

## THEORETICAL STUDY OF THE EFFECT OF WATER MOLECULE ADDITION ON THE CONFORMATION OF SUBSTITUTED DIBENZO-18-CROWN-6 ETHER IN ITS COMPLEXATION WITH Na<sup>+</sup> CATION USING SEMI EMPIRICAL METHOD MNDO/d

*Kajian Teoritis Pengaruh Molekul Air Terhadap Konformasi Eter Dibenzo-18-Mahkota-6 Tersubstitusi dalam Mengkomplekskan Kation Logam Na<sup>+</sup> dengan Menggunakan Metode Semi Empirik MNDO/d*

Harno Dwi Pranowo, Tuti Hartati Siregar, Mudasir  
Austrian-Indonesian Centre for Computational Chemistry  
Gadjah Mada University Yogyakarta

### ABSTRACT

The effect of water molecule addition into modeling structure of complex of substituted dibenzo-18-crown-6 ether with metal ion Na<sup>+</sup> was studied. The aim of this research is to find information about geometrical conformation of substituted DB18C6 and its selectivity to complex/coordinate metal ion Na<sup>+</sup> in the presence of water molecule. In this research semi empirical method was used for calculation. To find the best conformation, trial and error experiments were conducted using semi empirical method available in HyperChem 6.0, finally MNDO/d method was selected. The result of geometry optimization showed that addition of water molecule improve the stability of the conformation of substituted DB18C6 and increase the selectivity of this compound to complex metal ion Na<sup>+</sup>. The presence of electron-withdrawing substituents decreased the binding energy while that of electron-donating one increase the binding energy (value of  $\Delta E$  more negative). Cavity radii of DB18C6 in the presence of water molecule extended from 2.3 Å to 2.6 Å. This figure is almost similar to that of experimental data.

Keywords: Crown ether, molecular modelling, semiempirical method

### PENDAHULUAN

Eter mahkota merupakan salah satu kelompok senyawa makrosiklik. Eter mahkota disintesis pertama kali pada tahun 1937 oleh Luringhans, yang diturunkan dari resorsinol. Tahun 1941 Adam dan Witchill mensintesis eter mahkota dari hidrokuinon. Pedersen [1] adalah orang pertama yang memperkenalkan kemampuan eter mahkota untuk menangkap atau memasukkan spesies lain ke dalam molekul eter mahkota tersebut. Tahun 1979, Lamb dkk. melakukan penelitian tentang kemampuan eter mahkota dalam mengkompleks kation. Hasil penelitian tersebut menyimpulkan bahwa ada korelasi antara jari-jari kavitas eter mahkota dengan jari-jari ion logam alkali dan alkali tanah [2].

Perkembangan penelitian di bidang kimia makrosiklik semakin meningkat dengan diberikannya hadiah Nobel bidang kimia untuk Pedersen, Cram dan Lehn pada tahun 1987. Bradshaw dan Izzat melakukan penelitian eksperimental dengan mengkombinasikan ligan

eter mahkota dengan sulfur dan oksigen [3]. Eter mahkota yang hanya mengandung ligan atom oksigen netral sangat baik digunakan untuk mengkompleks kation logam alkali dan alkali tanah. Selain penelitian eksperimental juga dilakukan kajian teoritis dengan pendekatan kimia komputasi. Feller telah melakukan studi teoritis pengaruh mikrosolvasi pada eter mahkota dengan menggunakan metode *ab initio* [4]. Penelitian ini dilakukan pada senyawa eter-18-mahkota-6. Jumlah air yang mengikat kation logam divariasikan. Kation yang berukuran kecil (seperti Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> dan K<sup>+</sup>) panjang ikatan antara kation dengan molekul air lebih pendek dibandingkan dengan kation yang berukuran besar (seperti Rb<sup>+</sup> dan Cs<sup>+</sup>).

Penelitian teoritis dengan pendekatan kimia komputasi ini penting untuk menentukan kaitan antara struktur eter mahkota tersubstitusi dengan kemampuan eter mahkota tersebut sebagai pengkompleks yang selektif untuk ion tertentu. Untuk mendapatkan kejelasan teoritis tentang selektivitas suatu eter mahkota dalam mengkompleks kation tertentu maka data panjang

ikatan dan struktur kompleks teroptimasi harus dapat ditentukan. Jika sudah didapatkan data bahwa ion tertentu dapat diikat secara baik oleh suatu eter mahkota tertentu, maka pengetahuan ini dapat dijadikan sebagai petunjuk dalam melakukan eksperimen.

