

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	i
HALAMAN IDENTITAS	ii
HALAMAN PERSETUJUAN	iii
PERNYATAAN	iv
PRAKATA	v
DAFTAR ISI	viii
DAFTAR GAMBAR	xv
DAFTAR TABEL	xxix
DAFTAR LAMPIRAN	xxxiii
DAFTAR ARTI LAMBANG DAN SINGKATAN	xxxvi
DAFTAR PUBLIKASI	xxxviii
INTISARI	xxxix
ABSTRACT	xli
I. PENGANTAR	1
A. Latar Belakang	1
B. Rumusan Masalah	17
C. Tujuan Penelitian	19
D. Manfaat Penelitian	22
E. Keaslian Penelitian	24
II. TINJAUAN PUSTAKA	25
A. Kaliks[4]arena dan Kegunaannya	25



B. Peranan Gugus, Ukuran Cincin, dan Konformasi Kaliksarena	
di dalam Ekstraksi dan Transport Ion	27
C. Struktur Konformasi Kaliks[4]arena dan Kompleksnya	
dengan Ion Logam	32
1. Konformasi kaliks[4]arena dan metode penentuannya	32
2. Struktur kompleks kaliks[4]arena dan faktor-faktor yang mempengaruhi	35
D. Sintesis Kaliksarena dan Beberapa Turunannya	41
1. Sintesis senyawa induk kaliksarena	41
2. Sintesis turunan kaliks[4]arena	43
<i>Derivatisasi kaliks[4]arena melalui gugus bawah cincin</i>	43
<i>Derivatisasi kaliks[4]arena melalui gugus atas cincin</i>	53
<i>Derivatisasi kaliks[4]arena melalui reaksi satu tahap</i>	61
E. Beberapa Sifat Logam Berat Cr, Cd, dan Pb	64
1. Toksisitas logam berat Cr, Cd, dan Pb	65
2. Pengompleksan logam berat Cr, Cd, dan Pb	67
3. Spesies kimia Cr(III), Cd(II) dan Pb(II)	69
<i>Spesies kimia Cr(III)</i>	69
<i>Spesies kimia Cd(II)</i>	70
<i>Spesies kimia Pb(II)</i>	70
F. Pemodelan Molekul Kaliksarena	71
G. Landasan Teori	74
1. Metode sintesis senyawa-senyawa target	74

<i>Analisis retro-sintesis dan reaksi sintesis senyawa target 1</i>	74
<i>Analisis retro-sintesis dan reaksi sintesis senyawa target 2</i>	77
<i>Analisis retro-sintesis dan reaksi sintesis senyawa target 3 dan 4</i>	80
<i>Analisis retro-sintesis dan reaksi sintesis senyawa target 5 dan 6</i>	83
<i>Analisis retro-sintesis dan reaksi sintesis senyawa target 7</i>	86
2. Analisis komputasi terhadap kestabilan kompleks turunan kaliks[4]arena dengan ion-ion logam berat	88
3. Ekstraksi Cr ³⁺ , Cd ²⁺ , dan Pb ²⁺ dengan <i>p-t</i> -butilkaliks[4]arena dan turunannya	96
<i>Distribusi spesies yang dapat terekstraksi</i>	97
<i>Interaksi kimia di dalam fase air</i>	98
<i>Interaksi kimia dalam fase organik</i>	99
H. Hipotesis	109
III. CARA PENELITIAN	115
A. Bahan	115
B. Peralatan	115
C. Prosedur Kerja Sintesis	116
1. Sintesis 5,11,17,23-tetra- <i>t</i> -butil-25,26,27,28-tetrahidroksi-kaliks[4]arena (i)	116
<i>Penyiapan precursor</i>	116
<i>Pirolisis precursor</i>	117
2. Sintesis 25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]arena (1a)	118
3. Sintesis 5,11,17,23-tetranitro-25,26,27,28-tetrahidroksi-	

kaliks[4]arena (1b)	119
<i>Metode ipso nitration</i>	119
<i>Metode No dan Noh (1986)</i>	120
4. Sintesis 5,11,17,23-tetraamino-25,26,27,28-tetrahidroksi-	
kaliks[4]arena (1)	120
<i>Metode reduksi dengan SnCl₂/HCl</i>	120
<i>Metode reduksi dengan Zn/Hidrazinium monoformat</i>	121
5. Sintesis 5,11,17,23-tetra- <i>t</i> -butil-25,26,27,28-tetrabutoksi-	
kaliks[4]arena (2a)	122
6. Sintesis 5,11,17,23-tetranitro-25,26,27,28-tetrabutoksi-	
kaliks[4]arena (2b)	123
7. Sintesis 5,11,17,23-tetraamino-25,26,27,28-tetrabutoksi-	
kaliks[4]arena (2)	124
8. Reduksi 5,11,17,23-tetranitro-25,26,27,28-tetrabutoksi-	
kaliks[4]arena (2b) dengan Zn/NH ₄ Cl	125
9. Sintesis 5,11,17,23-tetraasetamido-25,26,27,28-	
tetrabutoksikaliks[4]arena (3)	126
<i>Metode reflus</i>	126
<i>Metode suhu kamar</i>	127
10. Sintesis 5,11,17,23-tetrabenzamido-25,26,27,28-tetrabutoksi-	
kaliks[4]arena (4)	128
11. Sintesis 5,11,17,23-tetrakis(karboksimetilamino)-25,26,27,28-	
tetrabutoksikaliks[4]arena (5)	129

12. Sintesis 5,11,17,23-tetrakis(2'-etoksi-2'-oksoetilamino)- 25,26,27,28-tetrabutoksikaliks[4]arena (6)	130
D. Prosedur Kerja Ekstraksi	131
1. Pembuatan larutan ekstraktan	131
2. Percobaan ekstraksi dengan variasi pH larutan logam	131
3. Percobaan ekstraksi dengan variasi waktu	132
4. Percobaan ekstraksi dengan variasi konsentrasi ekstraktan	133
E. Analisis Data	134
1. Analisis data sintesis	134
2. Analisis data ekstraksi	135
IV. HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN	137
A. Sintesis <i>p-t</i> -Butilkaliks[4]arena dan Turunannya	137
1. Sintesis senyawa 5,11,17,23-tetra- <i>t</i> -butil-25,26,27,28-tetrahidroksi- kaliks[4]arena (i) dan 25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]arena (1a)	137
2. Sintesis senyawa 5,11,17,23-tetra- <i>t</i> -butil-25,26,27,28-tetra- butoksikaliks[4]arena (2a)	155
3. Sintesis 5,11,17,23-tetranitro-25,26,27,28-tetrabutoksi- kaliks[4]arena (2b)	168
4. Sintesis senyawa 5,11,17,23-tetranitro-25,26,27,28- tetrahidroksikaliks[4]arena (1b)	176
5. Sintesis senyawa 5,11,17,23-tetraamino-25,26,27,28-tetrahidroksi- kaliks[4]arena (1)	186
6. Sintesis senyawa 5,11,17,23-tetraamino-25,26,27,28-tetrabutoksi-	

kaliks[4]arena (2)	192
7. Sintesis senyawa 5,11,17,23-tetraasetamido-25,26,27,28-tetra- butoksikaliks[4]arena (3)	203
8. Sintesis senyawa 5,11,17,23-tetrabenzamido-25,26,27,28-tetra- butoksikaliks[4]arena (4)	210
9. Sintesis senyawa 5,11,17,23-tetrakis(karboksimetil)amino- 25,26,27,28-tetrabutoksikaliks[4]arena (5)	218
10. Sintesis senyawa 5,11,17,23-tetrakis(2'-etoksi-2'-oksoetil)- amino-25,26,27,28-tetrabutoksikaliks[4]arena (6)	221
B. Penerapan Senyawa <i>p-t</i>-Butilkaliks[4]arena dan Turunannya sebagai Ekstraktan Ion-Ion Cr³⁺, Cd²⁺, dan Pb²⁺	229
1. Ekstraksi Cr ³⁺ , Cd ²⁺ , dan Pb ²⁺ dengan ekstraktan <i>p-t</i> -butil- kaliks[4]arena (i)	231
2. Ekstraksi Cr ³⁺ , Cd ²⁺ , dan Pb ²⁺ dengan ekstraktan tetrahidroksi- kaliks[4]arena (1a)	238
3. Ekstraksi Cr ³⁺ , Cd ²⁺ , dan Pb ²⁺ dengan ekstraktan <i>p</i> -(amino)- butoksikaliks[4]arena (2)	244
4. Ekstraksi Cr ³⁺ , Cd ²⁺ , dan Pb ²⁺ dengan <i>p</i> -(asetamido)butoksika- liks[4]arena (3)	251
5. Ekstraksi Cr ³⁺ , Cd ²⁺ , dan Pb ²⁺ dengan ekstraktan <i>p</i> -(benzamido)- butoksikaliks[4]arena (4)	258
6. Ekstraksi Cr ³⁺ , Cd ²⁺ , dan Pb ²⁺ dengan ekstraktan <i>p</i> -(2-etoksi-2- oksoetilamino)butoksikaliks[4]arena (6)	264



