

SINTESIS SENYAWA 2-CYANOPROP-2-YL DITHIOBENZOATE SEBAGAI CHAIN TRANSFER AGENT PADA POLIMERISASI REVERSIBLE ADDITION-FRAGMENTATION CHAIN TRANSFER

James Sibarani*, Oscar Yonathan Hambiyono, Manuntun Manurung, Ni Made Puspawati

Program Studi Kimia, Fakultas MIPA, Universitas Udayana, Badung, Bali, Indonesia, 80361

[*james_sibarani@unud.ac.id](mailto:james_sibarani@unud.ac.id)

ABSTRAK: 2-Cyanoprop-2-yl Dithiobenzoate merupakan salah satu transfer agen pada polimerisasi *Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer* (RAFT). Senyawa ini telah banyak digunakan dalam proses sintesis polimer yang diperuntukan dalam bidang kesehatan. Tujuan penelitian ini adalah untuk mensintesis 2-cyanoprop-2-yl dithiobenzoate. Senyawa tersebut disintesis melalui proses pembentukan senyawa asam ditiobenzoat dan di(tio benzil) disulfida sebagai senyawa antara atau intermediet. Keberhasilan pembentukan senyawa target dipastikan dengan menggunakan *Fourier Transform Infrared* (FTIR) dan Nuclear Magnetic Resonance ($^{13}\text{C-NMR}$ dan $^1\text{H-NMR}$). Serapan pada bilangan gelombang 2239,36 cm^{-1} merupakan karakteristik untuk gugus (CN) dan serapan dengan bilangan gelombang 854 cm^{-1} dan 773 cm^{-1} merupakan karakteristik untuk gugus tiol (-C-SH). Sedangkan pada $^1\text{H-NMR}$ terdapat serapan dengan pergeseran kimia 1,55 ppm yang mengindikasikan bahwa produk yang dihasilkan merupakan campuran. Spektra $^1\text{H-NMR}$ memberikan pergeseran kimia pada 1,4 – 1,7 ppm (proton CH_3) dan 7,7 – 8,1 ppm (proton aromatik). Spektra $^{13}\text{C-NMR}$ memberikan pergeseran kimia 10,0 – 30,0 ppm (karbon CH_3), 69,0 – 70,5 ppm (karbon OCH_3), 120,00 – 121,00 ppm (karbon CN), 123,00 – 124,00 ppm (karbon S-C-CN), 130,00 – 140,00 ppm (karbon aromatik), dan 178,00 – 181,00 ppm (CS_2). Dapat disimpulkan bahwa sintesis senyawa 2-cyanoprop-2-yl dithiobenzoate sudah berhasil dilakukan dengan rendemen sebesar 84,7%.

Kata kunci: 2-Cyanoprop-2-yl Dithiobenzoate, RAFT, transfer agent

ABSTRACT: The purpose of this study was to synthesize 2-cyanoprop-2-yl dithiobenzoate, one of the transfer agents on Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT) polymerizations widely used in polymer synthesis processes intended for health purposes. The compound was synthesized through the formation of dithiobenzoic acid and di(thiobenzyl) disulfide as intermediate compounds. The confirmation of the reaction was conducted by Fourier Transform Infrared (FTIR) and Nuclear Magnetic Resonance ($^1\text{H-NMR}$ and $^{13}\text{C-NMR}$). The FTIR spectrum confirmed the formation of the target compound with some characteristic bands at 2289.36 cm^{-1} assigned for -CN and at 854 cm^{-1} and 773 cm^{-1} assigned for -CS group. Moreover, the $^1\text{H-NMR}$ spectrum showed chemical shifts at 1.4 – 1.7 ppm and 7.7 – 8.1 ppm assigned for - CH_3 and aromatic protons respectively. The $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum showing chemical shifts at 10.0 – 30.0 ppm (- CH_3), 69.0 – 70.5 ppm (- OCH_3), 120.0 – 121.0 ppm (-CN), 123.0 – 124.0 ppm (-S-C-CN), 130.0 – 140.0 ppm (aromatic carbons), and 178.0 – 181.0 ppm (- CS_2) also confirmed the formation of the target compound. It can be concluded that the synthesis of 2-cyanoprop-2-yl dithiobenzoate has been successfully carried out with a yield of 84.7%.

