

# Sintesis dan Karakterisasi Polimer Orto-Nitro-Para-Kresol-Formaldehid

Lenny Herliawatie  
Widyaiswara Kimia  
PPPPTK IPA

## 1. Pendahuluan

Pasokan bahan baku bagi kelangsungan pendidikan, penelitian, dan industri di negara kita ini masih bergantung terhadap luar negeri. Hal ini dirasakan berat terutama pada saat terjadi krisis ekonomi karenanya pengadaan bahan baku secara lokal sangat diharapkan. Untuk memperoleh bahan baku bagi pengadaan bahan baku senyawa anorganik maupun senyawa organik diperlukan suatu metoda sintesis.

Sintesis senyawa kimia umumnya dilakukan melalui reaksi kimia yang berlangsung pada fasa homogen kelemahan reaksi pada fasa homogen adalah pemisahannya sulit. **Marshall** pada tahun 1968 mulai melakukan sintesis protein dengan menggunakan fasa heterogen yaitu fasa padat-cair.

Sintesis senyawa yang memiliki gugus kromofor (yang memiliki ikatan rangkap ( $\pi$ ) terkonyugasi) lebih dikembangkan karena senyawa ini memberikan sifat fisika kimia yang menarik jika senyawa ini berinteraksi dengan radiasi elektromagnetik akan menyebabkan penyerapan energi, peningkatan intensitas absorpsi, perubahan panjang gelombang ( $\lambda$ ) perubahan warna dari senyawa, juga dapat membentuk senyawa kompleks koordinasi dengan ion logam tertentu. Senyawa organik berikatan  $\pi$  terkonyugasi jika diberi medan listrik akan menyebabkan terjadinya polarisasi elektron pada orbital molekulnya, polarisasi yang terjadi dapat linier maupun non linier sehingga senyawa tersebut dapat bersifat sebagai bahan optik aktif non linier disebut juga sebagai bahan optik non linier (NLO). Sifat optik aktif non linier ini akan lebih baik lagi jika senyawa organik berikatan  $\pi$  terkonyugasi tersebut tidak memiliki simetri inversi (non sentro simetrik).

Perkembangan tentang bahan-bahan optik non linier (NLO) ini telah menunjukkan kemajuan yang pesat serta dimanfaatkan di dalam perkembangan modulator sinar berkepadatan tinggi, pemrosesan sinyal optik, saklar optik (optical switching), opto elektronik, mikro elektronik, telekomunikasi, pengindraan optik (optical sensing), komputer. Bahan yang termasuk dalam bahan NLO dapat berupa senyawa anorganik atau organik asalkan bahan tersebut memiliki sistem elektronik dipolar yang tinggi. Senyawa organik lebih disukai karena mempunyai nilai susceptibilitas yang tinggi, waktu respon yang cepat, sifat mekanik & sifat fisik yang baik, keaktifan NLO yang tinggi, ringan, tahan terhadap zat kimia, kemampuan pengolahan data yang baik bagi alat-alat optik, nilai ambang batas kerusakan yang tinggi, murah, lentur, mudah diproses untuk dijadikan senyawa NLO yang diinginkan, dan strukturnya mudah dimodifikasi. Senyawa organik NLO dapat berupa senyawa organik sederhana, polimer, maupun komposit, tetapi senyawa polimer yang

diproses menjadi flim tipis lebih diharapkan memainkan peranan penting

Bahan optik non linier ini berkembang sejak pertengahan tahun 1976 (setelah diketemukannya sinar laser). Sebelum tahun 1976 optik yang dikenal adalah optik linier yaitu optik yang disebabkan oleh polarisasi pada senyawa secara linier sebagai akibat interaksi antara senyawa dengan cahaya. Terjadinya polarisasi linier disebabkan adanya atom karbon asimetris (khiral) dalam senyawa optis aktif<sup>(19,20)</sup>. Polarisasi linier ini disebut sebagai polarisasi orde pertama. Setelah diketemukannya sinar laser maka diketahui bahwa polarisasi dapat terjadi secara linier maupun non linier. Polarisasi non linier dapat terjadi pada senyawa optis aktif ataupun non optis aktif dan disebut sebagai polarisasi orde 2 dan orde 3. Polarisabilitas dari sistem elektron  $\pi$  terkonyugasi ini dapat ditingkatkan dengan menambahkan gugus donor elektron (kromofor) dan aseptor elektron (auksokrom) di mana sistem ikatan  $\pi$  terkonyugasi berfungsi sebagai jembatan penghubung antara gugus donor dan gugus aseptor elektron. Senyawa yang berikatan  $\pi$  terkonyugasi merupakan material NLO orde 3 dimana semakin banyak ikatan rangkapnya maka semakin baik sifat NLOnya, sedangkan senyawa yang mengandung kromofor dan auksokrom yang dijembatani oleh ikatan  $\pi$  terkonyugasi merupakan material NLO orde 2. Desain dari bahan NLO orde 3 ini semakin bervariasi dan kriteria terpenting adalah dapat memiliki polarisabilitas yang tinggi dan tahan pada suhu di atas  $80^{\circ}\text{C}$  pada pengoperasian yang kontinu. Desain untuk material NLO orde 2 harus memenuhi syarat-syarat materialnya dapat berpolarisasi, ada persatuan donor elektron dan aseptor elektron, memiliki ikatan  $\pi$  terkonyugasi, molekulnya harus asimetris (non sentrosimetris).