Metode perhitungan dalam kimia komputasi meliputi mekanika molekuler, semi empirik dan ab initio. Pemilihan penggunaan suatu metode disesuaikan dengan hasil yang ingin diperoleh dan waktu yang tersedia. Metode mekanika molekuler menggunakan persamaan Newtonian klasik dalam menyelesaikan perhitungannya sedangkan metode semi empirik dan metode ab initio melakukan pendekatan berdasarkan pada hukum-hukum mekanika kuantum. Penggunaan metode semi empirik lebih sederhana dibanding metode ab initio. Waktu perhitungan dengan menggunakan metode semi empirik juga lebih cepat dari pada ab initio karena pada metode semi empirik banyak faktor yang diabaikan [5].

Metode semi empirik yang terdapat dalam program HyperChem meliputi metode extended huckel, CNDO, INDO, MINDO3, MNDO, MNDO/d, AM1, PM3, ZINDO/1 dan ZINDO/s. Pemilihan metode MNDO/d dalam penelitian ini didasarkan pada kemampuan metode tersebut dalam menghitung semua atom-atom yang terlibat dalam molekul yang akan dimodelkan dan hasil perhitungannya yang lebih mendekati data eksperimen.

## METODOLOGI

### Peralatan

Semua proses penelitian ini dilakukan dengan menggunakan komputer di PKKIA FMIPA Universitas Gadjah Mada. Spesifikasi komputer yang digunakan adalah prosesor tipe Pentium® 4 CPU 1,5 GHz, hard disk 20 GB, random Acces Memory (RAM) 256 MB

Prosedur pengerjaan penelitian ini meliputi pemodelan molekul eter mahkota tersubstitusi ditambahkan molekul air, optimasi geometri dan

pengukuran energi molekul menggunakan program HyperChem 6.0 untuk Windows XP. Pengolahan data menggunakan program Microsoft Excel.

### Cara Penelitian

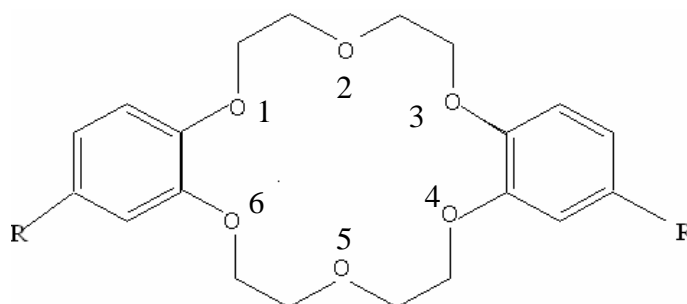
Dilakukan pemodelan molekul DB18C6-Na-2H<sub>2</sub>O dan DB18C6-Na-2H<sub>2</sub>O tersubstitusi dengan menggunakan perangkat lunak HyperChem. Struktur molekul yang dimodelkan diberikan pada Gambar 1.

Gugus divariasi dengan substituen-substituen : -H, -CH=CH<sub>2</sub>, -CH(OH)-CH<sub>3</sub> (sebagai gugus pendorong elektron), -COOH, -COCH<sub>3</sub>, -CH=CH-CO-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -Br, -CHO, -CH=CHCOOH dan -COCOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (sebagai gugus penarik elektron) [6], kemudian dilakukan optimasi geometri dengan menggunakan metode semi empirik dengan algoritma Polak-Ribiere dengan batas konvergensi gradien 0,001 kkal/(Å mol). Struktur yang telah dioptimasi dihitung energinya dengan menggunakan menu single point.