Keywords: 2-Cyanoprop-2-yl Dithiobenzoate, RAFT, transfer agent

1. PENDAHULUAN

Teknik polimerisasi radikal hidup (*living radical*) merupakan suatu metode baru dan banyak digunakan dalam sintesis polimer. Dinamakan radikal hidup karena teknik polimerisasi radikal bebas ini dapat dikontrol untuk menghasilkan distribusi berat molekul yang kecil (monodispersi). Berat molekul dapat diatur dan hasil konversi monomernya tinggi dibandingkan teknik polimerisasi radikal bebas konvensional. *Nitroxide mediated polymerization* (NMP), *Atom transfer radical polymerization* (ATRP), dan *Reversible addition-fragmentation chain transfer* (RAFT) merupakan metode polimerisasi radikal hidup yang saat ini telah banyak diteliti serta dikembangkan. Dari ketiga teknik ini, ATRP dan RAFT lebih banyak dipakai dibandingkan dengan NMP karena dapat diterapkan hampir pada setiap monomer. Jika dibandingkan dengan ATRP, metode RAFT memiliki keuntungan dari segi kondisi reaksi yang sederhana, dapat dilakukan pada media yang homogen ataupun heterogen (emulsi, miniemulsi dan suspensi), mencakup semua monomer (non-ionik, anionik, kationik dan zwitter ionik monomer) tergantung dari *chain transfer agent* (CTA)/agen pembawa rantai yang digunakan, temperatur yang digunakan tidak terlalu tinggi dan tidak menggunakan logam-logam transisi sebagai katalisnya [1,2].

Polimer hasil polimerisasi RAFT pada media air banyak diaplikasikan pada bidang biomedis karena sifatnya yang non-toksik dan larut dalam air. Polimer yang berbentuk blok atau misel adalah contoh dari polimer yang biasa digunakan sebagai *drug delivery system* (DDS) pada bidang biomedis. Polimer alam seperti kitosan yang dimodifikasi menjadi nano partikel telah digunakan sebagai DDS [3].

Dalam polimerisasi RAFT diperlukan agen transfer rantai yang berbeda-beda tergantung dari media pelarut dan monomer yang digunakan [4,5]. Agen transfer rantai

yang biasa dipakai sebagai RAFT agen adalah senyawa-senyawa ditioester, ditiokarbamat, ditiobenzoat dan xantat [6]. Agen transfer rantai ini memiliki struktur (R-S-C(Z)=S), dengan R merupakan gugus pergi dan Z merupakan gugus aktivasi. Pemilihan agen transfer rantai ini sangat penting karena sangat menentukan pada proses dan produk yang akan dihasilkan pada proses polimerisasi RAFT [6-9].

Senyawa *2-cyanoprop-2-yl dithiobenzoate* adalah salah satu agen transfer rantai yang paling banyak digunakan dalam polimerisasi RAFT media air [1,2,10,11]. Agen transfer rantai ini dipilih selain karena kelarutannya dalam air adalah karena mudah disintesis (pilihan rute sintesis yang banyak) [10,12]. Rute sintesis tersebut antara lain : 1) melalui reaksi dari fenilmagnesium bromida dengan karbon disulfide, diikuti asidifikasi; (2) reaksi triklorofenil metana, kalium hydrogen sulfida, dan kalium hidroksida; (3) reaksi triklorofenil metana dengan natrium sulfide; dan (4) reaksi klorometil benzena, sulfur, dan natrium metoksida [12]. Dari beberapa rute tersebut, reaksi antara koro benzena, sulfur dan natrium metoksida memberikan rendemen mencapai 68%, lebih baik dibandingkan reaksi yang lain [6]. Dalam sintesis menggunakan rute nomor 4 digunakan oksidator kalium ferrisianida(III) oleh Mitsukami [12] yang hasilnya lebih baik dibandingkan dengan kalium iodide (KI/I₂) yang dilakukan oleh Moad [2]. Walaupun kedua oksidator tersebut merupakan oksidator yang kuat, akan tetapi tidak setiap oksidator yang kuat menghasilkan hasil reaksi yang sempurna. Menurut Brouwer [6] oksidator KMnO₄ yang merupakan oksidator yang kuat akan menyebabkan rusaknya ikatan ditiokarbonat pada senyawa ditiokarbonil tio.

