

541  
CAH  
k

29



## LAPORAN KEGIATAN

### **KEMOSELEKTIVITAS DEMETILASI SENYAWA AMMONIUM DENGAN TRIPHENYLPHOSPHINE : MEKANISME REAKSI SINTESIS SENYAWA AMINE TERSIER BERGUGUS FUNGSI NITRIL**

Oleh :

DR. BAMBANG CAHYONO  
DRA. MEINY SUZERY, MS  
RETNO A. LUSIANA, SSI

---

Dibiayai oleh Proyek Pengkajian dan Penelitian Ilmu Pengetahuan Dasar sesuai dengan surat Perjanjian Pelaksanaan Penelitian Pengkajian dan Penelitian Ilmu Pengetahuan Dasar, Nomor: 16/P2IPD/DPPM/II/2001, Direktorat Pembinaan Penelitian dan Pengabdian pada Masyarakat, Direktorat Jendral Pendidikan Tinggi, Departemen Pendidikan Nasional

---

FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
UNIVERSITAS DIPONEGORO SEMARANG

2001

---

## KEMOSELEKTIVITAS DEMETILASI SENYAWA AMMONIUM DENGAN TRIFENILPOSPIN : MEKANISME REAKSI SENYAWA-SENYAWA AMINA TERSIER BERGUGUS FUNGSI NITRIL

Bambang Cahyono, Meiry Suzery, Retno Ardiani Lusiana

Laboratorium Kimia Organik Jurusan Kimia MIPA UNDIP, Kampus Tembalang Semarang 50275

(2001, 33 halaman)

### *Ringkasan*

Reaksi demetilasi senyawa ammonium kuartener menjadi amina tersier merupakan salah satu tahap penting dalam sintesis senyawa-senyawa amina. Reaksi seperti ini sangat dipengaruhi oleh struktur ammonium awal dan nukleofil yang diaplikasikan. Oleh karena itu, pemilihan nukleofil yang tepat merupakan salah satu faktor penting yang akan menentukan keberhasilan reaksi secara keseluruhan.

Beberapa jenis nukleofil telah diaplikasikan dalam reaksi demetilasi, dengan kelebihan dan kelemahannya masing-masing. Penggunaan lithium difenilpospida telah berhasil digunakan secara baik untuk mendemetilasi senyawa ammonium aromatik dan alifatik "non fungsionalisasi". Bagaimanapun, aplikasi nukleofil ini terhadap garam ammonium terfungsionalisasi mengakibatkan ketidak-komtabilitas-an, mengingat banyaknya produk yang dihasilkan sebagai produk reaksi-reaksi sampingan. Oleh karena itu, di Laboratorium Kimia MIPA UNDIP telah dikembangkan penggunaan trifenilpospin untuk mengganti nukleofil-nukleofil yang telah dilaporkan di literatur. Pada penelitian-penelitian laboratorium sebelumnya, reagen ini telah berhasil mengadakan reaksi demetilasi terhadap garam-garam ammonium non fungsionalisasi, baik aromatik maupun non aromatik. Reagen ini juga menunjukkan regioselektif.

Pada penelitian ini, akan dianalisis kemungkinan keberhasilan nukleofil ini dalam mendemetilasi senyawa ammonium yang lebih spesifik, yakni ammonium dengan gugus fungsi nitril,  $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_n\text{CN} \text{ I}$  ( $n=1,2$ ), dalam rangka mempelajari khemoselektivitasnya.

Pada tahap pertama, sejumlah garam ammonium disintesis melalui alkilasi langsung trimetilamina ke iodoasetonitril (dalam kasus  $n=1$ ) atau adisi akrilonitril dengan dimetilamina, diikuti metilasi dengan metil iodida (dalam kasus  $n=2$ ). Garam ammonium telah dapat diperoleh secara kuantitatif (~90%), dianalisis strukturnya dengan  $^1\text{HNMR}$ .

