

ISBN : 978-979-95093-8-3

# PROSIDING

## Seminar Nasional Sains V

Sains Sebagai Landasan Inovasi dalam Bidang Energi, Lingkungan dan Pertanian Berkelanjutan



**BUKU I**  
Statistika, Matematika, Ilmu Komputer, Fisika

Diterbitkan Oleh :



Institut Pertanian Bogor  
**Fakultas Matematika dan  
Ilmu Pengetahuan Alam**

ISBN: 978-979-95093-8-3  
Seminar Nasional Sains V  
10 November 2012  
Sains Sebagai Landasan Inovasi dalam  
Bidang Energi, Lingkungan dan Pertanian  
Berkelanjutan  
Prosiding

Gewan Editor  
Dr. Kusno Dariano  
Dr. Sa Mujanti  
Dr. Eder Hasto Nugroho  
Dr. Sugeng  
Dr. Anang Kusno  
Dr. Tomi Juna  
Dr. Hasto Nugroho  
Dr. Gawan  
Dr. Pawan Nugroho  
Gyan Hasto Nugroho, M. Sc.  
Dr. Tomi Juna Nugroho

---

Copyright© 2012

Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Pertanian Bogor  
Prosiding Seminar Nasional Sains V " Sains Sebagai Landasan Inovasi dalam Bidang Energi,  
Lingkungan dan Pertanian Berkelanjutan" di Bogor pada tanggal 10 November 2012

Penerbit : FMIPA-IPB, Jalan Meranti Kampus IPB Dramaga, Bogor 16680

Telp/Fax: 0251-8625481/8625708

<http://fmipa.ipb.ac.id>

Terbit 10 November 2012

xi + 866 halaman

ISBN: 978-979-95093-8-3.



## KATA PENGANTAR

Seminar Nasional Sains adalah kegiatan rutin yang diselenggarakan oleh Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Institut Pertanian Bogor sejak Tahun 2008. Tahun ini adalah penyelenggaraan yang ke-5, dengan tema "Sains Sebagai Landasan Inovasi dalam Bidang Energi, Lingkungan dan Pertanian Berkelanjutan".

Kegiatan ini bertujuan mengumpulkan peneliti-peneliti dari berbagai institusi pendidikan dan penelitian baik perguruan tinggi maupun lembaga-lembaga penelitian dari seluruh Indonesia untuk memaparkan hasil-hasil penelitian terkait penerapan sains (statistik, biologi, klimatologi, kimia, matematika, ilmu komputer, fisika, dan biokimia) pada peningkatan produktivitas pertanian dalam arti luas. Seminar Nasional Sains V ini akan diikuti oleh lebih dari 200 orang peserta dengan sekitar 80 peserta sebagai pemakalah pada sesi presentasi paralel yang berasal dari berbagai perguruan tinggi dan lembaga penelitian di Indonesia.

Diharapkan dari kegiatan ini dapat memberikan informasi perkembangan sains, memicu inovasi-inovasi teknologi yang berlandaskan sains, meningkatkan interaksi dan komunikasi antar peneliti, pemerhati, dan pengguna sains dan teknologiser serta menjalin kerjasama riset dan penerapan sains dan teknologi antar peneliti, pemerhati, dan pengguna sains dan teknologi khususnya yang terkait dengan peningkatan produktivitas pertanian.

Panitia mengucapkan selamat mengikuti seminar, semoga memberikan manfaat sebesar-besarnya.