2. PERCOBAAN

2.1 Bahan dan Peralatan

Bahan-bahan penelitian yang digunakan dalam sintesis senyawa 2 cyanoprop-2-yl

dithiobenzoate adalah sebagai berikut : benzil klorida (p.a), sulfur (teknis), metanol (p.a), natrium metoksida (p.a), akuades, NaOH (p.a), HCl (p.a), dietil eter (p.a), kalium ferrisianida(III) (p.a), dan azobisisobutyronitril (AIBN) (p.a), etil asetat (p.a), n-hexana (p.a).

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah sebagai berikut: labu alas bulat leher tiga, corong gelas, pengaduk magnet, spektrofotometri FTIR, $^1\text{H-NMR}$ dan $^{13}\text{C-NMR}$ JNE-ECZ500R, 500 MHz (Super Conductive Magnet), termometer, karet septum, corong pisah, kromatografi kolom, *ice bath*, *oil bath*, pemanas, serta alat-alat gelas (gelas beker, Erlenmeyer dan gelas ukur).

2.2 Metode

Sintesis Natrium Ditiobenzoat (NaDTB)

Labu alas bulat dengan tiga leher berukuran 1 L dilengkapi dengan pengaduk magnet, corong (250,0 mL), thermometer, dan karet septum untuk pemindahan cairan ditambahkan natrium metoksida (30% atau 54 g larutan dalam methanol, 180,0 g, 1,0 mol). Anhidrida metanol (250,0 g; 315,6565 mL) ditambahkan melalui cannula, diikuti dengan cepat penambahan sulfur (32,0 g, 1,0 mol). Benzil Klorida (63,0 g, 0,5 mol) ditambahkan tetes demi tetes melalui corong selama kurang lebih 1 jam dalam suhu ruang dibawah kondisi nitrogen atmosfer. Campuran reaksi kemudian dipanaskan dalam *oil bath* pada suhu $67\text{ }^\circ\text{C}$ selama 10 jam. Setelah selesai pemanasan, campuran reaksi didinginkan dengan menggunakan *ice bath* pada suhu $7\text{ }^\circ\text{C}$. Endapan garam kemudian dipisahkan dari larutan dengan cara filtrasi dalam keadaan vakum. Endapan yang telah terpisah dilarutkan dengan akuades (500,0 mL). Sedangkan larutannya difiltrasi untuk kedua kalinya dan dipindahkan ke dalam 2 L corong pisah. Larutan kasar natrium ditiobenzoat yang diperoleh dicuci dengan menggunakan dietil eter (3 x 200,0 mL). dietil eter (200,0

mL) dan 1,0 N HCl (500,0 mL) ditambahkan dan asam ditiobenzoat diekstrak ke dalam lapisan eter. Akuades (300,0 mL) dan 1,0 N NaOH (600,0 mL) ditambahkan dan natrium ditiobenzoat diekstrak ke dalam lapisan air. Proses pencucian ini diulang dua kali untuk mendapatkan larutan rendemen dari natrium ditiobenzoat.

Sintesis Di(thiobenzoyl) Disulfide

Kalium Ferrisianida(III) (32,93 g, 0,1 mol) dilarutkan dalam akuades (500,0 mL). Larutan natrium ditiobenzoat (350 mL) dimasukkan kedalam labu kanonik 1 L yang dilengkapi dengan pengaduk magnet. Larutan Kalium Ferrisianida(III) ditambahkan tetes demi tetes ke dalam larutan natrium ditiobenzoat melalui corong selama 1 jam dengan pengadukan konstan. Endapan berwarna merah disaring dan dicuci dengan akuades sampai warnanya menghilang atau sampai tidak berwarna. Endapan dikeringkan dengan vakum pada suhu ruang selama satu malam.

Sintesis 2-Cyanoprop-2-yl Dithiobenzoate

Ke dalam 250 mL labu alas bulat ditambahkan etil asetat destilat (80,0 mL). Berikutnya ditambahkan Azobis Isobutyronitril (AIBN) (5,84 g, 21,0 mmol) dan di(thiobenzoyl) disulfide (4,25 g, 14,0 mmol). Campuran ini kemudian dipanaskan menggunakan refluks selama 18 jam. Etil asetat dipisahkan dengan vakum. Produk kasar diisolasi menggunakan kromatografi kolom (silika gel 60 Å, 70-230 mesh) menggunakan pentana : heptana : dietil eter (9:9:2) sebagai eluen. Fraksi yang berwarna merah dikumpulkan dan dikeringkan menggunakan natrium sulfat anhidrat selama semalam. Campuran pelarut dipisahkan dengan menggunakan vakum dan residu minyak berwarna merah di tempatkan ke dalam *freezer* dengan suhu $-20\text{ }^\circ\text{C}$ dalam keadaan kristal.

