

**SINTESIS DAN KARAKTERISASI C-HEKSIL KALIKS[4]RESORSINARENA  
DARI KONDENSASI RESORSINOL - HEPTANAL**  
(*SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF C-HEXYL  
CALIX[4]RESORCINARENA FROM RESORCINOL-HEPTANAL CONDENSATION*)

**Desi Suci Handayani\*, Zainal Arifin Almaqqomul Amin, Triana Kusumaningsih,  
Abu Masykur**

Jurusan Kimia, FMIPA, Universitas Sebelas Maret, Jl. Ir. Sutami No 36A Ketingan  
Surakarta 57126

\*email: desi\_sh2006@yahoo.co.id

*Received 10 December 2013, Accepted 27 January 2014, Published 04 March 2014*

**ABSTRAK**

Sintesis C-heksil kaliks[4]resorsinarena melalui reaksi kondensasi antara resorsinol dan heptanal dengan katalis HCl telah diteliti. Sintesis dilakukan dengan rasio resorsinol : heptanal (1:1) menggunakan metode refluks selama 6 jam dalam pelarut etanol. Analisis struktur hasil sintesis dilakukan dengan spektroskopi FTIR dan <sup>1</sup>H-NMR, sedangkan untuk karakterisasi dilakukan dengan penentuan titik leleh. Hasil sintesis berupa serbuk coklat kekuningan dengan rendemen sebesar 99,43 % dengan titik leleh lebih dari 300 °C. Analisis struktur dengan spektroskopi FTIR dan <sup>1</sup>H-NMR diketahui adanya vibrasi dan sinyal yang khas dari golongan kaliks[4]resorsinarena, yaitu jembatan CH. Vibrasi jembatan CH muncul pada bilangan gelombang 1445 cm<sup>-1</sup> dan 1456 cm<sup>-1</sup>, sedangkan sinyal jembatan CH muncul pada pergeseran kimia 4,17 - 4,21 ppm.

**Kata Kunci:** C-heksil kaliks[4]resorsinarena, heptanal, karakterisasi, resorsinol, sintesis

**ABSTRACT**

Synthesis of C-hexyl calix[4]resorcinarene through condensation reaction between resorcinol and heptanal with HCl catalyst has been investigated. Synthesis conducted by the ratio of resorcinol: heptanal (1:1) using reflux for 6 hours in ethanol. Structural analysis of the product was done by FTIR and <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy, while the characterization was done by determining melting point. The product was golden brown powder with a yield 99.43% and melting point more than 300 °C. Structural analysis with FTIR and <sup>1</sup>H-NMR known vibration and signals characteristic of calix[4]resorcinarene group, the vibrations of the CH bridge. Vibration of CH bridge appearance at wave number 1445 cm<sup>-1</sup> and 1456 cm<sup>-1</sup>, while signal of CH bridge appearance at chemical shifts from 4.17 to 4.21 ppm.

**Keywords:** characterization, C-hexyl calix[4]resorcinarene, heptanal, resorcinol, synthesis

## PENDAHULUAN

Kaliksarena merupakan suatu kelompok senyawa makromolekul siklik yang tersusun atas satuan-satuan aromatik. Satuan aromatik satu dan lainnya saling terhubung melalui suatu jembatan *methylene* membentuk suatu rongga dengan gugus aktif didalamnya, yang memungkinkan senyawa ini digunakan sebagai molekul inang (*host*) bagi molekul lain (*guest*), baik berupa anion, kation, maupun senyawa netral. Berdasarkan mekanisme reaksi kaliks[4]resorsinarena (Gutsche, 1989), reaksi sintesis kaliks[4]resorsinarena merupakan suatu reaksi substitusi elektrofilik.

Kaliks[4]resorsinarena merupakan salah satu senyawa turunan dari kaliksarena. Kaliksarena ini dapat disintesis dari resorsinol ataupun senyawa turunannya dan berbagai jenis aldehida, baik aldehida alifatik maupun aromatik. Struktur kaliks[4]resorsinarena akan berbeda untuk setiap aldehida. Beberapa aldehida alifatik yang telah digunakan untuk sintesis kaliks[4]resorsinarena adalah asetaldehida (Qi *et al.*, 2009), heksanal (Kazakova *et al.*, 2007), dodekanal (Mayo, 2006), dan 3-(4-bromofenil)propanal (Tunstad *et al.*, 1989). Adapun beberapa aldehida aromatik yang telah digunakan, diantaranya 4-hidroksibenzaldehida (Echigo *et al.*, 2009), 4-hidroksi-3-metoksibenzaldehida (Sardjono *et al.*, 2008), anisaldehida (Utomo *et al.*, 2011), dan sinamaldehida (Sardjono *et al.*, 2009).

