Jurnal Kimia Andalas, ISSN 0853-8018
Volume 3, Nomor 2, Tahun 1997 (131-134)

SINTESIS O,O-DIBENZIL-2-KLOROETIL FOSFONAT

Sanusi Ibrahim

Laboratorium Kimia Organik Sintesis , Jurusan Kimia FMIPA
Universitas Andalas Padang, 25163

(Diterima 10 Juni 1997, diperbaiki 25 Juni 1997, disetujui 30 Juni 1997)

INTISARI

O,O-dibenzil-2-kloroetilfosfonat telah dibuat dengan menambahkan P,P-dikloro-2-kloroetilfosfonat kepada campuran benzil alkohol dan piridin. Penambahan ini dilakukan tetes pertetes dalam pelarut toluen. Campuran selanjutnya dikocok selama 24 jam, suhu kamar dan di bawah atmosfir nitrogen. Zat padat yang terbentuk dipisahkan dengan penyaringan. Filtrat dimurnikan dengan kromatografi kolom dan absorben silika gel. Pengelusian dilakukan dengan pelarut heksana : aseton (85 : 15) dan memberikan rendemen 99%.

ABSTRACT

O,O-dibenzyl-2-Chloroethylphosphonate was prepared by adding P,P-dichloro-2-chloro-ethylphosphonate to a stirred mixture of benzyl alcohol, and pyridine. To this was added, drop by drop in toluene. The mixture was stirred for 24 h, room temperature, under nitrogen atmosphere. The insoluble material that formed was removed by filtration. The filtrate was purified by column chromatography on silica gel. Elution with hexane : acetone (85 : 15) yielded 99%.

PENDAHULUAN

Asam -2-kloroetilfosfonat atau ethepon telah diperkenalkan sebagai zat pengatur kematangan buah[1]. Maynard dan Swan[2] telah mensintesis asam -2-kloroetilfosfonat dengan cara menghidrolisis P,P-dikloro-2-kloroetilfosfonat. Hasil didapat dalam bentuk campuran atau asam 2-kloroetilfosfonat dengan asam klorida yang sulit dipisahkan. Plenat[3] telah mensintesis di-N-

tetradekanol-2-kloroetilfosfonat dan mentransformasikannya menjadi asam-2-kloroetilfosfonat, dengan jalan menghidrolisisnya dalam suasana asam. Hasil yang didapat juga tidak sempurna. Waktu dilakukan hidrogenasi O,O-dibenzil benzil fosfonoasetat, didapatkan asam fosfonoasetat secara kuantitatif dan pemisahan hasil samping yang mudah dilakukan[4,5].

Berdasarkan kondisi di atas dicobalah melakukan reaksi antara P,P-dikolor-2-kloroetilfosfonat dengan benzil alkohol dan asam klorida yang terjadi diikat dengan piridin dan terbentuk endapan putih[3]. Jalan reaksi yang diharapkan adalah :

$$Cl\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}P(O)(Cl_2) + C_6H_5\text{-}CH_2OH \xrightarrow[24\ jam \pm 28^{\circ}C]{Piridin} Cl\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}P(O)(O\text{-}CH_2\text{-}C_6H_5)_2 + C_5H_5NHCl$$

Hasil yang berupa O,O-dibenzil-2-kloroetil fosfonat diharapkan akan dapat dihidrogenasi dengan mudah menjadi 2-kloroetil asam fosfonat.

METODOLOGI

Bahan yang digunakan adalah P,P-dikloroetil fosfonat, piridin, benzil alkohol, silika gel 60 untuk kromatografi kolom, dan plat aluminium kromatografi lapisan tipis FG 254. Semua pelarut yang dipakai adalah tanpa air. Spektrum infra merah dinyatakan dalam satuan cm^{-1} dan kependekan cl (sangat lemah); l (lemah); s (sedang); k (kuat) dan kk (sangat kuat). Resonansi magnit inti dinyatakan dalam satuan ppm dan konstanta penjodohan dalam satuan hz. Kependekan dari s (singlet); d (dublet); dan t (triplet).

Cara Kerja

Sintesis dilakukan di bawah atmosfir nitrogen kering. Kepada 25 ml toluen anhidrat, 0,04 mol benzil alkohol, dan 0,04 mol piridin, ditambahkan tetes pertetes 0,02 mol P,P-dikloro-2-kloroetil fosfonat. Suhu dijaga sekitar 28°C. Setelah proses penambahan selesai, pengocokan dilanjutkan selama 24 jam pada suhu kamar. Kemajuan reaksi dimonitor dengan kromatografi lapisan tipis. Setelah reaksi selesai endapan piridin HCl disaring dan filtratnya diuapkan pelarutnya dengan rotavapor. Didapat residu kasar dan residu ini dikromatografi kolom dengan absorban silika gel (200 gr) dan menggunakan eluen n-heksan : aseton (85 : 15). Hasil dimonitor dengan kromatografi lapisan tipis. Setelah diuapkan pelarutnya didapat suatu massa padat seberat 6,420 gr. Hasil yang dapat diuji kemurniannya dengan kromatografi lapisan tipis. Identifikasi hasil dilakukan dengan spektroskopi infra merah dan spektroskopi resonansi magnit inti ^1H.