Bogor, Oktober 2012

PANITIA

## DAFTAR ISI BUKU 2

		<b>Hal</b>
	Kata Pengantar	iv
	Daftar Isi Buku 1	v
	Daftar Isi Buku 2	viii

### *Bidang : Geofisika dan Meteorologi*

No.	Penulis	Judul	Hal
1	Sonni Setiawan dan Sandro Welyanto Lubis	Identifikasi Gelombang Kelvin Atmosfir Ekuatorial Di Indonesia Berbasis Data Ncep/Ncar Reanalysis I	439-451
2	Andi Syahid Muttaqin, Ahmad Bey	Potensi Pemanfaatan Keluaran Model NWP Untuk Prediksi Cuaca Jangka Pendek (Studi Kasus: Pontianak, Pekanbaru, Semarang, Surabaya Dan Palu)	452-464
3	Mirnawati Zulaikha, Bregas Budianto	Analisis Data Hujan di Beberapa Wilayah Sungai Jawa Bagian Barat	465-474
4	Fella Fauziah Hermayana, Ahmad Bey	Kajian Atmosfer Bawah Wilayah Tropis Dan Subtropis	475-484
5	Tania June	Pendekatan mikrometeorologi untuk pendugaan neraca karbon hutan: sistem korelasi <i>eddy</i>	485-492

### *Bidang : Biologi*

No.	Penulis	Judul	Hal
1	Wirdhatul Muslihatin, Ruspeni Daesus	Pengaruh Panjang Hari Penyinaran Terhadap Pertumbuhan Dan Pembungaan Rosela ( <i>Hibiscus Sabdariffa</i> Linn.)	495-503
2	Rugayah dan Sugiatno	Upaya Peningkatan Keberhasilan Penyetekan Sirih Merah Melalui Penggunaan Zat Pengatur Tumbuh dan Jumlah Buku pada Dua Jenis Media Tanam	504-512
3	Tri Dewi Andalasari, Y C Ginting, Sri Rama Diana, Nova Rina Firzayanti	Pengaruh Pembelahan Subang Terhadap Produksi Bunga Dan Subang Gladiol ( <i>Gladiolus Hybridus</i> L.) Kultivar Holland Putih Dan Holland Pink	513-521
4	Mukh Syaifudin, Siti Nurhayati, Teja Kisananto dan Gideon Sirait	Studi transfer parasit rodensia <i>plasmodium berghei</i> iradiasi dari induk ke anak mencit <i>swiss webster</i> melalui penyusuan	522-530
5	Ence Darmo Jaya Supena, Ikra Nugraha, Dorly	Penggandaan Krom osom Jati ( <i>Tectona grandis</i> L.) dengan Oryzalin dalam Kultur <i>In Vitro</i> dan Pendugaan Tingkat Ploidi	531-540

### *Bidang : Kimia*

No.	Penulis	Judul	Hal
1	Rania Vinata, Armi Wulanawati, M	Sintesis Dan Pencirian Ester Dari Asam Oleat Dan Polioliol Berbasis-Onggok	543-552

