

EXECUTIVE SUMMARY



JUDUL PENELITIAN:

**SINTESIS DAN KARAKTERISASI ADSORBEN BERBASIS
DENDRIMER
SERTA PENGGUNAANNYA UNTUK PENJERAP
KATION LOGAM : Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+}**

Ketua:

BUSRONI

**UNIVERSITAS JEMBER
DESEMBER 2013**

Penyusun Riset Hibah Disertasi Doktor 2013

Peneliti : Busroni
Mahasiswa : Tidak ada
Sumber Dana : DIPA Universitas Jember

SINTESIS DAN KARAKTERISASI ADSORBEN BERBASIS DENDRIMER SERTA PENGGUNAANNYA UNTUK PENJERAP KATION LOGAM

Abstrak

Busroni^{1,*,}, Jumina², Sri Juari Santosa², Dwi Siswanta²**

¹*Student Program Doktor, Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta*

¹*Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Jember, Jember – Jawa Timur*

²*Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta*

Senyawa yang akan disintesis adalah senyawa p-tert.butil-kaliks[4]arena-dendrimer G-1 dan diaplikasikan sebagai bahan penjerap kation logam. Rencana dalam penelitian ini adalah mensintesis senyawa p-tert.butilkaliks[4]arena-dendrimer G-1 dari senyawa 5,11,17,23-tetra(tert.butil)-25,26,27,28-tetra(hidroksi)kaliks[4]arena. Sintesis senyawa target dilakukan melalui 6 tahapan pembentukan, yaitu: (1) sintesis: 5,11,17,23-tetra(tert.butil)-25,26,27,28-tetra(hidroksi)kaliks[4]arena. (2) Sintesis monomer : 5,11,17,23-tetra(tert.butil)-25-mono(hidroksi)-26,27,28-tri(benzoyloksi)kaliks[4]arena, (3) Sintesis monomer: 5,11,17,23-tetra(tert.butil)-25-mono(amino karbonil metoksi)-26,27,28-tri(hidroksi)kaliks[4]arena, (4) Sintesis monomer: 5,11,17,23-tetra(tert.butil)-25-mono(etoksi karbonil metoksi)-26,27,28-tri(hidroksi)kaliks[4]arena, (5) Sintesis monomer : 5,11,17,23-tetra(tert.butil)-25-mono(karboksi metoksi)-26,27,28-tri(hidroksi)kaliks[4]arena, (6) Sintesis senyawa p-tert.butil-Kaliks[4]arena-Dendrimer G1 atau 5,11,17,23-tetra(tert.butil)-26,27,28-tri(hidroksi)kaliks[4]-dendrimer G1 produk senyawa Kaliks-Dendrimer G-1 melalui reaksi esterifikasi dengan rendemen kecil. Semua produk reaksi dilakukan karakterisasi dengan menggunakan spektroskopi IR, Aplikasi senyawa target dapat digunakan sebagai bahan penjerap kation logam.

Keywords: Kaliks-Dendrimer G-1, acilasi, alkilasi/ amidasi, hidrolisis, esterifikasi

I. Latar Belakang dan Tujuan Penelitian

I.1 Latar Belakang Masalah

Dilandasi oleh sejumlah fakta yang ada tentang akibat yang ditimbulkan oleh keberadaan kation logam berat, maka banyak upaya dilakukan untuk mengurangi konsentrasinya di perairan. Beberapa metode yang telah dikembangkan seperti: metoda ekstraksi/penjerap, telah dilaporkan bahwa untuk mengatasi masalah lingkungan khususnya adanya polutan pada perairan, untuk mengatasi pencemaran lingkungan, maka dibuatlah senyawa kaliksaren dan beberapa turunan calix(4)crown bahwa material calix(4)crown dapat diaplikasikan sebagai adsorben/ penjerap, khususnya untuk menghilangkan senyawa bahan-bahan organik dan anorganik dalam media air/aquos oleh Takimoto Tatsuya (Kyoto Univ./ <http://sciencelinks.JP/J.east/artcle/2005>). Sebagai konsekuensinya kehadiran kation logam berat perlu dipisahkan atau dieliminasi atau dihilangkan keberadaannya sebelum kation logam berat dimasukkan atau masuk ke dalam rantai makanan. oleh Roundhill, (2004). Cadmium banyak digunakan pada industri baterai dan elektronik, batas ambang yang diperbolehkan 200 µg / mL dan penyakit yang dapat ditimbulkan adalah hipertensi dan ginjal oleh Roundhill, (2004). Kromium banyak digunakan pada industri pelapisan logam/ elektroplating pada baja, logam kromium bersifat karsinogen pada manusia dan hewan, dapat menyebabkan penyakit metagenik dan genotoksik, Roundhill, (2004). Racun oleh timbal sangatlah berpengaruh pada anak-anak, disebabkan cat banyak digunakan pada rumah tinggal. Jika logam ini berada dalam darah sampai 10 µg / mL , dapat menyebabkan penyakit Syntoms oleh Roundhill, (2004). Turunan amina, amida, dan ester etil aminoasetat kaliks[4]arena sebagai ekstraktan kation logam Cr^{3+} , Cd^{2+} , dan Pb^{2+} oleh Firdaus, (2007).. Material yang dibuat dikarakterisasi dengan spektroskopi FTIR, karakter lain sebagai sifat yang harus dimiliki sebagai adsorbent adalah luas area spesifik untuk material yang dibuat dengan nilai sebesar 120-643 m²/g dan mampu mengekstrak ion Cs^{+} pada medium asam. (<http://www.springelink.com/content/2006>). Adapun jenis kation logam berat yang banyak membawa masalah adalah : Merkuri, Cadmium, Timbal, Tembaga, Kromium serta Actinides radioaktif. Sebagai konsekuensinya kehadiran kation logam berat perlu

dipisahkan atau dieliminasi keberadaannya sebelum kation logam berat dimasukkan atau masuk ke dalam rantai makanan, Roundhill, (2004)