Salah satu contoh senyawa organik berikatan  $\pi$  terkonyugasi dan ikatan  $\pi$  nya merupakan jembatan bagi donor elektron dan aseptor elektron adalah turunan nitro-fenol. Pada senyawa ini elektron akan mengalir dari gugus hidroksi yang ada pada fenol ke gugus nitro melalui sistem ikatan  $\pi$  terkonyugasi yang ada pada cincin benzena.

Senyawa turunan nitro-fenol yang sederhana dapat diperoleh melalui sintesis para-kresol dengan cara nitrasasi yang kemudian dipisahkan, dan dimurnikan dengan cara destilasi uap dan kromatografi setelah itu di karakterisasi dengan cara yang relatif sederhana yaitu dengan penentuan data fisik. Untuk mendapatkan bahan yang dapat digunakan sebagai bahan NLO maka senyawa turunan nitro-fenol ini akan dibuat menjadi suatu polimer. Pembuatan polimer dari senyawa turunan nitro-fenol ini dapat dilakukan dengan cara mencangkokkannya pada suatu polimer dengan menggunakan reaksi pada fasa heterogen untuk mendapatkan polimer dengan sifat-sifat tertentu atau melalui polimerisasi senyawa nitro-fenol dengan formaldehida. Cara polimerisasi pembentukan polimer orto-nitro-para-kresol-formaldehid adalah melalui reaksi kondensasi orto-nitro-para-kresol dengan formaldehid dalam keadaan basa. Sintesis merupakan salah satu kunci untuk memenuhi kebutuhan akan bahan-bahan industri. Untuk itu akan dicoba mensintesis senyawa polimer turunan nitro-fenol.

## 2. Permasalahan

Pengadaan bahan baku bagi kegiatan pendidikan, penelitian, dan industri dapat disediakan jika kita mampu mensintesis senyawa yang dibutuhkan karenanya cara-cara sintesis pembuatan bahan baku sangat perlu dikembangkan.

Pada paparan ini penulis ingin mencari cara-cara sintesis pembentukan senyawa polimer yang memiliki donor elektron dan aseptor elektron yang dijumpai oleh ikatan  $\pi$  terdelokalisasi yaitu polimer dari 2-nitro-para-kresol formaldehid, dengan tujuan mendapatkan cara sintesis senyawa polimer turunan nitro-fenol melalui cara-cara sintesis yang lazim digunakan dan dikarakterisasi dengan cara fisikokimia. Polimer yang disintesis adalah polimer orto-nitro-para-kresol- formaldehid dari 2-nitro-para-kresol yang diharapkan bersifat NLO. Selain itu juga diharapkan dapat memberikan masukan bagi peneliti lebih lanjut sebagai upaya memperkaya pengetahuan kimia organik di bidang sintesis.