	Khotib		
2	Buhani, Narsito, Nuryono, dan Eko Sri Kunarti	Penerapan Desorpsi Sekuensial Pada Penentuan Interaksi Ion Cd(Ii) Dengan Adsorben Hibrida Amino-Silika Tercetak Ion	553-561
3	Dyah Iswantini, Bara Taufan S, Novik Nurhidayat, Trivadila	Biosensor Antioksidan Menggunakan Superoksidan Dismutase Secara Elektrokimia: Penentuan Linieritas dan Stabilitas	562-571
4	Rusnadi, Buchari, M. Bachri Amran	Kinetika Adsorpsi Ion $Ce^{3+}$ dengan Mikrokapsul Kalsium Alginat Berisi 1-fenil-3-metil-4-benzoil-5-pirazolon (HPMBP)	572-580
5	Euis Julaeha, Desak Made Malini, Ajeng Diantini	Pengaruh Pemberian Senyawa Antifertilitas C30 Sterol yang Diisolasi dari Daun <i>Clerodendron serratum</i> terhadap viabilitas sel murine RAW 265.7	581-586
6	Evy Ernawati, Solihudin, Iman R, Rosiyyan	Pembuatan Membran Selulosa Asetat Dari Kayu Albasia	587-592
7	Zainuddin Muchtar, Arifista S.W. Harefa	Pembuatan Pulp Dari Tandan Kosong Kelapa Sawit Dengan Metode Organosolv	593-607
8	Muhammad Bachri Amran	<i>Palladium Imprinted Polymers</i> sebagai Material Fungsional untuk Pemungutan Palladium dari Biji Besi	608-615
9	Hasnah Natsir, Seniwati Dali, Mahdaliah, Nurlaeli Fattah, Muhammad Nadir	Produksi Protease dari <i>B. lichemiformis</i> HSA3-1a dan Aplikasinya dalam Isolasi Kitin dari Limbah Udang Secara Enzimatis	616-624
10	Henry Setiyanto, Vienna Saraswaty, Rukman Hertadi, Indra Noviandri, Buchari Buchari	Studi Penentuan Reaktivitas Kimia Mekloretoamin Menggunakan Metode Voltametri Siklik	625-630
11	Leny Heliawati, Tri Mayanti, Agus Kardinan, Rukmiati K Cokronegoro	Uji Toksisitas Ekstrak Buah Gwang ( <i>Corypha utan</i> Lamk.) terhadap Larva Udang <i>Artemia salina</i> leach	631-637
12	Muhammad Ali Zulfikar, Novi Srawaili	Penggunaan Biji Kelor ( <i>Moringa Oliefera</i> ) Untuk Menurunkan Kadar Mangan Dalam Air	638-644
13	Charlena, Henny Purwaningsih, Rahmat Hafid	Fosfatasi Kalsium Karbonat Cangkang Telur Ayam Dan Kajiannya Pada Proses Adsorpsi Logam Timbal	645-660
14	Harjo' Purwantiningsih Sugit and Zainal Alim Mas'ud	Sintesis Polioliol Sebagai Bahan Dasar Pembentuk Poliuretan Berbasis Minyak Jarak Pagar	661-672
15	Charlena, Zainal Alim, Abdul Haris, Fajar	Bioremediasi Senyawa Hidrokarbon Pada Tanah Tercemar Limbah Minyak Berat Menggunakan Teknik	673-682

	Karniawan	<i>Landfarming</i>	
66	Sn Sugiarti	Studi Kondisi Reaksi Kopling Silang Heck Menggunakan Katalis POP-Paladium	684-693
67	Tetty Kemala, Ahmad Sjahriza, Guslina Isriany	Optimasi dan Evaluasi Mikroenkapsulasi Medroksiprogesteron Asetat Tersalut Poli( $\epsilon$ -kapolakton) dengan Lilin Lebah	694-705
68	Miksusanti, Zainal Fanani, Ahmad Rizal	Kajian Kinetika Reaksi Perubahan Warna Campuran Pigmen Rosella, Manggis dan Secang	706-718
69	Herlina, Ferlina Hayati, Christin	Isolasi Steroid dari Daun Tanaman Daun Dewa ( <i>Gynura pseudochina</i> (Lour) DC) dan Aktivitas sebagai Antibakteri	719-730
70	Mohammad Khotib, Zainal Alim Mas'ud, Anwar Nur, Widryanto	Superabsorben Hasil Pencangkokan dan Penautan Silang Fraksi Onggok dengan Akrilamida	731-741
71	Eicson Pemimpin Hutagaol, S.Si., M.Si. <sup>1)</sup> Asteria Aviana <sup>2)</sup> dan Betalini Widhi Eupsari, SP., M.Si	Regenerasi secara <i>invitro</i> dengan perlakuan sitokinin dan uji fitokimia <i>tacca leontopetaloides</i>	742-751
72	Darwati, Anni Anggraeni, dan Sri Adi Sumiwi	Uji toksisitas akut dari ekstrak etanol kukit batang, buah, dan kulit akar asam kandis ( <i>garcinia cowa roxb.</i> )	752-760
73	Edy Chandra	Filosofi Zat Dan Materi Menurut Jabir Bin Hayyan (Aspek Kimiawi Dari Studi Filosofis Terhadap Naskah <i>Mukhtâr Rasâ`Il</i> )	761-780

