

SINTESIS SERTA KARAKTERISASI SENYAWA C-4-HIDROKSI-3-METOKSIFENILKALIKS[4]RESORSINARENA MENGGUNAKAN METODE REFLUKS DAN *MICROWAVE*

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF C-4-HYDROXY-3-METHOXYPHENYLCALIX[4]RESORCINARENE USING REFLUX AND MICROWAVE METHODS

ERWIN FIQRI¹, EMMY YUANITA², SUDIRMAN³, NI KOMANG TRI DHARMAYANI⁴, MURNIATI⁵

Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Mataram. Jl. Majapahit No. 62 Tlp. (0370) 633007 Mataram

Email:figrierwin21@gmail.com

ABSTRAK. Sintesis senyawa C-4-hidroksi-3-metoksifenilkaliks[4]resorsinarena (CHMFKR) berbahan dasar resorsinol menggunakan metode refluks dan *microwave* telah dilakukan. Kaliksresorsinarena merupakan senyawa makrosiklik yang substituenya dapat dimodifikasi sehingga menghasilkan senyawa dengan aktivitas yang berbeda. Tujuan penelitian ini yaitu mensintesis kaliksresorsinarena dengan substituen vanilin menggunakan metode refluks dan *microwave* melalui reaksi kondensasi aldol. Senyawa hasil sintesis CHMFKR dikarakterisasi menggunakan UV-Vis, FTIR, dan ¹H-NMR serta membandingkan data eksperimen dengan data ¹H-NMR prediksi yang dilakukan dengan metode DFT. Karakterisasi menggunakan UV-Vis juga mendapatkan hasil berupa munculnya serapan pada panjang gelombang 516 nm untuk metode refluks dan 515 nm pada metode *microwave*. Karakterisasi FTIR menunjukkan adanya peak pada bilangan gelombang 1430 cm⁻¹ (metode refluks) dan 1425 cm⁻¹ (metode *microwave*) yang merupakan sinyal dari jembatan metin. Hal ini pula didukung dengan data ¹H-NMR yang munculnya peak pada pergeseran 5,66 dan 5,75 ppm yang menunjukkan terbentuknya jembatan metin. Jembatan metin merupakan ciri khas dari senyawa kaliks[4]arena termasuk senyawa CHMFKR. Hasil ini juga diperkuat dengan perbandingan ¹H-NMR prediksi yang mendapatkan nilai korelasi (R) 0,8988 pada metode refluks dan 0,8944 untuk metode *microwave*. *Yield* yang didapatkan pada metode refluks sebanyak 85,07% sedangkan menggunakan metode *microwave* sebanyak 14,04%.

Kata kunci: C-4-hidroksi-3-metoksifenilkaliks[4]resorsinarena, metode refluks, metode *microwave*, , resorsinol, vanilin, DFT.

ABSTRACT. C-4-hydroxy-3-methoxyphenylcalix[4]resorcinarene (CHMFKR) based on resorcinol using reflux and microwave methods has been synthesized. Calixresorcinarene is a macrocyclic compound whose substituents can be modified to produce compounds with different activities. This study aims was to synthesize calixresorcinarene with vanillin substituents using reflux and microwave methods via an aldol condensation reaction. The CHMFKR compounds were characterized using UV-Vis, FTIR, and ¹H-NMR with were compared experimental data the predicted ¹H-NMR data performed by the DFT method. Characterization using UV-

Vis also resulted in the appearance of absorption at a wavelength of 516 nm for the reflux method and 515 nm for the microwave method. The emergence of peaks at wave numbers 1430 cm^{-1} (reflux method) and 1425 cm^{-1} (microwave method) was signals from the methine bridge. This is also supported by the $^1\text{H-NMR}$ data, which shows a peak at a shift of 5.66 and 5.75 ppm, indicating a methine bridge formation. The methine bridge is a characteristic of calix[4]arene compounds, including CHMFKR. This result is also strengthened by the predicted $^1\text{H-NMR}$ comparison, which obtained a correlation value (R) of 0.8988 for the reflux method and 0.8944 for the microwave method. Yield obtained in the reflux method was 85.07% and 14.04% in the microwave method.

Keywords: *C-4-hydroxy-3-methoxyphenylcalix[4]resorcinarene, reflux method, microwave method, , resorcinol, vanillin, DFT*

PENDAHULUAN

Kaliksarena adalah senyawa yang termasuk dalam kelompok oligomer sintetik dan mempunyai cincin aromatis yang dihubungkan oleh jembatan metin (Jumina, dkk., 2010). Salah satu turunan kaliksarena adalah kaliks[4]resorsinarena yang dapat diaplikasikan dalam berbagai hal diantaranya sebagai adsorben dan antioksidan (Jumina, dkk., 2019; Budiana, 2018). Hal ini dikarenakan senyawa kaliks[4]resorsinarena dapat berfungsi sebagai *host* (tuan rumah) bagi molekul-molekul lain sehingga substituenya dapat dimodifikasi.

Kaliks[4]resorsinarena dapat disintesis melalui reaksi kondensasi aldol dari resorsinol dan turunan aldehid. Salah satu senyawa turunan aldehid yang dapat dijadikan pilihan sebagai bahan untuk mensintesis senyawa kaliks[4]resorsinarena yaitu vanilin. Kaliks[4]resorsinarena yang disintesis menggunakan vanilin dapat menghasilkan senyawa yang memiliki nilai antioksidan yang lebih baik dari penelitian Budiana, (2018) yang menggunakan anisaldehyd, karena manfaat dari vanilin yang berfungsi sebagai antioksidan (Mourtzinis, dkk., 2009).

Sintesis kaliks[4]resorsinarena ini telah banyak dilakukan dengan menggunakan berbagai metode diantaranya menggunakan metode refluks dan *microwave*, namun hasil yang didapatkan masih belum optimal. Penelitian Rastuti dkk. (2018) menggunakan metode refluks dalam mensintesis kaliks[4]resorsinarena. Penelitian ini menggunakan bahan dasar resorsinol dan fenasiloksi benzaldehid yang dilarutkan dalam metanol dan direfluks selama 24 jam. Hasil sintesis yang didapatkan berupa padatan berwarna coklat dengan *yield* 75,90%. Penelitian tersebut didukung oleh penelitian Eddaif, dkk. (2019) namun

menggunakan pelarut berbeda yaitu etanol dan menggunakan aldehid yang berbeda yaitu dekanal dengan *yield* 50%.

