

SYNTHESIS AND CONFORMATION OF *p*-(AMINO)BUTOXYCALIX[4]ARENE*Sintesis dan Konformasi p-(Amino)Butoksikaliks[4]Arena*Firdaus<sup>1,\*</sup>, Jumina<sup>2</sup> and Hardjono Sastrohamidjojo<sup>2</sup><sup>1</sup>Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Hasanuddin University, Jl. Perintis Kemerdekaan Km 10 Makassar Indonesia 90245<sup>2</sup>Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Gadjah Mada University, Sekip Utara Yogyakarta Indonesia 55281

Received 25 January 2007; Accepted 23 February 2007

## ABSTRACT

Derivatization of 5,11,17,23-tetra-*t*-butyl-25,26,27,28-tetrahydroxycalix[4]-arene to 5,11,17,23-tetra-amino-25,26,27,28-tetrabutoxycalix[4]arene compound via etherification, ipso nitration, and reduction reactions, respectively has been conducted. The etherification reaction was carried out by refluxed the mixture of 5,11,17,23-tetra-*t*-butyl-25,26,27,28-tetrahydroxy-calix[4]arene, 1-bromobutane, NaI, and NaH in solvent mixture of THF-DMF (10:1 v/v) and nitrogen atmosphere for 4 hours to resulted 5,11,17,23-tetra-*t*-butyl-25,26,27,28-tetrabutoxycalix[4]-arene 84% in yield; ipso nitration reaction was carried out by stirred the mixture of 5,11,17,23-tetra-*t*-butyl-25,26,27,28-tetrabutoxycalix[4]arene and HNO<sub>3</sub> 100% in solvent mixture of dichloromethane-acetic acid glacial (1:1 v/v) for 2 hours and than refluxed for 1 hour to resulted 5,11,17,23-tetra-nitro-25,26,27,28-tetra-butoxycalix[4]arene 50% in yield; and reduction reaction was carried out by refluxed the mixture of 5,11,17,23-tetra-nitro-25,26,27,28-tetrabutoxycalix[4]arene and SnCl<sub>2</sub>/HCl reductor in ethanol solvent for 6 hours to resulted 5,11,17,23-tetra-amino-25,26,27,28-tetrabutoxycalix[4]arene 67% in yield. In the etherification reaction, the conformation of calix[4]arene compound was converted from cone to partial cone; but in the followed reactions, i.e. nitration and reduction reactions, the conformation of calix[4]arene compounds were remain in partial cone.

**Keywords:** aminobutoxycalixarene, conformation, etherification, ipso nitration, reduction.

## PENDAHULUAN

Ketertarikan para kimiawan terhadap golongan senyawa kaliksarena meningkat dengan cepat sejak senyawa ini diperkenalkan oleh Gutsche *et al.* pada tahun 1978 [1]. Senyawa induk *p-t*-butilkaliks[4]arena atau 5,11,17,23-tetra-*t*-butil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]arena mengandung dua bagian struktur yang menarik. Pada bagian bawah cincin terdapat empat gugus hidroksil dengan posisi yang sangat dekat satu sama lain sehingga dapat digunakan untuk mengikat atau mengangkut kation, sedangkan pada bagian atas cincin terdapat rongga hidrofobik yang potensial sebagai pengompleks molekul netral [2]. Modifikasi gugus fungsi pada bagian bawah dan/atau atas cincin akan menghasilkan berbagai macam senyawa turunan kaliksarena dengan selektivitas yang berbeda-beda terhadap ion atau molekul tamu yang kecil [3]. Masuknya gugus ester, keto, atau amida ke bagian bawah cincin membuat senyawa ini berada dalam konformasi *cone* dan membuatnya menjadi selektif terhadap kation natrium [2].

Penelitian tentang sintesis senyawa turunan kaliksarena dan penggunaannya sebagai ekstraktan ion logam berat baru mencakup modifikasi gugus bawah cincin, yaitu turunan kaliksarena bergugus bawah OCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H [4] dan yang mengandung N seperti gugus

azo dan amida [5-6]. Beberapa hasil penelitian memperlihatkan bahwa senyawa kaliksarena dengan gugus mengandung atom N seperti gugus azo dan amida lebih selektif terhadap ion logam berat daripada terhadap ion logam alkali. Senyawa *p*-fenilazokaliks[6]arena lebih selektif terhadap Ag<sup>+</sup>, Hg<sup>+</sup>, dan Hg<sup>2+</sup> daripada terhadap Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, Cr<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, dan Al<sup>3+</sup> [5]; senyawa turunan amida kaliks[4]arena lebih selektif terhadap Ag<sup>+</sup> dan Au<sup>3+</sup> daripada terhadap Pd<sup>2+</sup> dan Pt<sup>4+</sup> [6].

Salah satu persyaratan yang harus dipenuhi suatu senyawa yang dapat menjadi reseptor ion/molekul yang baik adalah harus kaku dan mempunyai bentuk dan ukuran rongga yang cocok dengan ion/molekul tamu. Senyawa induk kaliks[4]arena mempunyai empat macam konformasi, yaitu *cone*, *partial cone*, *1,2-alternate*, dan *1,3-alternate* [7]. Pada suhu kamar, senyawa ini di dalam larutan mudah berubah dari satu konformasi ke konformasi yang lain. Akan tetapi, masuknya gugus besar pada oksigen fenolatnya akan membuat senyawa tersebut dominan dalam satu konformasi dan bekerja sebagai reseptor yang baik [8]. Berdasarkan pemikiran Nam *et al.* [8] serta hasil penelitian Nomura *et al.* [5] dan Ohto *et al.* [6] sebagaimana telah disebutkan di atas maka dengan melakukan fungsionalisasi gugus atas cincin kaliks[4]arena dengan gugus amino dan memasukkan

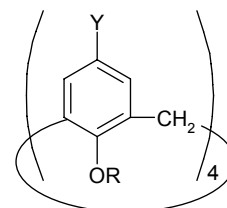
\* Corresponding author. Tel/Fax : +62411586498;  
Email address: firdaus\_taddaga@yahoo.co.id

gugus butil pada gugus bawah cincin (senyawa **1** pada Gambar 1) akan diperoleh suatu senyawa yang berstruktur kaku dan dapat diharapkan menjadi penjerat ion-ion logam berat yang baik. Sepanjang penelusuran literatur yang penulis telah lakukan, penulis belum pernah menemukan bahwa senyawa tersebut telah disintesis.

Sintesis senyawa *p*-(amino)butoksikaliks[4]arena atau 5,11,17,23-tetra-amino-25,26,27,28-tetrabutoksikaliks[4]arena adalah suatu bentuk upaya fungsionalisasi gugus atas cincin kaliks[4]arena untuk menjerat ion-ion logam, khususnya ion-ion logam berat. Untuk keperluan terapan, senyawa produk fungsionalisasi seperti ini mempunyai suatu keunggulan bila diperlukan proses immobilisasi sebelum digunakan. Sebagaimana proses immobilisasi *p*-*t*-butilikaliks[4]arena di atas permukaan silika [9], gugus yang berinteraksi dengan silika sebagai fasa pendukung adalah gugus -OH (gugus bawah). Di dalam kondisi seperti itu, gugus -OH tersebut tidak akan aktif lagi di dalam pembentukan kompleks dengan ion logam. Keberadaan gugus -NH<sub>2</sub> pada bagian atas cincin kaliks[4]arena menyebabkan senyawa tersebut tetap mempunyai kemampuan membentuk kompleks dengan ion-ion logam. Di samping itu, immobilisasi dapat pula dilakukan melalui gugus NH<sub>2</sub> bilamana yang dikehendaki gugus bawah cincin kaliks[4]arena yang tetap aktif.

