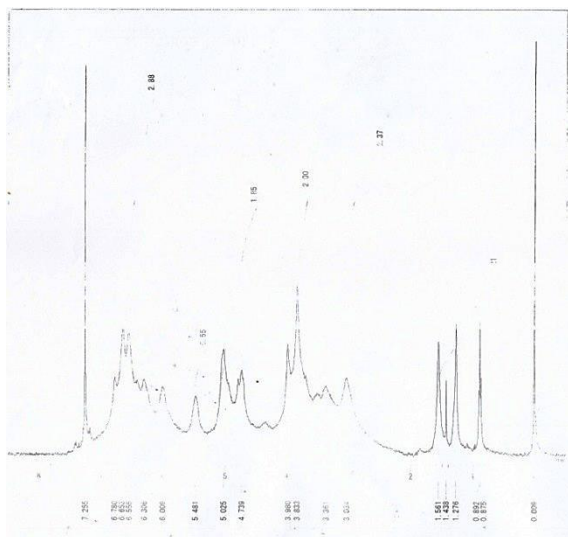
Untuk poli 1 dan 2 adanya pergeseran kimia yang hampir sama dengan monomer dan adanya serapan pada 0,88-1,56 ppm menunjukkan adanya norbornadiene (nbd) yang berasal dari katalis yang digunakan sehingga reaksinya dapat digambarkan seperti pada Skema 2.



Gambar 1. <sup>1</sup>H NMR Senyawa 3



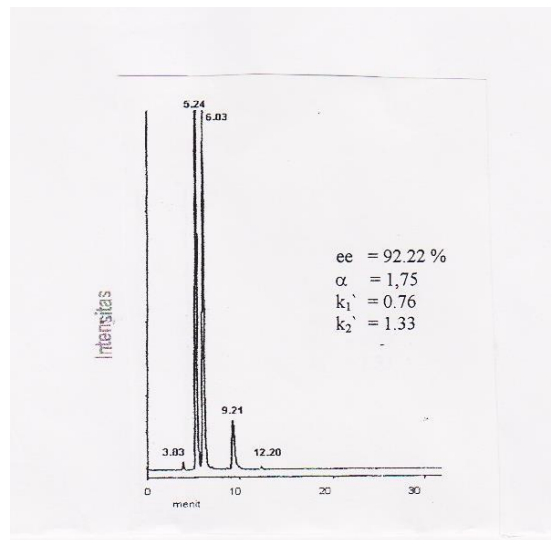
Gambar 2. <sup>1</sup>H NMR Senyawa 1 dan 2



Gambar 3. Spektra <sup>1</sup>H NMR Poli(1) dan (2)

Hasil reaksi adisi metil eugenol dengan asam asetat dengan adanya asam sulfat menghasilkan senyawa ester optis aktif ee= 92.22% (Gambar 4). Gambar 4 menunjukkan kromatogram dari 1-(3,4-dimetoksifenil)-2-propanil asetat dengan HPLC kolom kiral Pirkle. Puncak dengan waktu retensi 5.24 and 6.03 menit adalah metil eugenol yang menjadi dua setelah reaksi atau dikenal dengan kristal kiral metileugenol. Puncak dengan waktu

retensi 9.24 menit adalah (S)-1-(3,4 dimetokdifenil)-2-propanil asetat dan puncak dengan waktu retensi 12.20 adalah enantiomer dengan konfigurasi R. Puncak dengan waktu retensi 3.00 menit adalah senyawa tak dikenal. Ini adalah salah satu contoh dari sintesis absolut asimetrik (Rahim, 2015)



Gambar 4. Kromatogram pemisahan enantiomer dengan fasa gerak heksana isopropanol (95:5), temperature kamar untuk senyawa 1-(3,4 dimetoksifenil)-2-propanil asetat.

## KESIMPULAN

Pada penelitian ini disimpulkan bahwa:

1. Reaksi antara eugenol dan propargilamid merupakan reaksi sintesis absolute asimetrik yang baru, juga demikian halnya dengan adisi metileugenol dengan campuran asam asetat dan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.
2. Penulisan struktur monomer adalah sesuai dengan hasil analisis <sup>1</sup>H NMR dan hasil kromatogram pemisahan

enantiomer 1-(3,4-dimetoksifenil)-2-propanil asetat.

Pada penelitian selanjutnya diharapkan polimer serta monomer dapat dijadikan katalis heliks dalam sintesis ramah lingkungan.

#### DAFTAR PUSTAKA

Matsumoto, A., Takehiro, I., Kaimori, Y., Fujiwara, S., Soai, K. 2015. Asymmetric Autocatalysis Triggered by Chiral Crystal of Achiral Ethylenediamine Sulfate. *Chem. Lett.* 44: 688–690.

Rahim E., Sanda, F., Masuda, T. 2004. Synthesis and Properties of Novel Polyacetylenes Containing Eugenol Moieties. *Journal of Macromolecular Science, Part A-Pure and Applied Chemistry.* A41(2): 133-141.

Rahim E., Sanda, F., Masuda, T. 2004. Synthesis and Properties of Novel Eugenol-Based Polymers. *Polymer Bulletin.* 52:93-100.

Rahim E., Sanda, F., Masuda, T. 2006. Synthesis and Properties of Optically Active Amino Acid Based Polyacetylenes Bearing Eugenol and Fluorene Moieties. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry.* 44 (2) : 810 -819.

Rahim E. 2015. Sintesis Senyawa (S)-(3,4-Dimetoksifenil)-2-Propanol dari Metileugenol Tanpa Pengaruh Senyawa Optis Aktif. Laporan Penelitian Mandiri. Palu: Untad.