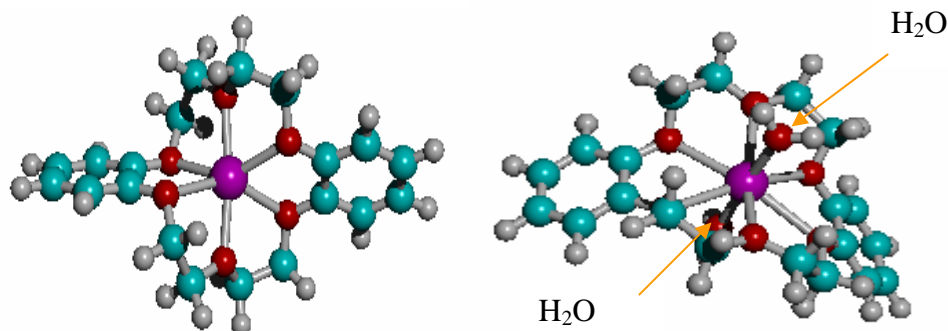
Struktur senyawa kompleks yang telah teroptimasi tersebut kemudian dihilangkan molekul airnya dan selanjutnya dihitung kembali energinya dengan menu single point untuk mendapatkan data energi senyawa tanpa molekul air. Hasil pengurangan energi senyawa kompleks dengan energi senyawa kompleks tanpa molekul air merupakan energi dari kedua molekul air tersebut.

Untuk mendapatkan data energi molekul eter mahkota, ion Na<sup>+</sup> pada stuktur senyawa kompleks eter mahkota tersebut dihilangkan kemudian dihitung energinya dengan single point.

Langkah selanjutnya adalah melakukan perhitungan energi ion Na<sup>+</sup> yang bisa langsung didapatkan dari hasil perhitungan *single point* tanpa melakukan optimasi geometri terlebih dahulu.



Gambar 1 Molekul DB18C6 yang akan dimodelkan



Gambar 2 Struktur molekul DB18C6-Na<sup>+</sup> teroptimasi

Energi ikat molekul diperoleh dengan perhitungan sebagai berikut:

$$\Delta E_{\text{ikatan}} = E_{\text{kompleks}} - E_{\text{Na}^+} - E_{2\text{H}_2\text{O}} - E_{\text{DB18C6}}$$

Penentuan selektivitas eter mahkota terhadap ion Na<sup>+</sup> dilakukan dengan mengevaluasi energi interaksi dari tiap-tiap senyawa kompleks eter mahkota-Na<sup>+</sup>-2H<sub>2</sub>O.

**HASIL DAN PEMBAHASAN**

**Konformasi geometri kompleks DB18C6-Na<sup>+</sup>**

Hasil optimasi geometri dengan metode MNDO/d pada molekul DB18C6-Na<sup>+</sup> (a) dan molekul DB18C6-Na<sup>+</sup>-2H<sub>2</sub>O (b) seperti terlihat pada Gambar 2.

Kehadiran molekul air pada gambar di atas dapat membuat konformasi kompleks DB18C6-Na<sup>+</sup> menjadi lebih baik. Ukuran rongga DB18C6 terlalu besar untuk disisipi kation Na<sup>+</sup>, tetapi dengan kehadiran molekul air, kation Na<sup>+</sup> dapat tetap berada di dalam rongga DB18C6. Interaksi elektrostatik antara kation logam Na<sup>+</sup> dengan molekul air dapat mengurangi ketidak teraturan konformasi geometri kompleks DB18C6-Na<sup>+</sup>.

Kedua gugus aromatis yang terikat pada molekul DB18C6-Na<sup>+</sup> sebelum penambahan molekul air tidak terletak dalam satu bidang, tetapi dengan adanya molekul air, kedua molekul benzena tersebut menjadi terletak dalam satu bidang.

Pemodelan molekul dibuat dengan mengarahkan semua atom oksigen pada molekul DB18C6 berada dalam rongga eter mahkota. Atom oksigen yang mempunyai keelektronegatifan yang tinggi akan menyebabkan rongga DB18C6 menjadi kaya muatan negatif. Kondisi ini sangat menguntungkan jika eter mahkota akan disisipi kation logam yang bermuatan positif [7].