Sintesis senyawa *p*-(amino)butoksikaliks[4]arena dari *p*-*t*-butilikaliks[4]arena melibatkan pula sintesis dua senyawa-antara, yaitu *p*-(*t*-butil)butoksi-kaliks[4]arena atau 5,11,17,23-tetra-*t*-butil-25,26,27,28-tetrabutoksikaliks[4]arena (**2a**) dan *p*-(nitro)butoksikaliks[4]arena atau 5,11,17,23-tetranitro-25,26,27,28-tetrabutoksikaliks[4]arena (**2b**) (Gambar 1). Senyawa **2a** telah disintesis oleh Iwamoto *et al.* [10] melalui reaksi eterifikasi *p*-*t*-butilikaliks[4]arena menggunakan 1-bromobutana dan katalisator NaH. Metode ini menghasilkan senyawa **2a** sebagai campuran konformer *cone* 37 % dan *partial cone* 39 %. Produk reaksi yang merupakan campuran dari dua konformer ini dipandang kurang baik untuk reaksi selanjutnya karena dapat memberikan produk yang merupakan campuran konformer yang lebih rumit lagi, dan pada akhirnya akan menimbulkan inkonsistensi di dalam penerapannya sebagai ligan. Untuk mengarahkan produk reaksi kepada satu macam konformer maka metode tersebut perlu dilakukan modifikasi, salah satu yang telah dilakukan adalah dengan menggunakan pengalkilasi bergugus pergi yang lebih baik daripada 1-bromobutana, yakni 1-iodobutana. Senyawa **2b** adalah suatu senyawa yang juga belum pernah disintesis sebelumnya. Meskipun demikian, senyawa ini dapat disintesis melalui reaksi *ipso nitras* yang diadopsi dari metode Verboom *et al.* [11].

Konversi senyawa **2b** menjadi senyawa **1** melibatkan reaksi reduksi gugus nitro. Reduksi gugus nitro pada senyawa kaliks[4]arena dapat dilakukan



- R = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, Y = NH<sub>2</sub> : senyawa **1**  
 R = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, Y = *t*-Bu : senyawa **2a**  
 R = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, Y = NO<sub>2</sub> : senyawa **2b**

**Gambar 1** Senyawa *p*-(amino)butoksikaliks[4]arena dan senyawa-antara di dalam sintesisnya

dengan dua metode, pertama adalah menggunakan reduktor SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O dalam pelarut etanol [8, 12], dan kedua adalah menggunakan reduktor H<sub>2</sub>/serbuk Ni di dalam pelarut toluena [13]. Berdasarkan pertimbangan kesederhanaan metode maka konversi senyawa **2b** menjadi senyawa **1** dilakukan dengan menggunakan metode yang pertama. Akan tetapi, pada percobaan pendahuluan yang dilakukan untuk mengkonversi senyawa **2b** menjadi senyawa **1**, ternyata metode tersebut tidak dapat mereduksi semua gugus nitro yang terdapat dalam senyawa **2b**. Metode ini menghasilkan senyawa **1** setelah dilakukan sedikit modifikasi, yaitu dengan melarutkan SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O di dalam HCl pekat sebelum ditambahkan ke dalam sistem reaksi. Di samping senyawa target **1** dan senyawa-antara **1a** dan **2b** di atas, di dalam penelitian ini dilakukan pula sintesis senyawa *p*-*t*-butilikaliks[4]arena untuk digunakan sebagai bahan baku. Sintesis senyawa tersebut kebanyakan dilakukan dengan menggunakan metode Gutsche, *et al.* [14]; akan tetapi berdasarkan pertimbangan kesederhanaan metode pula maka di dalam penelitian ini, senyawa tersebut disintesis menurut metode yang telah dimodifikasi oleh Gutsche dan Iqbal [15].

Konformasi suatu senyawa kaliks[4]arena adalah salah satu hal yang penting untuk diketahui sebelum menguji kemampuan senyawa tersebut dalam menjerat kation, anion, atau molekul netral [16]. Analisis konformasi suatu senyawa kaliks[4]arena dapat dilakukan melalui metode spektroskopi <sup>1</sup>H-NMR dan <sup>13</sup>C-NMR; meskipun di dalam hal ini, metode <sup>13</sup>C-NMR kurang banyak membantu dibanding dengan metode <sup>1</sup>H-NMR [7]. Setiap konformer senyawa kaliks[4]arena memberikan pola sinyal <sup>1</sup>H-NMR gugus metilen jembatan (Ar-CH<sub>2</sub>-Ar) yang khas [7, 10, 17-18]. Proton metilen jembatan konformer *cone* memberikan sepasang sinyal *doublet*, konformer *partial cone* memberikan dua pasang sinyal *doublet* atau sepasang *doublet* dan satu *singlet*, konformer 1,2-*alternate* memberikan satu sinyal *singlet* dan dua sinyal *doublet*, dan konformer 1,3-*alternate* memberikan satu sinyal *singlet* [7, 10, 17]. Pola sinyal yang khas untuk setiap konformer kaliks[4]arena muncul pula dari proton aril

(H-Ar) sistem kaliksysnya. Proton aril konformer *cone* memberikan satu sinyal *singlet*, konformer *partial cone* memberikan dua sinyal *singlet* dan dua sinyal *doublet* atau empat sinyal *singlet* (perbandingan luasan 1:1:1:1), konformer *1,2-alternate* memberikan dua sinyal *singlet* (perbandingan luasan 1:1), dan konformer *1,3-alternate* memberikan satu sinyal *singlet* [7].

Analisis konformasi produk sintesis dalam penelitian ini dilakukan berdasarkan pola sinyal  $^1\text{H-NMR}$  sebagaimana yang telah dijelaskan di atas, baik sinyal yang muncul dari proton gugus metilen jembatan maupun sinyal yang muncul dari proton aril sistem kaliksys. Hasil analisis konformer dari pola sinyal proton metilen jembatan dan proton aril sistem kaliksys tersebut selanjutnya dikonfirmasi dengan pola sinyal yang muncul dari proton gugus *t*-butil atas cincin atau proton gugus alkil pada bawah cincin sebagaimana yang telah dilakukan oleh Groenen *et al.* [19]. Pola sinyal proton gugus *t*-butil atas cincin atau proton gugus alkil bawah cincin konformer *partial cone* adalah pola sinyal yang paling khas dengan perbandingan luasan 1:2:1.

## METODE PENELITIAN

### Bahan

Senyawa *p-t*-butilkaliks[4]arena (produk sintesis dengan metode Gutsche dan Iqbal [15], titik leleh 342-344°C), etilasetat p.a. (Merck), aseton p.a. (Merck), etanol p.a. (Merck), metanol p.a. (Merck), THF p.a. (Merck), DMF p.a. (Merck), *n*-heksana p.a. (Merck), kloroform p.a. (Merck), dietil eter p.a. (Merck), diklorometana p.a. (Merck), asam asetat glasial p.a. (Merck), 1-bromobutana (hasil sintesis, td. 100-101°C), NaH p.a. (Merck), NaI p.a. (Merck),  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  p.a. (Merck), NaOH p.a. (Merck),  $\text{HNO}_3$  100 % p.a. (Merck), HCl 37 % p.a. (Merck),  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidrous (Merck), pelat silika (Merck), silika gel (teknis), gas  $\text{N}_2$  (teknis), dan akuades.

### Alat

Alat refluks, alat distilasi dengan kolom Vigreux 15 cm, evaporator Buchii R 124, *Mantle* penangas dan *stirrer*, *hotplate stirrer*, batang magnet pengaduk, spektrofotometer inframerah (IR) (Shimadzu FTIR-8201 PC), spektrometer talunan magnet inti (NMR) (JEOL 500 MHz), pengukur titik leleh (elektrothermal 9100), dan peralatan gelas lain yang lazim digunakan di dalam laboratorium organik.

### Prosedur Kerja

#### Sintesis 5,11,17,23-tetra-*t*-butil-25,26,27,28-tetra-butoksikaliks[4]arena (2a)

Pada kondisi atmosfer nitrogen, sebanyak 10,0 g (15,43 mmol) *p-t*-butil-kaliks[4]arena dilarutkan dalam 200 mL THF kering dan 20 mL DMF kering, kemudian ditambah dengan 0,5 g NaH secara sedikit demi sedikit.

