

DEHALOGENASI HEKSA BROMO ETANA DENGAN
TRIPENIL
FOSFIN DALAM SINTESIS TETRA BROMO ETILENA

(Dehalogenation of hexa bromo ethane by Tri phenyl phosphine
in synthesis of tetra bromo ethylene)

DJASWIR DARWIS
Staf Pengajar Jurusan Kimia FMIPA Unand

ABSTRACT

In a chemical synthesis, reaction conditions at room temperature is necessary to provide economical energy, and good profitable. The dehalogenation methode is used for prepared tetra bromo ethylene from hexa bromo ethane, by using tri phenyl phosphine at room temperature and giving good rendement. The tetra bromo ethylene is not commercially available and can be used in the sintesis of super conductor tetra thia fulvalene (TTF).

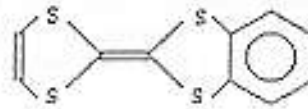
PENDAHULUAN

Senyawa-senyawa organo-halogen ikatan rangkap merupakan salah satu bahan dasar industri kimia dan terutama digunakan dalam reaksi substitusi nukleofilik. Hal ini karena disatu sisi kelompok senyawa tersebut sangat reaktif terhadap nukleofil dan terhadap logam-logam, disisi lain senyawa organo-halogen relatif lebih mudah dalam prosedur sintesa sebagai bahan dasar pembentuk senyawa lainnya (Desmurs et al.,1989).

Salah satu senyawa organo-halogen yang umum dikenal adalah organo-brom, yang mempunyai prospek jauh lebih besar penggunaannya dalam sintesa senyawa organik industri, karena mempunyai sifat-sifat fisiko kimia yang spesifik, terutama karena sifat kereaktifannya dan juga selektifannya yang jauh lebih besar dalam reaksi substitusi nukleofilik dibandingkan dengan kelompok organo halogen ikatan rangkap lainnya. Dalam proses sintesa industri, reaksi substitusi nukleofilik umumnya dipengaruhi oleh substrat, nukleofil, leaving grup dan kondisi reaksi yang digunakan (Truce et al.,1956).

Diantara senyawa organo halogen tak jenuh yang mempunyai potensi yang besar adalah tetra bromo etilena, tetapi senyawa tersebut bukan merupakan senyawa komersial sehingga perlu penelitian untuk mensintesisnya (Darwis, 1991).

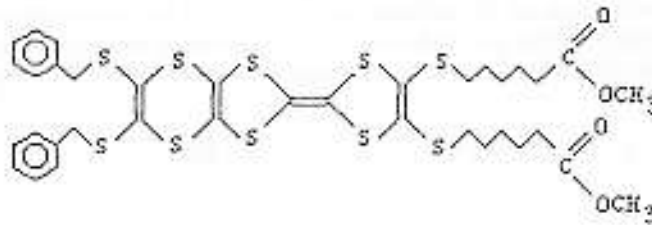
Salah satu kepentingan yang cukup menarik untuk mensintesis tetra bromo etilena adalah sebagai bahan dasar yang mungkin jauh lebih menguntungkan untuk pembentukan senyawa-senyawa tetra thia fulvalen yang merupakan senyawa-senyawa super konduktor. Diantara senyawa-senyawa tetra thia fulvalen (Kaltia et al., 1990) yang diharapkan dapat dihasilkan dengan bahan dasar tetra bromo etilena adalah seperti:



tetra thia fulvalen unsimetris



tetra thia fulvalen simetris



tetra thia fulvalen unsimetris

Tetra bromo etilena, adalah merupakan bahan dasar utama dan tulang punggung (kerangka dasar) dari senyawa super konduktor tetra tita fullalen (TTF), yang proses reaksi berikutnya dapat dilakukan dengan reaksi substitusi nukleofilik seperti nukleofil thiofenolat (Cristau et al., 1985).

Reaksi substitusi nukleofilik gem-dibromo alkena, yang merupakan reaksi senyawa organo-brom tak jenuh dengan nukleofil sodium thiofenolat telah dihasilkan senyawa organo-thiol dengan rendemen yang memuaskan dan merupakan reaksi pendahuluan untuk melihat kereaktifan leaving grup brom (Cristau et al., 1986). Berdasarkan penelitian tersebut maka reaksi substitusi nukleofilik dari senyawa tetra bromo etilena perlu dikembangkan, dan sebagai pendukungnya perlu dilakukan sintesa tetra bromo etilena dengan metoda yang mudah dan dengan temperatur reaksi rendah.