### 3. Metoda dan Desain Penelitian

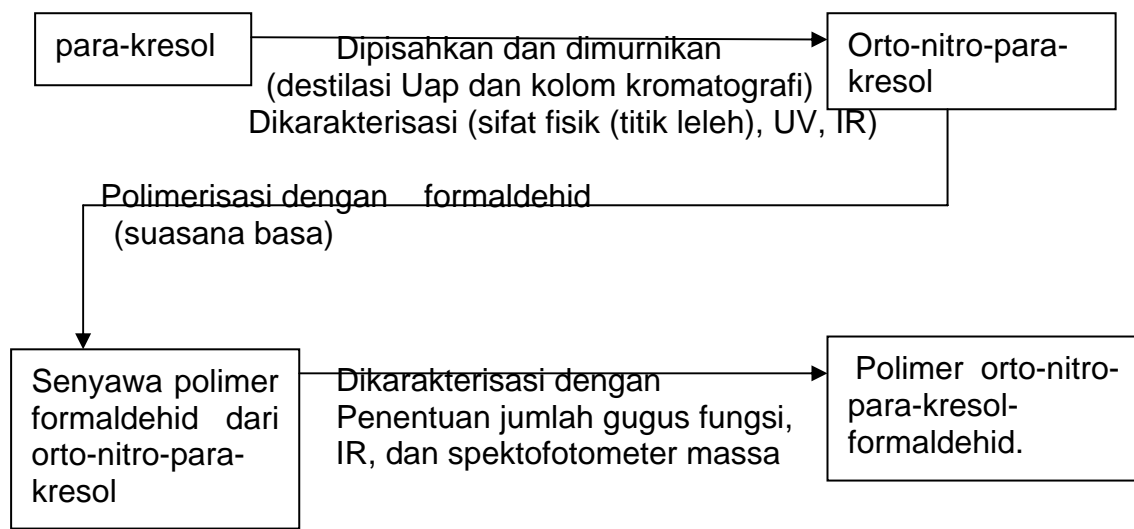
Metoda yang digunakan untuk mensintesis **senyawa polimer orto-nitro-para-kresol-formaldehid** digunakan metoda polimerisasi dari senyawa orto-nitro-para-kresol dengan formaldehida melalui reaksi substitusi nukleofilik dengan menggunakan basa <sup>(25)</sup>.

Sebelum membentuk polimer dilakukan dahulu sintesis monomer senyawa orto-nitro kresol dari senyawa orto-kresol dengan metoda nitrasi yang kemudian dipisahkan dan dimurnikan dengan cara destilasi uap dan kolom kromatografi.

Metoda yang digunakan untuk karakterisasi senyawa monomer adalah titik leleh, spektroskopi UV, dan spektroskopi IR, sedangkan metoda karakterisasi senyawa polimer adalah spektroskopi IR, metoda anhidrida asam asetat yang dilakukan untuk menentukan jumlah gugus OH, penentuan daya tahan polimer terhadap perubahan suhu, dan juga spektroskopi massa.

Desain yang digunakan dalam penelitian ini adalah sebagai berikut.

Nitrasi ( $\text{HNO}_3$  dan  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )



### 4. Hasil Penelitian

Hasil penelitian ini merupakan sintesis yang diawali dengan pembuatan monomer dan diakhiri oleh pembuatan polimer.

## 1. Pembuatan Monomer/ Síntesis Orto-Nitro-Para-Kresol

Hasil reaksi nitrasi para kresol didestilasi uap dan diperoleh destilat berupa padatan kuning pada suhu dibawah 26 °C dengan titik leleh 33 - 35 °C. Dari 25 gram para-kresol dan 70 mL larutan asam nitrat dan asam sulfat 1 : 1 diperoleh 13,8 gram. Hasil pemisahan ini lalu di TLC (kromatografi lapis tipis) dan didapat 2 noktah karenanya dilakukan kromatografi kolom dengan pengeluen n-heksana yang kemudian dipolarkan sedikit demi sedikit dengan benzena, semua fraksi dengan warna yang sama dikumpulkan dan diuapkan pelarutnya diperoleh padatan berwarna kuning dengan titik leleh 33 – 34 °C, sebanyak 10,84 gram dan padatan berwarna jingga dengan titik leleh 76 – 78 °C, sebanyak 1,70 gram. Dari data literatur diperoleh titik leleh senyawa orto-nitro-para-kresol 33 - 35 °C.

Dari data spektrum UV dengan menggunakan pelarut n-heksana diperoleh  $\lambda$  yang menunjukkan bahwa dalam senyawa yang berwarna kuning ini terdapat suatu aromatik yang karena adanya gugus kromofor mengalami pergeseran ke arah  $\lambda$  yang lebih panjang. Dari data spektrum IR diperoleh bahwa terdapat vibrasi untuk gugus fungsi OH, NO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, dan benzena yang menunjang bahwa senyawa berwarna kuning merupakan senyawa orto-nitro-para-kresol (ONPC).