7. Pengaruh gugus atas cincin kaliks[4]arena pada kemampuan ekstraksi dan pemisahan terhadap ion logam Cr^{3+} , Cd^{2+} , dan Pb^{2+}	270
8. Mekanisme ekstraksi ion logam Cr^{3+} , Cd^{2+} , dan Pb^{2+} dengan <i>p-t</i> -butilkaliks[4]arena dan turunannya	276
<i>Mekanisme ekstraksi ion Cr^{3+}, Cd^{2+}, dan Pb^{2+} dengan senyawa-senyawa kaliks[4]arena bergugus hidroksil aktif-ionofor</i>	276
<i>Mekanisme ekstraksi ion Cr^{3+}, Cd^{2+}, dan Pb^{2+} dengan senyawa-senyawa kaliks[4]arena bergugus amina dan ester etil aminoasetat aktif-ionofor</i>	280
<i>Mekanisme ekstraksi ion Cr^{3+}, Cd^{2+}, dan Pb^{2+} dengan senyawa-senyawa kaliks[4]arena bergugus amida aktif-ionofor</i>	284
V. KESIMPULAN DAN SARAN	287
A. Kesimpulan	287
B. Saran	294
RINGKASAN	295
SUMMARY	323
DAFTAR PUSTAKA	346
LAMPIRAN	358

DAFTAR GAMBAR

Gambar 1.1	Struktur senyawa <i>p-t</i> -butilkaliks[4]arena atau 5,11,17,23-tetra- <i>t</i> -butil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]arena dalam konformasi <i>cone</i> (sumber: Arnaud-Neu <i>et al.</i> , 1989; McMahan <i>et al.</i> , 2003)	3
Gambar 1.2	Struktur senyawa target	8
Gambar 1.3	Senyawa-antara di dalam sintesis senyawa target	9
Gambar 1.4	<i>p-t</i> -Butilkaliks[4]arena terimmobilisasi (sumber: Katz <i>et al.</i> , 2002)	23
Gambar 2.1	Struktur turunan kaliks[4]arena (sumber: Soi <i>et al.</i> , 1998)	25
Gambar 2.2	Empat konformasi stabil tetra- <i>O</i> -alkil kaliks[4]arena (sumber: Grootenhuis <i>et al.</i> , 1990; Loon <i>et al.</i> , 1991; Ikeda and Shinkai, 1994; Hoorn <i>et al.</i> , 1998; Veravong <i>et al.</i> , 2000)	33
Gambar 2.3	Struktur kompleks konformer-konformer 25,26,27,28-tetrametoksikaliks[4]arena dengan Li ⁺ , Na ⁺ , Ag ⁺ , dan senyawa amonium (sumber: Ikeda and Shinkai, 1997)	37
Gambar 2.4	Struktur kompleks 25,26,27,28-tetrapropoksikaliks[4]arena dengan AgCF ₃ SO ₃ (sumber: Ikeda and Shinkai, 1994)	38
Gambar 2.5	Pembentukan kompleks <i>ekso</i> -kaliks dan <i>endo</i> -kaliks dari amina dengan kaliks[4]arena (sumber: Gutsche <i>et al.</i> , 1987)	38
Gambar 2.6	Struktur kompleks kaliks[4]arena tetraester dengan ion Na ⁺ (sumber: Arnaud-Neu <i>et al.</i> , 1989)	39
Gambar 2.7	Kompleks Pb ²⁺ , Cu ²⁺ , K ⁺ dengan konformer 1,3- <i>alternate</i> senyawa 25,27-bis{ <i>N</i> -1-pirenil}aminokarbonilmetoksi}-kaliks[4]-mahkota-5 (sumber: Choi <i>et al.</i> , 2006)	41
Gambar 2.8	Reaksi sintesis senyawa 5,11,17,23-tetra- <i>t</i> -butil-25,26,27,28-tetrametoksikaliks[4]arena (sumber: Gutsche <i>et al.</i> , 1983)	44
Gambar 2.9	Reaksi eterifikasi parsial <i>p-t</i> -butilkaliks[4]arena (sumber: Iwamoto <i>et al.</i> , 1991)	46

Gambar 2.10	Reaksi esterifikasi <i>p-t</i> -butilkaliks[4]arena dan tetrahidroksikaliks[4]arena (sumber: Gutsche <i>et al.</i> , 1983)	48
Gambar 2.11	Reaksi sintesis turunan tetraester dan tetraketon kaliks[4]arena (Sumber: Arnaud-Neu <i>et al.</i> , 1989)	51
Gambar 2.12	Jalur reaksi sintesis senyawa 5,11,17,23-tetra- <i>t</i> -butil-25,27-dikarboksi-26,28-dimetoksikaliks[4]arena (sumber: Soedarsono <i>et al.</i> , 1993)	52
Gambar 2.13	Reaksi <i>retro</i> -Friedel-Crafts de- <i>t</i> -butilasi <i>p-t</i> -butilkaliks[4]arena (sumber: Gutsche and Lin, 1986)	53
Gambar 2.14	Reaksi konversi gugus alil menjadi gugus formil dan hidroksiimino melalui gugus 1-propenil (sumber : Gutsche <i>et al.</i> , 1985)	55
Gambar 2.15	Reaksi sintesis <i>p</i> -{1-(2-aminoetil)amino}etilkaliks[4]arena dan <i>p</i> -{1-(2-aminoetil)tio}etilkaliks[4]arena (sumber: Yordanova <i>et al.</i> , 2006)	56
Gambar 2.16	Derivatisasi kaliks[4]arena melalui jalur <i>p</i> -kuinonmetida (sumber: Gutsche and Nam, 1988)	57
Gambar 2.17	Reaksi sintesis 5,11,17,23-tetrakis(asetilamino)-25,26,27,28-tetrakis(asetiloksi)kaliks[4]arena (sumber: Morita dan Agawa, 1992)	58
Gambar 2.18	Reaksi sintesis <i>p</i> -(nitro)metoksikaliks[4]arena melalui reaksi <i>ipso</i> nitrasi (sumber: Verboom <i>et al.</i> (1992)	60
Gambar 2.19	Reaksi sintesis 5,11,17,23-tetrakis-(1,1,3,3)-tetrametilbutil)-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]arena (sumber: Ohto <i>et al.</i> , 1995)	62
Gambar 2.20	Reaksi sintesis senyawa kaliks[4]resorsinarena (sumber: Dahlan and Biali, 1989)	62
Gambar 2.21	Reaksi kondensasi sintesis 4,10,16,22-tetrametoksi-6,12,18,24,25,26,27,28-oktametilkaliks[4]arena (sumber: Wu dan Speas (1987)	63
Gambar 2.22	Reaksi sintesis C-metil-4,10,16,22-tetrametoksi-kaliks[4]arena (sumber: Jumina <i>et al.</i> (2005)	64
Gambar 2.23	Analisis <i>retro</i> -sintesis senyawa 5,11,17,23-tetraamino-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]arena (1)	75

Gambar 2.24	Reaksi sintesis senyawa 5,11,17,23-tetraamino-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]arena (1)	77
Gambar 2.25	Hasil analisis <i>retro</i> -sintesis senyawa 5,11,17,23-tetraamino-25,26,27,28-tetrabutoksikaliks[4]arena (2)	78
Gambar 2.26	Reaksi sintesis senyawa 5,11,17,23-tetraamino-25,26,27,28-tetrabutoksikaliks[4]arena (2)	80
Gambar 2.27	Analisis <i>retro</i> -sintesis senyawa 5,11,17,23-tetraasetamido-25,26,27,28-tetra-butoksikaliks[4]arena (3) dan 5,11,17,23-tetrabenzamido-25,26,27,28-tetrabutoksikaliks[4]arena (4) ..	81
Gambar 2.28	Reaksi sintesis senyawa 5,11,17,23-tetraasetamido-25,26,27,28-tetrabutoksikaliks[4]arena (3) dan 5,11,17,23-tetrabenzamido-25,26,27,28-tetrabutoksikaliks[4]arena (4) ..	83
Gambar 2.29	Analisis <i>retro</i> -sintesis senyawa 5,11,17,23-tetrakis(karboksimetilamino)-25,26,27,28-tetrabutoksikaliks[4]arena (5) dan 5,11,17,23-tetrakis(2'-etoksi-2'-oksoetilamino)-25,26,27,28-tetrabutoksikaliks[4]arena (6)	84
Gambar 2.30	Reaksi sintesis senyawa 5,11,17,23-tetrakis(karboksimetilamino)-25,26,27,28-tetrabutoksikaliks[4]arena (5) dan 5,11,17,23-tetrakis(2'-etoksi-2'-oksoetilamino)-25,26,27,28-tetrabutoksikaliks[4]arena (6)	86
Gambar 2.31	Analisis <i>retro</i> -sintesis senyawa 5,11,17,23-tetrahidroksiamino-25,26,27,28-tetrabutoksikaliks[4]arena (7)	87
Gambar 2.32	Reaksi sintesis 5,11,17,23-tetrahidroksiamino-25,26,27,28-tetrabutoksikaliks[4]arena	87
Gambar 2.33	Isomer-isomer konformasi <i>partial cone</i> senyawa 2	90
Gambar 2.34	Isomer-isomer konformasi <i>partial cone</i> paling stabil senyawa 3, 4, 5, dan 6	91
Gambar 2.35	Isomer konformasi <i>partial cone</i> paling stabil dari senyawa 7	92
Gambar 2.36	Energi kestabilan kompleksnya senyawa i , 1a , dan 1-7 dengan ion logam Cr ³⁺ , Cd ²⁺ , dan Pb ²⁺	94
Gambar 2.37	Hipotesis mekanisme ekstraksi ion logam berat dengan senyawa kaliks[4]arena bergugus hidroksil dan asam aminoasetat sebagai gugus aktif-ionofor	113