Identifikasi senyawa 2-Cyanoprop-2-yl Dithiobenzoate Menggunakan Spektroskopi H-NMR dan FTIR

Kristal 2-cyanoprop-2-yl dithiobenzoate dilarutkan dalam larutan CD₃OD menggunakan spektroskopi H-NMR dengan frekuensi 4000 MHz. Jika senyawa target benar-benar senyawa 2-cyanoprop-2-yl dithiobenzoate maka akan terdapat sinyal-sinyal pada pergeseran kimia δ (ppm) : 1,93 (s, 6H, CH₃), 7,40 (m, 2H, meta), 7,55 (m, 1H, para), 7,90 (d, 2H, orto). Identifikasi gugus-gugus fungsi menggunakan FTIR diharapkan akan memberikan puncak-puncak serapan spesifik pada bilangan gelombang pada 2200 cm⁻¹ (-CN) dan 1050 cm⁻¹ (C=S).

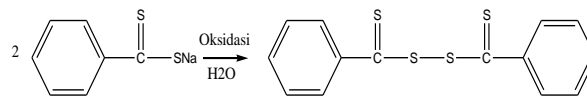
3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Sintesis Natrium Ditiobenzoat (NaDTB)

Sintesis asam ditiobenzoat merupakan reaksi antara benzil klorida, sulfur dan natrium metoksida. Mekanisme reaksinya adalah reaksi wittig yang mana suatu ilida terbentuk dengan terbuangnya sebuah proton dari dalam karbon yang berdampingan dengan suatu heteroatom yang bermuatan positif (misalnya P⁺, S⁺, atau N⁺), dalam hal ini S⁺ yang terbentuk. Natrium ditiobenzoat berupa endapan berwarna coklat kemerahan sebanyak 30,59 g atau sebesar 48,55%. Analisis spektrum FTIR senyawa ini ditabulasikan pada Tabel 1.

Sintesis Di(thiobenzoyl) Disulfide

Sintesis di(thiobenzoyl) disulfide merupakan reaksi oksidasi dengan menggunakan K₃Fe(CN)₆ sebagai oksidator. Reaksi ini merubah natrium ditiobenzoat menjadi dimernya, yakni di(thiobenzoyl) disulfida yang berupa endapan berwarna merah muda. Reaksi oksidasi natrium ditiobenzoat dapat dilihat pada Gambar 1.

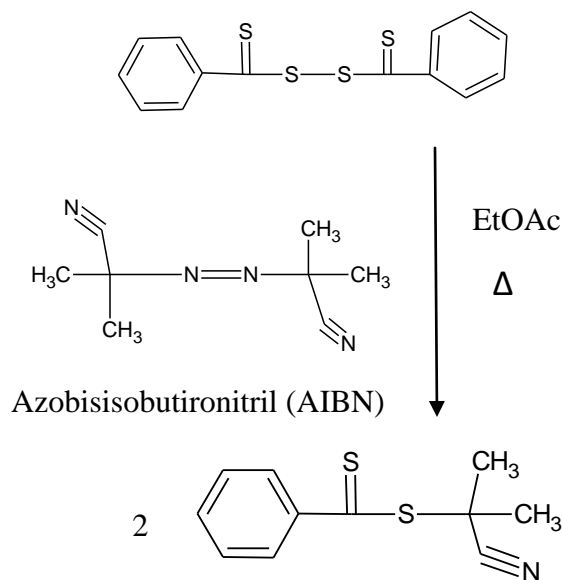


Gambar 1. Reaksi sintesis di(thiobenzoyl) disulfide

Di(thiobenzoyl) Disulfide dibuat melalui oksidasi pengkoplingan dari asam ditioat atau garamnya. Biasanya asam ditioat atau garamnya teroksidasi oleh oksigen melalui udara, atau dengan kondisi cepat dan terkontrol menggunakan agen pengoksidasi (oksidator) seperti iodine, hidrogen peroksida dan kalium ferrisianida(III) [2]. Oksidator yang terlalu kuat (kalium permanganate) tidak bisa digunakan karena dapat merusak ikatan ditiokarbonat. Rendemen yang didapatkan sebesar 8,59 g.