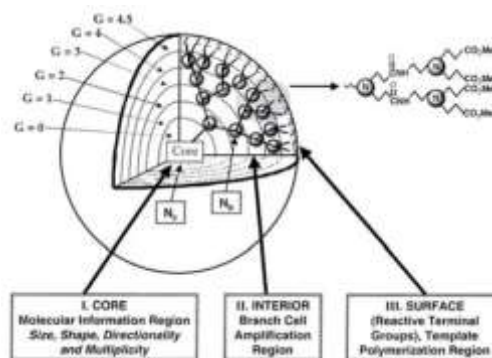
Umumnya kadar alami Pb dalam air adalah $0,03 \mu\text{g} / \text{mL}$ di air laut dan $0,3 \mu\text{g} / \text{mL}$ di air sungai. Dalam tubuh manusia kation logam Pb bereaksi dengan gugus SH dalam protein, enzim, darah, sehingga reaksi kimia dapat terganggu. Selain itu Pb dapat mengganti kedudukan kalsium dalam tulang. Adsorpsi kimia terjadi karena terdapatnya gugus gugus aktif pada adsorpsi yang dapat membentuk ikatan kimia dengan ion logam sedangkan adsorpsi fisika terjadi karena gaya antar molekul yang lebih lemah oleh Kumar, dkk, (2004). Senyawa kaliksarena dan kaliks-dendrimer merupakan objek penelitian yang luas dan keduanya mempunyai kapasitas untuk membentuk kompleks dengan variasi tamu (kation logam) dan sebabnya mempunyai gugus fungsi selektive, penggunaannya sangat luas pada konstruksi calixcrowns, calixcryptostands, calixpherands, calixcavitands, calixcarcerands, calixcatenates dan lain-lain serta diberikan keunggulan salah satunya dapat dikembangkan pada senyawa macrosiklis dalam pengetahuan supramolekul, kaliksaren harus diperhatikan menjadi wujud yang janji istimewa untuk pembentukan di dalam struktur senyawa dendrimer menuju generasi senyawa baru oleh Azfari, Z., et al, (2001); Gutsche, C.D., (1998; Vicens, J., et al, (1991; Gutsche, C.D., (1989), Othman, A.B., et al., (2008)

Berdasarkan uraian tersebut, maka penelitian akan mensintesis adsorben yaitu senyawa p-tert.butilkaliks[4]-dendrimer G-1 yang unik dan diharapkan akan menjadi adsorben dengan efisiensi tinggi, efektif dan selektif terhadap kation-kation logam berat pencemar air.

I.1.1 Dendrimer: Sifat dan Aplikasi

Dendrimer secara umum dapat dijelaskan sebagai suatu makromolekul di mana dapat dikarakterisasi sebagai percabangan tingkat tinggi dengan struktur 3 dimensi dan memberikan derajat fungsionalisasi surface area tinggi serta bersifat multiguna, dendrimer sering digunakan dan dianggap seperti “Polimer abad 21. Kimia dendrimer pertama kali disintesis pada tahun 1978 oleh Fritz mudian Vogtle dan asisten kerjanya.(Buhlejer, et al, 1978). Mereka mensintesis yang pertama “cascade molecule”. Kemudian pada tahun

1985 oleh Donald A. Tomalia mensintesis kelas , (Tomalia, D.A., et al, 1985). Kata "dendrimer" berasal dari dua kata dalam bahasa Greek / Yunani, kata dendron berarti pohon dan meros berarti part/ bagian dari pohon. Sampai saat ini group Newkome, (Newkome G.R., et al, 1985), dilaporkan tidak tergantung sintesisnya seperti mirip makromolekul ini dinamakan "arborols" dari bahasa latin , kata "arbor" yang berarti pohon. Pada "Cascade molekul" juga dapat dipakai, tetapi "dendrimer" salah satu yang paling baik. Yang pantas adalah karakter multivalent dan monodisperse, dendrimer dapat distimulasikan dan disukai secara luas pada daerah Kimia dan Biologi, terutama dan teristimewa pada penggunaannya serupa kiriman obat/ penyerahan obat, terapi gen atau terapi plasma yang membawa sifat dalam keturunan, gambar struktur 3D suatu dendrimer sebagai berikut:



Gambar 2.1: Struktur dendrimer berbentuk 3 Dimensi (sumber: Pharmainfo.Net., <http://dendrimer-overview.htm>)

Senyawa kaliks(4)arena-dendrimer adalah senyawa dendrimer yang berbasis kaliks(4)arena dengan unit-unit pengulang adalah kaliks(4)arena. Studi kespesifikan senyawa kaliks(4)arena-dendrimer mempunyai kemiripan pada gugus fungsi yang terdapat pada kaliksaren, sehingga kaliksarena dapat digunakan sebagai bahan penjerap kation logam berat telah dilakukan peneliti yang mensintesis senyawa kaliksaren dan mengaplikasikan sebagai penjerab kation logam berat. Dilaporkan hasil penelitian Sarjono, R.E., 1999, bahwa penelitian dimulai dengan mengisolasi dan mensintesis senyawa 4,10,16,22-tetrametoksikaliks(4)arena dan p-(1-bromopropil)kaliks(6)arena. dari minyak adas (*Foeniculum Vulgare Miller*) penggunaannya sebagai penjebak kation logam berat. Dari hasil pengujian dilaporkan bahwa senyawa p-(1-bromopropil)kaliks(6)arena

dapat menjebak/menjerap kation-kation Pb^{2+} , Cd^{2+} , dan Cr^{3+} , dengan kapasitas penjebakan makin meningkat sesuai urutan: $Cr^{3+} < Cd^{2+} < Pb^{2+}$, Kesesuaian ukuran diameter rongga p-(1-bromopropil)-kaliks(6)arena diduga berpengaruh terhadap terjadinya proses penjebakan yang efektif. Penelitian lain dilaporkan oleh Utomo, S. B., 2007, bahwa senyawa yang disintesis adalah senyawa polipropilikaliks(4)arena dari reaksi polimerisasi 25-alliloksi-26,27,28-trihidroksikaliks(4)arena dapat digunakan sebagai bahan pengadsorpsi kation Pb^{2+} . Hasil penelitian Budiana, I.G.N. 2004, dilaporkan bahwa senyawa 4,10,16,22-tetra-o-asetatkaliks(4)arena dapat menjebak kation Pb^{2+} sebesar 8,97% dari konsentrasi kation Pb^{2+} mula-mula 7 ppm dan senyawa p-tert-butilikaliks(6)arena dapat menjebak kation Pb^{2+} sebesar 8,97% dari konsentrasi kation Pb^{2+} mula-mula 7 ppm. Ekstraksi kation Ag^+ , Hg^{2+} , Cu^{2+} , K^+ , Na^+ dilaporkan oleh YANG Fa Fu, et al (2003) bahwa proses absorpsi menggunakan caliks(6)amide base polymer melalui kemampuan pengomplekan (kompleksasi) antara kation dengan kaliks(6)amida polimer dilaporkan kemampuan absorpsi antara kation dengan kaliksaren base polimer berturut-turut sebagai berikut : Ag^+ , Hg^{2+} , Cu^{2+} , K^+ , Na^+ adalah 38,5 ; 31,7 ; 10,6 ; 4,9 ; 3,2. Hasil penelitian oleh Mocerino, et al (2001) tentang kemampuan ekstraksi K^+ , Na^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ag^+ , Tl^+ , menggunakan kaliksaren sangat bergantung pada jenis ligan yang ada pada kaliksaren yang bersangkutan, hasil pengamatan ligan 15-crown-5 kemampuan mengekstrak kation logam lebih kuat dalam mengekstrak kation dibandingkan ligan 18-crown-6 dan ligan alkoksi. Dilaporkan hasil penelitian Qureshi Imdadullah, et al, 2008, bahwa penelitian dimulai dengan mensintesis senyawa 5,11,17,23,29,36,41,47-okta-t.butil-49,50,51,52,53,54,56,okta-(2-piprazino-ethylamino)-carbonylmethoxy-calix(8)arena dan diaplikasikan untuk mengekstraksi kation Pb^{++} lebih kuat ikatannya daripada jenis ligan yang lain seperti ester, eter, crown eter sehingga kemampuan mengekstraksi lebih efisien dan ikatannya juga lebih kuat.