Gambar 2.38	Hipotesis mekanisme ekstraksi ion logam berat dengan senyawa kaliks[4]arena bergugus amina dan ester etil aminoasetat sebagai gugus aktif-ionofor	113
Gambar 2.39	Hipotesis mekanisme ekstraksi ion logam berat dengan senyawa kaliks[4]arena bergugus amida sebagai gugus aktif-ionofor	114
Gambar 4.1	Spektrum IR senyawa 5,11,17,23-tetra- <i>t</i> -Butil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]arena (i)	137
Gambar 4.2	Spektrum ¹ H-NMR senyawa 5,11,17,23-tetra- <i>t</i> -butil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]arena (i)	139
Gambar 4.3	Spektrum ¹ H-NMR senyawa 5,11,17,23-tetra- <i>t</i> -butil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]arena (i) daerah metilen jembatan	140
Gambar 4.4	Spektrum ¹³ C-NMR senyawa 5,11,17,23-tetra- <i>t</i> -butil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]arena (i)	141
Gambar 4.5	Struktur konformer <i>cone</i> senyawa 5,11,17,23-tetra- <i>t</i> -butil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]arena (i)	142
Gambar 4.6	Mekanisme reaksi pembentukan oktamer linear <i>p-t</i> -butilfenol dengan formaldehida (sumber: Gutsche, 1998 ^a)	143
Gambar 4.7	Mekanisme reaksi siklisasi oktamer linear produk kondensasi <i>p-t</i> -butilfenol dengan formaldehida (sumber: Gutsche, 1998 ^a)	144
Gambar 4.8	Mekanisme transformasi <i>p-t</i> -butilikaliks[8]arena menjadi <i>p-t</i> -butilikaliks[4]arena (sumber: Gutsche, 1998 ^a)	145
Gambar 4.9	Spektrum IR senyawa 25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]arena (1a)	146
Gambar 4.10	Spektrum ¹ H-NMR senyawa 25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]arena (1a)	148
Gambar 4.11	Spektrum ¹ H-NMR 25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]arena (1a) daerah pegeseran kimia proton gugus aril dan metilen-jembatan	149
Gambar 4.12	Spektrum ¹³ C-NMR senyawa 25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]arena (1a)	150

Gambar 4.13	Spektrum massa senyawa 25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]arena (1a)	151
Gambar 4.14	Mekanisme fragmentasi 25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]arena (1a)	152
Gambar 4.15	Mekanisme fragmentasi pelepasan air senyawa dari 25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]arena (1a)	153
Gambar 4.16	Struktur konformer <i>cone</i> senyawa 25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]arena (1a)	154
Gambar 4.17	Mekanisme reaksi de- <i>t</i> -butilasi senyawa 5,11,17,23-tetra- <i>t</i> -butil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]arena (1a)	154
Gambar 4.18	Spektrum IR senyawa 1-bromobutana	155
Gambar 4.19	Spektrum IR produk eterifikasi parsial senyawa 5,11,17,23-tetra- <i>t</i> -butil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]arena	157
Gambar 4.20	Spektrum IR 5,11,17,23-tetra- <i>t</i> -butil-25,26,27,28-tetra-butoksikaliks[4]arena (2a)	158
Gambar 4.21	Spektrum ¹ H-NMR 5,11,17,23-tetra- <i>t</i> -butil-25,26,27,28-tetra-butoksikaliks[4]arena (2a)	159
Gambar 4.22	Spektrum ¹³ C-NMR senyawa 5,11,17,13-tetra- <i>t</i> -butil-25,26,27,28-tetra-butoksikaliks[4]arena (2a)	161
Gambar 4.23	Spektrum ¹ H-NMR senyawa 5,11,17,13-tetra- <i>t</i> -butil-25,26,27,28-tetra-butoksikaliks[4]arena (2a) daerah pergeseran kimia proton metilen	163
Gambar 4.24	Spektrum ¹ H-NMR senyawa 5,11,17,13-tetra- <i>t</i> -butil-25,26,27,28-tetra-butoksikaliks[4]arena (2a) daerah pergeseran kimia proton aril	163
Gambar 4.25	Spektrum ¹ H-NMR senyawa 5,11,17,13-tetra- <i>t</i> -butil-25,26,27,28-tetra-butoksikaliks[4]arena (2a) daerah pergeseran kimia proton gugus butoksi	164
Gambar 4.26	Ikatan hidrogen intra-molekul senyawa <i>p-t</i> -butil-kaliks[4]arena (i)	165

Gambar 4.27	Struktur konformer <i>partial cone</i> senyawa 5,11,17,13-tetra- <i>t</i> -butil-25,26,27,28-tetrabutoksikaliks[4]arena (2a)	166
Gambar 4.28	Mekanisme reaksi sintesis senyawa 5,11,17,13-tetra- <i>t</i> -butil-25,26,27,28-tetrabutoksikaliks[4]arena (2a)	167
Gambar 4.29	Spektrum IR senyawa 5,11,17,23-tetranitro-25,26,27,28-tetrabutoksikaliks[4]arena (2b), pelet KBr	169
Gambar 4.30	Struktur konformer <i>partial cone</i> senyawa 5,11,17,23-tetranitro-25,26,27,28-tetrabutoksikaliks[4]arena (2b)	170
Gambar 4.31	Spektrum ¹ H-NMR senyawa 5,11,17,23-tetranitro-25,26,27,28-tetrabutoksikaliks[4]arena (2b) daerah pergeseran proton gugus butoksi	171
Gambar 4.32	Spektrum ¹ H-NMR senyawa 5,11,17,23-tetranitro-25,26,27,28-tetrabutoksikaliks[4]arena (2b) daerah pergeseran proton metilen jembatan	172
Gambar 4.33	Spektrum ¹ H-NMR senyawa 5,11,17,23-tetranitro-25,26,27,28-tetrabutoksikaliks[4]arena (2b) daerah pergeseran proton aril	173
Gambar 4.34	Spektrum ¹³ C-NMR senyawa 5,11,17,23-tetranitro-25,26,27,28-tetrabutoksikaliks[4]arena (2b)	175
Gambar 4.35	Mekanisme reaksi <i>ipso</i> nitrasi sintesis senyawa 5,11,17,23-tetranitro-25,26,27,28-tetrabutoksikaliks[4]arena (2b)	176
Gambar 4.36	Spektrum IR senyawa 5,11,17,23-tetranitro-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]arena (1b)	177
Gambar 4.37	Spektrum ¹ H-NMR senyawa 5,11,17,23-tetranitro-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]arena (1b)	179
Gambar 4.38	Struktur konformer <i>cone</i> senyawa 5,11,17,23-tetranitro-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]arena (1b)	179
Gambar 4.39	Mekanisme reaksi sintesis senyawa 5,11,17,23-tetranitro-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]arena (1b)	180
Gambar 4.40	Spektrum IR produk reaksi <i>ipso</i> nitrasi 5,11,17,23-tetra- <i>t</i> -butil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]arena (i)	181
Gambar 4.41	Mekanisme reaksi <i>ipso</i> nitrasi dan esterifikasi 5,11,17,23-tetranitro-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]arena (i)	183