## 2. Pembuatan Polimer/Síntesis Polimer Orto-Nitro-Para-Kresol-Formaldehid

Saat ditambah larutan NaOH senyawa ONPC berubah menjadi merah darah setelah dipanaskan pada 80 °C warna mulai muda dan pada pemanasan 135 °C warna menjadi merah cabe dan memadat yang padatnya agak lunak. Uji ketahanan terhadap panas ternyata warna menjadi hitam dan timbul api pada suhu pemanasan 105 - 110 °C tanpa ada pelelehan. Padatan merah yang tidak larut dalam eter dibiarkan kering (eternya dibiarkan menguap) maka endapan berbentuk padat halus yang larut dalam air dan larutannya berwarna jingga merah. Dari data penentuan jumlah gugus fungsi OH untuk polimer hasil polimerisasi ternyata mempunyai jumlah ekiven terhadap OH sebanyak 2 buah. Data hasil spektrum IR didapat adanya vibrasi dari gugus OH, NO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, benzina, dan gugus C-O-C (eter) dari aril dan alkil aril. Dari data spektrofotometer massa diperoleh harga m/e adalah 512 yang menunjukkan bahwa senyawa tersebut hanya berupa dimer atau.

## 5. Kesimpulan dan Saran

Senyawa 2 (orto)-nitro-para-kresol dapat disintesis dengan cara menitrasi para-kresol dengan menjaga agar suhu reaksi tidak lebih dari 20 °C. Hasil reaksi nitrasi ini mengandung orto-nitro-para-kresol, meta(3)-nitro-para-kresol, dan senyawa lainnya yang dapat dipisahkan dengan menggunakan destilasi uap dan dimurnikan dengan menggunakan kolom kromatografi. Randemen orto-nitro-para-kresol adalah sebesar 30,96 % sedangkan untuk meta-para-kresol 4,80 % .

Orto-nitro-para-kresol ini dapat dipolimerisasi tetapi hanya merupakan oligomer dari suatu eter aril atau eter aril-alkil .

Hasil penelitian ini masih jauh dari sempurna dan diperlukan pengembangan lebih lanjut karenanya masih perlu dilakukan penelitian selanjutnya untuk mencari polimer yang tahan terhadap pemanasan maupun cahaya serta udara, dan substitusi dari orto-nitro-para-kresol cukup banyak selain itu alangkah lebih baik jika dilakukan pengukuran polarisabilitas orde 2 dari hasil polimernya nanti .

Sebaiknya dicoba melakukan reaksi pencangkakan monomer orto-nitro-para-kresol pada polimer lain sehingga didapat poli eter atau poli ester yang mudah-mudahan mempunyai daya tahan terhadap pemanasan maupun cahaya dan udara serta memiliki nilai polarisabilitas yang tinggi.

## PUSTAKA

1. A. A. K. Whitehouse, E. G. K. Pritchett, G. Barnett, **Phenolic Resins**, Published for The Plastics Institute London, 1967.
2. Annual Book of ASTM Standards Part 35, **Plastics- General test methods Nomenclature**, USA, Philadelphia, 1981.
3. C. K. Ingold, **Structure and Mechanism in Organic Chemistry**, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953.
4. Ju-Yeon Lee, **Synthesis and Free Radical Polymerization of p-(2-methacryloyloxyethoxy)-N-(4-nitrostilbenzylidene)aniline for Non linear Optical Applications**, Polymer Bulletin, 1996, 36 .
5. Ki-Jeong Moon, Hong-Ku Shim, Kwang-Sup Lee, Jaroslaw Zieba, and Paras N. Prasad, **Synthesis, Characterization, and Second-Order Optical Nonlinearity of a Polyurethane Structure Functionalized with a Hemicyanine Dye**, Macromolecules ,1996, 29.
6. Nicholas J. Long, **Organometallic Compounds For Nonlinear Optics—The Search for En-light-enment!**, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1995, 34.
7. Paras N. Prasad and David J. Williams, **Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymer**, John Willey & Sons, New York, 1991.
8. Robert M. Silverstein, G.C.bassler, Terence C. Morrill, **Spectrometric Identification of Organic Compounds**, 4<sup>th</sup> edition , John Willey & Sons , New york, 1982.
9. Wilfred John Hickinbottom, **Reactions of Organic Compounds**, Longmans, Green and Co, London , 1957.
10. X. H. Chen, R. P. Herr, K. Schmitt, and R. Buchecker, **The Synthesis of Nitroaniline Monomers and Polymers as Non Linear Optical Ferroelectric Liquid Crystals**, Liquid Crystals , 1996, vol 20, no 2.
11. Yerry March, **Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and structure**, Mc Graw-Hill, Inc, USA, 1968.