Dengan menggunakan reaktor yang lazim digunakan di laboratorium, dekuarternerisasi ammonium dengan trifenilpospin dilaksanakan pada refluks DMF ( $153^\circ\text{C}$ ) selama 3 jam. Produk padatan setelah evaporasi pelarut dianalisis dengan UV VIS spektrofotometer atau  $^1\text{HNMR}$ . Aplikasi triphenilpospin ke siano-metil-trimetilammonium iodida ( $n=1$ ) menghasilkan fosponium tunggal, yakni sianometil triphenilposponium iodida ( $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{CH}_2\text{CN} \text{ I}$ ), dan pada kasus yang sama, aplikasi pospin ke 2-siano-1-etil trimetilammonium iodida ( $n=2$ ) menghasilkan sianoetil triphenil posponium iodida ( $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \text{ I}$ ). Dibandingkan dengan hasil-hasil riset sebelumnya, dapat dibuktikan bahwa aplikasi triphenilpospin ke ammonium terfungsionalisasi tidak khemoselektif dalam demetilasi, mengingat faktor elektronik kelihatannya jauh lebih kuat dibandingkan dengan faktor sterik.

Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Diponegoro,  
Semarang, Kampus Tembalang Semarang 50275

No Kontrak : 16/P2IPD/DPPM/III/2001

---

---

## CHEMOSELECTIVITY OF METHYL-AMMONIUM SALTS BY TRIPHENYLPHOSPHINE

Bambang Cahyono, Meiny Suzery, Retno Ardiani Lusiana

Laboratorium Kimia Organik Jurusan Kimia MIPA Universitas Diponegoro,  
Kampus Tembalang Semarang 50275

(2001, 30 pages)

### *Summary*

Demethylation of quaternary ammonium compound into tertiary amine is an important step in synthesis of amine compound. This reaction was influenced by the structure of initial ammonium and the type of the nucleophile. Therefore, using convenient nucleophile is important factor that determines a favorable result in demethylation. In this research, triphenylphosphine (PPh<sub>3</sub>), a soft nucleophile, which in previous result had been used in demethylation of ammonium salt by refluxing in high temperature, was employed in demethylation of nitrile functionalized ammonium salts [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CN<sup>-</sup>], in the aim to chemoselectivity study.

In the first step, all of these salts have been synthesized by direct alkylation of trimethylamine into iodoacetonitrile (in case n=1) or acrylonitrile addition by dimethylamine, followed methylation by methyl iodide (in case n=2). Quaternary ammonium salts can be quantitative prepared (~90%), determined by <sup>1</sup>HNMR.

Using usual reactor employed in laboratory, de-quaternization were performed by refluxing ammonium salts and PPh<sub>3</sub> in DMF at 153°C for 3 hours. The solid of each product were analyzed by <sup>1</sup>HNMR and UV-VIS spectrophotometer. Application of triphenylphosphine into cyano-methyl-trimethylammonium iodide (n=1) produce single phosphonium salt, cyanomethyl phosphonium iodide [Ph<sub>3</sub>P<sup>+</sup>CH<sub>2</sub>CN<sup>-</sup>], and the same case, the phosphine application into 2-cyano-1-ethyl-trimethylammonium iodide (n=2) produce cyanoethyl phosphonium iodide [Ph<sub>3</sub>P<sup>+</sup>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN<sup>-</sup>]. Compared with previous research, it can be proposed that utilization of triphenylphosphine is not chemoselective in demethylation: our hypothesis can not fully be applied. It showed that electronic factor is more dominant than steric effect.

### **Institution Identity :**

Departement of Chemistry, Faculty of Sains and Mathematics, Diponegoro University,  
Semarang

**Foundation:** Project of Research and Public Service, LITDAS Program, No:  
16/P2IPD/DPPM/III/2001

---

## **KATA PENGANTAR**

Puji syukur kepada Allah SWT yang telah melimpahkan segala rahmat dan hidayah-Nya, sehingga kegiatan penelitian untuk program Penelitian Dasar dengan judul,

### **KEMOSELEKTIVITAS DEMETILASI SENYAWA AMMONIUM DENGAN TRIPHENYLPHOSPHINE : MEKANISME REAKSI SINTESIS SENYAWA AMINE TERSIER BERGUGUS FUNGSI NITRIL**

*Telah selesai dan telah dapat dibuat laporannya.*

Ucapan terima kasih kami sampaikan kepada:

1. Pimpinan Direktorat Pembinaan Penelitian dan Pengabdian kepada Masyarakat, Direktorat Jendral Pendidikan Tinggi, Depdikbud RI.
2. Ketua Lembaga Penelitian Undip Semarang.
3. Dekan Fakultas MIPA Universitas Diponegoro Semarang.