Gambar 4.42	Spektrum ¹ H-NMR produk reaksi <i>ipso</i> nitrasi senyawa 5,11,17,23-tetra- <i>t</i> -butil-25,26,27,28-tetrahidroksi-kaliks[4]arena (i) daerah pergeseran kimia proton butil	184
Gambar 4.43	Spektrum ¹ H-NMR produk reaksi <i>ipso</i> nitrasi senyawa 5,11,17,23-tetra- <i>t</i> -butil-25,26,27,28-tetrahidroksi-kaliks[4]arena (i) daerah pergeseran kimia proton aril dan amina	185
Gambar 4.44	Spektrum IR senyawa 5,11,17,23-tetraamino-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]arena (1) produk reduksi senyawa 1b dengan SnCl ₂ /HCl	187
Gambar 4.45	Spektrum IR senyawa 5,11,17,23-tetraamino-25,26,27,28-tetrahidroksi-kaliks[4]arena (1) produk reaksi dengan hidrazin-monoformat	188
Gambar 4.46	Spektrum ¹ H-NMR senyawa 5,11,17,23-tetraamino-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]arena (1) daerah pergeseran kimia proton gugus aril	189
Gambar 4.47	Spektrum ¹ H-NMR senyawa 5,11,17,23-tetraamino-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]arena (1) daerah pergeseran kimia proton gugus hidroksil dan amino	190
Gambar 4.48	Struktur senyawa 5,11,17,23-tetraamino-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]arena (1)	191
Gambar 4.49	Mekanisme reaksi reduksi senyawa 5,11,17,23-tetranitro-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]arena (1b) dengan Zn/hidrazinium-monoformat	191
Gambar 4.50	Spektra IR senyawa 5,11,17,23-tetraamino-25,26,27,28-butoksikaliks[4]arena (2)	193
Gambar 4.51	Spektrum ¹ H-NMR senyawa 5,11,17,23-tetraamino-25,26,27,28-tetrabutoksikaliks[4]arena (2) daerah pergeseran kimia proton gugus metilen-jembatan dan gugus aril	194
Gambar 4.52	Spektrum ¹ H-NMR senyawa 5,11,17,23-tetraamino-25,26,27,28-tetrabutoksikaliks[4]arena (2) daerah pergeseran proton gugus butoksi	196
Gambar 4.53	Spektrum ¹³ C-NMR senyawa 5,11,17,23-tetraamino-25,26,27,28-tetrabutoksikaliks[4]arena (2)	197

Gambar 4.54	Struktur konformer <i>partial cone</i> senyawa 5,11,17,23-tetraamino-25,26,27,28-tetrabutoksikaliks[4]arena (2)	198
Gambar 4.55	Mekanisme reaksi sintesis senyawa 5,11,17,23-tetraamino-25,26,27,28-tetrabutoksikaliks[4]arena (2)	198
Gambar 4.56	Spektrum IR senyawa produk reduksi senyawa 5,11,17,23-tetranitro-25,26,27,28-tetrabutoksikaliks[4]arena (2b) dengan Zn/NH ₄ Cl	199
Gambar 4.57	Spektrum ¹ H-NMR produk reduksi <i>p</i> -(nitro)butoksikaliks[4]arena (2b) dengan Zn/NH ₄ Cl	200
Gambar 4.58	Spektrum ¹ H-NMR produk reduksi senyawa <i>p</i> -(nitro)-butoksikaliks[4]arena (2b) dengan Zn/NH ₄ Cl daerah pergeseran kimia proton gugus aril dan amina	201
Gambar 4.59	Spektrum ¹³ C-NMR produk reduksi <i>p</i> -(nitro)butoksikaliks[4]arena (2b) dengan Zn/NH ₄ Cl daerah pergeseran kimia karbon gugus aril	202
Gambar 4.60	Spektra IR senyawa 5,11,17,23-tetraasetamido-25,26,27,28-tetrabutoksikaliks[4]arena (3)	204
Gambar 4.61	Spektrum ¹ H-NMR senyawa 5,11,17,23-tetraasetamido-25,26,27,28-tetrabutoksikaliks[4]arena (3) daerah pergeseran kimia δ 2,20-0,65 ppm	206
Gambar 4.62	Spektrum ¹ H-NMR senyawa 5,11,17,23-tetraasetamido-25,26,27,28-tetrabutoksikaliks[4]arena (3) daerah pergeseran kimia proton metilen	207
Gambar 4.63	Spektrum ¹ H-NMR senyawa 5,11,17,23-tetraasetamido-25,26,27,28-tetrabutoksikaliks[4]arena (3) daerah pergeseran kimia δ 10,00-6,30 ppm	208
Gambar 4.64	Spektrum ¹³ C-NMR senyawa 5,11,17,23-tetraasetamido-25,26,27,28-tetrabutoksikaliks[4]arena (3)	209
Gambar 4.65	Struktur konformer <i>partial cone</i> senyawa 5,11,17,23-tetraasetamido-25,26,27,28-butoksikaliks[4]arena (3)	210
Gambar 4.66	Mekanisme reaksi sintesis senyawa 5,11,17,23-tetraasetamido-25,26,27,28-butoksikaliks[4]arena (3)	210
Gambar 4.67	Spektra IR senyawa 5,11,17,23-tetrabenzamido-25,26,27,28-tetrabutoksikaliks[4]arena (4)	211

Gambar 4.68	Spektrum ¹ H-NMR senyawa 5,11,17,23-tetrabenzamido-25,26,27,28-tetrabutoksikaliks[4]arena (4) daerah pergeseran kimia proton aril	213
Gambar 4.69	Spektrum ¹ H-NMR senyawa 5,11,17,23-tetrabenzamido-25,26,27,28-tetrabutoksikaliks[4]arena (4) daerah pergeseran kimia proton metilen-jembatan	214
Gambar 4.70	Spektrum ¹ H-NMR senyawa 5,11,17,23-tetrabenzamido-25,26,27,28-tetrabutoksikaliks[4]arena (4) daerah pergeseran kimia proton gugus butoksi	215
Gambar 4.71	Spektrum ¹³ C-NMR senyawa 5,11,17,23-tetrabenzamido-25,26,27,28-tetrabutoksikaliks[4]arena (4)	216
Gambar 4.72	Struktur konformer <i>partial cone</i> senyawa 5,11,17,23-tetrabenzamido-25,26,27,28-tetrabutoksikaliks[4]arena (4) ..	217
Gambar 4.73	Spektrum IR senyawa 5,11,17,23-tetrakis(karboksimetil)amino-25,26,27,28-tetrabutoksikaliks[4]arena (5)	218
Gambar 4.74	Struktur senyawa 5,11,17,23-tetrakis(karboksimetil)amino-25,26,27,28-tetrabutoksikaliks[4]arena (5)	220
Gambar 4.75	Mekanisme reaksi sintesis senyawa 5,11,17,23-tetrakis(karboksimetil)amino-25,26,27,28-tetrabutoksikaliks[4]arena (5)	220
Gambar 4.76	Spektrum IR senyawa etil kloroasetat	222
Gambar 4.77	Spektrum ¹ H-NMR senyawa etil kloroasetat	223
Gambar 4.78	Spektrum IR senyawa 5,11,17,23-tetrakis(2'-etoksi-2'-oksoetil)amino-25,26,27,28-tetrabutoksikaliks[4]arena	224
Gambar 4.79	Struktur senyawa 5,11,17,23-tetrakis(2'-etoksi-2'-oksoetil)amino-25,26,27,28-tetrabutoksikaliks[4]arena (6) ..	226
Gambar 4.80	Spektrum ¹ H-NMR senyawa 5,11,17,23-tetrakis(2'-etoksi-2'-oksoetil)amino-25,26,27,28-tetrabutoksikaliks[4]arena ..	227
Gambar 4.81	Spektrum ¹³ C-NMR senyawa 5,11,17,23-tetrakis(2'-etoksi-2'-oksoetil)amino-25,26,27,28-tetrabutoksikaliks[4]arena ..	228
Gambar 4.82	Hubungan antara pH _{awal} dengan persentase ekstraksi di dalam ekstraksi Cr ³⁺ , Cd ²⁺ , dan Pb ²⁺ dengan ekstraktan <i>p-t</i> -butilikaliks[4]arena (i)	233



Gambar 4.83	Hubungan antara waktu dengan persentase ekstraksi di dalam ekstraksi Cr ³⁺ , Cd ²⁺ , dan Pb ²⁺ dengan ekstraktan <i>p-t</i> -butilkaliks[4]arena (i)	234
Gambar 4.84	Hubungan antara log $D/[\Phi^{t-Bu}(OH)_4]_{org}$ dengan pH _{akhir} ekstraksi di dalam ekstraksi Cd ²⁺ , Pb ²⁺ , dan Cr ³⁺ dengan ekstraktan <i>p-t</i> -butilkaliks[4]arena (i)	234
Gambar 4.85	Pengaruh konsentrasi ekstraktan <i>p-t</i> -butilkaliks[4]arena (i) di dalam ekstraksi Cr ³⁺ , Cd ²⁺ , dan Pb ²⁺	236
Gambar 4.86	Hubungan antara log $[\Phi^{t-Bu}(OH)_4]_{org}$ dengan log <i>D</i> - npH _{akhir} di dalam ekstraksi Cr ³⁺ , Cd ²⁺ , dan Pb ²⁺	237
Gambar 4.87	Pengaruh pH di dalam ekstraksi Cr ³⁺ , Cd ²⁺ , dan Pb ²⁺ dengan ekstraktan tetrahidroksikaliks[4]arena (1a)	239
Gambar 4.88	Hubungan antara pH _{akhir} ekstraksi dengan log $D/[\Phi^H(OH)_4]_{org}$ di dalam ekstraksi Cr ³⁺ , Cd ²⁺ , dan Pb ²⁺	239
Gambar 4.89	Pengaruh waktu di dalam ekstraksi Cr ³⁺ , Cd ²⁺ , dan Pb ²⁺ dengan ekstraktan tetrahidroksikaliks[4]arena (1a)	241
Gambar 4.90	Pengaruh konsentrasi ekstraktan tetrahidroksikaliks[4]arena (1a) di dalam ekstraksi Cd ²⁺ , Pb ²⁺ , dan Cr ³⁺	242
Gambar 4.91	Hubungan antara log $[\Phi^H(OH)_4]_{org}$ dengan log <i>D</i> - n pH _{akhir} di dalam ekstraksi Cr ³⁺ , Cd ²⁺ , dan Pb ²⁺	243
Gambar 4.92	Pengaruh pH di dalam ekstraksi Cr ³⁺ , Cd ²⁺ , dan Pb ²⁺ dengan ekstraktan <i>p</i> -(amino)butoksikaliks[4]arena (2)	246
Gambar 4.93	Hubungan antara pH _{akhir} ekstraksi dengan Log $D/[\Phi_{BuO}(NH_2)_4]_{org}$ di dalam ekstraksi Cr ³⁺ , Cd ²⁺ , dan Pb ²⁺ ...	246
Gambar 4.94	Pengaruh waktu pada ekstraksi Cd ²⁺ , Pb ²⁺ , dan Cr ³⁺ dengan ekstraktan <i>p</i> -(amino)butoksikaliks[4]arena (2)	248
Gambar 4.95	Pengaruh konsentrasi ekstraktan <i>p</i> -(amino)butoksi-kaliks[4]arena (2) pada ekstraksi Cd ²⁺ , Pb ²⁺ , dan Cr ³⁺	250
Gambar 4.96	Hubungan antara log $[\Phi_{BuO}(NH_2)_4]_{org}$ dengan log <i>D</i> - (z-n)pH _{akhir} di dalam ekstraksi Cr ³⁺ , Cd ²⁺ , dan Pb ²⁺	250
Gambar 4.97	Pengaruh pH pada ekstraksi Cr ³⁺ , Cd ²⁺ , dan Pb ²⁺ dengan ekstraktan <i>p</i> -(asetamido)butoksikaliks[4]arena (3)	252