Setelah tidak ada lagi gas yang terbentuk, ke dalam campuran reaksi ditambahkan 42,3 g (308,6 mmol) *n*-butilbromida dan 46,3 g (308,6 mmol) NaI kemudian direfluks selama 4 jam pada suhu 70 °C. Katalisator NaH yang tersisa di dalam sistem reaksi didestruksi dengan 50 mL metanol, pelarut dievaporasi sampai kering, dan residu yang diperoleh ditambah 30 mL air es dan 300 mL HCl 1 M. Senyawa *p*-(*t*-butil)butoksikaliks[4]arena yang terbentuk diekstraksi 2 kali dengan 150 mL kloroform. Ekstrak kloroform dicuci dengan 150 mL air es, dikeringkan dengan natrium sulfat anhidrus, dievaporasi sampai kering, dan residunya ditriturasi dengan *n*-butanol. Padatan disaring dan rekristalisasi dengan kloroform-metanol sehingga diperoleh 11,3 g (84%) suatu padatan mikrokristal putih dengan titik leleh 246-247°C; IR (KBr) 1600,8  $\text{cm}^{-1}$  (rentangan C=C aromatik), 1361,7 dan 1388,7  $\text{cm}^{-1}$  (bengkokan simetris  $\text{CH}_3$ ), 1477,4  $\text{cm}^{-1}$  (guntingan  $\text{CH}_2$ ), 1199,6 dan 1022,2  $\text{cm}^{-1}$  (rentangan asimetris dan simetris C-O-C aril-alkil eter);  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,1902 dan 7,0558 ppm (s, 1:1, 2H, H-Ar),  $\delta$  6,8236 dan 6,5583 ppm (d, 1:1, J = 2,40-2,45 Hz, 2H, H-Ar),  $\delta$  4,0881 dan 3,0168 ppm (d, 1:1, J = 12,20-12,85 Hz, 2H,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ),  $\delta$  3,6652 dan 3,6029 ppm (ABq, J = 13,45 Hz, 2H,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ),  $\delta$  1,3820,  $\delta$  1,3160, dan  $\delta$  1,0178 ppm (s, 1:1:2, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ),  $\delta$  0,9566 ppm,  $\delta$  0,9200 ppm, dan  $\delta$  0,8365 ppm (t, 2:1:1, J = 7,30-7,35 Hz, 3H,  $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  135,7466 ( $\text{C-OC}_4\text{H}_9$ ),  $\delta$  132,2841 ppm ( $\text{C-C}(\text{CH}_3)_3$ ),  $\delta$  77,0000 ppm ( $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ ),  $\delta$  46,9161 ppm ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ),  $\delta$  33,6769 ppm ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ),  $\delta$  31,4259 ppm ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ),  $\delta$  31,0444 ppm ( $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ),  $\delta$  19,5125 ppm ( $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ),  $\delta$  14,0662 ppm ( $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ ).

#### Sintesis 5,11,17,23-tetranitro-25,26,27,28-tetra-butoksikaliks[4]arena (2b)

Sebanyak 5,24 g (6,0 mmol) senyawa 2a dilarutkan dalam campuran pelarut 60 mL diklorometana dan 60 mL asam asetat glasial, didinginkan hingga 0 °C kemudian ditambah dengan 20 mL (480 mmol)  $\text{HNO}_3$  100%. Campuran reaksi diaduk pada suhu kamar sampai warna lembayung gelap hilang ( $\pm$  2 jam) dilanjutkan dengan proses refluks selama 1 jam. Campuran hasil reaksi dituang ke dalam 400 mL air dingin. Lapisan organik dipisahkan dan lapisan air diekstraksi 2 kali dengan 75 mL diklorometana. Kumpulan lapisan organiknya dicuci 2 kali dengan 75 mL air, dikeringkan dengan  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidrous, kemudian dievaporasi sampai kering. Setelah rekristalisasi dengan  $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-CH}_3\text{OH}$ , diperoleh 2,5 g (50%) padatan amorf berwarna putih kekuningan dengan titik leleh 226-227 °C; IR (KBr) 1608,5 dan 1585,4  $\text{cm}^{-1}$  (rentangan C=C aromatik), 1523,7 dan 1342,4  $\text{cm}^{-1}$  (rentangan asimetris dan simetris O=N=O), 1450,4  $\text{cm}^{-1}$  (guntingan  $\text{CH}_2$ ), 1207,4 dan 1060,8  $\text{cm}^{-1}$  (rentangan asimetris dan simetris C-O-C

aril-alkil eter);  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8,2381 dan 8,1425 ppm (s, 1:1, 2H,  $\text{H-Aril}$ ),  $\delta$  7,8856 dan 7,1180 ppm ( $d$ , 1:1,  $J = 3,05$  Hz, 2H,  $\text{H-Aril}$ ),  $\delta$  4,1222 dan 3,3033 ppm ( $d$ , 1:1,  $J = 14,05$  Hz, 2H,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ),  $\delta$  3,8433 dan 3,7973 ppm ( $\text{ABq}$ , 1:1,  $J = 13,45$  Hz, 2H,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ),  $\delta$  1,1392,  $\delta$  1,0683, dan  $\delta$  0,8287 ppm ( $t$ , 1:2:1,  $J = 7,30-7,35$  Hz, 3H,  $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  160,8788 ppm ( $\text{C-OC}_4\text{H}_9$ ),  $\delta$  142,5842 ppm ( $\text{C-NO}_2$ ),  $\delta$  75,7301 ppm ( $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ ),  $\delta$  32,7313 ppm ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ),  $\delta$  30,9095 ppm ( $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ),  $\delta$  19,7115 ppm ( $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ),  $\delta$  14,0648 ppm ( $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ ).

### Sintesis 5,11,17,23-tetra-amino-25,26,27,28-tetra-butoksikaliks[4]arena (1)

Sebanyak 5,0 g (6,0 mmol) senyawa **2b** disuspensikan di dalam 200 mL etanol, diaduk dan didinginkan sampai  $\pm 5$  °C. Ke dalam suspensi dingin tersebut ditambah larutan 27,0 g (120,0 mmol)  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dalam 36 mL HCl pekat secara tetes-tetes (suhu reaksi dijaga  $< 100^\circ\text{C}$ ). Setelah penambahan larutan  $\text{SnCl}_2$  selesai, campuran direfluks sampai larutan bening ( $\pm 6$  jam). Setelah ditambahkan 300 mL larutan NaOH 10%, produk reaksi diekstraksi 2 kali dengan 250 mL etilasetat. Lapisan organik yang diperoleh dicuci 2 kali dengan 200 mL air, dikeringkan dengan  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidrus, dievaporasi sampai kering, dan residunya ditriturasi dengan *n*-heksana. Padatan yang terbentuk disaring dan dicuci dengan *n*-heksana, direkristalisasi dengan dietil eter - *n*-heksana diperoleh 2,9 g (67%) padatan amorf berwarna jingga dengan titik leleh  $149^\circ\text{C}$ ; IR (KBr)  $3348,2-3433,1$   $\text{cm}^{-1}$  (rangkap dan tajam, rentangan  $\text{NH}_2$ ),  $1612,4$   $\text{cm}^{-1}$  (rentangan  $\text{C}=\text{C}$  aromatik),  $1465,8$   $\text{cm}^{-1}$  (guntingan  $\text{CH}_2$ ),  $1380,9$   $\text{cm}^{-1}$  (bengkokan simetris  $\text{CH}_3$ ),  $1218,9$  dan  $1026,1$   $\text{cm}^{-1}$  (rentangan asimetris dan simetris  $\text{C-O-C}$  aril-alkil eter);  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  6,5392 dan 6,4487 ppm (s, 1:1, 2H,  $\text{H-Ar}$ ),  $\delta$  6,4965 dan 5,7560 ppm ( $d$ , 1:1,  $J = 2,45-3,05$  Hz,  $\text{H-Ar}$ ),  $\delta$  3,9920 dan 2,8443 ppm ( $d$ , 1:1,  $J = 13,45$  Hz, 2H,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ),  $\delta$  3,7194 ppm ( $m$ , 2H,  $\text{NH}_2$ ),  $\delta$  3,4714 dan 3,4444 ppm ( $\text{ABq}$ , 1:1,  $J = 11,60$  Hz, 2H,  $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ),  $\delta$  1,0561,  $\delta$  1,0035, dan  $\delta$  0,8960 ppm ( $t$ , 1:2:1,  $J = 7,30-7,35$  Hz, 3H,  $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  150,0832 ppm ( $\text{C-OC}_4\text{H}_9$ ),  $\delta$  137,5785 ppm ( $\text{C-NH}_2$ ),  $\delta$  74,0914 ppm ( $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ ),  $\delta$  32,7713 ppm ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ),  $\delta$  30,8637 ppm ( $\text{ArCH}_2\text{Ar}$ ),  $\delta$  19,6275 ppm ( $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ),  $\delta$  14,0476 ppm ( $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ ).