*Bidang : Biokimia*

No.	Penulis	Judul	Hal
1	Florentina Maria Titin Supriyanti, Adhytia Ichsan Rachmawan	Fortifikasi Protein Dari Kacang Hijau ( <i>Vigna Radiata</i> ) Pada Produksi Sereal Berbahan Baku Ubi Jalar ( <i>Ipomoea Batatas</i> ) dan Analisis Kandungan Gizinya	783-791
2	Waras Nurcholis, Hilmanie Ramadhan, Anna P Roswiem	Analisis Inhibisi Enzim $\alpha$ -glukosidase dan Sitotoksitas Ekstrak Air-Etanol Benalu Jeruk ( <i>Loranthus</i> sp.)	792-796
3	Sulistiyani, Esti Sahifah, Shelly Rahmania, Husnawati	Studi <i>in vivo</i> khasiat antiinflamasi ekstrak herba suruhan ( <i>peperomia pellucida</i> [1]) dan campurannya dengan jahe merah ( <i>ZINGIBER OFFICINALE</i> ROSC.)	797-809

*POSTER Bidang Kimia*

No.	Penulis	Judul	Hal
1	Nurul Ichsan, Eti Rohaeti, Rudi Heryanto	Destruksi Unsur Tanah Jarang dari Limbah Pengolahan Timah Menggunakan Mikrowave Sederhana	812-820
2	Nadya Ayu Denitasari, Armi Wulanawati, Henny Perwaningsih	Briket Ampas Sagu Sebagai Bahan Bakar Alternatif	821-836
3	Upik Kesumawati, Dyah Iswantini, Min Rahminiwati, Rosihan Rosman, Agus Sudiman T	Budidaya dan Formulasi Kamandrah ( <i>Croton tiglium</i> L.) Sebagai Larvasida Hayati Pencegah Demam Berdarah Dengue	837-844
4	Betty Marita Soebrata, S Mulijani, Charisna Desita Shinta Sani	<i>Nata de Cassava</i> Dari Limbah Cair Tapioka Sebagai Membran Selulosa Asetat	845-
5	Ahmad Sjahriza, Sri Sugiarti, Niken Pratiwi	Ekstraksi Karaginan dari Rumput Laut <i>Eucheuma cottonii</i> Menggunakan Dua Metode Ekstraksi	855-866

# STUDI KONDISI REAKSI KOPLING SILANG HECK MENGGUNAKAN KATALIS POP-PALADIUM

Sri Sugiarti<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Departemen Kimia, FMIPA IPB, Bogor

\*sri.sw07@gmail.com

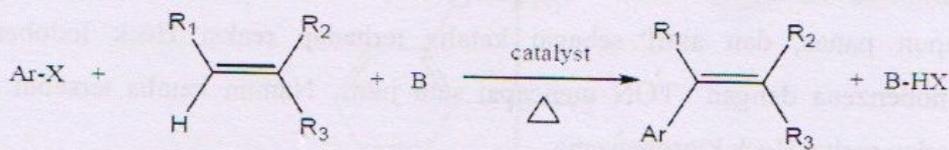
## ABSTRAK

Reaksi pembentukan ikatan C-C melalui kopling silang senyawa alkena terminal dengan aril halida yang dikatalisis oleh logam paladium, dikenal sebagai reaksi Heck. Reaksi Heck merupakan "alat" yang sangat berguna dalam sintesis senyawa organik. Namun, pemanfaatannya secara luas terhambat oleh ketidakstabilan katalis paladium yang digunakan, serta mahalnya substrat yang digunakan sebagai bahan baku. Reaksi Heck klasik memanfaatkan kompleks tipe PdL<sub>4</sub> sebagai katalis dan Pd(0) dipercaya sebagai spesi aktif. Oleh karena itu Pd(0) harus distabilkan oleh ligan dengan halangan sterik yang besar. Kompleks PdL<sub>4</sub> tidak aktif terhadap reaksi Heck aril klorida. Penggunaan ligan pengkelat tipe PCP (fosfor-karbon-fosfor) menstabilkan logam Paladium menghasilkan kompleks PCP-Pd. Namun katalis ini hanya aktif terhadap aril bromida dan aril iodida, tidak terhadap aril klorida. Modifikasi ligan menghasilkan ligan pengkelat tipe POP (fosfor-oksigen-fosfor) dapat mengkatalisis reaksi Heck aril klorida. Namun tidak seluruh kompleks tipe POP-Pd aktif terhadap reaksi Heck aril halida. Penelitian ini mengamati kondisi reaksi yang aktif terhadap reaksi katalisis Heck untuk aril klorida. Ditemukan bahwa reaksi Heck menggunakan kompleks POP-Pd sangat tergantung pada basa yang ditambahkan ke dalam reaksi, juga bahwa ligan *ancillary* pada kompleks POP-Pd sangat berpengaruh. Kompleks POP-Pd-Cl aktif sebagai katalis untuk reaksi Heck aril klorida, namun kompleks POP-Pd-I tidak aktif.