Selain jenis aldehida, jenis resorsinol pun dapat divariasikan, misalnya 2-nitroresorsinol dan 2-bromoresorsinol (Tunstad *et al.*, 1989). Katalis yang digunakan juga dapat bervariasi, beberapa diantaranya: HCl, AlCl<sub>3</sub>, SnCl<sub>3</sub>, BF<sub>3</sub>O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, katalis asam tipe Keggin (H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>) (Hedidi *et al.*, 2006), dan asam *p*-toluensulfonat (Roberts *et al.*, 2001).

Salah satu contoh kaliksarena adalah C-metil kaliks[4]resorsinarena yang telah diaplikasikan sebagai adsorben Pb(II) dan Cr(III) (Jumina *et al.*, 2011). Selain itu, turunan tetradodesiloksibenzilkaliks[4]resorsinarena mampu mengadsorpsi zat warna azo dalam pelarut air (Kazakova *et al.*, 2012).

Luasnya aplikasi dari senyawa kaliksarena tersebut, peneliti menjadi tertarik untuk melakukan sintesis salah satu turunan kaliks[4]resorsinarena, yaitu C-heksil kaliks[4]resorsinarena. Dalam publikasi ini, kami menggambarkan salah satu cara untuk mendapatkan kaliks[4]resorsinarena dengan bahan dasar resorsinol-heptanal dan HCl sebagai katalis.

## METODE PENELITIAN

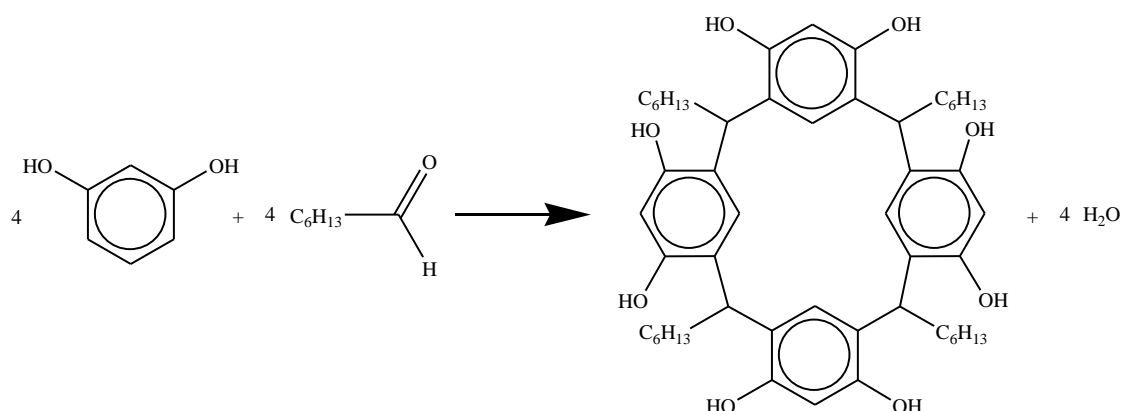
Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini meliputi: alat gelas, satu set alat refluks, neraca analitik AND GF-300, *hot plate* dengan *magnetic stirrer* Thermolyne, termometer, desikator, *rotary evaporator* Buchi Switzerland, pipa kapiler, *melting point apparatus* Stuart SMP10, spektroskopi FTIR Prestige 21 model 8201 PC, dan spektroskopi  $^1\text{H-NMR}$  Jeol AS 500. Bahan-bahan yang dibutuhkan dalam penelitian ini meliputi: resorsinol (Merck), heptanal p.a (Merck), etanol p.a (Merck), dan HCl 37 % (Merck).

## Prosedur

Kedalam labu alas bulat dimasukkan resorsinol (0,2 mol; 22,02 g), heptanal (0,2 mol; 22,80 g), dan etanol (60 mL). Campuran diaduk hingga terbentuk larutan homogen, kemudian kedalamnya ditambahkan 0,5 mL HCl pekat dan direfluks selama 6 jam. Hasil refluks dihilangkan pelarutnya dengan *rotary evaporator*. Padatan yang diperoleh dikeringkan dalam desikator.