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Sintesis 5,11,17,23-tetra-t-butyl-25,26,27,28-tetra-butoksikaliks[4]arena (2a)

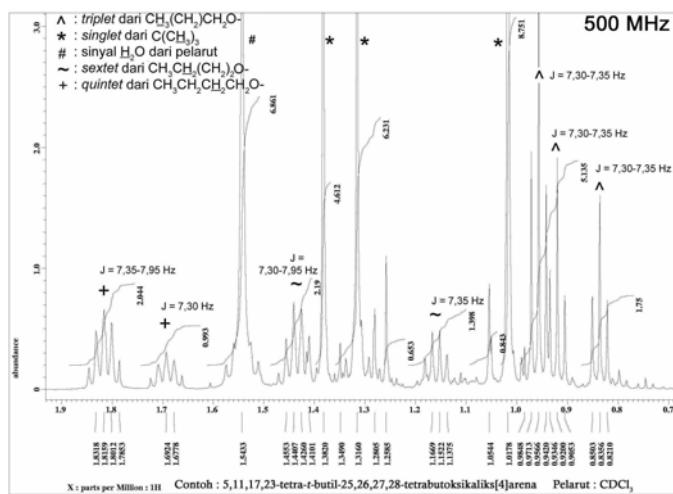
Senyawa *p-t*-butilikaliks[4]arena atau 5,11,17,23-tetra-*t*-butyl-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]arena yang

digunakan sebagai bahan baku di dalam sintesis ini adalah produk sintesis dengan metode Gutsche dan Iqbal [15]. Data  $^1\text{H-NMR}$  menunjukkan bahwa senyawa *p-t*-butilikaliks[4]arena yang diperoleh merupakan konformer *cone*.

Ketika campuran reaksi *p-t*-butilikaliks[4]arena, 1-bromobutana berlebih (10 ekuivalen per gugus hidroksil dalam *p-t*-butilikaliks[4]arena), dan natrium hidrida berlebih (4 ekuivalen per gugus hidroksil dalam *p-t*-butilikaliks[4]arena) direfluks dalam campuran pelarut THF dan DMF (10:1) selama 4 jam, reaksi hanya menyebabkan eterifikasi secara partial, masih ada gugus hidroksil di dalam *p-t*-butilikaliks[4]arena yang belum tereterifikasi. Kegagalan terjadinya eterifikasi pada semua gugus hidroksil yang ada di dalam *p-t*-butilikaliks[4]arena diduga karena Br bukanlah gugus-pergi yang sebaik dengan I di dalam metil iodida dan propil iodida sebagaimana yang telah digunakan oleh Gutsche *et al.* [7] di dalam sintesis senyawa eter metil dan eter propil *p-t*-butilikaliks[4]arena. Untuk menyempurnakan reaksi eterifikasi dengan 1-bromobutana tersebut maka ke dalam sistem reaksi ditambahkan NaI yang jumlahnya ekuivalen dengan 1-bromobutana, kemudian direfluks dalam campuran pelarut THF dan DMF (10:1) pada suhu  $70^\circ\text{C}$  selama 4 jam. Usaha ini menghasilkan suatu padatan amorf berwarna putih dengan titik leleh  $246-247^\circ\text{C}$ , serta dapat larut dalam kloroform dan diklorometana. Reaksi ini memberikan rendemen sebesar 84%.

Terjadinya eterifikasi pada semua gugus hidroksil bawah cincin *p-t*-butilikaliks[4]arena teramati di dalam spektrum IR senyawa yang diperoleh, di mana pita serapan lebar dari vibrasi rentangan O-H yang biasa muncul di dekat  $3200,0$   $\text{cm}^{-1}$  tidak ditemukan lagi; serta munculnya pita serapan pada  $1199,6$  dan  $1022,2$   $\text{cm}^{-1}$  yang berasal dari vibrasi rentangan asimetris dan simetris  $\text{C-O-C}$  aril-alkil eter. Pita-pita serapan lain yang bersesuaian dengan struktur senyawa 5,11,17,13-tetra-*t*-butyl-25,26,27,28-tetra-butoksi-kaliks-[4]arena sebagai produk reaksi tersebut adalah pita serapan pada  $1361,7$  dan  $1388,7$   $\text{cm}^{-1}$  yang menyatakan adanya lebih dari satu gugus metil, pita serapan pada serapan  $1477,4$   $\text{cm}^{-1}$  yang menyatakan adanya gugus metilen, dan pita serapan pada  $1600,8$   $\text{cm}^{-1}$  yang menyatakan adanya gugus aromatik.

Di dalam spektrum  $^1\text{H-NMR}$  senyawa produk eterifikasi *p-t*-butil-kaliks[4]arena tersebut (Gambar 2), sinyal proton metil gugus butoksi muncul sebagai *triplet* sebanyak tiga sinyal, yaitu pada  $\delta$  0,9566,  $\delta$  0,9200, dan  $\delta$  0,8356 ppm dengan perbandingan luasan 2:1:1 dan konstanta penggabungan  $J = 7,30-7,35$  Hz, sedangkan sinyal proton *t*-butyl tampak sebagai sinyal-sinyal *singlet*, yaitu pada  $\delta$  1,0178; 1,3160; dan 1,3820 ppm dengan perbandingan luasan 1:1:2. Dua sinyal *multiplet* (*sextet*) yang masing-masing berpusat pada  $\delta$  1,1596 dan 1,4334 ppm dengan  $J = 7,35$  adalah sinyal yang berasal dari proton metilen C-3, dan dua sinyal

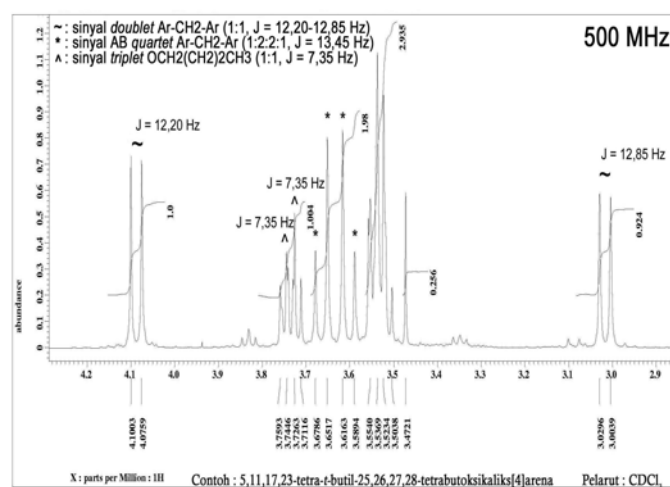


**Gambar 2.** Spektrum  $^1\text{H-NMR}$  senyawa 5,11,17,23-tetra-*t*-butil-25,26,27,28-tetra-butoksikaliks[4]arena daerah  $\delta$  0,6900-1,9300 ppm