I.2 Tujuan khusus penelitian ini meliputi :

- 1 Mensintesis senyawa adsorben relatif baru yaitu: p-tert.butilikaliks(4)-dendrimer G-1 dan diaplikasikan sebagai bahan penjerap kation logam berat

- 2 Melakukan Karakterisasi senyawa target menggunakan spektroskopi FTIR, Titik leleh,
- 3 Memberikan informasi tentang multifungsi senyawa makromolekul khususnya senyawa p-tert.butilkaliks[4]-dendrimer G-1. sebagai penjerap atau adsorben yang relatif baru dan dimungkinkan menjadi acuan dasar untuk pengembangan IPTEK dalam bidang material adsorben organik khususnya industri kimia.
- 4 Dengan adanya bantuan penelitian disertasi Doktor maka kebutuhan bahan kimia akan terpenuhi sehingga akan mempercepat penelitian dan waktu penyelesaian studi doktor menjadi lebih cepat dan meningkatkan jumlah serta kompetensi lulusan program doktor.
- 5 Diharapkan luaran hasil penelitian program doktor dapat membatu program pemerintah dalam mengatasi pencemaran lingkungan khususnya pencemaran air, pada skala Nasional, Regional, Pemerintah daerah dan Masyarakat pada umumnya
- 6 Terciptanya iklim atmosfir akademik yang kondusif dan bermanfaat bagi peneliti untuk mempercepat studi

I.3 Luaran Penelitian

1. Disertasi (Draft)
2. Sebagai Pemakalah Dalam Kegiatan Seminar Internasional ICICS2013 22-23 Oktober 2013 dan Seminar Nasional FMIPA-UGM 19-21 September 2013

II. Metodologi Penelitian

Tahapan sintesis kegiatan penelitian, meliputi:

- Tahapan 1, Sintesis senyawa : p-Tert.Butil-tetra(hidroksi)-kaliks(4)arena
- Tahapan 2, Sintesis senyawa : Mono(hidroksi)-Tri(benzoyloksi)-tert.butil-kaliks(4)arena
- Tahapan 3, Sintesis senyawa : Mono(amino karbonil metoksi)-tri(hidroksi)-tert.butil-kaliks[4]arena
- Tahapan 4, Sintesis senyawa : Mono(etoksi karbonil metoksi)-Tri(hidroksi)-tert.butil-kaliks[4]arena
- Tahapan 5, Sintesis senyawa : Mono(karboksi metoksi)-Tri(hidroksi)-tert.butil-kaliks(4)arena
- Tahapan 6, Sintesis senyawa : Senyawa p-Tert.Butil-Kaliks[4]arena-Dendrimer G-1

II.1 Prosedure

II.1 Sintesa: p-tert-butylkaliks[4]arena (tahap ke-1)

p-tert-butylkaliks[4]arena (1) disintesa sesuai dengan prosedur yang dilaporkan sebelumnya [Gutsche, C.D., et al, 1993). Rekristalisasi dari CHCl_3 dan MeOH diperoleh kristal putih 46.07%, m.p 342-245⁰C. titik leleh senyawa ditentukan dengan alat elektrotermal tanpa kalibrasi. Spektra (IR) ditentukan pada spektrometer SHIMADZU PRESTIGE 21, FTIR ($\text{KBr}/\text{cm}^{-1}$) ν_{OH} 3232, 70, $\nu_{\text{C=C}}$ 3055,24 dan 1604,77, ν_{CH_2} 1458,18, ν_{CH_3} 1365,6. (gambar 1)

II.2 Sintesis: 5,11,17,23-Tetra-t.butil-25-mono-(hidroksi)-26,27,28-tri(benzoyloksi)-

kaliks[4]arena(tahap ke-2)

Larutan 0,360 mmol dari (1) diambil pada labu beralas bulat pada 30 mL CHCl_3 kering, 1,35 mmol piridin dan kemudian 1,291 mmol benzoil klorida pada 30 mL CHCl_3 kering ditambahkan sangat lambat dan campuran itu diaduk pada suhu ruang selama 24 jam. Sesudah menghilangkan pelarut dengan penguapan, residu ditriturasi dengan dietil eter. Sesudah filtrasi, produk kasar direkristal dari CHCl_3 -MeOH untuk memberikan kristal kuning muda 0,44 gram (42.4%). FTIR ($\text{KBr}/\text{cm}^{-1}$) ν_{HK} 2924,09, $\nu_{\text{C=C}}$ 1604,77, ν_{CH_2} 1458,18, ν_{CH_3} 1373,32., $\nu_{\text{C=O}}$ ester 1728,22 cm^{-1} . (gambar 2.)