Penelitian kaliks[4]resorsinarena yang menggunakan metode *microwave* yaitu penelitian yang dilakukan oleh Sardjono, dkk. (2012) yang mensintesis senyawa tersebut menggunakan bahan resorsinol dan sinamaldehyd. Hasil penelitian mendapatkan *yield* sebanyak 44,5%. Penelitian lanjutan menggunakan *microwave* yaitu penelitian yang dilakukan oleh Sardjono, dkk. (2018) mensintesis kaliks[4]resorsinarena dengan bahan dasar resorsinol dan hidroksi sitronelal yang menggunakan waktu yang sama dengan penelitian sebelumnya yaitu 5 menit. Penelitian ini mendapatkan hasil yang lebih banyak dari pada penelitian sebelumnya dengan *yield* sebanyak 77,55%. Penggunaan *starting material* yang berbeda berpengaruh terhadap hasil.

Berdasarkan pemaparan di atas, pada penelitian ini telah dilakukan sintesis kaliks[4]resorsinarena menggunakan metode refluks dengan modifikasi metode yang telah dilakukan oleh Jumina, dkk. (2019) dan metode *microwave* dengan modifikasi metode yang telah dilakukan oleh Sardjono, dkk. (2012). Sintesis ini menggunakan *starting material* resorsinol (*m*-dihidroksi benzena) dan vanilin (4-hidroksi-3-metoksi benzaldehyd). Penelitian ini diawali dengan sintesis kaliks[4]resorsinarena menggunakan metode refluks dan metode *microwave*, karakterisasi menggunakan UV-Vis, FTIR, dan ¹H-NMR, serta membandingkan data hasil eksperimen dengan ¹H-NMR prediksi menggunakan metode DFT (*Density Functional Theory*).

MATERI DAN METODE

Lokasi Penelitian

Penelitian ini dilaksanakan selama 5 bulan yaitu pada bulan September hingga bulan Februari di Laboratorium Kimia Lanjut (C 1.5) FMIPA Universitas Mataram.

Prosedur Kerja

a. Sintesis kaliksarena Metode Refluks

Sintesis kaliksarena dilakukan dengan metode yang mengacu pada penelitian Jumina, dkk. (2019). Resorsinol (2,2 g) dan vanilin (3,04 g)

dilarutkan dalam etanol 98% (30 mL). Larutan ditambahkan HCl 37% (1 mL) setetes demi tetes. Larutan direfluks selama 24 jam pada suhu 78°C. Hasil refluks didinginkan hingga suhu ruang kemudian dicuci menggunakan aquades dan dikeringkan dalam desikator. Endapan kaliksarena yang didapatkan diuji menggunakan spektrofotometer UV-Vis, FTIR, dan ¹H-NMR.

b. Sintesis Kaliksarena Metode *Microwave*

Sintesis kaliksarena dilakukan dengan metode *microwave* yang mengacu pada penelitian Sardjono, dkk. (2018). Resorsinol (2,2 g) dan Vanilin (3,04 g) dilarutkan dalam etanol 98% (10 mL). Larutan ditambahkan HCl 37% (0,5 mL). Larutan dipanaskan dalam *microwave* selama 5 menit dengan daya 300 W. Hasil *microwave* didiamkan hingga suhu ruang kemudian dicuci menggunakan aquades dan dikeringkan dalam desikator. Endapan kaliksarena yang didapatkan diuji menggunakan spektrofotometer UV-Vis, FTIR, dan ¹H-NMR.

$$Y = \frac{m_1}{m_2} \times 100 \% \quad (1.1)$$

Keterangan:

Y = *yield* (%)

m₁ = massa eksperimen (g)

m₂ = massa teoritis (g)

c. Perhitungan ¹H-NMR Prediksi Menggunakan Metode DFT

Perhitungan ¹H-NMR prediksi dilakukan untuk membandingkan ¹H-NMR hasil sintesis dengan ¹H-NMR prediksi yang dihitung menggunakan metode DFT (*Density Functional Theory*). Struktur senyawa prediksi dibuat menggunakan *ChemDraw Ultra* 12.0 yang kemudian diaplikasikan dalam *GaussView* 6.0.16. Perhitungan ini dilakukan dalam beberapa tahap diantaranya tahap pertama, mengoptimasi struktur senyawa prediksi. Tahap kedua, menghitung energi senyawa prediksi dan tahap yang terakhir menghitung ¹H-NMR senyawa prediksi. Perhitungan ini menggunakan metode GIAO *Ground State* DFT/B3LYP dengan basis set 3-21G.