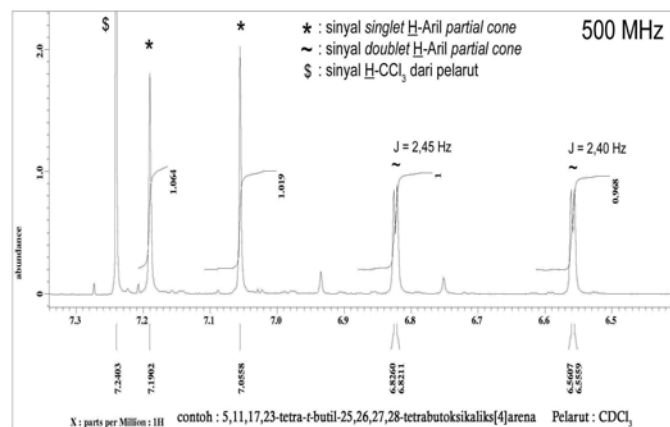
*multiplet (quintet)* yang masing-masing berpusat pada  $\delta$  1,6924 dan 1,8159 ppm adalah sinyal yang berasal dari proton metilen C-2 gugus butoksi. Dua sinyal lain dari proton C-2 dan C-3 gugus butoksi bergabung pada sinyal *multiplet* yang berpusat pada  $\delta$  1,5433 ppm. Dua sinyal dari proton metilen C-1 gugus butoksi muncul sebagai *triplet* yang berpusat pada  $\delta$  3,7263 dan 3,7446 ppm dengan  $J = 7,35$  Hz, serta satu sinyal *triplet* yang lain berada pada daerah  $\delta$  3,5000-3,5600 ppm (Gambar 3). Pemunculan 3 sinyal dari proton gugus *t*-butil dengan perbandingan 1:1:2 dan 3 sinyal dari masing-masing jenis proton di dalam gugus butoksi mengindikasikan bahwa senyawa tersebut berada dalam konformasi *partial cone*.

Sebagaimana telah diketahui bahwa konformasi suatu senyawa turunan kaliks[4]arena dapat ditentukan berdasarkan pola sinyal-sinyal yang muncul dari proton metilen jembatan dan proton gugus arilnya [7,10,17-18]. Spektrum  $^1\text{H-NMR}$  senyawa 5,11,17,23-tetra-*t*-butil-25,26,27,28-tetra-butoksikaliks[4]arena yang diperoleh di dalam penelitian ini (Gambar 3) memperlihatkan adanya dua pasang sinyal *doublet* proton metilen, yaitu *doublet* pada  $\delta$  4,0881 dan 3,0168 ppm dengan  $J = 12,20-12,85$  Hz, serta pada  $\delta$  3,6029 dan 3,6652 ppm yang tampak sebagai *AB quartet* dengan  $J = 13,45$  Hz. Pada daerah pergeseran proton gugus aril (Gambar 4) tampak pula sepasang sinyal *doublet* pada  $\delta$  6,5583 dan 6,8236 ppm dengan  $J = 2,45$  Hz, serta sinyal *singlet* pada 7,0558 dan 7,1902 ppm. Pola sinyal proton metilen dan aril seperti itu menyatakan bahwa senyawa 5,11,17,13-tetra-*t*-butil-25,26,27,28-tetra-butoksikaliks[4]arena tersebut berada dalam konformasi *partial cone*.

Perubahan konformasi kaliks[4]arena dari *cone* menjadi *partial cone* di dalam reaksi eterifikasi menunjukkan bahwa ikatan hidrogen intra-molekul sangat berperan dalam pembentukan konformasi *cone* senyawa *p-t*-butilikaliks [4] arena. Tergantinya atom



**Gambar 3.** Spektrum  $^1\text{H-NMR}$  senyawa 5,11,17,23-tetra-*t*-butil-25,26,27,28-tetra-butoksikaliks[4]arena pada daerah  $\delta$  2,9000-4,2000 ppm



**Gambar 4.** Spektrum  $^1\text{H-NMR}$  senyawa 5,11,17,23-tetra-*t*-butil-25,26,27,28-tetra-butoksikaliks[4]arena pada daerah  $\delta$  6,4000-7,3400 ppm

hidrogen dengan gugus butil dalam reaksi eterifikasi menyebabkan hilangnya kemampuan senyawa tersebut untuk membentuk ikatan hidrogen intra-molekul. Senyawa 5,11,17,13-tetra-*t*-butil-25,26,27,28-tetra-butoksikaliks[4]arena sebagai produk eterifikasi yang sudah kehilangan kemampuan membentuk ikatan hidrogen akan mengalami perubahan konformasi ke arah konformasi *partial cone* untuk menghindari dari efek sterik.

Terbentuknya senyawa 5,11,17,13-tetra-*t*-butil-25,26,27,28-tetra-butoksikaliks[4]arena di dalam reaksi eterifikasi *p-t*-butilikaliks[4]arena yang telah dilakukan dapat pula ditunjukkan dengan data spektrum  $^{13}\text{C-NMR}$  pada kisaran pergeseran 14,0000-75,0000 ppm, di mana pada daerah tersebut karbon yang ada di dalam gugus butoksi memberikan sinyal resonansi. Sinyal pada  $\delta$  14,0662 ppm berasal dari C-4, sinyal pada  $\delta$  19,5125 ppm berasal dari C-3, sinyal pada  $\delta$  31,7597 ppm berasal dari C-2, dan sinyal pada 74,2148 ppm

berasal dari C-1 gugus butoksi. Semua data hasil analisis spektroskopi produk reaksi eterifikasi *p-t*-butilkaliks[4]arena yang telah dikemukakan di atas bersesuaian dengan struktur molekul senyawa 5,11,17,13-tetra-*t*-butil-25,26,27,28-tetrabutoksikaliks-[4]arena.

Penambahan NaI ke dalam sistem reaksi eterifikasi *p-t*-butilkaliks[4]arena terbukti dapat menyempurnakan reaksi eterifikasi tersebut dengan rendemen reaksi sebesar 84%. Hal ini menunjukkan bahwa di samping katalis basa NaH, reaksi eterifikasi tersebut juga sangat dipengaruhi oleh gugus-pergi pada alkil halida. Br adalah gugus pergi yang tidak sebaik dengan I sehingga alkil bromida lebih sulit mengalami reaksi substitusi dibanding dengan alkil iodida. Adanya NaI dalam sistem reaksi eterifikasi *p-t*-butilkaliks[4]arena dengan 1-bromobutana akan mengubah 1-bromobutana menjadi 1-iodobutana sehingga alkil halida yang bertindak sebagai pengalkilasi di dalam reaksi eterifikasi tersebut adalah 1-iodobutana.

Penambahan NaI ke dalam sistem reaksi eterifikasi *p-t*-butilkaliks[4]arena ternyata berdampak pula pada konformasi senyawa yang diperoleh. Pada reaksi eterifikasi *p-t*-butilkaliks[4]arena yang telah dilakukan oleh Iwamoto *et al.* [10] dengan menggunakan 1-bromobutana, senyawa 5,11,17,13-tetra-*t*-butil-25,26,27,28-tetrabutoksikaliks[4]arena yang dihasilkan merupakan campuran konformer *cone* sebesar 37 %, konformer *partial cone* sebesar 39 %, dan sisanya adalah konformer yang lain. Akan tetapi di dalam penelitian ini, dengan penambahan NaI yang ekuivalen dengan 1-bromobutana maka senyawa yang diperoleh merupakan konformer *partial cone* semata. Kejadian ini menggambarkan bahwa fenomena konformasi juga termasuk kontrol kinetik.