II.3 Sintesis : 5,11,17,23-Tetra-t.butil-25-mono-(amino-karbok simetoksi)-26,27,28-

tri(hidroksil)-kaliks[4]arena(tahap ke-3)

Larutan 0,421 mmol dari (2) diambil pada labu dasar bundar pada 30 mL CH_3CN kering dan 500 mg K_2CO_3 , 300 mg NaI dan 500 mg α -Chloro Acetamide (α -CA) 5.4644 mmol pada 30 mL CH_3CN kering ditambahkan dan campuran dialirkan kembali dan diaduk pada suhu 110⁰C selama 50 jam. Sesudah menghilangkan pelarut dengan penguapan, residu ditriturasi dengan dietil eter. Sesudah filtrasi, produk kasar direkristalisasi dari CHCl_3 -MeOH memberikan kristal kuning kecoklatan 0,15 gram (50.6%). FTIR ($\text{KBr}/\text{cm}^{-1}$) ν_{HK} 2924,09, ν_{OH} 3394,72, ν_{CH_2} 1450,47, ν_{CH_3} 1388,75. $\nu_{\text{C=O}}$ amida 1689,64 (gambar 3.)

II.4 Sintesis : 5,11,17,23-Tetra-t.butil-25-mono(etoksi karbonil metoksi)-26,27,28-

tri(hidroksi)-kaliks[4]arena(tahap ke-4)

Larutan 0,421 mmol dari (2) diambil pada labu dasar bundar pada 30 mL CHCl_3 kering dan 500 mg K_2CO_3 , 300 mg NaI dan 500 mg Etil-Chloro Acetat 30 mL CHCl_3 kering ditambahkan dan campuran dialirkan kembali dan diaduk pada suhu 110°C selama 10 jam. Sesudah menghilangkan pelarut dengan penguapan, residu ditriturasi dengan dietil eter. Sesudah filtrasi, produk kasar direkristalisasi dari CHCl_3 -MeOH memberikan kristal kuning kecoklatan 0,15 gram (50.6%). FTIR ($\text{KBr}/\text{cm}^{-1}$) ν_{HK} 2924,09, ν_{OH} 3448,72, ν_{CH_2} 1450,47, ν_{CH_3} 1388,75. $\nu_{\text{C=O ester}}$ 1743,65. (gambar A.4.)

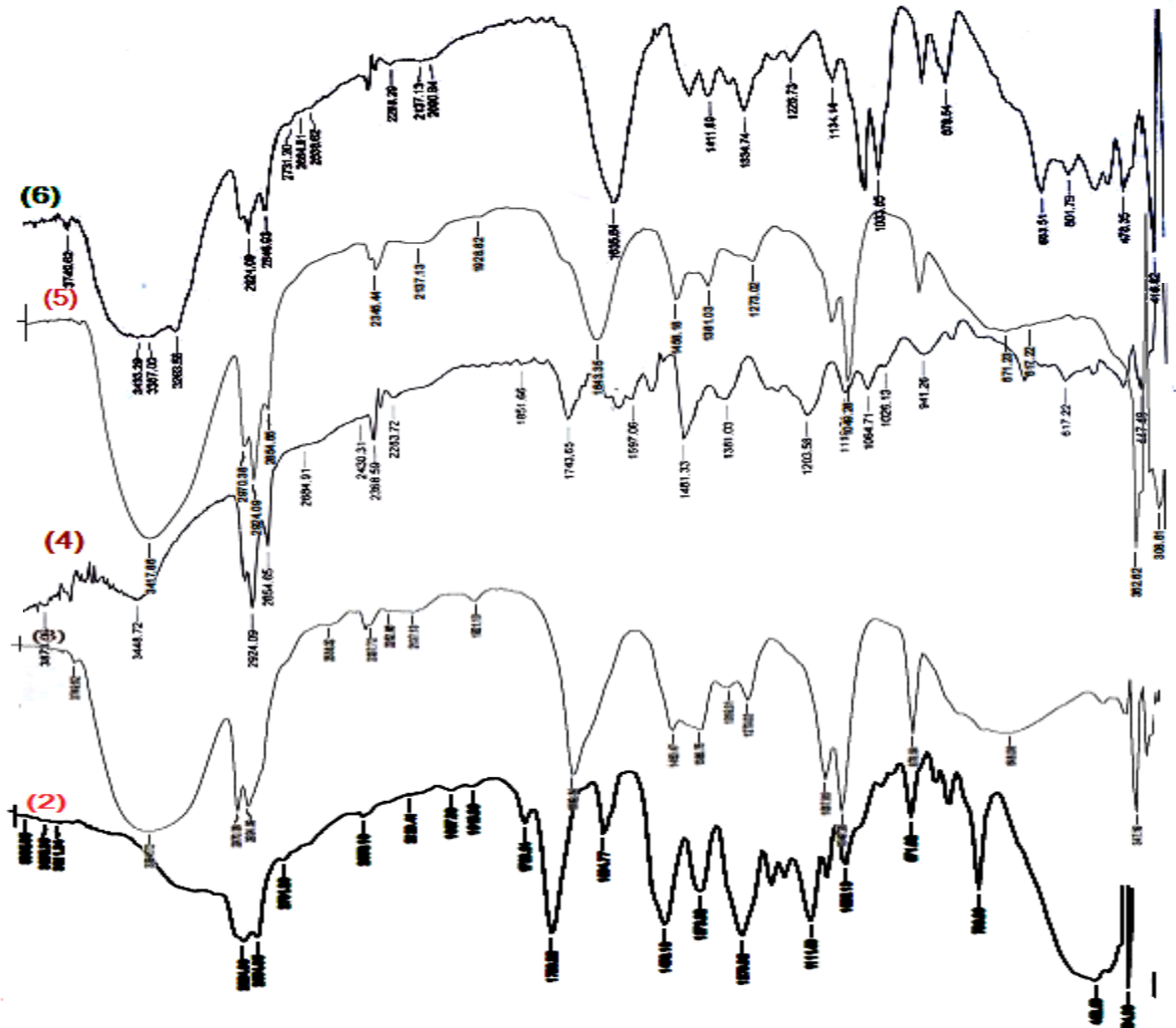
II.5 Sintesis : 5,11,17,23-p-Tetra-t.butil-25-mono-(karboksi metoksi)-26,27,28-tri(hidroksi) kaliks[4]arena(tahap ke-5)