Trifenilfosfin sebagai pereaksi yang bersifat nukleofil lemah, dan kurang berbahaya serta mudah dilepaskan dari milieu reaksi, diharapkan akan dapat digunakan sebagai senyawa dehalogenasi pada senyawa hexa bromo etana, yang akan digunakan sebagai bahan baku dalam sintesa tetra bromo etilena.

TINJAUAN PUSTAKA

Senyawa-senyawa organo-halogen

Terfokusnya para peneliti untuk menggunakan senyawa-senyawa organo-halogen sebagai bahan dasar dalam sintesa, adalah karena kereaktifannya, terutama senyawa-senyawa organo brom dalam reaksi substitusi nukleofilik. Menurut Desmurs et al. 1989 kereaktifan suatu senyawa organo-brom dapat ditentukan oleh polarisabilitas.

Jika dilihat konfigurasi elektronik dari atom-atom halogen, maka atom brom dengan nomor atom 35 mempunyai orbital 3d yang merupakan orbital dengan tingkat energi lebih tinggi bila dibandingkan dengan Chlor, sehingga polarisabilitas dari Brom akan lebih besar dari Chlor dan akan lebih mudah pembentukan ion Br⁻ dari pada ion Cl⁻. Dari satu kolom atom-atom halogen akan memperlihatkan polarisabilitas dari masing-masing atom halogen tersebut yang dapat ditentukan berdasarkan konfigurasi elektroniknya yaitu sebagai berikut:

| F | Cl | Br | I |
|---------------------------------|---------------------------------|--|--|
| 1s ² | 1s ² | 1s ² | 1s ² |
| 2s ² 2p ⁵ | 2s ² 2p ⁶ | 2s ² 2p ⁶ | 2s ² 2p ⁶ |
| | 3s ² 3p ⁵ | 3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰ | 3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰ |
| | | 4s ² 4p ⁵ | 4s ² 4p ⁶ 4d ¹⁰ |
| | | | 5s ² 5p ⁵ |

Disamping itu juga dapat ditentukan oleh potensial ionisasi dari masing-masing atom tersebut yaitu sebagai berikut:

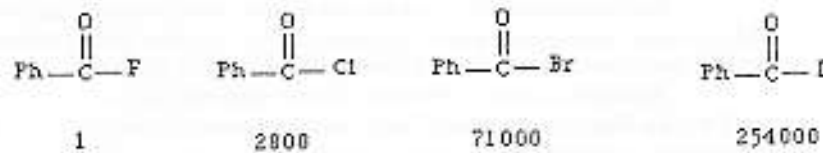
| | F | Cl | Br | I |
|----------------------------|-------|-------|-------|-------|
| Potensial ionisasi (eV) | 17,41 | 13,01 | 11,84 | 10,45 |
| Pembentukan X ⁻ | - | - | sulit | mudah |

Dari elektron periferol Iod dan Brom yang merupakan orbital dengan energi yang lebih tinggi, sehingga pembentukan kation I⁺ dan Br⁺ mempunyai fasilitas yang lebih besar, sedangkan pemakaian Iod kurang diminasi adalah karena atom Iod mempunyai sifat kenukleofilan yang sangat besar, sehingga dalam penelitian sintesa sulit dalam pengamatan faktor-faktor yang mempengaruhi reaksi. Maka bila dibandingkan dengan atom halogen lainnya, atom Brom yang bersifat asam seperti dalam senyawa hasil halogen akan lebih mudah tersubstitusi karena ikatan C-Br dan karakter leaving grup yang besar, serta elektronegatifitasnya yang lebih kecil dari Fluor dan Chlor, sehingga proses putusnya ikatan senyawa yang mengandung Brom dapat digambarkan dalam reaksi halogen yang bersifat asam dengan morfolin.