HASIL DAN DISKUSI

Pengujian hasil dengan kromatografi lapisan tipis yang menggunakan eluen n-heksana : aseton (7 : 3), dan noda diungkapkan dengan sinar ultraviolet dan uap iodium, memberikan satu noda tunggal dengan harga Rf 0,40. Ini menunjukkan bahwa hasil yang didapat telah murni. Pengujian titik leleh tidak dapat dilakukan, karena titik lelehnya yang mendekati suhu kamar. Kemurnian hasil ini diperkuat lagi oleh spektrum resonansi magnit inti ^1H, dimana jumlah proton yang diharapkan seharusnya 18 buah dan dari integrasi memang didapatkan 18H dan tidak ada puncak selain ini.

Spektrum infra merah dilakukan dengan melarutkannya dalam CCl_4 dan memberikan serapan pada bilangan gelombang 3090(l); 3035(s); 2955(l); 1495(l); 1450(s); 1375(t); 1310(k); 1250(kk); 1210(k); 995(kk); 945(s); 725(s); 695(kk); 592(s); dan 522 cm^{-1} (s). Serapan yang terjadi pada 3090; 3065 dan 3035 merupakan C-H ulur aromatis dan 2955 merupakan C-H ulur alifatis. Sedangkan serapan pada 1450 menunjukkan adanya P-CH_2 dan 1310 menunjukkan adanya CH_2Cl. Selanjutnya serapan pada 1250 yang sangat kuat dan tajam merupakan serapan P=O ulur dari ester fosfat dan serapan pada 995 merupakan serapan P-O-C alifatis. Jelasnya spektrum infra merah menunjukkan bahwa senyawa ini mengandung gugus P=O ester fosfat; P-O-C alipatis; PCH_2; CH_2Cl; CH ulur aromatis dan CH ulur alipatis. Spektrum resonansi magnit inti H memberikan pergeseran kimia pada 2,3 (dt; J=9; 2H); 3.6(dt; J=9; 2H); 5.0 (d; J=8; 4H) dan 7,4 ppm (S; 10H). Spektrum resonansi magnit inti ^1H ini menunjukkan adanya empat lingkungan kimia proton dengan 18 atom H. Puncak pada 2.3 ppm dublet/triplet, menunjukkan adanya P-CH_2-C, dimana proton pada CH_2 dipecah oleh satu atom P dan dua atom H tetangga menjadi dublet dan triplet. Sedangkan puncak pada 3,6 ppm yang juga dublet/triplet, merupakan hasil serapan dari H pada P-C-CH_2-Cl dan dipecah oleh satu atom P dan dua atom H tetangga menjadi dublet dan triplet. Selanjutnya puncak pada 5.0 ppm merupakan puncak dari P-O-CH_2-Ar. Ini ditunjukkan oleh puncaknya yang dublet, karena dipecah oleh satu atom P. Puncak pada 7.4 ppm merupakan puncak serapan dari 10 atom H yang identik, sehingga memberikan puncak tunggal. Ini merupakan puncak aromatis dari C_6H_5. Dengan menghubungkan hasil yang didapat dari spektrum infra merah dan resonansi magnit inti ^1H jelas bahwa senyawa yang didapat adalah O,O dibenzil-2-kloroetilfosfonat.

KESIMPULAN

Hasil penelitian dan diskusi di atas menunjukkan bahwa senyawa hasil sintesis adalah O,O-dibenzil-2-kloroetilfosfonat dengan rendemen 99%.

UCAPAN TERIMA KASIH

Dalam melakukan penelitian ini penulis mengucapkan terima kasih kepada Dr. F. Plenat, ENSCM Montpellier Perancis yang telah membantu pengambilan spektrum infra merah dan resonansi magnit inti ^1H.

DAFTAR PUSTAKA

1. Corbridge, D. E. C., 1985. *Phosphorus a Outline of its Chemistry Biochemistry and Technology*, 3rd edition, Elsevier, Amsterdam.
2. Maynard, J. A., J. M. Swan, 1963. Synthesis of Ethrel, *Austr. J. Chem., 16, 596-608*
3. Plenat, F., S. Ibrahim, H. J. Cristan, 1988. An Improved Acces to Phosphoric Acids, and Monoester and Diester, *Sylthesis*, 912-913.
4. Ibrahim, S., 1994. Sintesis Ethepon, *Jurnal Matematika dan Pengetahuan Alam*, 3, 112-122.
5. Mc. Omie, J. W. F., 1973. *Protective Groups in Organic Chemistry*, Plenum Press, London.
6. Sastrohamidjojo, H., 1994. *Spektroskopi Resonansi Magnit Inti*, Cetakan Pertama, Liberty, Yokyakarta.
7. Silverstein, R. M., G. C. Bassler, T. C. Morrill, 1981. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 4th ed, John Wiley and Sons, New York.