

LAPORAN PENELITIAN

No. 03/PP-UA/OPF/-9/1992.

118/92

FMI/PA

**SUBSTITUSI NUCKLEOFILIK: AMINASI DARI 3-BROMO TRI
FLURO METIL BENZEN DENGAN KATALIS NICKEL(II)**

| | |
|------------------------------------|-----------------|
| Oleh: Dr. Djaswir Darwis, MS, MSc. | Ketua Pelaksana |
| Dra. Elida Mardiah, MS. | Anggota |
| Drs. Sjolfiadi Djoelin. | Anggota |
| Drs. Afrizal, MS. | Anggota |
| Drs. Rizal Fahmi, MS. | Anggota |



Departemen Pendidikan Dan Kebudayaan
Pusat Penelitian Universitas Andalas
Dibiayai dengan Dana proyek Operasi Dan Perawatan
Fasilitas Universitas Andalas

ABSTRAK

Kesulitan yang ditemukan dalam reaksi substitusi nukleofilik terhadap substrat halogeno-aromatik dapat diatasi dengan menggunakan katalis logam-logam transisi. Dalam reaksi aminasi dari 3-bromo trifluorometil benzen yang dikatalisa dengan katalis nikel(II) tanpa ligand(NiBr_2) dan dengan ligand khelat nitrogen seperti di-bromo bis-bipyridin nikel(II) dan di-bromo bis ortho phenantrolin nikel(II) telah didapatkan produk reaksi berupa 3-N alil trifluorometil benzen.

Pada reaksi ini telah dipelajari pengaruh katalis, waktu reaksi, temperatur reaksi serta pelarut yang digunakan, terhadap produk yang dihasilkan.

Rendemen produk makin tinggi jika temperatur makin tinggi, waktu reaksi makin lama, dan untuk katalis yang mempunyai struktur kurang sesak seperti di-bromo bis-bipyridin nikel(II), sehingga dapat dikatakan katalis tersebut mempunyai aktifitas yang tinggi.

Dari ketiga katalis, dan juga pelarut yang digunakan, tidak ditemukan produk reaksi sampingan.

Dari hasil tersebut, maka dapat disimpulkan bahwa dengan kondisi reaksi yang dilakukan, katalis mempunyai regioselektif yang besar dan tidak memodifikasi substrat, sehingga pemisahan dan pemurnian produk sangat mudah dilakukan, dan merupakan suatu keuntungan dalam sintesa senyawa organik pada proses industri.

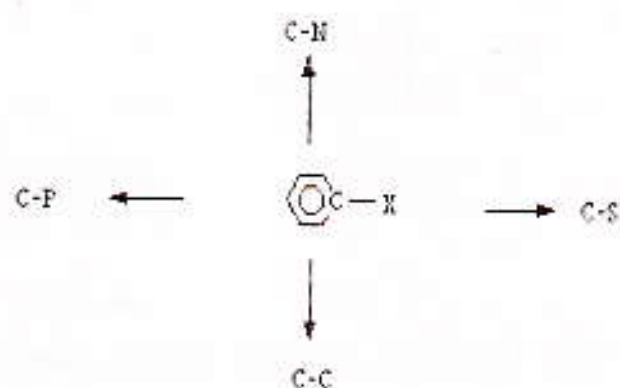
I. Pendahuluan

Reaksi aminasi dari substrat halogeno aromatik merupakan reaksi substitusi nukleofilik, yang merupakan salah satu tipe reaksi yang banyak digunakan dalam industri sintesa kimia organik, terutama dalam sintesa senyawa amina aromatik, dan sekaligus akan memberikan nilai tambah dari bahan dasar senyawa organo halogeno aromatik yang digunakan⁽¹⁾.

Pada prinsipnya, reaksi substitusi nukleofilik dari substrat-substrat halogeno aromatik merupakan penggantian substituen X yang terikat pada atom C aromatik(substrat), dengan group nukleofil Y^(1,2), seperti yang diperlihatkan pada reaksi berikut :



Dalam reaksi substitusi nukleofilik diatas, X adalah merupakan nukleofuge umumnya adalah halogen(Cl,Br,I) dan grup Y berupa nukleofil adalah sangat bervariasi, dan sangat tergantung dari pembentukan ikatan antara atom C aromatik dengan nukleofil dari hasil reaksi yang diharapkan, seperti pada skema reaksi berikut :



Salah satu pembentukan ikatan C_{Ar}-N, dapat dihasilkan dari reaksi antara nukleofil kuat R₁R₂R₃N⁽³⁾ dengan substrat halogeno benzen yang mem-

V. HASIL DAN PEMBAHASAN.

5.1. Pengaruh katalis.

Sebelum menentukan pengaruh katalis dalam reaksi aminasi dari tri fluoro benzene telah dilakukan reaksi tanpa menggunakan katalis.