**Jari-jari kavitas eter mahkota**

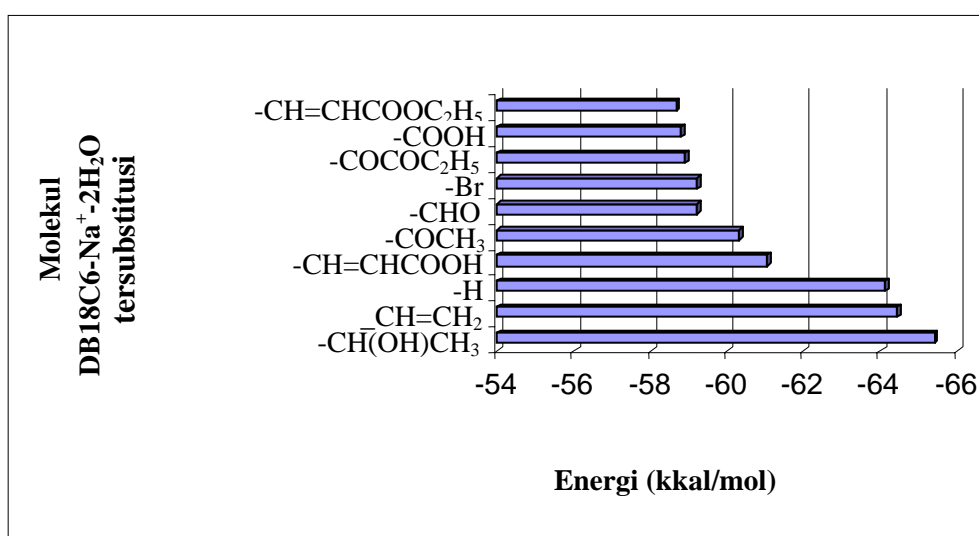
Molekul air dapat meningkatkan jari-jari kavitas eter mahkota seperti terlihat pada tabel 1. Jari-jari molekul DB18C6 yang ditambahkan molekul air lebih mendekati data hasil eksperimental kristal tunggal difraksi sinar X dibandingkan data sebelum ditambahkan molekul air. Panjang ikatan O<sub>DB18C6</sub>-Na<sup>+</sup> hasil eksperimen adalah sekitar 2,45 – 2,62 Å [8].

Tabel 1 Jari-jari kavitas DB18C6 dengan dan tanpa penambahan molekul air

Substituen	Jari-jari kavitas DB18C6 (Å)	
	Dengan penambahan molekul air	Tanpa penambahan molekul air
-H	2,6016	2,3389
-Br	2,6028	2,3411
-CH(OH)CH <sub>3</sub>	2,6005	2,3394
-CH=CH <sub>2</sub>	2,6017	2,3390
-CH=CHCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2,6178	2,3406
-CH=CHCOOH	2,6029	2,3408
-CHO	2,6056	2,3420
-COCH <sub>3</sub>	2,6039	2,3415
-COCOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2,6005	2,3425
-COOH	2,6033	2,3406

**Tabel 2** Panjang ikatan ion Na<sup>+</sup> dengan atom O pada molekul air

Molekul DB18C6 dengan substituen	Panjang ikatan Na <sup>+</sup> -O pada molekul air atas (Å)	Panjang ikatan Na <sup>+</sup> -O pada molekul air bawah (Å)
-H	2,3434	2,2998
-Br	2,3422	2,3011
-CH(OH)CH <sub>3</sub>	2,3445	2,2990
-CH=CH <sub>2</sub>	2,3433	2,2993
-CH=CHCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2,3329	2,2970
-CH=CHCOOH	2,3421	2,3002
-CHO	2,3406	2,3003
-COCH <sub>3</sub>	2,3398	2,3017
-COCOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2,3417	2,3025
-COOH	2,3408	2,3022



**Gambar 3** Histogram energi ikat kompleks DB18C6-Na<sup>+</sup>-2H<sub>2</sub>O tersubstitusi

Molekul air berikatan secara elektrostatis dengan kation Na<sup>+</sup>. Atom oksigen pada molekul air yang bermuatan parsial negatif akan mengakibatkan adanya gaya tolak-menolak dengan atom oksigen pada molekul DB18C6 yang juga bermuatan parsial negatif. Tolakan inilah yang mengakibatkan panjang ikatan ODB18C6-Na<sup>+</sup> meningkat, sehingga jari-jari kavitas DB18C6 pada molekul kompleks DB18C6-Na<sup>+</sup> meningkat juga, seperti terlihat pada tabel 2.