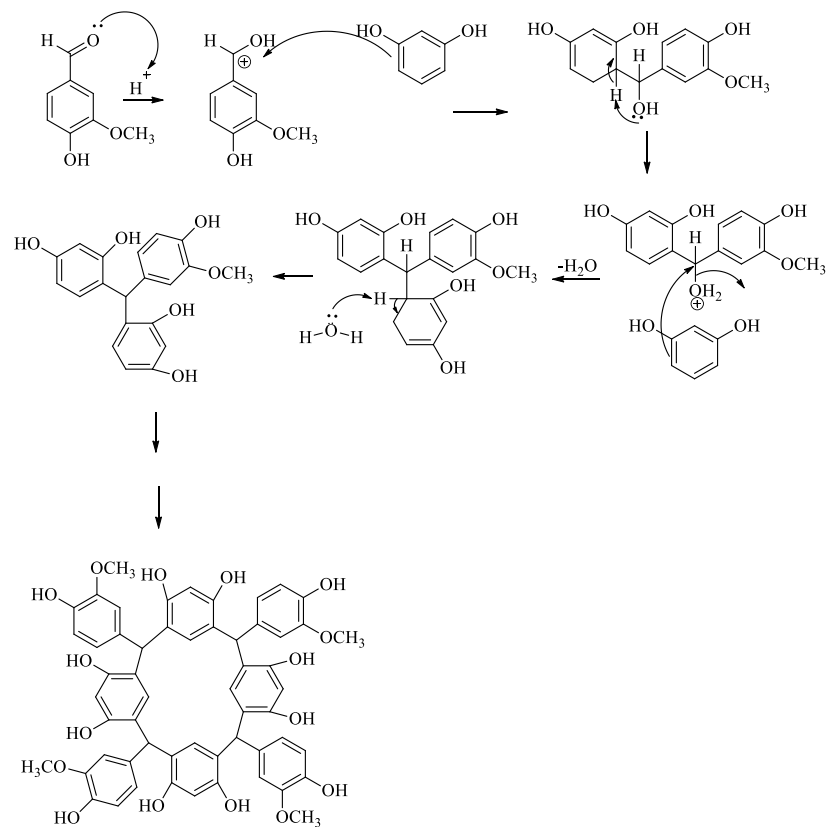
HASIL DAN DISKUSI

a. Sintesis Senyawa C-4-hidroksi-3-metoksifenilkaliks[4]resorsinarena Metode Refluks Dan Microwave

Senyawa kaliks[4]resorsinarena hasil sintesis atau C-4-hidroksi-3-metoksifenilkaliks[4]resorsinarena (CHMFKR) merupakan senyawa hasil kondensasi dari 4 molekul resorsinol dan 4 molekul vanilin. Proses sintesis CHMFKR menggunakan katalis HCl (asam kuat) dan pelarut etanol. Sintesis kaliksresorsinarena ini menggunakan dua metode yaitu metode refluks dan *microwave*.⁶ Kaliksarena yang diperoleh melalui metode refluks dan *microwave* berupa padatan dengan *yield* berturut-turut 85,07% (4,1517 g) dan 14,04% (0,703 g).

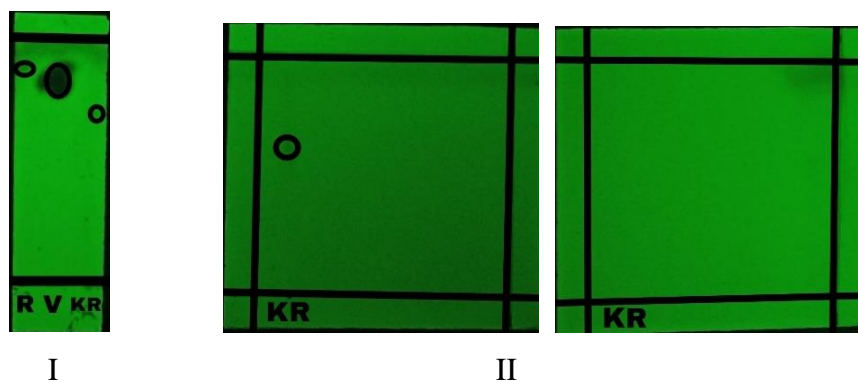
Kedua metode ini memiliki mekanisme reaksi yang sama. Mekanisme reaksi diawali dengan protonasi karbonil vanilin menggunakan asam kuat (HCl 37%) sehingga akan menghasilkan karbo kation. Mekanisme reaksi ini merupakan reaksi kondensasi. Vanilin berperan sebagai gugus elektrofil atau gugus “miskin” elektron sedangkan resorsinol berfungsi sebagai gugus nukleofil atau gugus “kaya” elektron.

Katalis asam kuat yang digunakan dapat meningkatkan elektrofilitas gugus karbonil dengan adanya protonasi oleh ion H^+ dari katalis HCl. Vanilin kemudian akan terprotonasi oleh H^+ yang berasal dari katalis HCl sehingga terbentuknya muatan parsial positif pada karbon vanillin atau miskin elektron. Hal tersebut yang menyebabkan vanilin tidak stabil sehingga elektron pada cincin aromatik resorsinol dapat menyerang karbon miskin elektron atau karbo kation pada vanilin yang nantinya akan membentuk jembatan metin dan melepas H_2O atau mengalami reaksi dehidrasi. Reaksi ini akan terus berlanjut hingga pereaksi habis bereaksi atau hingga terbentuknya 4 jembatan metin dan menghasilkan produk samping berupa $4H_2O$. Jembatan metin yang terbentuk 4 dikarenakan adanya 4 mol disetiap pereaksi yaitu 4 mol resorsinol dan 4 mol vanilin.

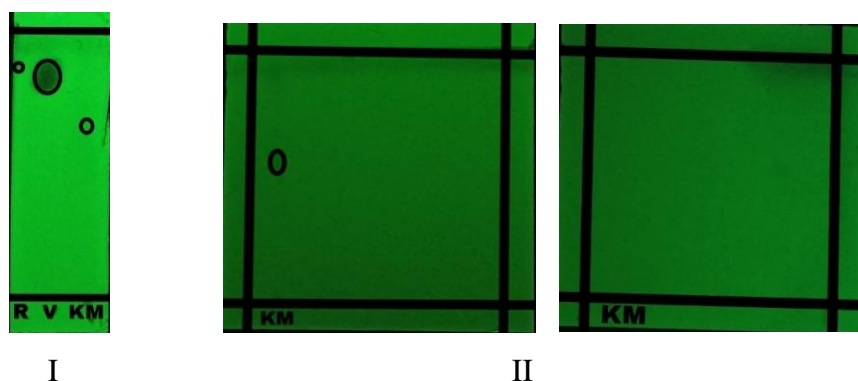


Gambar 1 Usulan Mekanisme Reaksi Pembentukan CHMFKR

Terbentuknya senyawa CHMFKR metode refluks dan *microwave* diidentifikasi secara kualitatif dengan menggunakan Kromatografi Lapis Tipis (KLT) 1D. Proses identifikasi ini KLT 1D menggunakan eluen etil asetat. Hasil uji KLT metode refluks dan *microwave* mendapatkan hasil yang sama yaitu menunjukkan ada satu spot pada eluen etil asetat. Hal tersebut menjelaskan bahwa kemungkinan terbentuknya senyawa CHMFKR karena tinggi spot produk berbeda dengan tinggi spot reaktan. Uji kualitatif metode refluks dan *microwave* dilanjutkan dengan KLT 2D yang menggunakan dua eluen yaitu etil asetat dan metanol. Hasil yang didapatkan pun sama yaitu pada eluen etil asetat menunjukkan ada satu spot yang sesuai dengan uji KLT 1D, namun pada uji eluen kedua tidak terbentuk spot. Hal ini disebabkan karena sifat dari metanol yang sensitif dengan senyawa yang memiliki banyak gugus hidroksi seperti CHMFKR sehingga menyebabkan tidak terbentuk spot pada plat KLT.