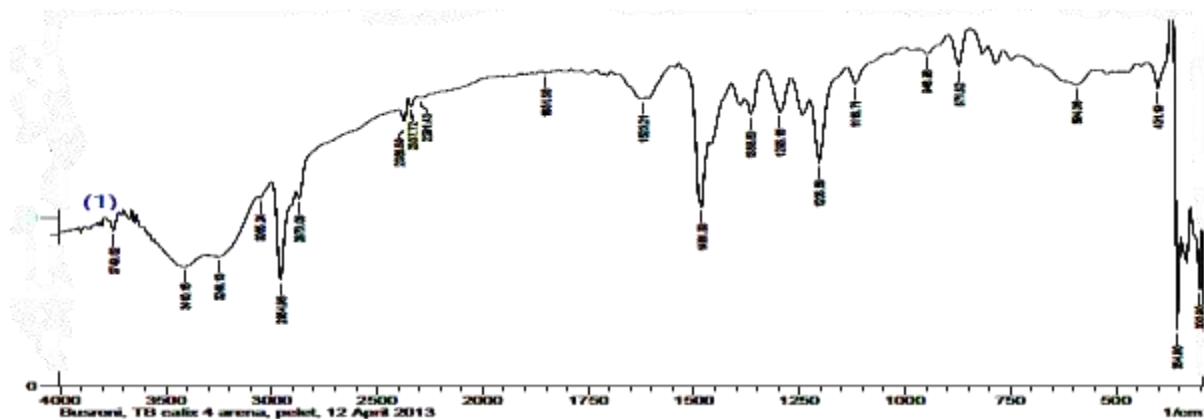
Larutan 0,142 mmol dari (3) diambil pada labu bedasar bulat pada 30 mL CHCl_3 kering dan 2 mL HCl pekat ditambahkan dan campuran dialirkan kembali dan diaduk pada suhu 30°C atau suhu ruangan selama 1 jam. Sesudah penghilangan pelarut dengan penguapan, residu ditriturasi dengan dietil eter. Sesudah filtrasi, produk kasar direkristalisasi dari CHCl_3 -MeOH untuk memberikan kristal kuning pucuh 85 mg. FTIR ($\text{KBr}/\text{cm}^{-1}$) ν_{HK} 2924, 09, ν_{OH} 3417,86, ν_{CH_2} 1458,18, ν_{CH_3} 1381,03,. $\nu_{\text{CO=karboksilat}}$ 1643,35. cm^{-1} . (gambar 5.)

II.6 Sintesis : 5,11,17,23-p-Tetra-t.butil-kaliks-dendrimer G-1 (tahap ke-6)

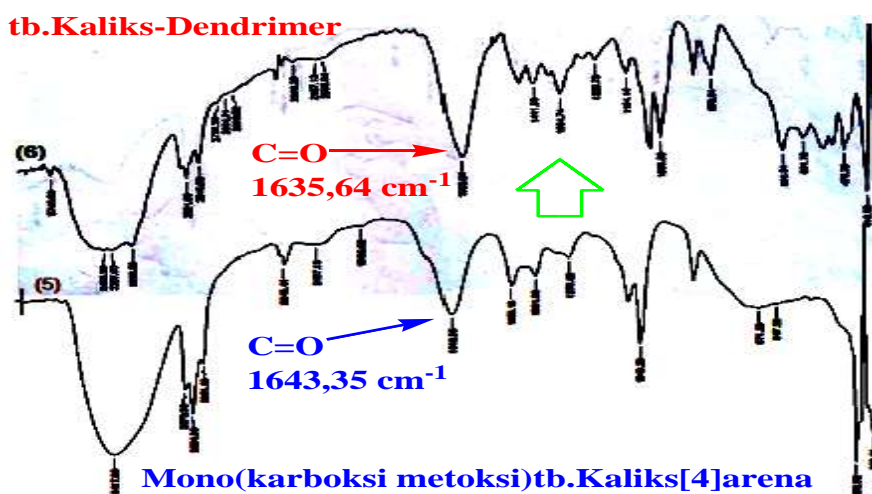
Larutan 0,142 mmol dari 1 mL tripodal dan ditambahkan dan campuran Xylol:Metanol =1:1 sebanyak 100 mL dimasukkan kedalam labu, larutan campuran bersifat sedikit basa dan direfluks selama 7 hari Sesudah penghilangan pelarut dengan penguapan, residu ditriturasi dengan dietil eter. Sesudah filtrasi, produk kasar direkristalisasi dari CHCl_3 -MeOH untuk memberikan kristal kuning pucat 20 mg (rendemen rendah), FTIR ($\text{KBr}/\text{cm}^{-1}$) ν_{HK} 2924, 09, ν_{OH} 3417,86, ν_{CH_2} 1458,18, ν_{CH_3} 1381,03,. $\nu_{\text{CO=karboksilat}}$ 1635,64 cm^{-1} . (gambar 6.)

III. Pemaparan Hasil : Analisis FTIR senyawa (1); (2); (3); (4); (5) dan (6) seperti pada gambar A, berikut:





Gambar A. Beberapa Turunan Senyawa Kaliks[4]arena yaitu : (1).p-tb.Kaliks[4]arena; (2).Mono(hidroksi)-Tri(benzoyloksi)tb.Kaliks[4]arena; (3).Mono(amino karbonil metoksi)-Tri(hidroksi)tb.Kaliks[4]arena; (4). Mono(etoksi karbonil metoksi)-Tri(benzoyloksi)tb.Kaliks[4]arena; (5).Mono(karboksi metoksi)-Tri(hidroksi)tb.Kaliks[4]arena; (6). Tert.butil-Kaliks[4]arena-Dendrimer G-1



Gambar B. Perubahan C=O/karbonil, Spektra FTIR Senyawa (5). Mono(karboksi metoksi)tb.Kaliks[4]arena menjadi senyawa (6). p-Tert.butil-Kaliks[4]arena-Dendrimer G1