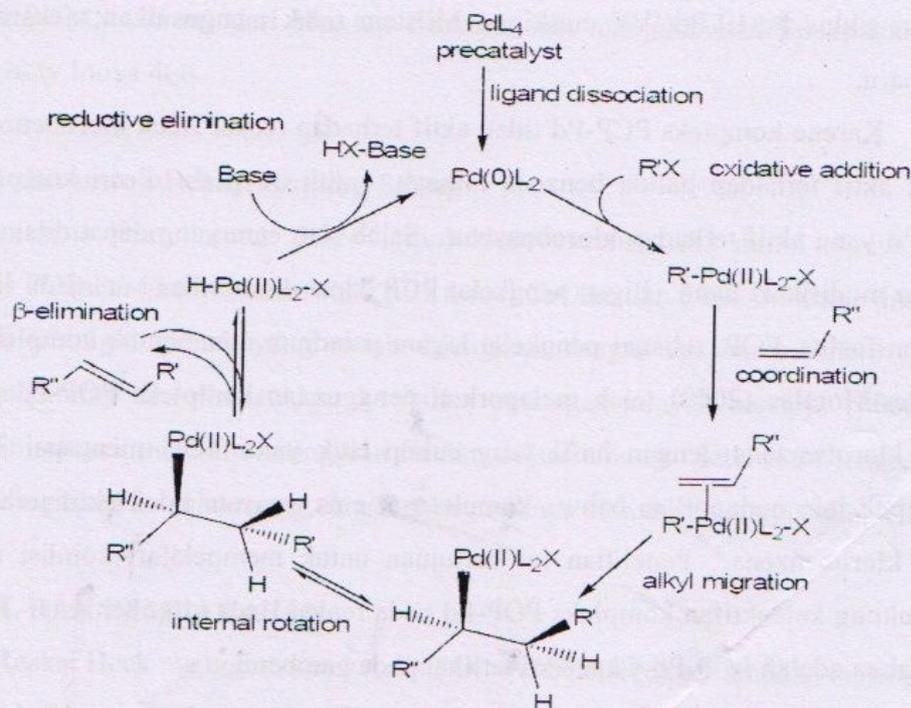
**Kata Kunci:** Reaksi Heck, logam paladium, ligan pengkelat POP, aril halida, alkena terminal

## 1 PENDAHULUAN

Vinilasi dari aril halida yang dikatalisis oleh palladium merupakan metode sintesis yang sangat penting untuk menghasilkan ikatan baru karbon-karbon (Heck 1968). Sejak ditemukan tahun 1960-an, reaksi Heck telah dipelajari secara intens oleh banyak ahli kimia sintesis. Dari sudut pandang sintesis, reaksi kopling silang (cross coupling) ini sangat menarik karena tingginya selektivitas kimia, dan kondisi reaksi ringan (mild), sehingga dikaitkan dengan rendahnya sifat toksik, dan biaya pereaksi yang digunakan. Metode ini telah digunakan pada sintesis intermediat bahan kimia murni seperti pada pembuatan Naproxen, obat pereda nyeri dan antiinflamasi (DeVries 2001). Reaksi Heck secara umum ditulis sebagai berikut:



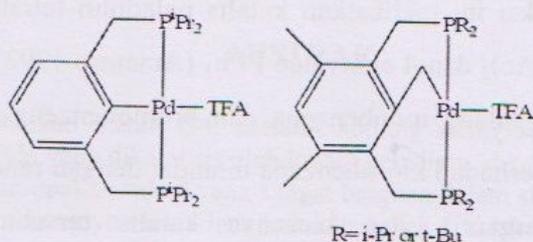
Biasanya reaksi ini melibatkan katalis paladium tetrakisfenilfosfin,  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ , yang dibuat dari  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  dan 4 ekuivalen  $\text{PPh}_3$  (Amatore 1992). Katalis ini hanya aktif pada katalisis kopling silang iodobenzena dan bromobenzena dengan alkena terminal. Katalis ini tidak aktif terhadap klorobenzena ditandai dengan rendahnya turnover number, TON (bilangan tukarganti), dan biasanya katalis tersebut akan terdekomposisi membentuk paladium logam walaupun telah menggunakan  $\text{PPh}_3$  berlebih. Pada reaksi klasik Heck, paladium valensi nol dipercaya sebagai spesi aktif. Untuk itu logam pusat Pd harus distabilkan menggunakan 4 ekuivalen ligan fosfin dengan halangan sterik besar atau ligan fosfor yang bersifat donor kuat. Spesi aktif dipercayai terbentuk *in situ*, dan strukturnya belum diketahui secara pasti. Mekanisme reaksi Heck menggunakan katalis  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  dipercaya berlangsung melalui siklus  $\text{Pd}(0)/\text{Pd}(\text{II})$  seperti terlihat pada Gambar 1 (Demeijere 1994).



Gambar 1 Mekanisme reaksi Heck klasik

Untuk mengatasi masalah dekomposisi katalis, Milstein (Ohnif 1997) mengusulkan penggunaan ligan pengkelat fosfor-karbon-fosfor (PCP). Kompleks,

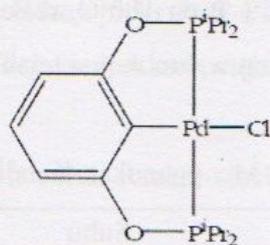
gambar 2, yang dihasilkan dari ligan pengkelat tersebut sangat stabil baik terhadap udara maupun panas, dan aktif sebagai katalis terhadap reaksi Heck iodobenzena dan bromobenzena dengan TON mencapai satu juta. Namun katalis tersebut tidak aktif terhadap reaksi Heck klorobenzena.



Gambar 2 Katalis Milstein

Tingginya TON yang dihasilkan menggunakan katalis Milstein, serta kuatnya ligan pengkelat memunculkan gagasan baru tentang mekanisme reaksi Heck menggunakan kompleks dengan ligan pengkelat PCP. Milstein meyakini bahwa pada siklus katalisis reaksi Heck kompleks PCP-Pd tidak mengalami reduksi menjadi Pd(0) karena kuatnya ligan pengkelat. Reaksi Heck menggunakan kompleks PCP-Pd diyakini melalui siklus Pd(II)/Pd(IV), meskipun Milstein tidak mengusulkan mekanisme reaksi yang baru.

Karena kompleks PCP-Pd tidak aktif terhadap reaksi Heck klorobenzena, namun sangat aktif terhadap halida benzena lainnya, untuk itu perlu dicari kompleks sejenis PCP-Pd yang aktif terhadap klorobenzena. Salah satu cara yang dapat dilakukan adalah dengan modifikasi ligan. Ligan pengkelat PCP dapat dimodifikasi menjadi ligan fosfor-oksigen-fosfor, POP, sebagai pengkelat logam paladium membentuk kompleks POP-Pd. Morales-Morales (2000) telah melaporkan penggunaan kompleks POP-Pd pada reaksi Heck klorobenzena dengan hasil yang cukup baik yaitu TON mencapai 200, namun kelompok lain melaporkan bahwa kompleks sejenis ternyata tidak aktif terhadap reaksi Heck klorobenzena. Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari kondisi reaksi yang mendukung kereaktifan kompleks POP-Pd pada reaksi Heck klorobenzena. Katalis yang digunakan adalah POP-Pd-Cl seperti terlihat pada gambar 3.