Ikatan ODB18C6-Na<sup>+</sup> lebih panjang dibandingkan OH<sub>2</sub>O-Na<sup>+</sup>. Hal ini terjadi karena jari-jari ion logam Na<sup>+</sup> yang jauh lebih kecil dibandingkan jari-jari kavitas DB18C6. Jika jarak molekul air semakin dekat dengan kation logam Na<sup>+</sup>, maka interaksi elektrostatis antara Na<sup>+</sup> dengan atom oksigen pada molekul air tersebut akan semakin meningkat, sebaliknya jika jarak molekul air jauh maka interaksi elektrostatis antara Na<sup>+</sup> dengan molekul air akan semakin kecil sehingga kehadiran molekul air kurang berpengaruh pada bentuk geometri kompleks DB18C6-Na<sup>+</sup> [4].

### Energi ikat

Terlihat pada Gambar 3 adanya penurunan nilai negatif energi total ikatan (harga energi semakin positif) dengan adanya penambahan substituen -Br, -CH=CHCOOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -CH=CHCOOH, -CHO, -COCH<sub>3</sub>, -COCOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> dan -COOH.

Gugus vinilik (-CH=CH<sub>2</sub>) yang tersubstitusi pada cincin benzena eter dibenzo-18-makro-6 hampir tidak memberikan efek yang berarti. Kenaikan nilai negatif energi total ikatan tidak terlalu jauh dibanding molekul DB18C6 tanpa substituen, yaitu hanya sekitar 0,3 kkal/mol. Tetapi substituen yang mengandung gugus  $\alpha$ -hidroksialkil (-CHOHCH<sub>3</sub>) yang terikat pada cincin aromatis dapat meningkatkan kemampuan pengompleksan molekul DB18C6. Terlihat pada gambar adanya kenaikan nilai negatif energi total ikatan (harga energi semakin negatif) setelah penambahan gugus -CH(OH)CH<sub>3</sub> dibandingkan dengan molekul yang tidak ditambahkan substituen.

Gugus yang mengandung atom halogen, oksigen dan nitrogen dapat mendeaktivasi cincin benzena dengan menarik kerapatan elektron dari cincin oleh efek induksi [9]. Gugus elektronegatif akan mengurangi kerapatan elektron cincin benzena dan menyebabkan berkurangnya sifat elektronegatif cincin benzena tersebut sehingga cincin benzena tersebut menjadi kurang menarik bagi elektrofil yang akan masuk. Deaktivasi pada cincin benzena akan mempengaruhi molekul DB18C6 secara keseluruhan karena benzena terikat langsung pada cincin eter mahkota. Hal ini akan menyebabkan eter mahkota kurang menarik bagi sebuah elektrofil yang akan masuk. Dalam kaitannya dengan selektivitas eter mahkota dalam mengompleks ion natrium, kompleks akan lebih stabil dengan semakin kuatnya ikatan antara ligan dengan ion logam. Dengan berkurangnya elektronegativitas cincin benzena juga akan mempengaruhi elektronegativitas ligan pada eter mahkota maka kemampuan ligan untuk mengikat ion logam akan berkurang, sehingga energi total ikatannya akan turun (harga energi semakin positif).

Gugus hidroksil (-OH) dapat mengaktifasi cincin benzena, sehingga menjadi lebih elektronegatif dan akan menarik bagi elektrofil yang akan masuk. Sifat elektronegatif dari cincin benzena yang teraktivasi tersebut dapat berpengaruh langsung pada molekul eter mahkota secara keseluruhan, sehingga kemampuan ligan dalam mengikat ion logam juga akan meningkat. Hal ini terlihat dengan semakin negatifnya harga energi ikatan dengan adanya substitusi etil alkohol pada cincin benzena.

Substituen yang mengandung gugus vinilik (-CH=CH<sub>2</sub>) juga dapat mengaktifasi cincin benzena, tetapi kemampuannya dalam mengaktifasi cincin benzena tersebut tidak sekuat kemampuan gugus etil alkohol, sehingga efek yang ditimbulkan akibat aktivasi cincin benzena tersebut juga akan kecil.