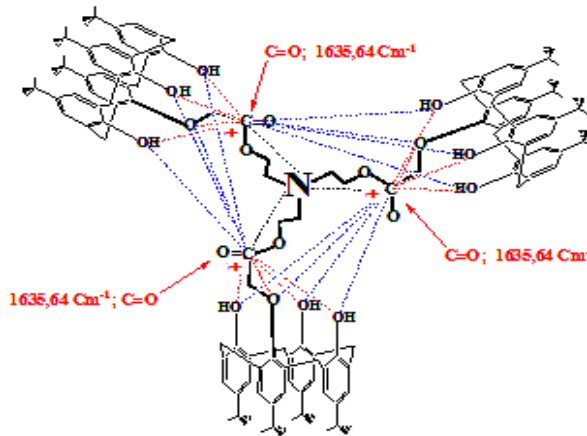
Pada gambar A terlihat bahwa hasil analisis FTIR yaitu dapat mengidentifikasi kedudukan karakter karbonil (C=O) pada gambar A(1) yaitu senyawa p-tert.butil-Kaliks[4]arena atau 5,11,17,23-tetra(t.butil)-25,26,27,28-tetra(hidroksi)kaliks[4]arena, dari spektra A(1) teridentifikasi bahwa daerah serapan antara 1650 sampai 1750 cm^{-1} tidak terlihat adanya serapan karbonil (C=O) karena struktur tb.kaliks[4]arena tidak

mengandung gugus karbonil. Pada gambar A(2) yaitu senyawa Mono(hidroksi)-Tri(benzoyloksi)tb-Kaliks[4]arena atau 5,11,17,23-tetra(t.butil)-25-(hidroksi)-26,27,28-Tri(benzoyloksi)tb.kaliks[4]arena, dari spekta A(2) teridentifikasi bahwa ada daerah serapan pada $1728,22\text{ cm}^{-1}$ yaitu adanya serapan gugus ester benzoat terlihat adanya serapan karbonil (C=O). Pada gambar A(3) yaitu senyawa Mono(amino karbonil metoksi)-Tri(hidroksi)tb-Kaliks[4]arena atau 5,11,17,23-tetra(t.butil)-25-(amino karbonil metoksi)-26,27,28-Tri(hidroksi)kaliks[4]arena, dari spekta A(3) teridentifikasi bahwa ada daerah serapan pada $1689,64\text{ cm}^{-1}$ yaitu adanya pergeseran serapan gugus C=O ester benzoat ke gugus C=O ester amida. Pada gambar A(4) yaitu senyawa Mono(etoksi karbonil metoksi)-Tri(hidroksi)tb-Kaliks[4]arena atau 5,11,17,23-tetra(t.butil)-25-(etoksi karbonil metoksi)-26,27,28-Tri(hidroksi)kaliks[4]arena, dari spekta A(4) teridentifikasi bahwa ada daerah serapan pada $1743,65\text{ cm}^{-1}$ yaitu adanya serapan gugus C=O ester etoksi. Pada gambar A(5) yaitu senyawa Mono(karboksi metoksi)-Tri(hidroksi)tb-Kaliks[4]arena atau 5,11,17,23-tetra(t.butil)-25-(karboksi metoksi)-26,27,28-Tri(hidroksi)kaliks[4]arena, dari spekta A(5) teridentifikasi bahwa ada pergeseran daerah serapan pada $1689,64\text{ cm}^{-1}$ ke daerah serapan karbonil pada $1643,35\text{ cm}^{-1}$ untuk serapan gugus mono karbonil C=O ester benzoate. Sedangkan Pada gambar A(6) yaitu senyawa p-Tert.butil-Kaliks[4]arena-Dendrimer G-1 dari spekta A(6) teridentifikasi bahwa ada pergeseran daerah serapan pada $1643,35\text{ cm}^{-1}$ ke daerah serapan karbonil pada $1635,64\text{ cm}^{-1}$ untuk serapan gugus mono karbonil C=O ester Calix-dend (besarnya serapan C=O untuk Kaliks-Dendrimer) sesuai hasil kajian bahwa dalam molekul Kaliks-Dendrimer antara beberapa gugus hidroksil dan gugus ester terjadi tarikan intramolekuler akibatnya karakter C=O akan semakin berkurang dan juga dipengaruhi adanya interaksi intramolekular antara gugus hidroksi dan gugus ester yang ada, seperti terlihat pada gambar C berikut.

Hasil kajian data FTIR gambar A: (1); (2); (3); (4); (5) dan (6), sehingga struktur sementara dapat disimpulkan bahwa Struktur Senyawa p-Tert.butil-Kaliks[4]arena-Dendrimer G-1 adalah sebagai berikut (gambar D) :

Dan hasil kajian diatas diperoleh model intra-molekular seperti pada gambar D berikut:

Model Interaksi Intramolekular Pada Senyawa t.b-Kaliks[4]arena-Dendrimer G-1



IV. Simpulan

1. Telah

tetra(t

2. Telah

a. Sen

Tert-Butil-Kaliks[4]arena-Dendrimer G-1

b. Senyawa 5,11,17,23-tetra(t.butil)-25-(amino karbonil metoksi)-26,27,28-

tri(hidroksi)Kaliks[4]arena;

c. Senyawa 5,11,17,23-tetra(t.butil)-25-(etoksi karbonil metoksi)-26,27,28-

tetra(hidroksi)Kaliks[4]arena;

d. Senyawa 5,11,17,23-tetra(t.butil)-25-(karboksi metoksi)-26,27,28-

tetra(hidroksi)Kaliks[4]arena;

e. Senyawa Tert.butil-Kaliks[4]arena-Dendrimer G-1/ senyawa target dengan rendemen masih sangat kecil.

-tetra(t.butil)-25,26,27,28-

ks[4]arena yaitu:

nozoyloksi)Kaliks[4]arena;

V. SARAN

Dalam pembuatan Senyawa tert.butil-Kaliks[4]arena-Dendrimer hasil yang diperoleh sedikit dan kurang representatife sehingga untuk kajian penyerapan tidak dilakukan , serta sampai akhir penelitian perkiraan capaian mencapai 93 % dan akan dilakukan pada tahap berikutnya selama menempuh program studi di FMIPA-UGM. Dalam rangka untuk meningkatkan hasil senyawa kaliks-dendrimer perlu dilakukan penelitian lanjutan menggunakan metode-metoda lain agar didapatkan senyawa target dengan rendemen tinggi

DAFTAR PUSTAKA:

- Anonim 1, 2005, Utilization of calix(4)arene derivatives as Adsorbens for removing enviromental pollutants, (<http://sciencelinks.JP/J.east/artcle/2005>)
- Anonim 2, <http://www.synaptec-gmbh.de/article/calix2003.pdf>
- Atkins. P.W., 1999, Kimia Fisika, jilid II, Edisi Keempat, Jakarta, Penerbit Erlangga.
- Agrawal, Y.K., and Kunji, P.S., 2005, Syntheses And Dissociation Constant Of Calix(6)arene Hidroxamic Acids, Iranian Journal of Science &Technology A, Vol. 29, No. A1
- Azfari, Z.; Bochmer, V.; Harrowfield ; Vicens, J., 2001, Calixarenes 2001, Eds, Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, Netherland.
- Arnaud-Neu, F., Barbosa, S., Berny, F., Casnati, A., Muzet, N., Pinali, A., Ungaro, R., Jose Schwing-Weil, M. And Wipff, G., 1999, Modulation os cation binding in Calix(4)arene amides : Syntheses, Complexation and Molecular Modelling Studies, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, page 1727- 1738
- Arora, V., Chawla, H. M., and Singh, S.P., 2007, Calixarenes as Sensor Materials for Recognition and Separation of Metal ions, Arkivoc, (ii), pp.172-200
- Baklaouti, L.; Cheriaa, N.; Mahouachi, M.; Abidi, R.; Kim, R.S.; Kim, Y.; Vicens, J., 2006, J. Mini-Reviews in Organic Chemistry, 3,219
- Buhlejer, E., Wehner, W., and Vogtle, F., 1985, "Cascade and Nonskin Chain like Sythesis of Molecular Cavity Topologies" Synthesis, 2, 155-158.
- Cheriaa, N., Abidi, R., Kim J. S., Kim, Y., and Vicens, J., 2005, Calixarenes Enchanced as Dendrimers. A Mini Review, JNBT, vol. 2, No.1, pp. 3-9
- Consoli, G.M.L, Cunsolo, F.; Piatelli, M., and Neri, P., 1996, Study on the Esterification of p-tert-Butylcalix(8)arena, 1996, J.Org.Chem, Vol.61 no. 6, pp. 2195-2198
- Danylyuk, O., 2007, Solid-State Complexes of Water-Soluble Calixarenes With Biorelevant Molecules, Dissertation, Institute of Physical Chemistry Polysh Academy of Sciences, Warsawa
- Darmono, 1995, Logam dan Sistem Biologi Mahluk Hidup, Jakarta-Universitas Indonesia Press.
- Firdaus, 2007, Sintesis Turunan Amina, Amida, Asam Aminoasetat, dan ester etil aminoasetat Kaliks[4]arena dan penggunaanya Sebagai Ekstraktan Ion Logam Berat Cr^{3+} , Cd^{2+} , dan Pb^{2+} , Disertasi Doktor Pascasarjana Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.
- Groenen, L.C., Ruel, B.H.M, Casnati, A., Verboom, W., Pochini, A., Ungaro, R., and Reinhoudt, D.N., 1991, Synthesis of Monoalkylated Calix[4]arenes via, Direct Alkylation, Tetrahedron Vol.47, No.39, pp 8379-8384
- Gonzales, F. S., Pinedo, A. T., and Ortega, A. S., 2000, Regioselective Monoalkylation Syntheses of Homodimer Calixarenes, J. Org. Chem., pp. 4409-4414

- Gutsche, C.D., 1981, The Synthesis, Characterization, and Properties of The Calixarenes From p-tert.butylphenol, *J. Am. Chem. Soc.* 10, 3783-3785)
- Gutsche, C.D., 1998, Calixarenes Revisited; Stoddart, J.F., Ed.; Monographs in Supramolecular Chemistry, Royal Society of Chemistry, London
- Gutsche, C.D., 1989, "Calixarenes," in Monograph in Supramolecular Chemistry, J. Stoddart, Ed., Royal Society of Chemistry, Cambridge, Mass, USA
- Gabauer, V.F.S, 1998, Calixarene-Kiesegele: Unterschiedlichgrobe Makrocyclen als Chromatographische Selektoren in HPLC, Dissertation, Mathematisch Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät.
- Gutsche, C.D., and Iqbal, M., 2005, Organic Syntheses, Inc. All Rights Reserved
- Gharib, F., Ganjali, S. T., Eslamipناه, M., Mazooji, R., and Ebrahimi, S., 2006, Complexation onzyloxf Di and Tetra-Benyloxy Ether Derivatives of Calix[4]arene With Alkali Metal Cations, *Acta Chem.Slov*, 53, pp. 424-427
- Hyo K. L., Yeo H., Park D. H., dan Jeon S., 2003, Synthesis of Azo- Functionalized-Calix(4) arene and Its Application to Chloride-Selective Electrode as Ionophores, *Bull Korean Chem. Soc.*, vol 24, no: 12, pp. 1737-1741
- Hawker, C.J.; Frechet, J.M.T., 1990, Preparation of Polymer with controlled molecular architecture. A New Convergent approach to dendritic macromolecules, *J. Am. Chem. Soc.* , vol. 112, pp. 7638 – 7647
- Hodge, P., 1993, Polymer Sciences brances out. *Nature*, vol. 362, pp. 18 -19
- Hamilton, K., 1995, Syntheses, Characterization, and Aaplication of Water-Soluble Chiral Calix[4]arene derivatives in Spectroscopy and Capillary Electrokinetic Chromatography . A Dissertation , B.S., Southern University
- Kuswandi, B. dan. Dwi Imaratul, 2002, Penentuan ion Cu(II) dalam sampel air secara spektrofotometri Berbasis Reagen Kering TAR/PVC, *Jurnal Ilmu Dasar*, vol. 3, no.2, hal 86-91
- Kim, J. M., Chun, J. C., and Nam, K. C., 1997, Selective Acyl and Alkylation of Monobenzoyl p-tert.butyl Calix(4)arene, *Bull. Korean Chem*, vol. 18, No. 4, pp. 409-415
- Kyoto Univ./ <http://sciencelinks.JP/J.east/artcle/2005>).
- Maming, 2008, Transpor Cr(III), Cd(II), Pb(II), dan Ag(I) Melalui membran cair ruah yang mengandung turunan karboksilat, ester, dan amida p-tert.butylkaliks[4]arena sebagai pengemban ion, Disertasi Doktor Pascasarjana, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.
- Mogck, O., Parzuchowski, P., Nissinen, M., Bohmer, V., Rokicki, G., and Rissanen, K., 1998, Covalently Linked Multi-Calixarenes, *Tetrahedron*, Vol. 54, pp. 10053 - 10068