Sintesis 2-Cyanoprop-2-yl Dithiobenzoate

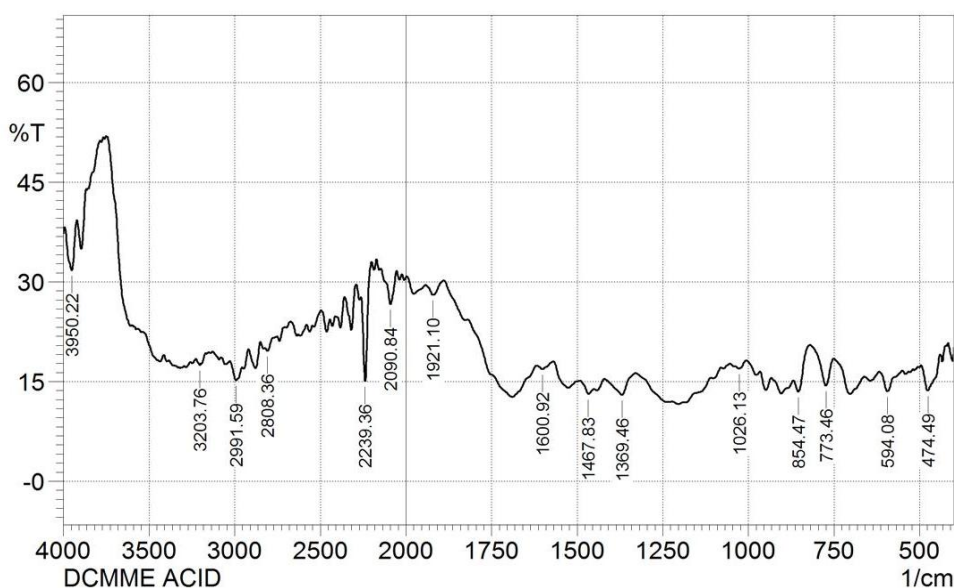
Sintesis senyawa 2-cyanoprop-2-yl dithiobenzoate dilakukan melalui mekanisme reaksi antara AIBN dengan di(thiobenzoyl) disulfide. Reaksi ini merupakan reaksi radikal bebas, dimana radikal karbon pusat dari AIBN bereaksi dengan di(thiobenzoyl) disulfida melalui mekanisme pada Gambar 2.



Gambar 2. Skema reaksi sintesis 2-cyanoprop-2-yl dithiobenzoate

Tabel 1 Analisis Spektra FTIR Natrium Ditiobenzoat

Gugus Fungsi	Jenis Vibrasi	Bilangan Gelombang
C-C monosubstitusi, Aromatik	Bending	610,00 cm ⁻¹ dan 700,16 cm ⁻¹
Aril Tioester, C-S	Bending	894,97 cm ⁻¹ dan 858,32 cm ⁻¹
Cincin Aromatik (C-C)	Bending	1284,59 cm ⁻¹ dan 1556,55 cm ⁻¹
-S-H	Stretching	2351,23 cm ⁻¹
=CH- asimetrik	Stretching	2987,74 cm ⁻¹



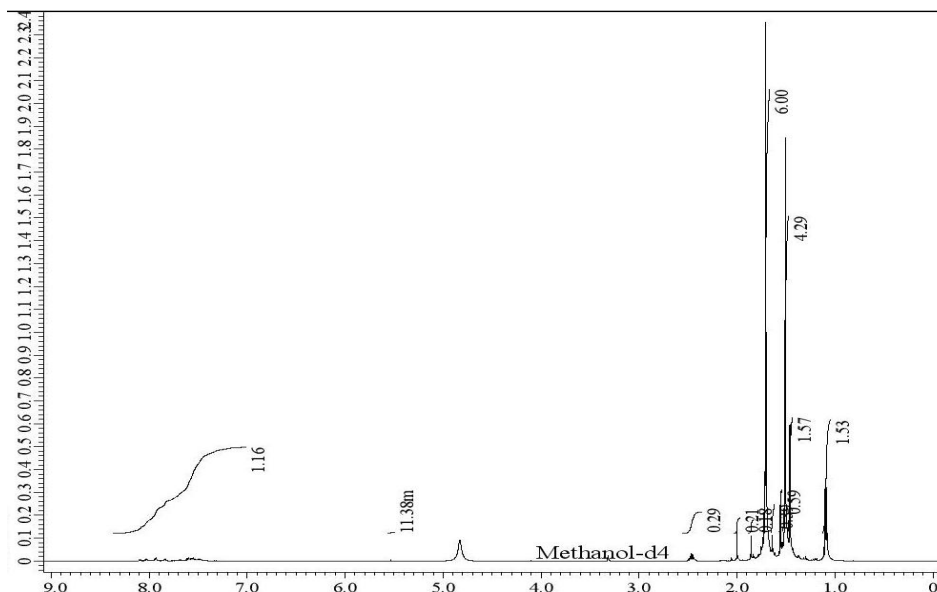
Gambar 3. Spektra FTIR 2-cyanoprop-2-yl dithiobenzoate