Efek aktivasi yang kecil pada cincin benzena, mengakibatkan efek yang diberikan pada molekul eter mahkota juga akan kecil. Terlihat pada Gambar 3 adanya penurunan energi ikatan setelah penambahan substituen vinilik tetapi nilainya tidak terlalu besar jika dibandingkan dengan penurunan yang diberikan oleh adanya substituen etilalkohol.

#### Muatan Bersih Atom

Perubahan muatan bersih atom oksigen dari molekul DB18C6 sebelum dan setelah penambahan molekul air dapat dilihat pada Tabel 3 dan 4. Pada Tabel 3 dan 4 secara keseluruhan terlihat bahwa untuk atom oksigen yang dekat dengan gugus aromatik (O1, O3, O4, dan O6) mengalami kenaikan muatan bersih (lebih negatif) setelah penambahan molekul air, tetapi untuk atom-atom oksigen yang terletak jauh dari gugus aromatik (O2 dan O5) justru mengalami penurunan muatan bersih setelah penambahan molekul air (muatannya lebih negatif sebelum penambahan molekul air). Untuk atom O2 dan O5 terjadi penurunan muatan bersih setelah penambahan molekul air dimungkinkan karena atom oksigen yang terdapat pada molekul air kaya akan elektron sehingga akan memberikan induksi negatif pada atom O2 dan O5 pada eter mahkota. Atom oksigen yang ada dalam molekul air akan menarik awan elektron dari atom oksigen O2 dan O5 sehingga muatan negatif disekitar O2 dan O5 akan berkurang. Tetapi untuk atom oksigen O1, O3, O4, dan O6, hal ini tidak terjadi dimungkinkan karena pada atom-atom oksigen tersebut pengaruh dari gugus benzena dan substituen lebih dominan dibandingkan pengaruh dari molekul air. Untuk atom-atom oksigen O2 dan O5 pengaruh gugus benzena dan substituen tidak terlalu dominan karena jaraknya yang terlalu jauh.

**Tabel 3** Muatan atom O pada kompleks DB18C6-Na<sup>+</sup> tanpa molekul air

Substituen DB18C6	Muatan atom O <sub>DB18C6</sub> sebelum penambahan air					
	O1	O2	O3	O4	O5	O6
-H	-0,222	-0,286	-0,211	-0,211	-0,286	-0,221
-Br	-0,225	-0,287	-0,215	-0,215	-0,287	-0,224
-CH(OH)CH <sub>3</sub>	-0,223	-0,285	-0,214	-0,215	-0,286	-0,226
-CH=CH <sub>2</sub>	-0,225	-0,285	-0,215	-0,214	-0,285	-0,224
-CH=CHCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-0,224	-0,286	-0,216	-0,214	-0,286	-0,225
-CH=CHCOOH	-0,225	-0,286	-0,215	-0,215	-0,286	-0,225
-CHO	-0,215	-0,287	-0,224	-0,226	-0,288	-0,215
-COCH <sub>3</sub>	-0,226	-0,287	-0,214	-0,216	-0,286	-0,223
-COCOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-0,215	-0,288	-0,227	-0,223	-0,286	-0,215
-COOH	-0,225	-0,287	-0,215	-0,215	-0,288	-0,225

**Tabel 4** Muatan atom O pada kompleks DB18C6-Na<sup>+</sup> dengan penambahan air

Substituen DB18C6	Muatan atom O <sub>DB18C6</sub> setelah penambahan air					
	O1	O2	O3	O4	O5	O6
-H	-0,227	-0,279	-0,218	-0,225	-0,278	-0,226
-Br	-0,228	-0,280	-0,218	-0,225	-0,279	-0,226
-CH(OH)CH <sub>3</sub>	-0,218	-0,278	-0,227	-0,227	-0,278	-0,225
-CH=CH <sub>2</sub>	-0,227	-0,279	-0,217	-0,226	-0,277	-0,227
-CH=CHCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-0,220	-0,279	-0,220	-0,229	-0,279	-0,229
-CH=CHCOOH	-0,228	-0,279	-0,218	-0,226	-0,279	-0,227
-CHO	-0,229	-0,280	-0,219	-0,227	-0,279	-0,227
-COCH <sub>3</sub>	-0,227	-0,280	-0,218	-0,227	-0,279	-0,225
-COCOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-0,228	-0,280	-0,220	-0,223	-0,279	-0,226
-COOH	-0,220	-0,280	-0,229	-0,227	-0,280	-0,225