Gambar 2 (I) Kromatogram KLT 1D Senyawa Hasil Sintesis Metode Refluks Eluen Etil Asetat (R: Resorsinol, V: Vanilin, KR: Kaliksarena Refluks) (II) Kromatogram KLT 2D Senyawa Hasil Sintesis Dengan Eluen Etil Asetat dan Metanol.

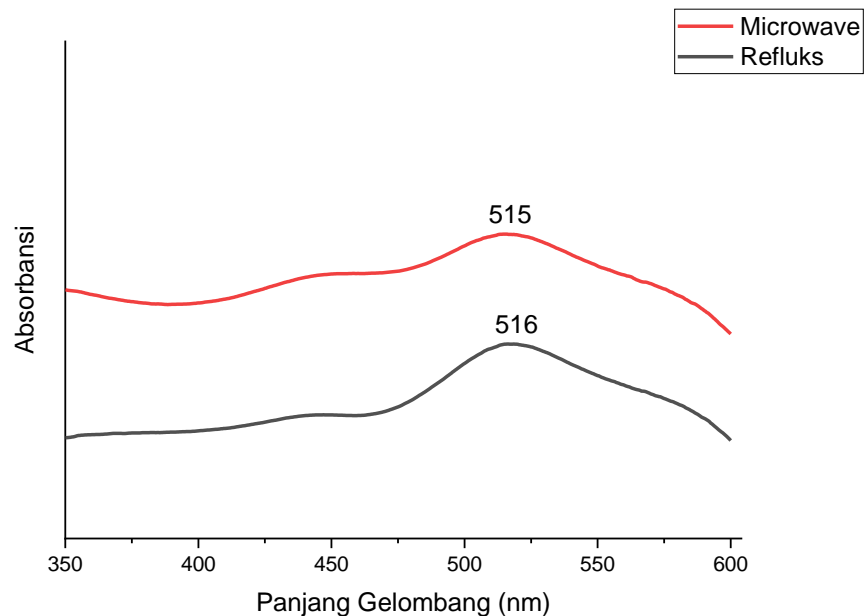


Gambar 3 (I) Kromatogram KLT 1D Senyawa Hasil Sintesis Metode *Microwave* Eluen Etil Asetat (R: Resorsinol, V: Vanilin, KM: Kaliksarena *Microwave*) (II) Kromatogram KLT 2D Senyawa Hasil Sintesis Dengan Eluen Etil Asetat Dan Metanol.

b. Karakterisasi Senyawa C-4-hidroksi-3-metoksifenilkaliks[4]resorsinarena Metode Refluks Dan Microwave

Karakterisasi dilakukan untuk menguji terbentuknya senyawa C-4-hidroksi-3-metoksifenilkaliks[4]resorsinarena (CHMFKR) yang dilakukan secara kuantitatif. Karakterisasi yang digunakan berupa pengujian spektrofotometer UV-Vis, FTIR dan $^1\text{H-NMR}$. Spektrofotometer UV-Vis sebagai pengujian pertama untuk menganalisis terbentuknya senyawa CHMFKR. Karakterisasi UV-VIS dilakukan untuk menganalisis adanya transisi $\pi \rightarrow \pi^*$ terkonjugasi dan $n \rightarrow \pi^*$. Hal ini dikarenakan senyawa CHMFKR memiliki ikatan terkonjugasi dan memiliki elektron sunyi atau pasangan elektron bebas pada strukturnya.

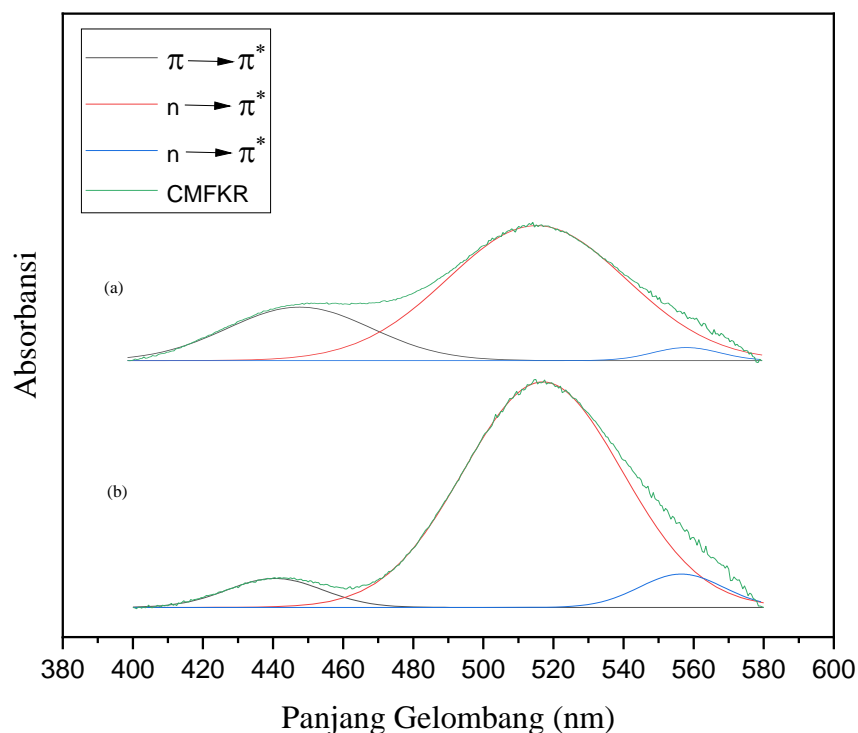
Terbentuknya senyawa CHMFKR ditandai dengan adanya transisi elektron pada pita serapan kisaran panjang gelombang 400-600 nm. Pita serapan kuat tersebut berada pada panjang gelombang 516 nm untuk metode refluks. Hal serupa juga didapatkan pada hasil metode *microwave* yang terdapat pita serapan kuat pada panjang gelombang 515 nm. Hal ini sesuai dengan penelitian Handayani, dkk. (2020) yang mensintesis senyawa kaliks[4]resorsinarena dan mendapatkan pita serapan kuat pada panjang gelombang 515 nm. Tingginya pita serapan ini dikarenakan banyaknya ikatan terkonjugasi dan pasangan elektron bebas pada gugus hidroksi dan gugus metoksi. Hal ini mengakibatkan senyawa CHMFKR memiliki pita serapan yang bergeser kearah batokromik.



