Journal Matematika dan Pengetahuan Alam
Vol. 4, No. 1, Th. 1995 ISSN: 0853-0033

KONDENSASI DIBENZIL HIDROGEN FOSFIT DENGAN BENZIL KLORO ASETAT

(The condensation of dibenzyl hydrogen phosphite with benzyl chloro acetic)

Sanusi Ibrahim
Jurusan Kimia FMIPA Universitas Andalas

ABSTRACT

The mol ratio (1 : 1 : 1) of reactant, benzyl hydrogen phosphite, benzyl chloro acetic and sodium metal in the reaction to produce tribenzyl phosphono acetic, yield rendemeot of 50 %. However the mol ratio of (1 : 1 : 1,5) of benzyl hydrogen phosphite, benzyl chloro acetic and sodium metal, yield rendement of 95 %.

PENDAHULUAN

Senyawa organo fosfor adalah senyawa yang menarik untuk diteliti, karena banyak diantaranya yang aktif secara biologi. Senyawa organo fosfor banyak yang aktif secara biologi (Corbridge, 1985) diantaranya berguna dalam bidang kedokteran seperti fosfonomisin (1) yang berperan sebagai antibiotika, asam fosfono asetat (2) yang berperan sebagai antiherpes, dan WR 2721 (3) yang berperan sebagai radio protektor. Begitu juga dalam bidang pertanian diantaranya glifosat (4) sebagai herbisida, etephon (5) untuk pengatur kematangan buah. Senyawa organofosfor juga berguna dalam bidang kemiliteran seperti (6) yang berguna untuk senjata kimia.

X X

(5) (6)

Menurut (Gallenkamp, 1985) dalam sintesis asam fosfono asetat, biasanya digunakan trietil fosfono asetat sebagai hasil antara, tetapi rendemennya tidak ada yang lebih dari 50 %. Dalam artikel ini akan dikemukakan suatu perbaikan metoda dalam kondensasi dibenzil hidrogen fosfit dengan benzil kloro asetat, yang memberikan rendemen kuantitatif.

TINJAUAN PUSTAKA

Reaksi yang ditemui dalam literatur, banyak memakai natrium dialkil fosfit dengan senyawa khlor untuk membentuk senyawa trialkil fosfono asetat. Tetapi menurut (Nilen, 1924) membuat trietil fosfono asetat, dengan mereaksikan dietil hidrogen fosfit dengan logam natrium yang ditomisasi, dan hasilnya dikondensasikan dengan khloroetil asetat. Rendemen yang diberikannya adalah 50 %. (skema 1).

P

Skema 1

Menurut (KOSOLAPOFF, 1956) yang melakukan reaksi sejenis, untuk memperbaiki rendemen ini, dengan jalan mereaksikan logam natrium dengan alkohol, yang alkoholnya sama dengan sisa alkohol dari hidrogen dialkil fosfit, untuk membentuk natrium etanolat. Reaksi antara natrium etanolat dengan hidrogen dietil fosfit memang lebih cepat, tetapi hasil akhir yang didapat rendemennya tetap 50 %. Selanjutnya (WEIZHIEN, 1985) telah membuat berbagai trialkil fosfono asetat, dengan mereaksikan dialkil hidrogen fosfit dan khloroasetat alkil dengan adanya basa, didam lingkungan larutan dua fase. Kondisi percobaan ditentukan oleh konsentrasi, temperatur, dan urutan penambahan pereaksi. Rendemen berkisar antara 55 sampai 91 %.

P + ClCH2C [------> P

Skema 2

R1 = C2H5 ; iC3H7 ; nC4H9 ; iC8H17
R2 = C2H5 ; iCH7 ; tC4H8 ; cC6H11 ; iC8H17
TEBA = Trietilbenzil amonium

Untuk memperbaiki rendemen pembentukan trialkil fosfonoasetat, dicoba memperbaiki rendemen dengan menggunakan hidrogen dibenzil fosfit dan benzil khloroasetat sebagai modelnya dan dilakukan dengan adanya logam natrium.