Kecepatan relatif reaksi substitusi beberapa halogen yang bersifat tersebut adalah seperti dalam reaksi berikut:



Dari reaksi diatas maka dapat ditentukan kecepatan relatif dehalogenasi untuk beberapa senyawa organo-halogen adalah sbb:



Reaksi dehalogenasi

Dalam beberapa reaksi yang telah dilakukan oleh beberapa peneliti (March, 1985) diperlihatkan bahwa dehalogenasi merupakan salah satu reaksi yang menunjang dalam sintesa kimia organik, dan diantaranya adalah:

- a. Dehalogenasi acyl-halida untuk memperoleh senyawa aldehid jenuh, digunakan pereduksi litium tri t-butoxy aluminium hydrid dalam pelarut diglyme, tetapi proses reaksi ini harus dilakukan pada suhu -78 derajat Celcius, sehingga memerlukan peralatan dan proses yang cukup rumit.
- b. Dehalogenasi berdasarkan halogen sebagai leaving grup. Reaksi jenis ini dilakukan dalam pembentukan benzene dari aryl halida dan berlangsung dengan bantuan katalis Friedel Craft ($AlCl_3$), tetapi reaksi mudah berlangsung untuk halogen-halogen yang bersifat sebagai leaving grup yang sangat reaktif seperti Iod dengan menggunakan temperatur yang cukup tinggi yaitu sekitar 200 derajat Celcius. Jika dalam reaksi ini digunakan katalis $(Ph_3P)_2Pd(0)$ sangat tidak menguntungkan karena harga katalis yang sangat mahal dan temperatur kerja juga cukup tinggi yaitu sekitar 160 derajat Celcius.
- c. Dehalogenasi senyawa optis aktif
Untuk dehalogenasi senyawa yang bersifat optis aktif, digunakan reaksi eliminasi dengan peng-eliminir halogen adalah basa kuat, dimana reaksi eliminasi ini banyak digunakan untuk pembentukan senyawa-senyawa ikatan tak jenuh dari senyawa-senyawa organo halogen jenuh. Tetapi dalam proses ini kurang menguntungkan karena sulitnya memisahkan senyawa halogen yang terbentuk sebagai hasil samping selama reaksi eliminasi berlangsung.
- d. Dehalogenasi dengan dekomposisi.
Dalam penelitiannya Khorshak dan Matveeva (1953), telah melakukan dekomposisi hexa bromo etana pada temperatur $200-210$ derajat Celcius dan menghasilkan tetra bromo etana dengan rendemen 57% , dan juga dihasilkan gas Br_2 .
- e. Wagner 1962, dalam penelitiannya telah mereaksikan hexa bromo etana dengan tri chloro natrium acetat dengan pelarut dimetil etilen glikol dan dihasilkan tetra bromo etilena dengan rendemen 70% . Tetapi hasil akhir dari produk yang diharapkan sulit dipisahkan dari hasil samping dalam reaksi tersebut, seperti pada reaksi berikut:

Dari kendala-kendala yang ditemukan pada penelitian-penelitian terdahulu dalam reaksi dehalogenasi, maka seyogianya harus dicarikan suatu pereaksi yang mudah penggunaannya dan dapat bekerja pada temperatur rendah.

Berdasarkan pada penelusuran literatur, senyawa organo fosfor seperti tri fenil fosfine dengan atom sentral fosfor yang mempunyai bilangan koordinasi 3, merupakan senyawa yang dapat melakukan proses dehalogenasi untuk senyawa-senyawa organo-halogen jenuh, dan membentuk senyawa organo-halogen tak jenuh dan akan memberikan ylide dengan sentral atom fosfor yang mempunyai bilangan kordinasi 5.

Proses terjadinya reaksi tersebut berasal dari sifat unik atom fosfor pada tri fenil fosfin dimana dapat bertindak sebagai nukleofil karena terdapatnya pasangan elektron sunyi yang sangat reaktif atau sebagai elektrofil karena kosongnya orbital d sehingga cenderung membentuk ylide dengan bilangan koordinasi atom fosfor sama dengan 5.

METODE PENELITIAN

Alat-alat:

Labu reaksi 3 leher, pendingin, pengaduk magnetik, ampul isobar, corong pemisah, erlenmeyer, gelas piala, gelas ukur, melting point apparatus, dan kolom kromatografi.