Gambar 4 Spektrum UV-Vis CHMFKR

Tabel 4.1 Data perbandingan panjang gelombang UV-Vis

Metode	Panjang Gelombang (nm)	Referensi
Refluks	516 nm	515 nm (Handayani, dkk., 2020)
<i>Microwave</i>	515 nm	-

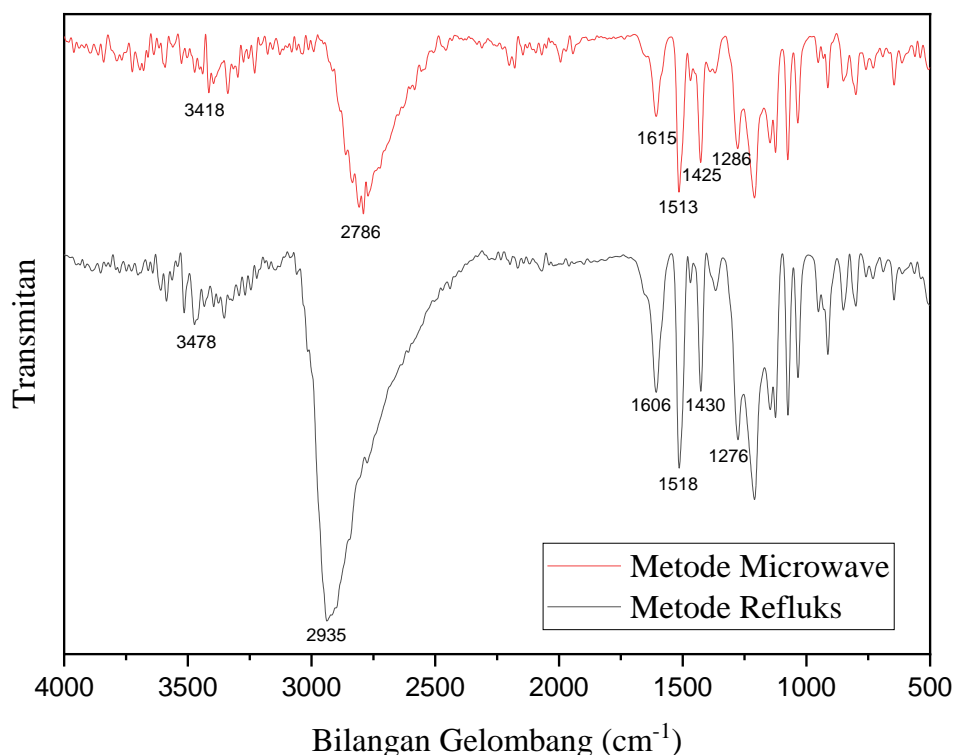


Gambar 5 Transisi Elektron CHMFKR (a) Metode *Microwave*, (b) Metode Refluks

Karakterisasi senyawa hasil sintesis secara kuantitatif lainnya menggunakan FTIR. Terbentuknya senyawa CHMFKR dengan metode refluks ditunjukkan adanya serapan metin pada bilangan gelombang 1430 cm^{-1} yang menjadi ciri khas dari senyawa CHMFKR. Puncak serapan pada bilangan gelombang 3478 cm^{-1} menunjukkan vibrasi dari gugus hidroksi (-OH). Puncak serapan pada bilangan gelombang 2935 cm^{-1} karena adanya vibrasi dari $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$. Serapan $\text{C}=\text{C}$ aromatik muncul pada bilangan gelombang $1606\text{-}1518\text{ cm}^{-1}$ dan bilangan gelombang 1276 cm^{-1} merupakan vibrasi dari C-O. Tidak munculnya serapan pada bilangan gelombang $1900\text{-}1650$ yang berasal dari aldehid menunjukkan bahwa senyawa hasil sintesis telah terbentuk. Hasil FTIR tidak ditemukan adanya bilangan gelombang yang mengindikasikan adanya gugus aldehid sehingga dapat dipastikan bahwa senyawa hasil sintesis merupakan senyawa CHMFKR. Hal tersebut disebabkan karena senyawa aldehid yang berfungsi sebagai reaktan telah habis bereaksi. karbon alfa yang berfungsi sebagai penyusun jembatan

metin dan atom oksigen menjadi senyawa hasil samping berupa air atau H₂O.

Karakterisasi senyawa hasil sintesis metode *microwave* menggunakan FTIR juga mendapatkan hasil yang serupa. Adanya peak pada serapan bilangan gelombang 1425 cm⁻¹ menunjukkan terbentuknya jembatan metin pada senyawa CHMFKR. Hal ini pula didukung dengan munculnya puncak serapan pada bilangan gelombang 3418 cm⁻¹ yang mengindikasikan adanya gugus hidroksi, munculnya pita pada bilangan gelombang 2786 cm⁻¹ karena adanya vibrasi C_{sp3}-H, bilangan gelombang 1615-1513 cm⁻¹ yang merupakan vibrasi dari C=C aromatik, serta 1286 cm⁻¹ (C-O). Hasil karakterisasi FTIR ini tidak ditemukan adanya pita khas dari gugus aldehid yaitu pada bilangan gelombang 1900-1650 cm⁻¹, karena senyawa aldehid yang berfungsi sebagai reaktan telah habis bereaksi. Berdasarkan hasil FTIR tersebut dapat dipastikan bahwa senyawa hasil sintesis dengan menggunakan metode *microwave* merupakan senyawa C-4-hidroksi-3-metoksifenilkaliks[4]resorsinarena (CHMFKR).