### Sintesis 5,11,17,23-tetranitro-25,26,27,28-tetrabutoksikaliks[4]arena (2b)

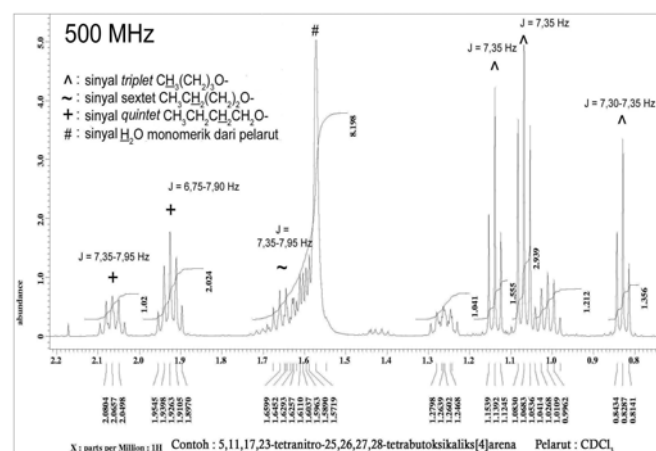
Penggunaan metode *ipso* nitration Verboom, *et al.* [11] terhadap 5,11,17,23-tetra-*t*-butil-25,26,27,28-tetrabutoksikaliks[4]arena di dalam penelitian ini menghasilkan 5,11,17,23-tetranitro-25,26,27,28-tetrabutoksikaliks[4]arena dengan rendemen sebesar 47%. Penggunaan HNO<sub>3</sub> 100% yang sangat berlebih (80 ekuivalen) dan perpanjangan waktu pengadukan dua kali lipat (4 jam) meningkatkan rendemen reaksi menjadi 49%, dan penerapan refluks lebih lanjut selama 1 jam hanya meningkatkan rendemen reaksi menjadi 50%.

Di dalam spektrum IR produk *ipso* nitration senyawa 5,11,17,23-tetra-*t*-butil-25,26,27,28-tetrabutoksikaliks[4]arena terdapat pita serapan berintensitas kuat pada 1523,7 dan 1342,4 cm<sup>-1</sup> yang masing-masing berasal dari vibrasi rentangan asimetris dan simetris ikatan O=N-O. Pita-pita ini mengindikasikan telah terjadinya nitration. Tidak adanya pita serapan pada daerah sekitar 1370,0 cm<sup>-1</sup> menunjukkan bahwa semua gugus *t*-butil telah terganti dengan gugus nitro sehingga dapat

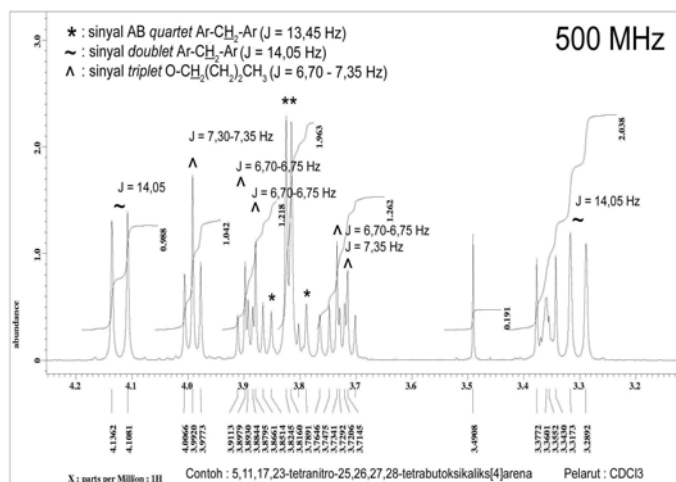
dikatakan bahwa nitration telah berlangsung sempurna menghasilkan senyawa 5,11,17,23-tetranitro-25,26,27,28-tetrabutoksi-kaliks[4]arena.

Terjadinya nitration pada semua sisi atas cincin senyawa 5,11,17,23-tetra-*t*-butil-25,26,27,28-tetrabutoksikaliks[4]arena di dalam reaksi *ipso* nitration teramati pula di dalam spektrum <sup>1</sup>H-NMR senyawa produk reaksi tersebut. Ketidakterdapatnya sinyal *singlet* di dekat δ 1,1095 ppm di dalam spektrum <sup>1</sup>H-NMR (Gambar 5) menyatakan bahwa senyawa tersebut tidak mengandung lagi gugus *t*-butil. Hal yang serupa teramati di dalam spektrum <sup>13</sup>C-NMR senyawa tersebut di mana sinyal pada δ 46,9161 dan δ 31,4299 ppm yang biasanya berasal dari karbon gugus *t*-butil sudah tidak tampak lagi. Sinyal-sinyal yang muncul sebagai *triplet*, *quintet*, dan *sextet* pada daerah δ 0,8000–4,0000 ppm (Gambar 5 dan Gambar 6) adalah sinyal-sinyal yang berasal dari proton gugus butoksi. Tiga sinyal *triplet* δ 0,8287; 1,0683; dan 1,1392 ppm dengan harga J = 7,35 Hz adalah sinyal-sinyal yang berasal dari proton C-4, sinyal *multiplet* pada daerah pergeseran δ 1,5500-1,7500 ppm berasal dari proton metilen C-3, sinyal *multiplet* (*quintet*) pada δ 1,2639; 1,9398; dan 2,0657 ppm berasal dari proton metilen C-2, serta sinyal *triplet* pada δ 3,7341; 3,8795; dan 3,9920 ppm berasal dari proton metilen C-1 gugus butoksi. Munculnya tiga sinyal dari masing-masing jenis proton yang ada di dalam gugus butoksi mengindikasikan bahwa senyawa tersebut berada dalam konformasi *partial cone*.

Tampaknya penggantian gugus *t*-butil dengan gugus nitro pada sistem butoksikaliks[4]arena tidak mengakibatkan terjadinya perubahan konformasi. Hal ini juga teramati pada spektrum <sup>1</sup>H-NMR senyawa 5,11,17,23-tetranitro-25,26,27,28-tetrabutoksikaliks[4]arena di dalam daerah pergeseran proton metilen jembatan (Gambar 6) dan daerah pergeseran proton gugus aril (Gambar 7).



**Gambar 5** Spektrum <sup>1</sup>H-NMR senyawa 5,11,17,23-tetranitro-25,26,27,28-tetra-butoksikaliks[4]arena pada daerah δ 0,7300- 2,2200 ppm

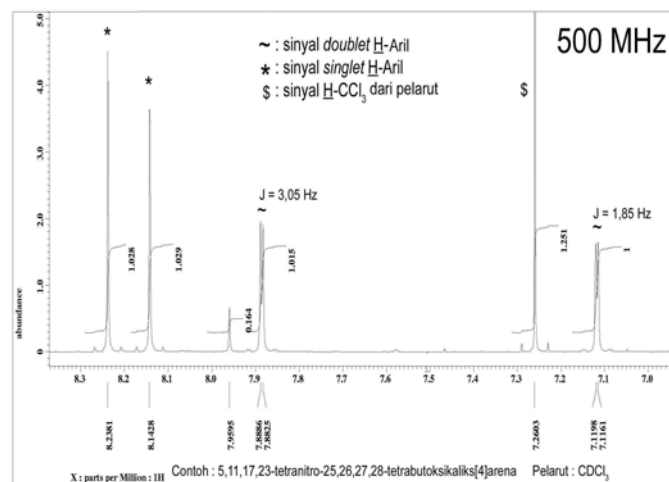


**Gambar 6.** Spektrum <sup>1</sup>H-NMR senyawa 5,11,17,23-tetranitro-25,26,27,28-tetra-butoksikaliks[4]arena pada daerah δ 3,1500-4,2500 ppm