Yang telah membantu dalam pembiayaan maupun pemberian fasilitas sehingga kegiatan ini dapat berjalan dengan lancar.

Kami sadari bahwa laporan ini masih terdapat beberapa kekurangan. Oleh karena itu, semua saran yang bertujuan untuk memperbaiki kegiatan ini sangat kami harapkan. Segala usulan tersebut sangat bermanfaat sebagai bahan masukan dan bahan evaluasi untuk kegiatan dimasa mendatang. Semoga laporan ini dapat memberi andil bagi perkembangan ilmu pengetahuan di Indonesia, khususnya yang berhubungan dengan Kimia Organik Bahan Alam.

Semarang, Oktober 2001

Penulis

**DAFTAR ISI**

	Halaman
LEMBAR IDENTITAS DAN PENGESAHAN	ii
RINGKASAN	iii
SUMMARY	iv
KATA PENGANTAR	vii
DAFTAR ISI	viii
DAFTAR LAMPIRAN	xi
<b>I. PENDAHULUAN</b>	<b>1</b>
<b>II. TINJAUAN PUSTAKA</b>	<b>3</b>
<b>III. TUJUAN DAN MANFAAT PENELITIAN</b>	<b>9</b>
<b>IV. METODE PENELITIAN</b>	<b>13</b>
<b>V. HASIL DAN PEMBAHASAN</b>	<b>17</b>
<b>VI. KESIMPULAN DAN SARAN</b>	<b>21</b>
<b>DAFTAR PUSTAKA</b>	<b>22</b>
<b>LAMPIRAN</b>	<b>25</b>

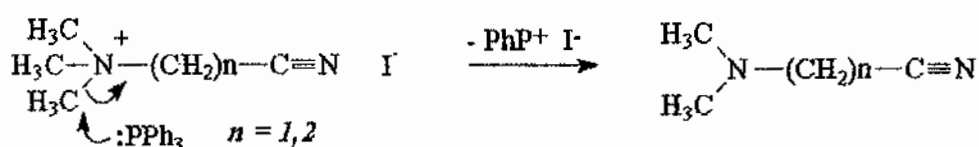
## I. PENDAHULUAN

### 1.1. Latar Belakang

Senyawa-senyawa amina, khususnya amina tersier, merupakan salah satu golongan senyawa penting dalam kehidupan manusia, mengingat aktivitas biologis dan fisiologis yang dapat dimanfaatkan dalam berbagai bidang, seperti bidang kedokteran dan pertanian<sup>(1)</sup>. Golongan ini, misalnya alkaloid, dapat diisolasi dari bahan alam, meskipun isolat murni yang diperoleh rata-rata kurang dari 1%. Disamping itu, isolasi dari bahan alam seringkali merupakan masalah yang rumit, serta memerlukan metode khusus untuk mendapatkan senyawa tersebut dari campuran berbagai senyawa yang terdapat dalam tumbuhan. Perkembangan ilmu pengetahuan memungkinkan dilakukannya penelitian yang mengarah pada sintesis secara total, meskipun ini sangat rumit dilaksanakan, dan masih terbatas pada penelitian di laboratorium.

### 1.2. Permasalahan

Triphenylphospine (PPh<sub>3</sub>), suatu reagen tak bermuatan dengan tata ruang berjejal, secara teoritis, merupakan nukleofil dengan kebasaaan sangat rendah. Atas dasar sifat-sifat ini dapat diharapkan, penggunaan PPh<sub>3</sub> akan menghilangkan reaksi eliminasi atau reaksi-reaksi samping lainnya, dan akan menghasilkan reaksi substitusi dengan spesifisitas sangat tinggi. Keberadaan gugus-gugus penarik elektron dalam molekul, seperti gugus nitril, diharapkan tidak akan mempengaruhi kenukleofil-an PPh<sub>3</sub> dalam men-demetilasi senyawa metil ammonium,



### 1.3. Luaran Penelitian

Penelitian ini akan menghasilkan data selektivitas reaksi demetilasi senyawa metil-ammonium dengan adanya gugus fungsi nitril di dalam strukturnya  $[(CH_3)_3N^+(CH_2)_nCN I^-]$  dengan trifenilpospin digunakan sebagai nukleofil. Selain itu, data pengaruh panjang ikatan rantai ( $n=1,2$ ) akan pula diteliti