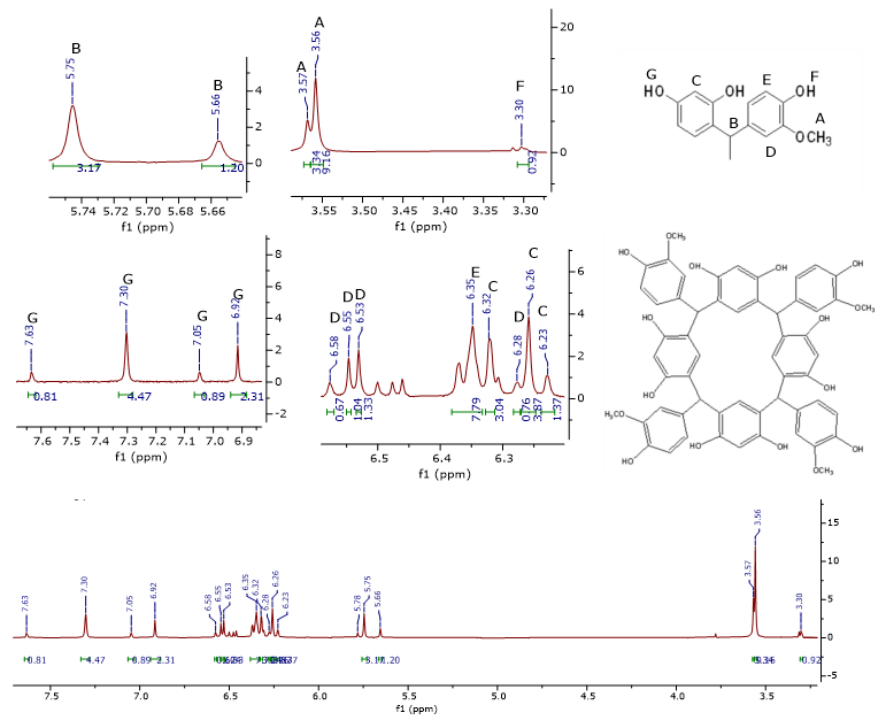


Gambar 6 Spektrum FTIR CHMFKR

Tabel 4.2 Data Perbandingan Hasil FTIR

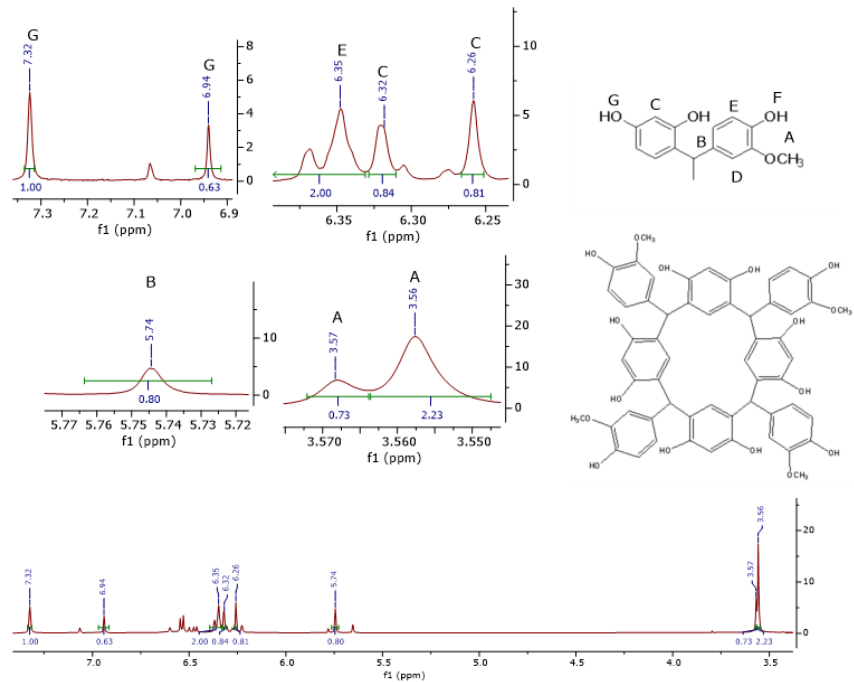
Vibrasi Gugus Fungsi	Hasil Refluks (cm ⁻¹)	Hasil <i>Microwave</i> (cm ⁻¹)	Referensi (Jumina, dkk., 2019) (cm ⁻¹)
O-H (<i>stretching</i>)	3478	3418	3394
C _{sp3} -H (<i>stretching</i>)	2935	2786	2970
C=C (<i>stretching</i>)	1606-1518	1615-1513	1612-1512
C-H (<i>bending</i>)	1430	1425	1427
C-O (<i>stretching</i>)	1276	1286	1280

Karakterisasi senyawa hasil sintesis metode refluks secara kuantitatif yang terakhir yaitu menggunakan ¹H-NMR (500 MHz, aseton-d₆). Senyawa C-4-hidroksi-3-metoksifenilkaliks[4]resorsinarena (CHMFKR) memiliki ciri khas yaitu adanya jembatan metin yang merupakan penghubung unit resorsinol. Terbentuknya jembatan metin pada spektrum ¹H-NMR ditunjukkan pada Gambar 4.11 mengindikasikan adanya 3 jembatan metin pada pergeseran singlet 5,75 ppm dan 1 jembatan metin pada pergeseran singlet 5,66 ppm. Pergeseran singlet tersebut menunjukkan terbentuknya senyawa atau ciri khas dari senyawa CHMFKR. Hal tersebut didukung juga oleh terbentuk pergeseran lainnya yaitu kemunculan pada pergeseran 3,56 ppm menunjukkan adanya gugus metoksi (O-CH₃ vanilin). Pergeseran 6,26-6,58 ppm mengindikasikan adanya proton aromatik (resorsinol dan vanilin), pergeseran 6,92-7,63 ppm (-OH resorsinol) menunjukkan adanya hidroksi yang terikat pada cincin aromatik. Hasil perbandingan data ¹H-NMR senyawa hasil sintesis CHMFKR dengan berbagai referensi dapat dilihat pada Tabel 4.2. Berdasarkan hasil uji data UV-Vis yang dibandingkan dengan penelitian Handayani, dkk. (2020), perbandingan data FTIR dengan penelitian Jumina, dkk. (2019) dan perbandingan data ¹H-NMR Jumina, dkk. (2019) dan Rastuti, dkk. (2018) maka dapat disimpulkan bahwa senyawa yang didapatkan adalah senyawa CHMFKR.