Gambar 4.98	Hubungan antara $\log D/[\Phi_{\text{BuO}}(\text{NHAc})_4]_{\text{org}}$ dengan pH_{akhir} ekstraksi	253
Gambar 4.99	Pengaruh waktu di dalam ekstraksi Cr ³⁺ , Cd ²⁺ , dan Pb ²⁺ dengan ekstraktan <i>p</i> -(asetamido)butoksikaliks[4]arena (3) ...	254
Gambar 4.100	Pengaruh konsentrasi ekstraktan <i>p</i> -(asetamido)butoksikaliks[4]arena (3) di dalam ekstraksi Cr ³⁺ , Cd ²⁺ , dan Pb ²⁺ ...	255
Gambar 4.101	Hubungan antara $\log D - (z-n)\text{pH}_{\text{akhir}}$ dengan $\log [\Phi_{\text{BuO}}(\text{NHAc})_4]_{\text{org}}$ di dalam ekstraksi Cr ³⁺ , Cd ²⁺ , dan Pb ²⁺ ...	256
Gambar 4.102	Pengaruh pH di dalam ekstraksi Cr ³⁺ , Cd ²⁺ , dan Pb ²⁺ dengan ekstraktan <i>p</i> -(benzamido)butoksikaliks[4]arena (4)	259
Gambar 4.103	Hubungan antara $\log D/[\Phi_{\text{BuO}}(\text{NHBz})_4]_{\text{org}}$ dengan pH_{akhir} ekstraksi di dalam ekstraksi Cr ³⁺ , Cd ²⁺ , dan Pb ²⁺	259
Gambar 4.104	Pengaruh waktu di dalam ekstraksi Cd ²⁺ , Pb ²⁺ , dan Cr ³⁺ dengan ekstraktan <i>p</i> -(benzamido)butoksikaliks[4]arena (4)	260
Gambar 4.105	Pengaruh konsentrasi ekstraktan <i>p</i> -(benzamido)butoksikaliks[4]arena (4) di dalam ekstraksi Cd ²⁺ , Pb ²⁺ , dan Cr ³⁺ ...	261
Gambar 4.106	Hubungan antara $\log D - (z-n)\text{pH}_{\text{akhir}}$ dengan $\log [\Phi_{\text{BuO}}(\text{NHBz})_4]_{\text{org}}$ di dalam ekstraksi Cr ³⁺ , Cd ²⁺ , dan Pb ²⁺ ...	263
Gambar 4.107	Pengaruh pH di dalam ekstraksi Cr ³⁺ , Cd ²⁺ , dan Pb ²⁺ dengan ekstraktan <i>p</i> -(etoksikarbonilmetilamino)butoksikaliks[4]arena (6)	264
Gambar 4.108	Pengaruh waktu di dalam ekstraksi Cr ³⁺ , Cd ²⁺ , dan Pb ²⁺ dengan <i>p</i> -(etoksikarbonilmetilamino)butoksikaliks[4]arena (6)	266
Gambar 4.109	Pengaruh konsentrasi ekstraktan <i>p</i> -(etoksikarbonilmetilamino)butoksikaliks[4]arena (6) di dalam ekstraksi Cr ³⁺ , Cd ²⁺ , dan Pb ²⁺	268
Gambar 4.110	Hubungan antara $\log D/[\Phi_{\text{BuO}}(\text{NHAcO}_2\text{Et})_4]_{\text{org}}$ dengan pH_{akhir} ekstraksi di dalam ekstraksi Cr ³⁺ , Cd ²⁺ , dan Pb ²⁺	269
Gambar 4.111	Hubungan antara $\log [\Phi_{\text{BuO}}(\text{NHAcO}_2\text{Et})_4]_{\text{org}}$ dengan $\log D - (z-n)\text{pH}_{\text{akhir}}$ di dalam ekstraksi Cr ³⁺ , Cd ²⁺ , dan Pb ²⁺	270
Gambar 4.112	Profil ekstraktabilitas <i>p</i> - <i>t</i> -butilkaliks[4]arena dan turunannya terhadap ion logam berat Cr ³⁺ , Cd ²⁺ , dan Pb ²⁺	274



Gambar 4.113	Mekanisme ekstraksi ion logam Cd ²⁺ dan Pb ²⁺ dengan <i>p-t</i> -butilkaliks[4]arena dan tetrahidroksikaliks[4]arena (Φ(OH) ₄)	278
Gambar 4.114	Mekanisme ekstraksi ion logam Cr ³⁺ dengan <i>p-t</i> -butilkaliks[4]arena atau tetrahidroksikaliks[4]arena (Φ(OH) ₄)	... 278
Gambar 4.115	Model interaksi <i>p-t</i> -butilkaliks[4]arena dan tetrahidroksikaliks[4]arena dengan ion logam Cd ²⁺ dan Pb ²⁺ (a) serta Cr ³⁺ (b) di dalam spesies senyawa kompleks terekstraksi	... 279
Gambar 4.116	Mekanisme ekstraksi ion logam Cd ²⁺ dan Pb ²⁺ (M = logam) dengan turunan amina dan ester etil aminoasetat kaliks[4]arena (Φ(NHR') ₄ , R' = H atau CH ₂ CO ₂ Et)	... 281
Gambar 4.117	Mekanisme ekstraksi ion logam Cr ³⁺ dengan turunan amina dan ester etil aminoasetat kaliks[4]arena (Φ(NHR') ₄ , R' = H atau CH ₂ CO ₂ Et)	... 281
Gambar 4.118	Model interaksi senyawa <i>p</i> -(amino)butoksikaliks[4]arena (a) dan <i>p</i> -(etoksikarbonilmetilamino)butoksikaliks[4]arena (b) dengan ion logam Cd ²⁺ dan Pb ²⁺ (M = Cd atau Pb)	... 282
Gambar 4.119	Model interaksi senyawa <i>p</i> -(amino)butoksikaliks[4]arena (a) dan <i>p</i> -(etoksikarbonilmetilamino)butoksikaliks[4]arena (b) dengan ion logam Cr ³⁺	... 283
Gambar 4.120	Mekanisme ekstraksi ion logam Cd ²⁺ dan Pb ²⁺ (M = logam) dengan turunan amida kaliks[4]arena (Φ(NHCR'O) ₄ , R' = Me atau Ph)	... 285
Gambar 4.121	Mekanisme ekstraksi ion logam Cr ³⁺ dengan turunan amida kaliks[4]arena (Φ(NHCR'O) ₄ , R' = Me atau Ph)	... 285
Gambar 4.122	Model interaksi senyawa <i>p</i> -(asetamido)butoksikaliks[4]arena dan <i>p</i> -(benzamido)butoksikaliks[4]arena dengan ion Cd ²⁺ dan Pb ²⁺ (a) serta Cr ³⁺ (b)	... 286
Gambar 4.123	Model interaksi senyawa <i>p</i> -(benzamido)butoksikaliks[4]arena dengan ion Cd ²⁺ dan Pb ²⁺ (a) serta Cr ³⁺ (b)	... 286
Gambar R.1	Struktur senyawa <i>p-t</i> -butilkaliks[4]arena atau 5,11,17,23-tetra- <i>t</i> -butil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]arena dalam konformasi <i>cone</i> (sumber: Arnaud-Neu <i>et al.</i> , 1989; McMahan <i>et al.</i> , 2003)	... 294
Gambar R.2	Struktur senyawa target	... 298