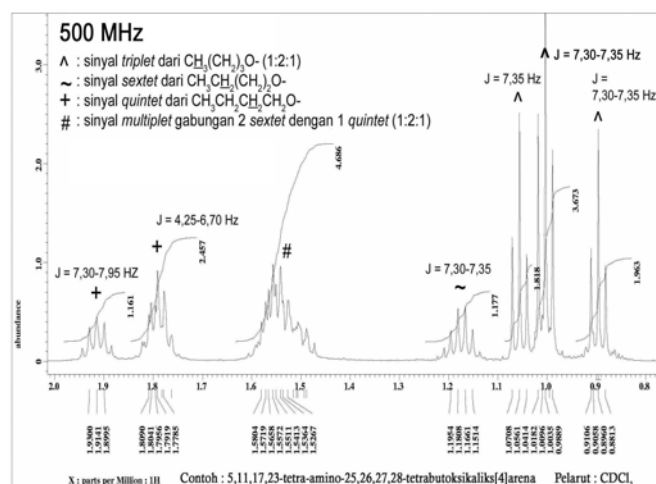
Meskipun masuknya gugus nitro ke aril sistem kaliks menyebabkan posisi sinyal-sinyal proton metilen jembatan sedikit bergeser ke arah medan rendah (*down field*), akan tetapi sinyal-sinyal proton tersebut tetap pada pola dua pasang sinyal *doublet*, yaitu sepasang sinyal *doublet* yang berpusat pada δ 3,3033 dan 4,1222 ppm dengan konstanta penggabungan J = 14,05 Hz, dan sepasang *doublet* yang tampak sebagai AB *quartet* masing-masing berpusat pada δ 3,8433 dan 3,7973 ppm. Hal yang serupa terjadi pula pada sinyal-sinyal yang berasal dari proton aril yang bergeser ke arah medan rendah, akan tetapi profil sinyal tetap pada pola dua *singlet* (δ 8,2381 dan 8,1425 ppm; 1 : 1) dan dua *doublet* (berpusat pada δ 7,8856 dan 7,1180 ppm; 1 : 1). Profil sinyal proton metilen dan aril seperti itu menyatakan bahwa proton-proton tersebut berasal dari konformer *partial cone* senyawa 5,11,17,23-tetranitro-25,26,27,28-tetrabutoksikaliks[4]arena. Konformasi ini sama dengan konformasi senyawa 5,11,17,23-tetra-*t*-butil-25,26,27,28-tetrabutoksikaliks[4]arena yang digunakan sebagai bahan baku.

### Sintesis 5,11,17,23-tetra-amino-25,26,27,28-tetrabutoksikaliks[4]arena (1)

Modifikasi metode Nam *et al.* [8] melalui pelarutan SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O dalam HCl pekat berlebih (3,6 ekuivalen) sebelum ditambahkan secara tetes-tetes ke dalam sistem reaksi yang telah didinginkan dengan es telah berhasil mereduksi senyawa 5,11,17,23-tetranitro-25,26,27,28-tetrabutoksikaliks[4]arena menjadi senyawa 5,11,17,23-tetra-amino-25,26,27,28-tetrabutoksikaliks[4]arena berupa mikrokrystal berwarna jingga dengan titik leleh 149°C dan rendemen reaksi sebesar 67%. Keberhasilan ini jelas terindikasi di dalam spektrum IR senyawa produk reaksi reduksi tersebut dengan munculnya pita serapan rangkap pada 3433,1 dan 3348,2 cm<sup>-1</sup> yang berasal dari vibrasi rentangan NH<sub>2</sub>.



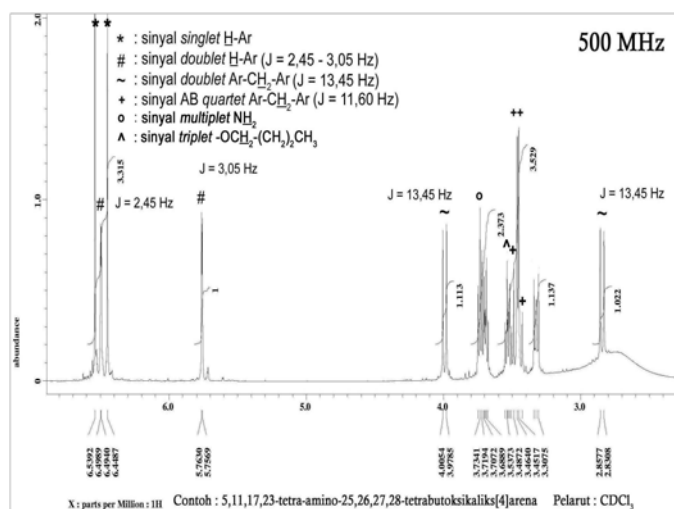
**Gambar 7.** Spektrum <sup>1</sup>H-NMR senyawa 5,11,17,23-tetranitro-25,26,27,28-tetra-butoksikaliks[4]arena pada daerah δ 6,9300-8,3700 ppm



**Gambar 8.** Spektrum <sup>1</sup>H-NMR senyawa 5,11,17,23-tetra-amino-25,26,27,28-tetrabutoksikaliks[4]arena pada daerah δ 0,7600-2,0200 ppm

Di pihak lain, pita serapan di dekat 1523,7 dan 1342,4 cm<sup>-1</sup> yang berasal dari vibrasi asimetris dan simetri gugus O-N=O sudah tidak tampak lagi.

Keberadaan gugus amino di dalam produk reduksi senyawa 5,11,17,23-tetranitro-25,26,27,28-tetrabutoksikaliks[4]arena dengan SnCl<sub>2</sub>/HCl teramati pula di dalam spektrum <sup>1</sup>H-NMR sebagai *singlet* pada δ 3,7194 ppm (Gambar 8). Sinyal-sinyal yang berasal dari proton metil gugus butoksi muncul sebagai sinyal *triplet* pada δ 0,8960, δ 1,0035, dan δ 1,0561 ppm dengan J = 7,35 Hz. Sinyal proton metilen C-3 gugus butoksi muncul sebagai *multiplet* (*sextet*) pada δ 1,1735 ppm, sedangkan sinyal proton metilen C-2 muncul sebagai *multiplet* (*quintet*) pada δ 1,7919 dan 1,9141 ppm. Sinyal lain yang berasal dari proton metilen C-2 dan C-3 muncul sebagai *multiplet* pada daerah pergeseran δ 1,4700-1,6100 ppm. Oleh karena

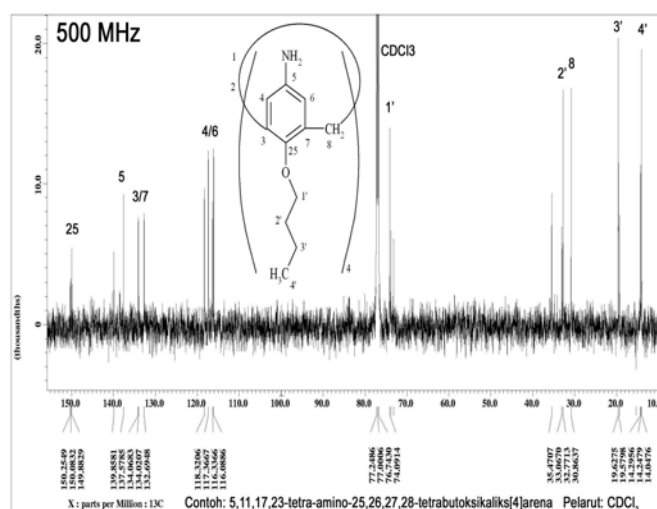


**Gambar 9** Spektrum <sup>1</sup>H-NMR senyawa 5,11,17,23-tetra-amino-25,26,27,28-tetrabutoksikaliks[4]arena pada daerah δ 2,7000-6,9000 ppm

C-1 berikatan dengan atom oksigen maka sinyal proton metilen C-1 muncul pada daerah pergeseran yang lebih tinggi, yaitu di dekat δ 3,5000 ppm. Pemunculan 3 sinyal *triplet* dengan perbandingan 1:2:1 dari proton metil gugus butoksi mengindikasikan bahwa senyawa tersebut berada dalam konformasi *partial cone*.

Pengamatan yang lebih jauh terhadap spektrum <sup>1</sup>H-NMR Gambar 9 tampak bahwa sinyal proton gugus metilen jembatan muncul sebagai pasangan *doublet* yang berpusat pada δ 3,9920 dan 2,8443 ppm dengan J = 13,45 Hz, dan sepasang *doublet* lagi tampak sebagai AB *quartet* yang masing-masing berpusat pada 3,4714 dan 3,4444 ppm dengan J = 11,60 Hz. Profil sinyal proton metilen jembatan seperti itu mengindikasikan bahwa kaliksarena tersebut berada dalam konformasi *partial cone* [7]. Hal ini diperkuat dengan pemunculan sinyal proton aril sebagai sepasang sinyal *singlet* pada δ 6,5392 dan 6,4487 ppm, serta sepasang *doublet* yang masing-masing berpusat pada 6,4965 dan 5,7560 ppm.