Gambar 7 Spektrum $^1\text{H-NMR}$ CHMFKR Metode Refluks

Karakterisasi senyawa hasil sintesis metode *microwave* secara kuantitatif atau senyawa CHMFKR menggunakan $^1\text{H-NMR}$. Terlihat pada Gambar 4.8 dengan pergeseran 5,74 ppm menunjukkan terbentuknya 1 jembatan metin. Data tersebut didukung dengan adanya pergeseran 3,31 ppm yang mengindikasikan adanya gugus metoksi ($-\text{OCH}_3$ vanilin). Terbentuknya proton aromatik CHMFKR ditunjukkan dengan adanya pergeseran 6,26-6,56 ppm. Adanya pergeseran 6,94 ppm dan 7,32 ppm menunjukkan adanya gugus OH atau hidroksi yang terikat pada cincin aromatik. Hasil data proton $^1\text{H-NMR}$ senyawa CHMFKR dibandingkan dengan data pada Tabel 2.1. Berdasarkan data tersebut sintesis CHMFKR metode *microwave* gagal dikarenakan hanya ada 1 jembatan metin. Hal ini dapat disimpulkan bahwa senyawa yang didapatkan adalah bukan senyawa CHMFKR karena hanya terbentuk 1 jembatan metin atau hanya berbentuk dimer.



Gambar 8 Spektrum $^1\text{H-NMR}$ CHMFKR Metode *Microwave*

Tabel 4.3 Data Perbandingan $^1\text{H-NMR}$ Eksperimen dengan Referensi

Proton	δ_{H} (ppm) ^a	δ_{H} (ppm) ^b	δ_{H} (ppm) ^[1]	δ_{H} (ppm) ^[2]
A	3,56 (9H, s) 3,57 (3H, s)	3,56 (2H, s) 3,57 (1H, s)	3,52 (12 H, s)	
B	5,66 (1H, s) 5,75 (3H, s)	5,74 (1H, s)	5,40 (4H, s)	5,39 (2H, s) 5,70 (2H, s)
C	6,23 (1H, s) 6,26 (4H, s) 6,32 (3H, s)	6,26 (1H, s) 6,32 (1H, s)	6,07 (4H, s) 6,32 (4H, s) 6,37 (4H, s)	6,18-7,5 (22H, m)
D	6,28 (1H, s) 6,53 (1H, s) 6,55 (1H, s) 6,58 (1H, s)		6,13 (4H, s)	
E	6,35 (8H, d)	6,35 (2H, d)	6,30 (4H, d) 6,35 (4H, d)	
F	3,30 (1H, s)			
G	6,92 (2H, s) 7,05 (1H, s) 7,30 (4H, s) 7,63 (1H, s)	6,94 (1H, s) 7,32 (1H, s)	8,47 (4H, s)	8,00 (4H, s)

Keterangan : a = Metode refluks
 b = Metode *microwave*
 1 = Jumina, dkk. (2019)
 2 = Rastuti, dkk. (2018)

c. Perbandingan Data Spektrum $^1\text{H-NMR}$ Eksperimen Dengan $^1\text{H-NMR}$ Prediksi

Penentuan struktur senyawa hasil sintesis dapat dilakukan dengan membandingkan data spektrum $^1\text{H-NMR}$ hasil prediksi dengan hasil eksperimen. Proses penentuan spektrum $^1\text{H-NMR}$ dilakukan dengan beberapa tahap diantaranya mengoptimasi struktur senyawa prediksi agar senyawa prediksi yang akan diuji dalam bentuk konformasi yang benar atau senyawa dalam keadaan optimal (energi terendah). Selama perhitungan berlangsung, molekul akan bervibrasi mencari konformasi yang paling stabil hingga energi terendah.

Tahap selanjutnya menghitung energi dari senyawa prediksi yaitu senyawa yang memiliki energi terbaik adalah energi dalam keadaan terendah atau *ground state*. Perhitungan dilakukan dengan dua metode yaitu *Hartree-Fock* dan DFT. Hasil energi dengan metode *Hartree-Fock* adalah -3327,69 sedangkan metode DFT mendapatkan hasil energi -3347,83 sehingga metode yang digunakan yaitu DFT karena memiliki energi yang lebih rendah dari metode *Hartree-Fock*. Tahap terakhir yaitu menentukan spektrum $^1\text{H-NMR}$ dari senyawa prediksi. Penentuan $^1\text{H-NMR}$ senyawa prediksi ini dilakukan dengan metode GIAO *ground state*, fungsi DFT/B3LYP dan basis set 3-21G. Hasil $^1\text{H-NMR}$ senyawa prediksi dibandingkan dengan data $^1\text{H-NMR}$ eksperimen yang diperoleh dari spektrum $^1\text{H-NMR}$ 500 MHz, tetrametilsilan (TMS) sebagai standar internal dan menggunakan pelarut aseton d-6.

Perhitungan dilakukan dengan metode DFT karena selain memiliki energi yang lebih rendah dari metode *Hartree-Fock*, metode DFT ini memiliki keuntungan dibanding metode seperti *ab initio* dan semi empiris karena bisa menghitung suatu senyawa kompleks dengan lebih sederhana dan cepat dengan hasil yang tidak jauh berbeda dari data eksperimen. Metode DFT mengandalkan densitas elektron sebagai besaran dasarnya sehingga persamaan Schrodinger dapat diselesaikan dengan lebih sederhana. Metode DFT mengarah pada struktur dan vibrasi energi yang lebih akurat dibandingkan dengan metode *Hartree-Fock* (Tromba and Hambley, 2009).