Gambar 3 Kompleks POP-Pd-Cl

## 2 METODE PENELITIAN

Penelitian ini dilakukan menggunakan teknik Schlenk dan glove-box dalam suasana inert dengan mengalirkan gas nitrogen. Seluruh bahan yang digunakan tidak dimurnikan terlebih dahulu, yaitu 1,4-dioksan, klorobenzena, iodobenzena, bromobenzena, CsOAc, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, dan tetrabutylamonium iodida. Kompleks POP-Pd-Cl disintesis menurut Morale-Morales (1999). POP-Pd-Br, POP-Pd-I dan POP-Pd-OAc dibuat menurut Wang (2003).

Identitas dan kemurnian produk diamati menggunakan kromatografi gas GC HP 5890 Series II dengan detektor selektif massa (GC-MS) yang dilengkapi dengan kolom kapiler HP-1MS (30 m) dari Hewlett Packard, dan menggunakan Spektroskopi NMR Varian Unity Inova 400.

### 2.1 Prosedur untuk Reaksi Kopling Silang

Dalam suasana inert, larutan 0.924 mmol klorobenzena, 1.83 mmol stirena, 3.0 mg kompleks POP-Pd-Cl (0.0062 mmol), 1.01 mmol CsOAc dan 3 mL dioksane dimasukkan ke dalam tabung schlenck yang sudah dilengkapi dengan stir bar magnetik. Tabung kemudian ditutup dan dimasukkan ke dalam penangas minyak bersuhu 180°C hingga ketinggian minyak melebihi ketinggian larutan dalam tabung. Setelah 24 jam, campuran reaksi didinginkan ke suhu ruang, dan fase organiknya dianalisa menggunakan GC-MS.

## 3 HASIL DAN PEMBAHASAN

Reaksi Heck menggunakan katalis POP-Pd-Cl dilakukan terhadap masing-masing substrat klorobenzena, bromobenzena, dan iodobenzena dengan stirena sebagai sumber olefin. Hasil reaksi diamati menggunakan GC-MS dan <sup>31</sup>P NMR, dapat dilihat pada Tabel 1. Bromo- dan iodobenzena lebih reaktif dari klorobenzena, sehingga suhu reaksi

dapat diturunkan menjadi 100°C. Pada 100°C, reaksi Heck klorobenzena menghasilkan TON yang rendah sekali walaupun waktu reaksi telah ditambah menjadi 120 jam.

Tabel 1 Reaksi Heck Aril Halida Menggunakan Katalis POP-Pd-Cl

Campuran Reaksi	Suhu	Hasil (%)	<sup>31</sup> P NMR (δ/ppm)
POP-Pd-Cl*	180°C	-	188
POP-Pd-Cl + klorobenzena	180°C	>99	188
POP-Pd-Cl + bromobenzena	100°C	>99	190
POP-Pd-Cl + iodobenzena	100°C	>99	194

Keterangan: \* hanya dilarutkan dalam CDCl<sub>3</sub>

Identitas kompleks POP-Pd-Cl dapat diamati dengan mudah menggunakan <sup>31</sup>P NMR, karena puncak-puncak pergeseran kimia (δ) untuk <sup>31</sup>P sangat simpel. POP-Pd-Cl hanya memberikan satu puncak pergeseran kimia (δ), karena posisi kedua atom fosfor pada kompleks tersebut berada pada posisi trans. Pergeseran kimia (δ) untuk POP-Pd-Cl adalah 188 ppm. Dari tabel dapat terlihat bahwa terdapat pergeseran kimia (δ) baru setelah reaksi dihentikan. Untuk substrat bromobenzena, terdapat satu pergeseran kimia (δ) ke arah *downfield* yaitu pada (δ) = 190 ppm menunjukkan bahwa terdapat satu senyawa baru yang bukan merupakan POP-Pd-Cl. Demikian halnya pada iodobenzena, <sup>31</sup>P NMR menunjukkan pergeseran kimia (δ) pada 194 ppm. Mengingat bahwa kompleks logam dengan ligan pengkelat POP sangat kuat, maka perubahan yang dapat terjadi adalah pada ligan *ancillary* -Cl. Untuk itu, dilakukan sintesis POP-Pd-Br dan POP-Pd-I untuk membuktikan dugaan tersebut. Hasil yang ditunjukkan oleh <sup>31</sup>P NMR untuk kedua senyawa tersebut sesuai dengan yang diperoleh pada hasil akhir reaksi Heck bromobenzena dan iodobenzena.