Reaksi diawali dengan pembentukan ditioester bersama dengan radikal sulfur. Radikal ini dapat membentuk ditioester juga dengan bereaksi dengan radikal karbon dari AIBN. Keuntungan dari proses ini adalah halangan sterik dapat dikurangi dan produk samping yang dihasilkan dapat terbentuk tapi tidak banyak. Satu-satunya kontaminasi yang sangat berpengaruh adalah reaksi antara dua karbon pusat radikal. Sementara reaksi antara dua radikal sulfur akan menghasilkan reaktan kembali. Produk akhir yang dihasilkan sesuai dengan yang diharapkan dan menghasilkan rendemen sebesar 3,60 g (84,7%).

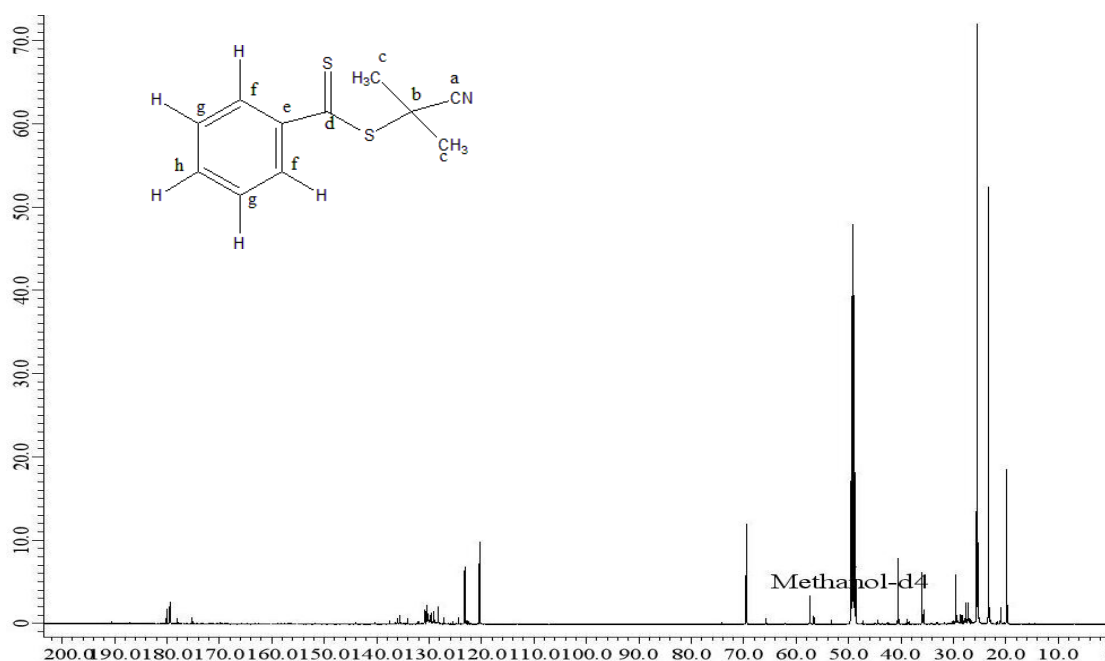
Identifikasi Senyawa 2-Cyanoprop-2-yl Dithiobenzoate dengan FTIR

Penentuan gugus fungsi pada senyawa target 2-cyanoprop-2-yl Dithiobenzoate ditentukan dengan analisis serapan inframerah. Analisis ini berfungsi untuk memastikan telah terbentuknya senyawa target yang diinginkan dengan melihat serapan-serapan gugus fungsinya yang karakteristik pada daerah gelombang inframerah. Seperti diketahui senyawa target 2-cyanoprop-2-yl Dithiobenzoate memiliki gugus fungsi sianida (CN), Thiol (SH), dan aromatic bezena yang tersubstitusi mono (C₆H₅).