Gambar R.3	Senyawa-antara di dalam sintesis senyawa target	299
Gambar R.4	Profil kemampuan ekstraksi senyawa <i>p-t</i> -butilkaliks[4]arena dan turunannya terhadap ion-ion logam berat Cr^{3+} , Cd^{2+} , dan Pb^{2+}	308
Gambar R.5	Mekanisme ekstraksi ion logam Cd^{2+} dan Pb^{2+} dengan <i>p-t</i> -butilkaliks[4]arena atau tetrahidroksikaliks[4]arena ($\Phi(\text{OH})_4$), $\text{M} = \text{Cd}$ atau Pb	313
Gambar R.6	Mekanisme ekstraksi ion logam Cr^{3+} dengan <i>p-t</i> -butilkaliks[4]arena atau tetrahidroksikaliks[4]arena ($\Phi(\text{OH})_4$)	313
Gambar R.7	Model interaksi <i>p-t</i> -butilkaliks[4]arena dan tetrahidroksikaliks[4]arena dengan ion logam Cd^{2+} dan Pb^{2+} (a) serta Cr^{3+} (b) di dalam spesies senyawa kompleks terekstraksi	314
Gambar R.8	Mekanisme ekstraksi ion logam Cr^{3+} dengan turunan amina dan ester etil aminoasetat kaliks[4]arena ($\Phi(\text{NHR}')_4$, $\text{R}' = \text{H}$ atau $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$)	316
Gambar R.9	Mekanisme ekstraksi ion logam Cd^{2+} dan Pb^{2+} ($\text{M} = \text{logam}$) dengan turunan amina dan ester etil aminoasetat kaliks[4]arena ($\Phi(\text{NHR}')_4$, $\text{R}' = \text{H}$ atau $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$)	316
Gambar R.10	Model interaksi senyawa <i>p</i> -(amino)butoksikaliks[4]arena (a) dan <i>p</i> -(etoksikarbonilmetilamino)butoksikaliks[4]arena (b) dengan ion logam Cd^{2+} dan Pb^{2+} ($\text{M} = \text{Cd}$ atau Pb)	317
Gambar R.11	Model interaksi senyawa <i>p</i> -(amino)butoksikaliks[4]arena (a) dan <i>p</i> -(etoksikarbonilmetilamino)butoksikaliks[4]arena (b) dengan ion logam Cr^{3+}	318
Gambar R.12	Mekanisme ekstraksi ion logam Cd^{2+} dan Pb^{2+} ($\text{M} = \text{logam}$) dengan turunan amida kaliks[4]arena ($\Phi(\text{NHCR}'\text{O})_4$, $\text{R}' = \text{Me}$ atau Ph)	320
Gambar R.13	Mekanisme ekstraksi ion logam Cr^{3+} dengan turunan amida kaliks[4]arena ($\Phi(\text{NHCR}'\text{O})_4$, $\text{R}' = \text{Me}$ atau Ph)	320
Gambar R.14	Model interaksi senyawa <i>p</i> -(asetamido)butoksikaliks[4]arena dan <i>p</i> -(benzamido)butoksikaliks[4]arena dengan ion Cd^{2+} dan Pb^{2+} (a) serta Cr^{3+} (b)	321
Gambar R.15	Model interaksi senyawa <i>p</i> -(benzamido)butoksikaliks[4]arena dengan ion logam Cd^{2+} dan Pb^{2+} (a) serta Cr^{3+} (b) ...	321

Figure S.1	Structure of <i>p-tert</i> -butylcalix[4]arene (5,11,17,23-tetra- <i>tert</i> -butyl-25,26,27,28-tetrahydroxycalix[4]arene) in cone conformation (references: Arnaud-Neu <i>et al.</i> , 1989; McMahon <i>et al.</i> , 2003)	323
Figure S.2	The structures of target compounds	326
Figure S.3	The structures of intermediate-compounds	327
Figure S.4	Extractability profile of compounds i , 1a , 2 , 3 , 4 , and 6 to Cr^{3+} , Cd^{2+} , and Pb^{2+} ions	335
Figure S.5	Extraction mechanism of Cd^{2+} and Pb^{2+} ions with <i>p-tert</i> -butylcalix[4]arene and tetrahydroxycalix[4]arene ($\Phi(\text{OH})_4$)	338
Figure S.6	Extraction mechanism of Cr^{3+} ion with <i>p-tert</i> -butylcalix[4]arene and tetrahydroxycalix[4]arene ($\Phi(\text{OH})_4$)	338
Figure S.7	Interaction models of <i>p-tert</i> -butylcalix[4]arene and tetrahydroxycalix[4]arene with Cd^{2+} and Pb^{2+} ions (a) as well as Cr^{3+} (b) in the extracted complexes	339
Figure S.8	Extraction mechanism of Cr^{3+} ions with amine and ethyl aminoacetate derivatives of calix[4]arene ($\Phi(\text{NHR}')_4$, $\text{R}' = \text{H}$ or $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$)	340
Figure S.9	Extraction mechanism of Cd^{2+} and Pb^{2+} ions ($\text{M} = \text{metal}$) with amine and ethyl aminoacetate derivatives of calix[4]arene ($\Phi(\text{NHR}')_4$, $\text{R}' = \text{H}$ or $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$)	341
Figure S.10	The interaction models of <i>p</i> -(amino)butoxycalix[4]arene (a) and <i>p</i> -(ethoxycarbonylmethylamino)butoxycalix[4]arene (b) with Cd^{2+} and Pb^{2+} ions ($\text{M} = \text{Cd}$ and Pb)	342
Figure S.11	The interaction models of <i>p</i> -(amino)butoxycalix[4]arene (a) and <i>p</i> -(ethoxy-carbonylmethylamino)butoxycalix[4]arene (b) with Cr^{3+} ion	342
Figure S.12	Extraction mechanism of Cd^{2+} and Pb^{2+} ions (M : metal) with amide derivatives of calix[4]arene ($\Phi(\text{NHCR}'\text{O})_4$, $\text{R}' = \text{Me}$ or Ph)	344
Figure S.13	Extraction mechanism of Cr^{3+} ion with amide derivatives of calix[4]arene ($\Phi(\text{NHCR}'\text{O})_4$, $\text{R}' = \text{Me}$ or Ph)	344
Figure S.14	Interaction models of <i>p</i> -(acetamido)butoxycalix[4]arene and <i>p</i> -(benzamido)butoxycalix[4]arene with Cd^{2+} and Pb^{2+} ions (a) as well as Cr^{3+} ion (b)	345
Figure S.15	Interaction models of <i>p</i> -(benzamido)butoxycalix[4]arene with Cd^{2+} and Pb^{2+} ions (a) as well as Cr^{3+} ion (b)	345

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1	Pola spektrum ¹ H-NMR dan ¹³ C-NMR konformer-konformer <i>p-t</i> -butilkaliks[4]arena	35
Tabel 2.2	Beberapa sifat umum logam berat Cr, Cd, dan Pb	68
Tabel 2.3	Ukuran rongga posisi aktif-ionofor konformer paling stabil senyawa-senyawa target	93
Tabel 2.4	Hasil perhitungan energi kestabilan kompleks ion logam Cr ³⁺ , Cd ²⁺ , dan Pb ²⁺ dengan <i>p-t</i> -kaliks[4]arena dan turunannya (kkal/mol) menggunakan metode semi-empiris PM3 program hyperchem v.7.0	94
Tabel 2.5	Jangkauan kerja metode spektroskopi serapan atom untuk logam Cr, Cd, dan Pb	108
Tabel 4.1	Pita-pita bermakna spektrum IR senyawa 5,11,17,23-tetra- <i>t</i> -butil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]arena (i)	138
Tabel 4.2	Pita-pita bermakna spektrum IR senyawa 25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]arena (1a)	147
Tabel 4.3	Pita-pita bermakna di dalam spektrum IR senyawa 5,11,17,23-tetra- <i>t</i> -butil-25,26,27,28-tetra-butoksi-kaliks[4]arena (2a)	159
Tabel 4.4	Pita-pita bermakna di dalam spektrum IR senyawa 5,11,17,23-tetra-nitro-25,26,27,28-tetra-butoksi-kaliks[4]arena (2b)	170
Tabel 4.5	Pita-pita bermakna di dalam spektrum IR senyawa 5,11,17,23-tetra-nitro-25,26,27,28-tetrahidroksi-kaliks[4]arena (1b)	178
Tabel 4.6	Pita-pita bermakna di dalam spektrum IR senyawa 5,11,17,23-tetra-amino-25,26,27,28-tetrahidroksi-kaliks[4]arena (1)	189
Tabel 4.7	Pita-pita serapan bermakna spektrum IR senyawa 5,11,17,23-tetra-amino-25,26,27,28-butoksikaliks[4]arena (2)	194
Tabel 4.8	Pita-pita serapan bermakna spektrum IR senyawa 5,11,17,23-tetraasetamido-25,26,27,28-tetra-butoksi-kaliks[4]arena (3)	205