PERCOBAAN

Penulisan spektrum dalam bentuk angka yang diberi kode FF (sangat kuat), F (kuat), m (sedang), f (lemah) dan ff (sangat lemah), d (puncak kembar), ep (tebal) dan l (lebar). Pergeseran kimianya dinyatakan dengan ppm, sedangkan konstanta pecahan dinyatakan dalam Hz. Selain itu juga ada singkatan s yang berarti tunggal, d dublet, t triplet, q quartet, dan m banyak. Cara kerjanya adalah sebagai berikut :

0,345 gr (0,015 mol) logam natrium diatominasi dalam 25 ml toluen kering pada 110-115 C. Setelah terbentuk butiran halus, gantilah toluen dengan eter kering. Sesudah ini tambahkan tetes perteres 2,620 gr (0,01 mol) hidrogen dibenzil fosfit pada suhu kamar dan kocok selama 5 jam. Tambahkan 1,846 gr (0,01 mol) benzil khloroasetat, kocok lagi selama dua jam, sampai tidak ada lagi hidrogen dibenzil fosfit. Untuk mengikuti jalan reaksi dapat dilakukan dengan Rasonansi Maknit Inti Fosfor. Karena hidrogen dibenzil fosfit memberikan pergeseran kimia pada 7,4 ppm.

Setelah reaksi selesai, netralisasi dengan HCl 1N, dekantir, keringkan dengan natrium sulfat, saring dan uapkan pelarut. Didapat residu 4,351 gr.

Residu dimurnikan dengan khromatografikolom, dengan adsorben silika gel dan eluen heksan/aseton (85 : 15). Didapat hasil murni 3,895 gr tribenzil fosfono asetat dengan rendemen 95 % (kuantitatif).Catatan : Reaksi yang sama telah dilakukan dengan 0,230 gr (0,01 mol) logam natrium. Tetapi rendemennya hanya 50 %. Karena waktu diikuti dengan Resonansi Maknit Inti Fosfor masih tersisa hidrogen dibenzil fosfit 50 %. Walaupun waktu sudah diperpanjang.

HASIL DAN DISKUSI

Karakterisasi Hasil.

Dari karakterisasi yang telah dilakukan didapatkan hasilnya sebagai berikut : Hasil berupa massa padat dengan titik leleh 44,5 C (hekana) dan beratnya 3,895 gram, rendemennya 95 %. Dengan khromatografi lapisan tipis memberikan harga Rf 0,3 dengan eluen heksan aseton (85 : 15).

Analisa $C_{23}H_{23}O_5P$

Hitung (%)	C 67,30	H 5,60
Dapat (%)	67,10	5,80

Spektrum Infra Merah dengan karbontetrakhlorida memberikan puncak serapan pada bilangan gelombang 3450 (f); 3090 (ff); 3065 (ff); 2955 (ff); 1735 (FF); 1495 (m); 1450 (m); 1397 (f); 1372 (f); 1267 (FF); 1210 (m); 1110 (F); 1080 (ff); 1000 (F); 915 (ff); 725 (m); 694 (F); 592 (ff); dan 460 (m) Cm .

Resonansi maknit inti proton dengan pelarut CDCl3 memberikan pergeseran kimia 3,05 (d : J = 22 : 2H dari C(O)CH2P(O)); 5,05 (d : J = 9 : 4H : POCH2Ar); 5,23 (s : 2H : OCH2Ar); dan 7,04 ppm (s : 15H : HAr).

Resonansi maknit inti fosfor dengan pelarut khloroform memberikan pergeseran kimia pada 20,3 ppm.

Spektroskopis massa memberikan puncak-puncak pada m/e (%) 91 (100), (C_7H_7) ; 411 (6,8), (M + 1) .