## PEMBAHASAN

Reaksi kondensasi resorsinol-heptanal dengan katalis HCl (Gambar 1) menghasilkan serbuk coklat kekuningan dengan rendemen 99,43 % dan titik leleh lebih dari 300 °C. Analisis struktur hasil sintesis dilakukan dengan spektroskopi FTIR dan  $^1\text{H-NMR}$ .

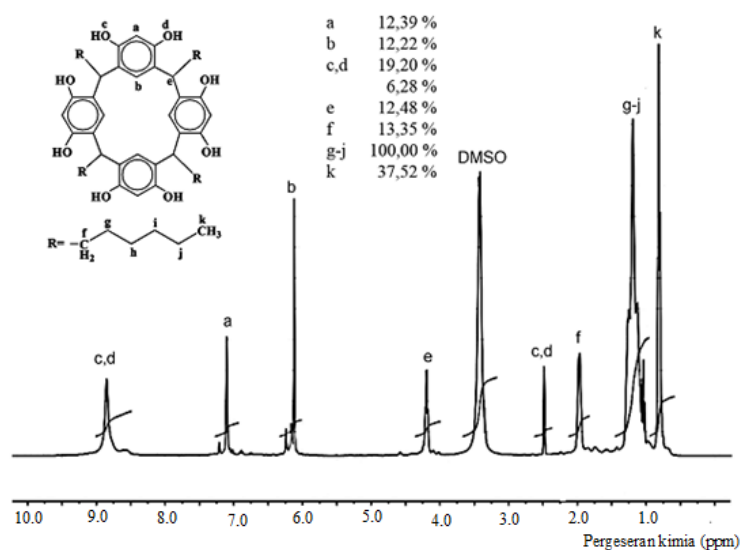


**Gambar 1.** Sintesis C-heksil kaliks[4]resorsinarena.

Analisis dengan spektroskopi FTIR dilakukan untuk mengetahui vibrasi gugus fungsi dari suatu senyawa. Golongan kaliks[4]resorsinarena mempunyai vibrasi khas, yaitu jembatan CH yang muncul pada bilangan gelombang sekitar  $1430\text{ cm}^{-1}$  (Utomo, 2011). Pada spektrum FTIR senyawa hasil sintesis, vibrasi C-H tersebut muncul pada

bilangan gelombang  $14445\text{ cm}^{-1}$  dan  $1456\text{ cm}^{-1}$ . Selain jembatan CH, spektrum FTIR juga menunjukkan adanya vibrasi OH pada  $3279\text{ cm}^{-1}$ , C-C aromatik pada  $1618\text{ cm}^{-1}$  dan  $1501\text{ cm}^{-1}$ , dan vibrasi  $\text{CH}_3$  pada  $1377\text{ cm}^{-1}$ . Senyawa hasil sintesis dimungkinkan membentuk ikatan hidrogen antar molekul yang ditunjukkan dengan adanya pergeseran vibrasi OH menjadi lebih rendah (vibrasi OH bebas muncul pada  $3600\text{ cm}^{-1}$ ).

Analisis dengan spektroskopi  $^1\text{H-NMR}$  bertujuan untuk mengetahui perbedaan dari proton-proton dalam molekul, lingkungan elektronik dari setiap jenis proton, berapa banyak proton dari setiap jenis proton yang ada, dan lingkungan dari sebuah proton dengan tetangganya. Spektrum  $^1\text{H-NMR}$  C-heksil kaliks[4]resorsinarena pada Gambar 2 menunjukkan adanya 9 sinyal yang menandakan adanya 9 macam proton yang mempunyai lingkungan berbeda.  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  7,10 (s, 4H,  $\text{H}_a$ ),  $\delta$  6,12 (s, 4H,  $\text{H}_b$ ),  $\delta$  8,85 (s, 6H,  $\text{H}_{c,d}$ ),  $\delta$  2,48 (s, 2H,  $\text{H}_{c,d}$ ),  $\delta$  4,19 (t, 4H,  $\text{H}_e$ ),  $\delta$  1,97 (m, 4H,  $\text{H}_f$ ),  $\delta$  1,27-1,02 (m, 32H,  $\text{H}_{g-j}$ ),  $\delta$  0,80 (t, 12H,  $\text{H}_k$ ). Adanya pergeseran kimia pada 4,19 ppm yang mengindikasikan jembatan CH menunjukkan telah terbentuknya C-heksil kaliks[4]resorsinarena.