Dari spektra inframerah yang diperlihatkan pada Gambar 3 menunjukkan



Gambar 4. Spektra $^1\text{H-NMR}$ 2-cyanoprop-2-yl dithiobenzoate



Gambar 5. Spektra $^{13}\text{C-NMR}$ 2-cyanoprop-2-yl dithiobenzoate

bahwa ada perubahan puncak spektra pada bilangan gelombang 2500 cm^{-1} sampai 3500 cm^{-1} yang mengindikasikan adanya gugus $-\text{CH}$ aromatik dan pada bilangan gelombang 2000 cm^{-1} sampai 2500 cm^{-1} terdapat puncak yang sangat tajam dengan intensitas yang cukup tinggi. Puncak pada bilangan gelombang $2239,36\text{ cm}^{-1}$ adalah

karakteristik untuk gugus fungsi nitril ($-\text{CN}$). Selain itu pula tidak ada perubahan yang cukup signifikan pada daerah sidik jari antara 500 cm^{-1} hingga 800 cm^{-1} , tepatnya pada bilangan gelombang 854 cm^{-1} dan 773 cm^{-1} yang karakteristik dengan serapan dari tiol ($-\text{C-SH}$).

Identifikasi Senyawa 2-Cyanoprop-2-yl Dithiobenzoate Menggunakan $^1\text{H-NMR}$

Pada hasil karakterisasi menggunakan $^1\text{H-NMR}$ menggunakan pelarut metanol dengan mengganti hidrogen dengan deuterium menghasilkan puncak-puncak serapan pada pergeseran kimia dari 0,0 ppm sampai dengan 9,0 ppm (Gambar 4). Puncak singlet dengan integrasi yang cukup tinggi pada pergeseran kimia sekitar 1,7 ppm merupakan puncak untuk proton $-\text{CH}_3$. Hal ini diperkuat dengan terjadi pergeseran kimia dari proton $-\text{CH}_3$ yang seharusnya muncul pada pergeseran kimia 0,5 – 1,0 ppm bergeser pada 1,7 ppm yang mengindikasikan bahwa lingkungan proton dipengaruhi oleh gugus fungsi yang elektronegatifnya tinggi sehingga puncak proton tersebut bergeser ke arah *downfield* dan tidak terlindungi. Selain itu juga muncul serapan pada pergeseran kimia 7,5 – 8,5 ppm yang merupakan serapan untuk proton aromatik.

Hasil proton NMR juga mengindikasikan bahwa senyawa yang terbentuk tidak 100% murni dikarenakan pada pergeseran kimia 1,55 ppm muncul puncak serapan yang cukup tinggi. Menurut Hans De Brouwer [6] hasil sintesis dari (a) 2-cyanoprop-2-yl dithiobenzoate yang kurang murni akan menghasilkan produk samping juga yakni turunan (b) bifenil dan (c) metoksi 2-Cyanoprop-2-yl Dithiobenzoate.

Karakterisasi 2-Cyanoprop-2-yl Dithiobenzoate Menggunakan $^{13}\text{C-NMR}$

Karakterisasi menggunakan $^{13}\text{C-NMR}$ memperkuat hasil dari $^1\text{H-NMR}$ dimana puncak atau serapan yang dihasilkan mengindikasikan kerangka karbon yang sesuai dengan senyawa 2-Cyanoprop-2-yl Dithiobenzoate beserta hasil samping. Pada pergeseran kimia antara 10,0 – 30,0 ppm terdapat puncak serapan yang mengindikasikan karbon $-\text{CH}_3$ (c). Karbon metoksi yang merupakan turunan dari 2-Cyanoprop-2-yl Dithiobenzoate muncul pada pergeseran kimia sekitar 68,0 – 71,0 ppm, sedangkan

karbon (a) yang berikatan dengan nitrogen muncul pada pergeseran kimia 115,0 – 121,0 ppm dan karbon (b) pada pergeseran kimia antara 122,0 – 124,0 ppm. Sementara karbon (e), (f), (g), dan (h) muncul pada pergeseran kimia antara 125,0 – 140,0 ppm. Terakhir karbon (d) yang berikatan dengan gugus elektronegatif sulfur muncul pada pergeseran kimia antara 178,0 – 181,0 ppm.