Tabel 4.4 Perbandingan Spektra ¹H-NMR Hasil Perhitungan Komputasi Dengan Hasil Eksperimen

Proton	DFT TMS B3LYP (ppm)	δ _H (ppm) ^a	δ _H (ppm) ^b
A (OCH ₃) _s	2,2; 2,27; 2,3; 2,47; 2,5; 2,88; 2,94; 2,96; 3,11; 4,09; 4,1; 4,18	3,56; 3,57	3,56
B (CH) _s	3,15; 3,21; 4,56; 4,7	5,66; 5,75	5,74
C (H _{resorsinol}) _s	4,08; 4,13; 4,17; 4,44; 5,5; 5,59; 5,62; 6,28	6,23; 6,26; 6,32	6,26; 6,32
D (H _{vanilin}) _s	5,05; 5,73; 5,85; 6,38	6,28; 6,53; 6,55; 6,58	
E (H _{vanilin}) _d	4,25; 4,52; 4,53; 4,57; 4,72; 5,45; 5,6; 6,3	6,35	6,35
F (OH _{vanillin}) _s	2,18; 2,49; 2,53; 2,62	3,3	
G (OH _{resorsinol}) _s	2,58; 2,73; 2,9; 3,13; 3,94; 4,06; 7,3; 7,9	6,92; 7,05; 7,3; 7,63	6,94; 7,32
		R= 0,8579	R=0,9164
Keterangan:	a = metode refluks b = metode <i>microwave</i>		

Hasil analisis spektrum ¹H-NMR prediksi dengan eksperimen menunjukkan bahwa referensi TMS B3LYP memiliki pergeseran kimia yang sesuai dengan spektrum ¹H-NMR eksperimen karena memiliki nilai korelasi atau R yang mendekati 1 dengan Nilai R dari TMS B3LYP metode refluks yaitu 0,8579 dan metode *microwave* 0,9164. Berdasarkan hasil perbandingan spektra ¹H-NMR eksperimen dengan prediksi dapat dipastikan bahwa senyawa hasil sintesis merupakan CHMFKR.

KESIMPULAN

Senyawa CHMFKR dapat disintesis menggunakan metode refluks dengan mereaksikan resorsinol dan vanilin pada suasana asam. Reaksi ini mendapatkan *yield* sebanyak 85,07%. Senyawa CHMFKR dapat dikarakterisasi menggunakan UV-Vis, FTIR dan ¹H-NMR. Karakteristik UV-Vis senyawa ini memiliki panjang gelombang 400-600 nm atau lebih tepatnya berada pada panjang gelombang 516 nm untuk metode refluks dan 515 nm untuk metode *microwave*. Karakteristik FTIR

senyawa ini memiliki puncak serapan khas metin pada bilangan gelombang 1430-1425 cm^{-1} . Diperkuat karakteristik lainnya yaitu menggunakan $^1\text{H-NMR}$, dengan munculnya pergeseran pada 5,66-5,75 ppm yang merupakan ciri khas metin dan perbandingan data spektra $^1\text{H-NMR}$ eksperimen dengan $^1\text{H-NMR}$ prediksi yang memiliki nilai korelasi (R) 0,8579 untuk metode refluks serta 0,9164 untuk metode *microwave*.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis menyampaikan terimakasih kepada dekan Fakultas MIPA, Ketua Program Studi Kimia, Dosen Pembimbing I dan II, Dosen Penguji I dan II, Dosen-dosen Program Studi Kimia, serta Kedua Orang tua yang telah memberikan bimbingan, dukungan, serta motivasi sehingga atrikel ini dapat terselesaikan.

DAFTAR PUSTAKA

- Budiana, I. G. M. N. (2018). Synthetic C-Methoxyphenyl Calix [4] Resorcinarene and its Antioxidant Activity. *Journal of Applied Chemical Sciences*, 5(1), 403-408.
- Eddaif, L., Trif, L., Telegdi, J., Egyed, O., & Shaban, A. (2019). Calix[4]Resorcinarene Macrocycles. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 137(2), 529-541.
- Handayani, S. N., Ekowati, H., Irmanto, Aprilia, D. N. A., & Utami, S. (2020). Synthesis of Phenylcalix [4] Resorcinarene Sulfonate and its Application as an Antioxidant. *In AIP Conference Proceedings*, 2237(1), 1-8.
- Jumina, Siswanta, D., Nofiati, K., Imawan, A. C., Priastomo, Y., & Ohto, K. (2019). Synthesis of C-4-Hydroxy-3-ethoxyphenylcalix [4] Resorcinarene and its Application as Adsorbent for Lead (II), Copper (II) and Chromium (III). *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 92(4), 825-831.
- Jumina, J., Triwulandari, E., & Anwar, C. (2010). Synthesis of C-Methyl-4, 10, 16, 22-Tetramethoxycalix [4] Arene from Phenol Using Bf_3 -Methanol as the Catalyst. *Indonesian Journal of Chemistry*, 5(1), 58-65.
- Mourtzinos, I., Konteles, S., Kalogeropoulos, N., & Karathanos, V. T. (2009). Thermal Oxidation of Vanillin Affects its Antioxidant and Antimicrobial Properties. *Food Chemistry*, 114(3), 791-797.
- Rastuti, U., Siswanta, D., Pambudi, W., Nurohmah, B. A., & Yamin, B. M. (2018). Synthesis, Characterization and Adsorption Study of C-4-Phenacyloxy-Phenylcalix [4] Resorcinarene for Pb (II), Cd (II) and Cr (III) ions. *Sains Malaysiana*, 47(6), 1167-1179.
- Sardjono, R. E., Kadarohman, A., & Mardhiyah, A. (2012). Green Synthesis of Some Calix [4] Resorcinarene Under Microwave Irradiation. *Procedia Chemistry*, 4, 224-231.
- Sardjono, R. E., Musthapa, I., Rosliana, I., Khoerunnisa, F., & Yuliani, G. (2018). A Green Synthesis of a Novel Calix [4] Resorcinarene from 7-Hydroxycitronellal Using Microwave Irradiation. *Indonesian Journal of Chemistry*, 18(1), 53-59.