Diskusi

Hasil karakterisasi menunjukkan bahwa produk merupakan satu senyawa fosfor (RMI P) dan telah murni (khromatografi lapisan tipis). Begitu pula hasil pengujian dengan spektroskopis Infra Merah menunjukkan bahwa senyawa punya gugus ester (C=O

ester alifatik pada 1735 cm), dan punya P-O-C alifatik, karena adanya serapan yang kuat pada 1110 dan 1020 cm . Spektroskopi massa memperlihatkan bahwa senyawa yang didapat mempunyai berat molekul 410 dan Resonansi maknit inti mendukung pula bahwa struktur dari senyawa murni itu adalah tribenzil fosfono asetat.

Perlakuan reaksi antara 0,01 mol hidrogen dibenzil fosfit dengan 0,01 mol logam natrium dan 0,01 mol benzil kloroasetat, dan memberikan suatu hasil dengan rendemen 50 %. Walaupun telah diberikan perlakuan terhadap fungsi waktu, dan suhu, rendemennya tetap berada sekitar 50 %.

Tetapi adanya peningkatan jumlah natrium yang digunakan sampai 150 %, memperlihatkan suatu reaksi yang kuantitatif. Karena waktu diikuti dengan resonansi maknit inti P, tidak ada lagi puncak bahan dasar pada 7,4 ppm. Sebaliknya yang terjadi justru satu puncak tunggal pada 20,3 ppm. Ini berarti bahwa seluruh bahan dasar telah ditransformasi.

Pengaruh kenaikan jumlah logam natrium dalam reaksi di atas, untuk meningkatkan rendemen dapat dipahami, lewat mekanisme berikut. (Skema 4)

x * ClCH2CO2CH2C6H5

Skema 4

Sesuai dengan Skema 5, jika reaksi berjalan tanpa halangan, maka ia akan membentuk tribenzil fosfono asetat. Tetapi setelah diketahui perbandingan hidrogen dibenzil fosfit : natrium : benzilkhloro asetat (1 : 1 : 1), hanya dapat memberikan rendemen 50 %. ini disebabkan adanya proton yang cukup aktif, yang terdapat diantara gugus ester dan fosfonat. Proton aktif ini dapat bereaksi dengan garam natrium dibenzil fosfit sehingga terbentuk komplek dan bahan dasar kembali.

Jika logam natrium yang ditambahkan 1,5 kali dari pereaksi lainnya, maka dibenzil hidrogen fosfit yang terjadi dapat diubah lagi oleh natrium menjadi garam natrium dibenzil fosfit. Akibatnya pembentukan bahan dasar dapat dihalangi, dan akan memberikan rendemen kuantitatif.

KESIMPULAN DAN SARAN

Perlakuan hidrogen dibenzil fosfit dengan logam natrium dan benzil khloroasetat (1 : 1 : 1), hanya dapat memberikan rendemen 50 %. Tetapi dengan peningkatan jumlah logam natrium yang digunakan sampai 1,5 kali, telah mampu menaikan hasil sampai 95 %.

Untuk itu hasil ini dapat digunakan untuk membuat trialkil fosfono asetat lainnya, yaitu dengan meningkatkan jumlah logam natrium yang digunakan sampai 1,5 kali. Ini baik digunakan untuk senyawa yang memiliki proton aktif.

DAFTAR PUSTAKA

CORBRIDGE. D.E.C., Phosphorus a outline of its Chemistry Biochemistry and Technology, 3 edition, Elsevier, Amsterdam, 1985, 246-253.

GALLENKAMP. B., W. HOPER, B.W. KRUGER, F. MAURER, T. PFISTER, Houben-Weyl, 4 edition, Volume, e2, Georg Thieme Verlag, 1982.

HEUBEL P.H.C., A.I. POPOV, Journal of Solution Chemistry, 1979, 8, 615-625.

KOSOLAPOFF G.M., L. MAIER, Organic Phosphorus Compounds, Volume V, John Wiley and Sons, New York, 1956.

NYLEN P., Chem. Ber., 1924, 57, 1022-1038.

WEIZHIEN ye, XIUGAO LIAO, Synthesis, 1985, 986.