Bahan:

Tri fenil fosfin, hexa bromo etana, hexa khloro etana, dichloro metana, natrium sulfat, kertas pH, aquades, dan silika gel.

Pelaksanaan Percobaan

Sintesa hexa bromo etana.

Kedalam labu reaksi 3 leher yang dilengkapi dengan pendingin, ampul isobar dan pengaduk magnetik, dimasukkan 15 gram (63,35 mmol) hexa khloro etana dan melalui ampul isobar ditambahkan 19,5 ml (60,8 g = 360 mmol) brom dan selama penambahan Brom campuran ini diaduk pada temperatur kamar sampai homogen. Kemudian ditambahkan dengan hati-hati 3,42 g (126,7 g atom) aluminium sedikit demi sedikit, karena akan timbul jelaga dalam labu reaksi. Kemudian aduk selama 15 menit, dan ditambahkan 10 ml. HCL 1 N tetes demi tetes, dan hindari pembentukan busa dalam labu reaksi, kemudian tambahkan lagi 100 ml. Na HSO₃, 20% untuk menghilangkan kelebihan brom. Pengadukan diteruskan selama 2 jam dan kemudian saring dengan glass wool dan cuci dengan 150 ml ether. Pisahkan fase organik dengan fase air dan fase eter cuci dengan aquadest sampai ph netral. fase eter dikeringkan dengan Natrium Sulfat dan pekatkan. Rekristalisasi dengan etanol dan tambahkan norit, sehingga didapat kristal putih dari hexa bromo etana.

Identifikasi dilakukan berdasarkan literatur yang telah dilakukan oleh Khorshak dan Matveeva (1953):

Titik lebur : 202 derajat Celsius (lit: 203-204 derajat C.

Rendement : 72%

Sintesa tetra bromo etilena.

Kedalam labu reaksi 3 leher yang dilengkapi dengan pendingin, ampul isobar dan pengaduk magnetik, dimasukkan 12 gram (23,8 mmol) hexa bromo etana dan ditambahkan 150 ml. dichloro metana. Campuran ini diaduk pada temperatur kamar sampai seluruh hexa bromo etana larut. Melalui ampul isobar ditambahkan tetes demi tetes larutan 6,38 gram (24,51 mmol) tri fenil fosfin dalam 100 ml. dichloro metana sambil terus diaduk. Setelah penambahan larutan trifenil fosfin berakhir, pengadukan dilanjutkan sampai lebih kurang 1 jam kemudian ditambahkan 1 ml. aquadest dan dilanjutkan pengadukan \pm 30 menit. Reaksi dihentikan dan larutan dipindahkan kedalam corong pemisah, kemudian dicuci dengan aquadest sampai air cucian terakhir netral. Larutan dipindahkan kedalam erlenmeyer dan dikeringkan dengan Natrium Sulfat, kemudian dipekatkan dengan menggunakan rotary evaporator, dan didapatkan padatan yang berwarna kekuningan. Padatan yang berwarna kekuningan tersebut dimurnikan dengan kromatografi kolom dengan adsorban SiO_2 , dan elusi dengan heksana, dan dengan penguapan heksana didapatkan kristal putih dari tetra bromo etilena.

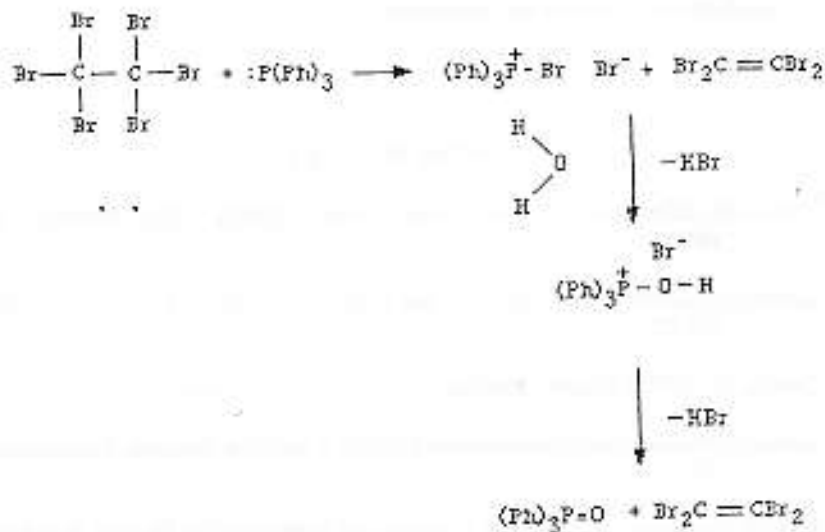
Identitas senyawa yang diperoleh dari hasil kromatografi kolom, dibandingkan dengan data-data dari literatur, yaitu sebagai berikut:

Titik lebur : 50,1 derajat C (literatur 50-51 derajat C)
Rendemen : 80 %.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Sintesa hexa bromo etana merupakan reaksi pertukaran halogen klor dengan brom yang dikatalisa dengan aluminium, dan proses ini merupakan metode yang telah dikemukakan oleh Khorshak et.al., 1953.

Dari reaksi-reaksi yang dilakukan pada dehalogenasi hexa bromo etana dengan pereaksi tri-fenil-fosfin yang dalam prosedur ini bertindak sebagai nukleofil lemah, sehingga akan mudah menyerang salah satu brom yang bersifat elektrofil lemah yang terikat pada salah satu dari atom karbon dari rantai etana. Mekanisme reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut:



Berdasarkan identifikasi yang dibandingkan dengan literatur maka senyawa yang diperoleh adalah tetra bromo etilena. Dari reaksi dehalogenasi hexa bromo etana dengan tri-fenil fosfin dan bila dibandingkan dengan prosedur yang ditelusuri dari literatur, cara ini jauh lebih menguntungkan karena reaksi berlangsung pada temperatur kamar, disamping itu pemisahan hasil ikutan dalam reaksi ini dapat diisolasi dengan pencucian aquadest, dan kemudian dilakukan kromatografi kolom. Pencucian dengan menggunakan aquadest merupakan proses yang sangat murah dan mudah, karena HBr yang terbentuk selama proses reaksi mudah larut dalam aquadest (air), dan dapat dideteksi dengan kertas pH.

Hasil ikutan berupa trifenil fosfin oksida merupakan senyawa stabil yang tidak larut dalam pelarut non-klar dan dapat dipisahkan dengan kolom kromatografi dan sebagai pengelusi kolom kromatografi digunakan heksana. Rendemen tetra-bromo-etilena yang dapat diisolasi 80%, adalah lebih besar bila dibandingkan dengan metoda-metoda sebelumnya yang umumnya lebih kecil dari hasil yang diperoleh tersebut.

KESIMPULAN

Pada reaksi dehalogenasi maka tri-fenil-fosfin adalah suatu pereaksi yang jauh lebih menguntungkan baik pada prosedur reaksi maupun isolasi dari hasil ikutan. Disamping itu pada umumnya senyawa-senyawa pereaksi yang digunakan tidak termasuk pereaksi beracun atau berbahaya.

DAFTAR PUSTAKA

- Cristau, M.J., Chaubaud, B., Chene, A. and Cristol, H., (1985) *Organometalics*, 4, 657-661.
- Cristau, H.J., Chaubaud, B., Chene, A. and Cristol, H., (1986). *J. Org. Chem.*, 51, 875-877.
- Darwis, D., (1991), *Laporan penelitian Proyek SPP/DPP Unand*.
- Desmou, J., Gerard, I., and Zimmermann, P., (1989) *L actualite chimique*, Juillet-Aout, 121 - 125.
- Kaltia, S., Matikainen, J., T., (1990) *International Conference On Organic Synthesis (UPAC)*, Helsinki.
- Khorshak, VV., and Maarveeva, NE., (1953), *Izvest. Akad Nauk SSSR, Otdel Khim. Nauk*, 2, 344-348 ;CA 48, 5788f.
- March, J., (1985), *Advanced Organic Chemistry: Reactions, mechanism, and structure*, 3 rd ed, John Wiley & Son, pp 396, 510, 873, 925-928.
- Truce, W.E. and Boudakian, M.M., (1956) *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 2748-2750.
- Wagner, M., Kloosterziel, H. and Biskel, A.F., (1962), *Rec. Trav. Chim.*, 81, 925-928.