Spektrum <sup>13</sup>C-NMR (Gambar 10) produk reduksi senyawa 5,11,17,23-tetranitro-25,26,27,28-tetrabutoksikaliks[4]arena dengan SnCl<sub>2</sub>/HCl juga memperlihatkan sinyal-sinyal yang sesuai dengan struktur senyawa 5,11,17,23-tetra-amino-25,26,27,28-tetrabutoksikaliks[4]arena. Sinyal pada δ 150,2549-149,8829 ppm adalah sinyal yang berasal dari karbon di mana gugus butoksi terikat. Posisi sinyal karbon ini jauh lebih rendah daripada posisi sinyal karbon yang sama di dalam senyawa 5,11,17,23-tetranitro-25,26,27,28-tetrabutoksikaliks[4]arena (δ 160,8788 ppm). Penurunan ini terjadi akibat perbedaan sifat gugus yang berada pada posisi *para* kedua senyawa tersebut. Penurunan posisi sinyal juga terjadi pada karbon posisi *para*, yaitu dari δ 143,1947 ppm menjadi 137,5785 ppm; akan tetapi penurunan ini tidak sebesar dengan penurunan yang dialami oleh karbon di mana gugus butoksi terikat.



**Gambar 10** Spektrum <sup>13</sup>C-NMR senyawa 5,11,17,23-tetra-amino-25,26,27,28-tetrabutoksikaliks[4]arena

Fenomena ini sebagai gambaran bahwa efek penarikan elektron gugus nitro lewat resonansi lebih besar daripada lewat induksi. Pada Gambar 10 juga terlihat bahwa masing-masing karbon memberikan tiga sinyal dengan perbandingan 1:1:2. Pola sinyal karbon seperti ini juga mengindikasikan bahwa senyawa dalam konformasi *partial cone*.

Berdasarkan uraian di atas maka dapat disimpulkan bahwa produk yang diperoleh dari reaksi reduksi senyawa 5,11,17,23-tetranitro-25,26,27,28-tetrabutoksikaliks[4]arena dengan SnCl<sub>2</sub>/HCl adalah konformer *partial cone* senyawa 5,11,17,23-tetra-amino-25,26,27,28-butoksikaliks[4]arena.

## KESIMPULAN

Senyawa 5,11,17,23-tetra-amino-25,26,27,28-tetrabutoksikaliks[4]arena dapat disintesis dari 5,11,17,23-tetra-*t*-butil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]arena melalui urutan reaksi eterifikasi, *ipso* nitrasi, dan reduksi. Refluks campuran reaksi 5,11,17,23-tetra-amino-25,26,27,28-tetrabutoksikaliks[4]arena, 1-bromobutana-Nal (1:1 mol/mol) dan katalisator NaH dalam pelarut THF:DMF (10:1 v/v) dan atmosfer nitrogen pada suhu 70°C selama 4 jam menghasilkan senyawa 5,11,17,23-tetra-*t*-butil-25,26,27,28-tetrabutoksikaliks[4]arena dengan rendemen reaksi sebesar 84%; pengadukan campuran 5,11,17,23-tetra-amino-25,26,27,28-tetrabutoksikaliks[4]arena dan HNO<sub>3</sub> 100% di dalam campuran pelarut diklorometana-asam asetat glasial (1:1 v/v) pada suhu kamar selama 2 jam kemudian refluks selama 1 jam menghasilkan senyawa 5,11,17,23-tetranitro-25,26,27,28-tetrabutoksikaliks[4]arena dengan rendemen reaksi sebesar 50%; dan refluks campuran reaksi 5,11,17,23-tetranitro-25,26,27,28-tetrabutoksikaliks[4]arena dan SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O



/HCl di dalam pelarut etanol selama 6 menghasilkan senyawa 5,11,17,23-tetra-amino-25,26,27,28-tetrabutoкси-kaliks[4]arena dengan rendemen reaksi sebesar 67%. Reaksi eterifikasi menyebabkan terjadinya perubahan konformasi senyawa kaliks[4]arena dari konformasi *cone* ke konformasi *partial cone*, sedangkan reaksi selanjutnya, yakni *ipso* nitrasi dan reduksi tidak menyebabkan lagi perubahan konformasi.

#### DAFTAR PUSTAKA

1. Arnaud-Neu, F., Collins, E. M., Deasy, M., Ferguson, G., Harris, S. J., Kaitner, B., Lough, A. J., McKervey, M. A., Marques, E., Ruhl, B. L., Schwing-Weill, M. J., and Seward, E. M., 1989, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 8681-8691.
2. Loon, J. V., Arduini, A., Coppi, L., Verboom, W., Pochini, A., Ungaro, R., Harkema, S., and Reinhoudt, D. N., 1990, *J. Org. Chem.*, **55**, 5639-5646.
3. McMahon, G., O'Malley, S., Nolan, K., and Diamond, D., 2003, *ARKIVOC*, *vii*, 23-31.
4. Ohto, K., Yano, K., Inoue, K., Yamamoto, T., Goto, M., Nakashio, F., Shinkai, S., and Nagasaki, T., 1995, *Anal. Sci.* **11**, 893-901.
5. Nomura, E., Taniguchi, H., and Tamura, S., 1989, *Chem. Lett.* 1125-1126.
6. Ohto, K., Murakani, E., Shinohara, T., Shiratsuchi, K., Inoue, K., Iwasaki, M., 1997, *Anal. Chim. Acta*, **341**, 275-283.
7. Gutsche, C. D., Dhawan, B., Levine, J. A., No. K. H., and Bauer, L. J., 1983, *Tetrahedron*, **39**, 3, 409-426.
8. Nam, K. C., Chun, J. C., Kang, S. O., and Ko, S. W., 1999, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **20**, 9, 1108-1110.
9. Katz, A., Costa, P. D., Lam, A. C. P., and Notestein, J. M., 2002, *Chem. Mater.*, **14**, 3364-3368.
10. Iwamoto, K., Araki, K., and Shinkai, S., 1991, *J. Org. Chem.*, **56**, 4955-4962.
11. Verboom, W., Durie, A., Egberink, R. J. M., Asfari, Z., and Reinhoudt, D. N., 1992, *J. Org. Chem.*, **57**, 1313-1316.
12. Castellano, R. K., Rudkevich, D. M., and Rebeck, Jr. J., 1996, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 10002-10003.
13. Parzuchowski, P., Malinowska, E., Rokicki, G., Brzózka, Z., Böhmer, V., Arnaud-Neu, F., and Souley, B., 1999, *New J. Chem.*, **23**, 757-763.
14. Gutsche, C. D., Dhawan, B., No, K. H., and Muthukrishnan, R., 1981, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 3782-3792.
15. Gutsche, C. D. and Iqbal, M., 2003, Checked by Watson, A. T. and Heathcock, C. H., *Organic Synthesis*, CV 8, 75, 1-3, <http://www.orgsyn.org/orgsyn/orgsyn/prepContent.asp?prep=cv8p0075>
16. Veravong, S., Ruangpornvisuti, V., Pipoosanakaton, B., Sukwattanasinitt, M., and Tuntulani, T., 2000, *Sci. Asia*, **26**, 163-170.
17. Gutsche, C. D. and Reddy, P. A., 1991, *J. Org. Chem.*, **56**, 4783-4791.
18. Iwamoto, K. And Shinkai, S., 1992, *J. Org. Chem.*, **57**, 7066-7073.
19. Groenen, L. C., Loon, J. v., Verboom, W., Harkema, S., Casnati, A., Ungaro, R., Pochini, A., Ugozzoli, F., and Reinhoudt, D. N., 1991, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 2385-2392.