- Mori, M., Hirayama, A., Tsue, H, dan Tanaka, S., 2007, Use Of an Amphiphilic Calix[4]arene With Sulfonate Funcionality At The Lower Rim As Buffer Additive In Capillary Electroforesis, *Acta Chromatographica*, No. 9, pp.73-80
- Ma, B.Q., Zhang, Y., Coppens, P., 2001, Multiple Structure in Supramolecular Solids: Benzophenone Embedded in Three Different C-Methylcalix[4]resorcinarene/bipyridine Frameworks, *Crystal Growth & Design*, vol. 1, no. 4, pp. 271-275 (<http://pubs.acs.org/crystal>)
- Mocerino, M., Mishima, K., Nishioka, H., Yoneda, A., and Ouchi, M., 2001, Solvent Ekxtraction of Metal Picrates with Calix(4)arene Derivatives, *Analytical Sciences*, Vol. 17
- Maouhachi, M.; Othman, A.B., Cheriaa, N., Abidi, R. And Vicens, J., 2007, Synthesis of calix dendrimers, *JNBT*, vol. 4, no.1, pp. 1-8
- Maouhachi, M.; Othman, A.B., Thuery, P., Abidi, R., Jung, J.WW., Kim, J.S., and Vicens, J., 2006, Novel calixarena-based hyperbranched molecules with N-multidentate chelating sites, *JNBT*, vol. 2, no. 1, pp. 17-23
- Maming, 2008, Transfor Cr(III), Pb(II), dan Ag(I) Melalui Membran Cair Buah Yang Mengandung Turunan Karboksilat, Ester, dan Amida p-t.butilkaliks[4]arena Sebagai Pengemban Ion, Disertasi Doktor Pascasarjana UGM, Yogyakarta
- Newkome, G.R.; Yao, Y.Q.; Baker, G.R., and Gupta, V.K., 1985, Cascade molecules: A new approach to micelles, *A[27]-arborol.*, *J. Org. Chem.*, Vol. 50, pp. 2003-2006
- Othman. A.B., Lee, Y.H., Ohto, K., Abidi, R., Kim, Y., Vicens, J., 2008, Multi-Calixarenes With Multidentate Coordination Sites, *J. Incl. Phenom Macrocycl Chem.*, 62, 187-191
- No, K., and Koo, H.J., 1994, Conformations of the Acyl Esters of p-tert.butylcalix[4]arene and Calix[4]arene, *Bull Korean Chem. Soc.* Vol. 15, No. 6 pp: 483-488
- Othman. A.B., Lee, Y.H., Ohto, K., Abidi, R., Kim, Y., Vicens, J., 2008, Multi-Calixarenes With Multidentate Coordination Sites, *J. Incl. Phenom Macrocycl Chem.*, 62, 187-191
- Perrin, R., Lamartine, R., 1993, The Potensial Industrial Aplications of Calixarenes, *Pure & Appl. Chem.*, vol. 65, No. 7., pp. 1549-1559
- Pharmainfo.Net., [http:// dendrimer-overview. htm](http://dendrimer-overview.htm))
- Qureshi, I., Memon, S., Yilmas, M., 2008, Extraction and Binding Effisiensi of Calix(8)arene Derivative Toward Selected Transition Metals, *Pak. J. Anal. Environ. Chem.* Vol.9, No. 2, pp. 96-100
- Roundhill, D. M., 2004, Strategies for The Removal of Toxic Metal from Soils and Waters, *Journal of Chemical Education*, vol.81, no.2, pp. 275-282
- Rumppe, J.L., dan Delmau, L., 2003, Evaluation of Factors Affeting Cesium Extraction Performance by Calix[4]arene Derivatives, *Mississippi State*

- University dan Cornell University, U.S. Department of Energy Journal of Undergraduate Research, <http://www.scied.science.doe.gov>
- Sarjono, R. E., 1999, Sintesis Kaliksarena dari Minyak Adas dan Penggunaannya Sebagai Penjebak Kation Logam Berat, Tesis, Program Studi Ilmu Kimia, FMIPA, Program Pasca Sarjana, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta
- Sardjono, R.E., Dwiyantri, G., Aisyah, S., Khoirunnisa, F., 2009, The Synthesis of Calix[4]Resorcinarene From Cassia Oil and Its Application For Solid Phase Extraction of Heavy Metals Hg(II) and Pb(II), Prosiding Seminar Bersama UKM-ITB VIII, 23-34
- Siswanta, D., 1993, Design and Synthesis of Highly Selective Ammonium Ionophores for an Ion Selective Electrode, Thesis, Keio University, Yokohama.
- Shamsipur M., Sohrab E., Absollah Y., Hashem S. Dan Ali R. S., 2004, Hydroxy Thioxanthone as Suitable Neutral Ionophores for The Preparation of PVC-Membrane Potentiometric Sensors for Aluminium (III) ion, Analytical Sciences, vol.20, pp.301-306
- Shinkai, S., 1997, Novel Cavity Design Using Calix(n)arene Skeleton: Toward Molecule Recognition and metal binding, . Chem.Rev., 97, American Chemical Society, 1714
- Sykes, P., terjemahan Hartono, A.J., Sugiharjo, C. J., Leo Broto dan Sukartini, 1989, Penuntun Mekanisme Reaksi Organik, Gramedia Jakarta.
- Tung C. H., and Ji, H. F., 1997, A Novel Host Molecule p-[1-(4-hydroxyphenyl)-1-methylethyl]-calix[8]arene. Synthesis and Complexation Properties in non-aqueous Polar Solution, J. Chem. Soc., Perkin Trans 2, pp.185-188
- Utomo, S.B., 2007, Sintesis Polipropilkaliks(4)arena dari p-t-Butilfenol Untuk Adsorpsi Pb(II), Tesis, Program Studi Ilmu Kimia, FMIPA, Sekolah Pascasarjana, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.
- Vicens, J., 2007, Synthesis of Calix Dendrimers, Arkivoc, x, pp. 49-56
- Vicens, J., Bohmer, V., 1991, Calixarenes: a Versatile a Class Macrocyclic Coumpounds; Eds. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherland
- Xu Fengting, 2005, Dendrimer on Substrate: Interfacial and physical Intermixing, Desertation, University of Pittsburgh, p. 1-177
- Ye, Z. F., Wang, Y.P., Liu, Y.S., Jiang, Z.L., She, X., Zhu, L.G., and Shi, X.F., 1999, Transport of Na^+ , K^+ Ions in a Building Pseudo-Emulsion Liquid Membrane System with p-t-Butylcalixarenes as Carriers, J. Memb.Sci, 163, 367-372
- Yang, F. F., Guo, H., Y., Lin J. R., and Chen, Y. Y., 2003, Synthesis and Absorption Properties of Calix(6)amides-based Polymers, Chinese Chemical Letters, Vol. 14, No.5, pp 453-455