**Tabel 5** Sudut ikat ion Na<sup>+</sup> dengan atom O pada molekul air

Substituen	Sudut ikatan O <sub>H<sub>2</sub>O</sub> -Na <sup>+</sup> -O <sub>H<sub>2</sub>O</sub> (°)
-H	176,633
-Br	177,165
-CH(OH)CH <sub>3</sub>	177,780
-CH=CH <sub>2</sub>	176,682
-CH=CHCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	173,531
-CH=CHCOOH	177,088
-CHO	176,901
-COCH <sub>3</sub>	176,596
-COCOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	178,278
-COOH	177,587

#### Sudut Ikat Ion Na<sup>+</sup> Dengan Dua Molekul Air

Hasil optimasi geometri mengakibatkan distorsi bentuk ideal oktahedral dari 180° menjadi berkurang sekitar 4°, seperti terlihat pada tabel 5. Perubahan sudut ikatan yang terjadi dari sebelum optimasi dengan setelah optimasi dimungkinkan karena adanya tolakan benzena dan substituen terhadap molekul air. Konformasi yang stabil diperoleh jika sudut ikatan antara OH<sub>2</sub>O-Na<sup>+</sup>-OH<sub>2</sub>O lebih kecil dari 180°. Tetapi perubahan sudut ikat yang terjadi tidak terlalu besar, yaitu hanya sekitar 2-3°.

#### KESIMPULAN

1. Substituen yang terikat pada cincin aromatis molekul eter dibenzo-18-mahkota-6 dapat mempengaruhi selektivitas molekul tersebut dalam mengikat kation logam Na<sup>+</sup>, yang terlihat dengan adanya peningkatan atau penurunan energi ikatan. Substituen yang mengandung gugus  $\alpha$ -hidroksi dapat mengaktivasi cincin benzena sehingga ikatan antara atom oksigen pada eter mahkota dengan logam Na<sup>+</sup> semakin kuat. Substituen yang mengandung gugus elektrofilik dapat mendeaktivasi cincin benzena, sehingga ikatan antara atom oksigen eter mahkota dengan kation logam Na<sup>+</sup> melemah.

2. Adanya molekul air yang terikat pada kation logam di bagian atas dan di bagian bawah kompleks eter dibenzo-18-mahkota-6 tersubstitusi dengan kation Na<sup>+</sup> dapat membuat konformasi eter mahkota menjadi lebih baik yang ditunjukkan oleh besarnya jari-jari kavitas eter mahkota yang relatif sama dengan jari-jari kavitas senyawa tersebut yang diperoleh secara eksperimen dengan metode kristal tunggal sinar X (X-ray single crystal).

#### DAFTAR PUSTAKA

- Bradshaw, J. S. and Izzatt Rr. M., 1997, *Acc. Chem. Res.*, 30, 338-345
- Feller, D., 1997, *J. Phys. Chem. A*, 1001, 2723-2731
- Fessenden R.J and Fessenden J.S., 1986, *Kimia Organik*, Jilid I dan II, edisi ke-3, alih bahasa Aloysius Hadyana Pudjaatmaka Ph.D., Penerbit Erlangga, Jakarta
- Golberg, I., 1989, *Library of Congress Cataloging in Publication Data : Crown Ethers and Analogs*, John Wiley and Sons Ltd., Chichester
- Izzat, R. M., Bruening, R. L., Tarbet, B. J., Griffin, L. D., Bruening, M. L., Krakowiak, K. E.

- and Bradshaw, J. S., 1990, *Pure Appl. Chem.*, 62, 1115-1118
6. Jensen, F., 1999, *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester
  7. Lamb, J. D., Izzat, R. M. , Christensen, J. J. and Eatough, D. J., 1979, *Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds*, Plenum, New York
  8. Pedersen, J.C., 1967, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 7017-7036
  9. Vogtle, F., 1993, *Supramolecular Chemistry*, John Wiley and Sons Ltd., Chichester
  10. Zolotov, A. A., 1997, *Macrocyclic Compounds in Analytical Chemistry*, John Wiley and Sons Inc., New York