Tabel 4.9	Pita-pita serapan bermakna spektrum IR senyawa 5,11,17,23-tetrabenzamido-25,26,27,28-butoksikaliks[4]arena (4)	212
Tabel 4.10	Pita-pita serapan bermakna spektrum IR senyawa 5,11,17,23-tetrakis(karboksimetil)amino-25,26,27,28-tetrabutoksikaliks[4]arena (5)	219
Tabel 4.11	Pita-pita serapan bermakna spektrum IR senyawa etil kloroasetat	222
Tabel 4.12	Pita-pita serapan bermakna spektrum IR senyawa 5,11,17,23-tetrakis(2'-etoksi-2'-oksoetil)amino-25,26,27,28-tetrabutoksikaliks[4]arena (6)	225
Tabel 4.13	Data pengaruh pH di dalam ekstraksi Cr ³⁺ , Cd ²⁺ , dan Pb ²⁺ dengan ekstraktan <i>p-t</i> -butilkaliks[4]arena (i)	232
Tabel 4.14	Data pengaruh waktu di dalam ekstraksi Cr ³⁺ , Cd ²⁺ , dan Pb ²⁺ dengan ekstraktan <i>p-t</i> -butilkaliks[4]arena (i)	233
Tabel 4.15	Data pengaruh konsentrasi ekstraktan <i>p-t</i> -butilkaliks[4]arena (i) di dalam ekstraksi Cr ³⁺ , Cd ²⁺ , dan Pb ²⁺	235
Tabel 4.16	Karakter ekstraksi Cr ³⁺ , Cd ²⁺ , dan Pb ²⁺ dengan ekstraktan <i>p-t</i> -butilkaliks[4]arena (i)	237
Tabel 4.17	Data pengaruh pH di dalam ekstraksi Cr ³⁺ , Cd ²⁺ , dan Pb ²⁺ dengan ekstraktan tetrahidroksikaliks[4]arena (1a)	238
Tabel 4.18	Data pengaruh waktu di dalam ekstraksi Cr ³⁺ , Cd ²⁺ , dan Pb ²⁺ dengan ekstraktan tetrahidroksikaliks[4]arena (1a) ...	241
Tabel 4.19	Pengaruh konsentrasi ekstraktan tetrahidroksikaliks[4]arena (1a) di dalam ekstraksi Cr ³⁺ , Cd ²⁺ , dan Pb ²⁺	242
Tabel 4.20	Karakter ekstraksi Cr ³⁺ , Cd ²⁺ , dan Pb ²⁺ dengan tetrahidroksikaliks[4]arena (1a)	244
Tabel 4.21	Data pengaruh pH di dalam ekstraksi Cr ³⁺ , Cd ²⁺ , dan Pb ²⁺ dengan ekstraktan <i>p</i> -(amino)butoksikaliks[4]arena (2)	245
Tabel 4.22	Data pengaruh waktu di dalam ekstraksi Cr ³⁺ , Cd ²⁺ , dan Pb ²⁺ dengan <i>p</i> -(amino)butoksikaliks[4]arena (2)	247



Tabel 4.23	Data pengaruh konsentrasi <i>p</i> -(amino)butoksikaliks[4]arena (2) di dalam ekstraksi Cr^{3+} , Cd^{2+} , dan Pb^{2+}	248
Tabel 4.24	Karakter ekstraksi Cr^{3+} , Cd^{2+} , dan Pb^{2+} dengan <i>p</i> -(amino)-butoksikaliks[4]arena (2)	251
Tabel 4.25	Data pengaruh pH pada ekstraksi Cr^{3+} , Cd^{2+} , dan Pb^{2+} dengan ekstraktan <i>p</i> -(asetamido)butoksikaliks[4]arena (3)	252
Tabel 4.26	Data pengaruh waktu di dalam ekstraksi Cr^{3+} , Cd^{2+} , dan Pb^{2+} dengan ekstraktan <i>p</i> -(asetamido)butoksikaliks[4]arena (3)	254
Tabel 4.27	Data pengaruh konsentrasi ekstraktan <i>p</i> -(asetamido)-butoksikaliks[4]arena (3) di dalam ekstraksi Cr^{3+} , Cd^{2+} , dan Pb^{2+}	257
Tabel 4.28	Karakter ekstraksi Cr^{3+} , Cd^{2+} , dan Pb^{2+} dengan ekstraktan <i>p</i> -(asetamido)butoksikaliks[4]arena (3)	257
Tabel 4.29	Data pengaruh pH di dalam ekstraksi Cr^{3+} , Cd^{2+} , dan Pb^{2+} dengan ekstraktan <i>p</i> -(benzamido)butoksikaliks[4]arena (4)	258
Tabel 4.30	Data pengaruh waktu di dalam ekstraksi Cr^{3+} , Cd^{2+} , dan Pb^{2+} dengan ekstraktan <i>p</i> -(benzamido)butoksikaliks[4]arena (4)	260
Tabel 4.31	Data pengaruh konsentrasi <i>p</i> -(benzamido)butoksikaliks[4]arena (4) di dalam ekstraksi Cr^{3+} , Cd^{2+} , dan Pb^{2+}	262
Tabel 4.32	Karakter ekstraksi Cr^{3+} , Cd^{2+} , dan Pb^{2+} dengan <i>p</i> -(benzamido)butoksikaliks[4]arena (4)	263
Tabel 4.33	Data pengaruh pH di dalam ekstraksi Cr^{3+} , Cd^{2+} , dan Pb^{2+} dengan ekstraktan <i>p</i> -(etoksikarbonilmetilamino)butoksikaliks[4]arena (6)	265
Tabel 4.34	Data pengaruh waktu di dalam ekstraksi Cr^{3+} , Cd^{2+} , dan Pb^{2+} dengan ekstraktan <i>p</i> -(etoksikarbonilmetilamino)-butoksikaliks[4]arena (6)	266
Tabel 4.35	Data pengaruh konsentrasi ekstraktan <i>p</i> -(etoksikarbonilmetilamino)butoksikaliks[4]arena (6) di dalam ekstraksi Cr^{3+} , Cd^{2+} , dan Pb^{2+}	267
Tabel 4.36	Ciri khas ekstraksi Cr^{3+} , Cd^{2+} , dan Pb^{2+} dengan ekstraktan <i>p</i> -(etoksikarbonilmetilamino)butoksikaliks[4]arena (6)	270



Tabel R.1	Nama senyawa-senyawa target	298
Tabel R.2	Nama sistematik dan nama umum senyawa-antara	299
Table S.1	<i>The sistematic and common names of synthesis target compounds</i>	326
Table S.2	<i>The sistematic and common names of intermediate-compounds</i>	327



DAFTAR LAMPIRAN

LAMPIRAN 1	Data pengaruh pH pada ekstraksi Cr ³⁺ , Cd ²⁺ , dan Pb ²⁺ dengan ekstraktan <i>p-t</i> -butilkaliks[4]arena (i), Φ ^{t-Bu} (OH) ₄	358
LAMPIRAN 2	Data pengaruh waktu pada ekstraksi Cr ³⁺ , Cd ²⁺ , dan Pb ²⁺ dengan ekstraktan <i>p-t</i> -butilkaliks[4]arena (i), Φ ^{t-Bu} (OH) ₄	361
LAMPIRAN 3	Data pengaruh konsentrasi ekstraktan <i>p-t</i> -butilkaliks[4]arena (i) pada ekstraksi Cr ³⁺ , Cd ²⁺ , dan Pb ²⁺	364
LAMPIRAN 4	Data pengaruh pH pada ekstraksi Cr ³⁺ , Cd ²⁺ , dan Pb ²⁺ dengan ekstraktan tetrahidrosikaliks[4]arena (1a), Φ ^H (OH) ₄	367
LAMPIRAN 5	Data pengaruh waktu pada ekstraksi Cr ³⁺ , Cd ²⁺ , dan Pb ²⁺ dengan ekstraktan tetrahidrosikaliks[4]arena (1a), Φ ^H (OH) ₄	370
LAMPIRAN 6	Data pengaruh konsentrasi ekstraktan tetrahidrosikaliks[4]arena (1a) pada ekstraksi Cr ³⁺ , Cd ²⁺ , dan Pb ²⁺	373
LAMPIRAN 7	Data pengaruh pH pada ekstraksi ion logam Cr ³⁺ , Cd ²⁺ , Pb ²⁺ dengan ekstraktan <i>p</i> -(amino)butoksikaliks[4]arena (2), Φ _{BuO} (NH ₂) ₄	376
LAMPIRAN 8	Data pengaruh waktu pada ekstraksi ion logam Cr ³⁺ , Cd ²⁺ , Pb ²⁺ dengan ekstraktan <i>p</i> -(amino)butoksikaliks[4]arena (2), Φ _{BuO} (NH ₂) ₄	379
LAMPIRAN 9	Data pengaruh konsentrasi ekstraktan <i>p</i> -(amino)butoksikaliks[4]arena (2) pada ekstraksi Cr ³⁺ , Cd ²⁺ , dan Pb ²⁺	382
LAMPIRAN 10	Data pengaruh pH pada ekstraksi ion logam Cr ³⁺ , Cd ²⁺ , Pb ²⁺ dengan ekstraktan <i>p</i> -(asetamido)butoksikaliks[4]arena (3), Φ _{BuO} (NHAc) ₄	385
LAMPIRAN 11	Data pengaruh waktu pada ekstraksi ion logam Cr ³⁺ , Cd ²⁺ , Pb ²⁺ dengan ekstraktan <i>p</i> -(asetamido)butoksikaliks[4]arena (3), Φ _{BuO} (NHAc) ₄	388