**Gambar 2.** Spektrum  $^1\text{H-NMR}$  dari C-heksil kaliks[4]resorsinarena.

## KESIMPULAN

Sintesis C-heksil kaliks[4]resorsinarena melalui reaksi kondensasi antara resorsinol dan heptanal menggunakan katalis HCl menghasilkan serbuk coklat kekuningan dengan rendemen sebesar 99,34 %.

## DAFTAR PUSTAKA

- Echigo., Masatoshi and Dai O., 2009, Development of New Phenylcalix[4]resorcinarene: Its Application to Positive-Tone Molecular Resist for EB and EUV Lithography, *Proc. of SPIE*, vol. 7273.72732Q.
- Hedidi, M., Hamdi S. M., Mazari T., Boutemour B., Rabia C., Chemat F., and Hamdi M., 2006, Microwave-Assisted Synthesis of Calix[4]resorcinarenes, *Tetrahedron*, vol. 62, no. 24, pp. 5652-5655.
- Jumina., Sardjono R. E., Siswanto D., Santosa S. J., and Ohto K., 2011, Adsorption Characteristics of Pb(II) and Cr(III) onto C-Methylcalix[4]resorcinarene, *Journal Korean Chem. Soc*, vol. 55, no. 3, pp. 454-462.
- Kazakova, E.K., Syakaev, V. V., Morozova, J. E., Makarova, N. A., Muslinkina, L. A., Evtugyn, G. A., and Konovalov, A. I., 2007, Stable Complexes of Tertiary Ammonia Derivative of Phenothiazine with Tetramethylsulfonated Resorcin[4]arenes Obtained under Substoichiometric Conditions, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, vol. 59, pp. 143-154.
- Kazakova, E. K., Morozova, J. E., Mironova, D. A., and Konovalov, A. I., 2012, Sorption of Azo Dyes from Aqueous Solutions by Tetradodecyloxybenzyl calix[4]resorcinarene derivatives, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, vol. 74, pp. 467-472.
- Mayo, D. H., 2006, *Protonation and Solvent Effects on A Resorcin[4]arene Based Cavitand*, A Senior Honors Thesis, The Ohio State University.
- Qi, F., and Shi Wen, F., 2009, Effect of C-Tetramethyl Calix[4]resorcinarene Acrylate on Curing Behavior and Film Properties of Thiol-acrylate Coating System, *Chem Res Chinese Universities*, vol. 25, no. 5, pp. 760-766.
- Roberts, B. A., Cave G. W. V., Raston C. L., and Scott J. L., 2001, Solvent-Free Synthesis of Calix[4]resorcinarenes, *Green Chem*, vol. 3, pp. 280-284.
- Sardjono, R. E., Dwiyantri G., Aisyah S., and Khoerunnisa F., 2009, The Synthesis of Calix[4]resorcinarene from Cassia Oil and Its Application for Solid Phase Extraction of Heavy Metal Hg(II) and Pb(II), *Prosiding Seminar Kimia Bersama UKM-ITB VIII*.
- Sardjono, R. E., Jumina, Nurwahidin, A. W., Taufik, Sastrohamidjojo, H., and Santoso, S. J., 2008, Adsorption characteristics of Pb(II) onto C-4-Hydroxy-3-methoxyphenyl calix[4]resorcinarene in Batch and Fixed Bed Column Systems, *Proceeding of The International Seminar on Chemistry 2008*, pp. 419-425.
- Tunstad, L. M., J. A. Tucker, E. Daicanale, J. Weiser, J. A. Bryant, J.C. Sherman, R. C. Helgeson, C. B. Knobler, and D. J. Cram., 1989, Host-Guest Complexation 48. Octol Building Blocks for Cavitands and Carcerands, *Journal Organic Chemistry*, vol 54, no 6, pp. 1305-1312.
- Utomo, S.B., Jumina, Siswanta, D., Mustofa, and Kumar, N., 2011, Synthesis of Thiomethylated Calix[4]resorcinarene Based On Fennel Oil Via Chloromethylation, *Indonesian Journal Chemistry*, vol. 11, no. 1, pp. 1-8.