Dari penentuan dengan chromatografi gas maka tidak ditemukan produk aminasi, dan dapat dideteksi kembali total 3-bromotrifluoromethylbenzene yang digunakan dalam reaksi tersebut, sehingga dapat dikatakan bahwa tidak terjadi reaksi tanpa menggunakan katalis.

Kompleks katalis nikel (II) dengan ligand seperti bis-bipyridin nikel(II) bromida, bis-phenantrolin nikel(II) bromida dan nikel(II) bromida (katalis tanpa ligand), memberikan prosentase hasil yang berbeda seperti pada tabel berikut:

Tabel 6 : Pengaruh katalis Ni(II) dengan ligand dan tanpa ligand pada reaksi aminasi halogeno benzen.

| Kondisi | Katalis | Perubahan substrat % | Produk % | Material balance % |
|-------------------|---|----------------------|----------|--------------------|
| 18 jam, 160°C | - | 0 | 0 | 100 |
| 18 jam, 160 °C | NiBr ₂ 3,5% | 23 | 23 | 100 |
| 18 jam, 160 °C | (phen) ₂ NiBr ₂ 3,5% | 30 | 30 | 100 |
| 18 jam, 160 °C | (bpy) ₂ NiBr ₂ 3,5% | 45 | 45 | 100 |
| 48 jam, 160 °C | (bpy) ₂ NiBr ₂ 3,5% | 75 | 75 | 100 |

VI. KESIMPULAN DAN SARAN.

6.1. Kesimpulan.

Dari penelitian yang dilakukan maka dapat disimpulkan bahwa :

1. Tanpa katalis, tidak terbentuk produk reaksi aminasi dari 3-bromotrifluorometil benzen walaupun reaksi telah berlangsung dalam waktu 18 jam dan suhu 160 °C.
2. Katalis nikel(II) dapat membentuk produk senyawa aminasi, terutama katalis yang mempunyai ligand bis-bipyridin, dan merupakan katalis yang paling besar aktifitasnya dalam mengkatalisis reaksi substitusi aminasi dari bromo benzen.
Bertambahnya waktu reaksi memperlihatkan makin banyaknya produk yang terbentuk.
3. Pengaruh pelarut DME tidak ditemukan pada pendeteksian kromatogram dari gas kromatografi, dimana tidak terlihat puncak baru pada kromatogram tersebut, atau pelarut tidak bereaksi dengan substrat yang digunakan.

6.2. Saran.

Perlu penelitian lebih lanjut untuk mencari pelarut yang beradaptasi dengan reaksi aminasi, sehingga didapatkan rendemen yang lebih besar.

Perlu juga difikirkan untuk mencari katalis-katalis yang akan memberikan rendemen produk yang lebih besar, dengan temperatur reaksi yang lebih rendah, sehingga pada aplikasinya akan menghemat pemakaian energi.

Disamping itu perubahan metoda dengan melakukan pengguncangan dari campuran reaktan kemungkinan akan menambah prosentase

DAFTAR PUSTAKA

1. KRUMENAKER, L. and RATTON, S., *L'Actualité Chimique*, 1986, juin-juillet, 29-44.
2. MARCH, *Advance Organic Chemistry, Reaction, Mechanisme and Structure* 3rd ed., John Willey and Son, 1985, 322.
3. PEARSON, R. G., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1963, 85, 3533-3539.
4. CRISTAU H.J., CHABAUD, B., LABAUDINIÈRE, R., and CRISTOL, H., *J. Org. Chem.*, 1986, 51, 375-379.
5. KEIM, W., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1990, 29, 235-244.
6. CRISTAU H.J., CHABAUD, B., LABAUDINIÈRE, R., and CRISTOL, H., *Organometallics* 1985, 4, 657-659.
7. LINDLEY, J., *Tetrahedron*, 1984, 40(9), 1433-1439.
8. CRISTAU H.J., CHENE, A., and CRISTOL, H., *Synthesis* 1980, 551-554.
9. CHANON, M., *Bull. Soc. Chim. France*, 1982, 7-8, 11-197-202.
10. HUGHES, E.C., and HEATCH, F., *Ind. Eng. Chem.* 1949, 42, 787-790.
11. CRAMER, R., and COULSON, D. R., *J. Org. Chem.*, 1975, 40, 2267-2270.
12. HITASHI, N., and AKINORI, Y., *Jpn. Kokai Tokyo Koho JP*, 61, 171,457(66.171.457), *Chem. Abs* vol 106, 49262.