LAMPIRAN 12	Data pengaruh konsentrasi ekstraktan <i>p</i> -(asetamido)-butoksikaliks[4]arena (3) pada ekstraksi ion logam Cr ³⁺ , Cd ²⁺ , dan Pb ²⁺	391
LAMPIRAN 13	Data pengaruh pH pada ekstraksi ion logam Cr ³⁺ , Cd ²⁺ , Pb ²⁺ dengan ekstraktan <i>p</i> -(benzamido)butoksikaliks[4]arena (4), Φ _{BuO} (NHBz) ₄	394
LAMPIRAN 14	Data pengaruh waktu pada ekstraksi ion logam Cr ³⁺ , Cd ²⁺ , Pb ²⁺ dengan ekstraktan <i>p</i> -(benzamido)butoksikaliks[4]arena (4), Φ _{BuO} (NHBz) ₄	397
LAMPIRAN 15	Data pengaruh konsentrasi ekstraktan <i>p</i> -(benzamido)-butoksikaliks[4]arena (4) pada ekstraksi ion logam Cr ³⁺ , Cd ²⁺ , Pb ²⁺	400
LAMPIRAN 16	Data pengaruh pH pada ekstraksi ion logam Cr ³⁺ , Cd ²⁺ , Pb ²⁺ dengan ekstraktan <i>p</i> -(etoksikarbonilmetil-amino)butoksikaliks[4]arena (6), Φ _{BuO} (NHAcO ₂ Et) ₄	403
LAMPIRAN 17	Data pengaruh waktu pada ekstraksi ion logam Cr ³⁺ , Cd ²⁺ , Pb ²⁺ dengan ekstraktan <i>p</i> -(etoksikarbonilmetil-amino)butoksikaliks[4]arena (6), Φ _{BuO} (NHAcO ₂ Et) ₄	406
LAMPIRAN 18	Data pengaruh konsentrasi ekstraktan <i>p</i> -(etoksikarbonilmetilamino)butoksikaliks[4]arena (6) pada ekstraksi ion logam Cr ³⁺ , Cd ²⁺ , Pb ²⁺	409
LAMPIRAN 19	Data hasil komputasi energi senyawa <i>p-t</i> -butil-kaliks[4]arena (i) dan kompleksnya dengan ion logam Cr ³⁺ , Cd ²⁺ , dan Pb ²⁺	412
LAMPIRAN 20	Data hasil komputasi energi senyawa tetrahidroksikaliks[4]arena (1a) dan kompleks dengan ion logam Cr ³⁺ , Cd ²⁺ , dan Pb ²⁺	413
LAMPIRAN 21	Data hasil komputasi energi senyawa <i>p</i> -amino-kaliks[4]arena (2) dan kompleksnya dengan ion logam Cr ³⁺ , Cd ²⁺ , dan Pb ²⁺	414
LAMPIRAN 22	Data hasil komputasi energi senyawa <i>p</i> -(amino)-butoksikaliks[4]arena (2) dan kompleksnya dengan ion logam Cr ³⁺ , Cd ²⁺ , dan Pb ²⁺	415
LAMPIRAN 23	Data hasil komputasi energi senyawa <i>p</i> -(asetamido)-butoksikaliks[4]arena (3) dan kompleksnya dengan ion logam Cr ³⁺ , Cd ²⁺ , dan Pb ²⁺	416



LAMPIRAN 24	Data hasil komputasi energi senyawa <i>p</i> -(benzamido)-butoksikaliks[4]arena (4) dan kompleksnya dengan ion logam Cr ³⁺ , Cd ²⁺ , dan Pb ²⁺	417
LAMPIRAN 25	Data hasil komputasi energi senyawa <i>p</i> -(karboksi-metilamino)butoksikaliks[4]arena (5) dan kompleksnya dengan ion logam Cr ³⁺ , Cd ²⁺ , dan Pb ²⁺	418
LAMPIRAN 26	Data hasil komputasi energi senyawa <i>p</i> -(etoksi-karbonilmetilamino)butoksikaliks[4]arena (6) dan kompleksnya dengan ion logam Cr ³⁺ , Cd ²⁺ , dan Pb ²⁺	419
LAMPIRAN 27	Data hasil komputasi energi senyawa <i>p</i> -(hidroksil-amino)butoksikaliks[4]arena (7) dan kompleksnya dengan ion logam Cr ³⁺ , Cd ²⁺ , dan Pb ²⁺	420
LAMPIRAN 28	Penggolongan asam keras dan asam lunak	421
LAMPIRAN 29	Energi hidrasi kation-kation logam	422
LAMPIRAN 30	Grafik kelarutan hidroksida logam sebagai fungsi pH	423
LAMPIRAN 31	Kondisi Analisis	424
LAMPIRAN 32	Posisi Pergeseran (δ) ¹ H-NMR Senyawa 5,11,17,23-tetrakis(2'-etoksi-2'-oksoetilamino)-25,26,27,28-tetrabutoksikaliks[4]arena (6) Hasil Perhitungan dengan Program ChemDraw Ultra 8.0	425
LAMPIRAN 33	Hubungan antara jenis spesies logam Cr(III), Cd(II), dan Pb(II) dengan pH	426

DAFTAR ARTI LAMBANG DAN SINGKATAN

Lambang/Singkatan	Arti
%E	Persentase ekstraksi
[$\Phi_{\text{BuO}}(\text{NH}_2)_4$]	Konsentrasi <i>p</i> -(amino)butoksikaliks[4]arena
[$\Phi_{\text{BuO}}(\text{NHAc})_4$]	Konsentrasi <i>p</i> -(asetamido)butoksikaliks[4]arena
[$\Phi_{\text{BuO}}(\text{NHAcO}_2\text{Et})_4$]	Konsentrasi <i>p</i> -(etoksikarbonilmetilamino)butoksikaliks[4]arena
[$\Phi_{\text{BuO}}(\text{NHBz})_4$]	Konsentrasi <i>p</i> -(benzamido)butoksikaliks[4]arena
[$\Phi^{\text{H}}(\text{OH})_4$]	Konsentrasi tetrahidroksikaliks[4]arena
[$\Phi^{t\text{-Bu}}(\text{OH})_4$]	Konsentrasi <i>p-t</i> -butilkaliks[4]arena
¹³ C-NMR	Resonansi magnetik inti karbon-13
¹ H-NMR	Resonansi magnetik inti proton
AAS	Spektroskopi serapan atom
Ac	Gugus asetil
Bu ^t	Gugus <i>t</i> -Butil
Bz	Gugus benzoil
cm ⁻¹	Per sentimeter
<i>D</i>	Koefisien distribusi
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetil sulfoksida
<i>E_f</i>	Energi pembentukan
<i>E_{stb}</i>	Energi kestabilan
Et	Gugus etil
<i>et al.</i>	<i>et alii, et alia</i> (dan kawan-kawan)
Hal.	Halaman
HPLC	Kromatografi cair kinerja tinggi
Hz	Hertz
i.e.	<i>id est</i>
IR	Inframerah
J	Tetapan penggabungan
<i>K_D</i>	Tetapan distribusi



K_{DC}	Tetapan distribusi kompleks
K_{DL}	Tetapan distribusi ligan
K_{eks}	Tetapan kesetimbangan ekstraksi
K_f	Tetapan pembentukan kompleks
K_h	Tetapan hidrolisis
KLT	Kromatografi lapis tipis
log	Logaritme dasar sepuluh
M	Molaritas
m.p.	<i>Melting point</i>
m/z	Massa/muatan
Me	Gugus metil
mL	Mili liter
mmol	Mili mol
MS	Spektroskopi massa
°C	Derajat Celsius
p.a.	Pro-analisis
pH	Derajat keasaman
Ph	Gugus fenil
ppm	<i>Part per million</i> (Seper sejuta)
r.t.	<i>Room temperature</i>
R_f	<i>Retardation force</i> (Kekuatan penghambatan)
$s, d, t, \text{ dan } m$	<i>Singlet, doublet, triplet, dan multiplet</i>
t.l.	Titik leleh
TCL	<i>Thin layer chromatography</i>
THF	Tetrahidrofur
UV	Ultra-violet
β	Faktor pemisahan
δ	Pergeseran kimia
Φ	Sistem kaliks[4]arena
$\Phi(\text{NHCR}'\text{O})_4$	Kaliks[4]arena dengan gugus amida aktif-ionofor
$\Phi(\text{NHR})_4$	Kaliks[4]arena dengan gugus amina aktif-ionofor
$\Phi(\text{OH})_4$	Kaliks[4]arena dengan gugus hidroksil aktif-ionofor