4. KESIMPULAN

Berdasarkan hasil analisis data penelitian yang telah dilakukan maka dapat disimpulkan bahwa sintesis 2-cyanoprop-2-yl dithiobenzoate telah berhasil dilakukan. Uji kelarutan, karakterisasi dengan FTIR, $^1\text{H-NMR}$ dan $^{13}\text{C-NMR}$ semuanya mengindikasikan bahwa senyawa yang terbentuk merupakan senyawa target walaupun senyawa yang dihasilkan tidak 100% murni, masih terdapat produk sampingan yang terbentuk yakni turunan bifenil dan metoksida dari senyawa 2-Cyanoprop-2-yl Dithiobenzoate.

5. UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis menyampaikan terima kasih kepada Lembaga Penelitian dan Pengabdian Masyarakat Universitas Udayana yang memberikan kesempatan untuk melakukan penelitian ini dan kepada Kementerian Riset, Teknologi dan Perguruan Tinggi yang memberikan dana melalui program Penelitian Terapan Unggulan Perguruan Tinggi dengan tahun 2018.

6. REFERENSI

- [1] McCormick, C. L., dan Lowe, A. B., 2003. Aqueous RAFT Polymerization: Recent Developments in Synthesis of Functional Water-Soluble (Co)polymers with Controlled Structures, *Journal Account of Chemical Research*, 37 (5) : 312–324
- [2] Moad, G., Chong, Y. K., Postma, A., Rizzardo, E., dan Thang, S. H., 2005.

- Advances in RAFT Polymerization: The Synthesis of Polymers with Defined End-Groups, *Journal Polymer*, 46 : 8458 - 8468
- [3] Cui, W., Cheng, L., Li, H., Zhou, Y., Zhang, Y., and Chang, J., 2012. Preparation of Hydrophilic Poly(L-lactide) Electrospun Fibrous Scaffolds Modified with Chitosan for Enhanced Cell Biocompatibility, *Journal Polymer* 53 : 2298-2305
- [4] Alam, M. Z., Shibahara, A., Ogata, T., dan Kurihara, S., 2011. Synthesis of Azobenzene-Functionalized Star Polymer via RAFT and Their Photoresponsive Properties, *Journal polymer* 52 : 3696-3703
- [5] Radzevicius, P., Krivotorova, T., dan Makuska, R., 2016. Synthesis by One-Pot Raft Polymerization and Properties of Amphiphilic Penta-Block Copolymers with Repeating Blocks of Poly(2-hydroxyethyl methacrylate) and Poly(butyl methacrylate), *European Polymer Journal* 8 : 299-312
- [6] Brouwer, H. D., 2001. *RAFT memorabilia* (Thesis), Universitas Eindhoven, Eindhoven.
- [7] Keddie, D. J., Moad, G., Rizzardo, E., dan Thang, S. H., 2012. RAFT Agent Design and Synthesis, Australia, *CSIRO Materials Science and Engineering*
- [8] Velasquez, E., Rieger, J., Stoffelbach, F., Agosto, F. D., Lansalot, M., Dufils, P. E., dan Vinas, J., 2016. Surfactant-Free Poly(vinylidene chloride) Latexes via One-Pot RAFT-Mediated Aqueous Polymerization, *Journal polymer* 8 : 83-
- [9] Yu, B., Zeng, Z., Ren, Q., Chen, Y., Liang, M., dan Zou, H., 2016. Study On The Performance of Polycarboxylate-Based Superplasticizers Synthesized by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerization, *Journal of molecular structure* 1120 : 171-179
- [10] Albertin, L., Stenzel, M. H., Kowollik, C. B., dan Davis, T. P., 2005. Effect of an Added Base on (4-cyanopentanoic acid)-4-dithiobenzoate Mediated RAFT Polymerization in Water, *Journal Polymer*, 47 : 1011-1019
- [11] Braunecker, W. A., dan Matyjaszewski, K., 2006. Controlled/Living Radical Polymerization: Features, Developments, and Perspectives, *Journal Progress in Polymer Science*, 32 : 93-146
- [12] Mitsukami, Y., Donovan, M. S., Lowe, A. B., dan McCormick, C. L., 2001. Water-Soluble Polymers. 81. Direct Synthesis of Hydrophilic Styrenic-Based Homopolymers and Block Copolymers in Aqueous Solution via RAFT, *Journal macromolecule* 34 (7) : 2248 - 2256