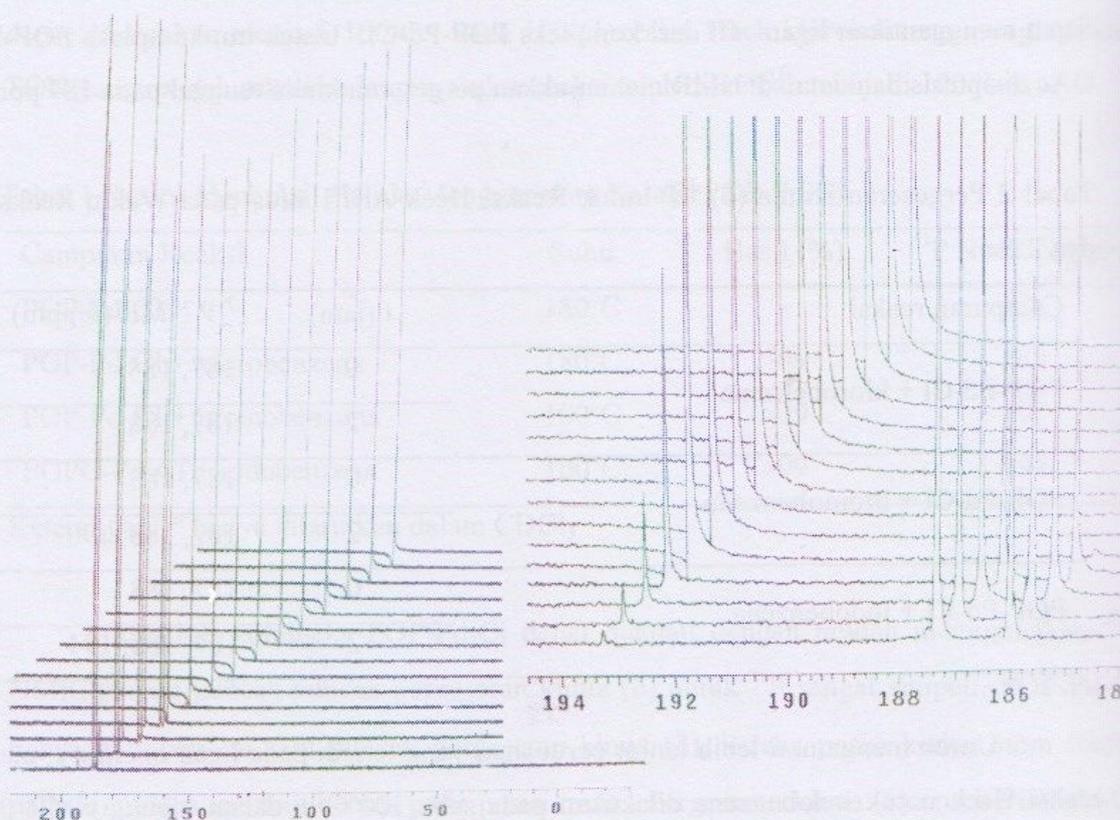
Pengamatan terhadap perubahan ligan *ancillary* pada kompleks POP-Pd-Cl juga diamati pada waktu reaksi (t) nol dan dua jam setelah reaksi, untuk mengetahui waktu penggantian ligan *ancillary* tersebut. Yang mengejutkan dari hasil tersebut, seperti terlihat pada Tabel 2, adalah munculnya pergeseran kimia (δ) baru pada <sup>31</sup>P NMR yaitu pada (δ) = 187 ppm untuk seluruh campuran reaksi pada t = 0 jam. Pergeseran kimia (δ) baru tersebut lebih shielded sedikit, sehingga hanya mungkin diakibatkan oleh gugus penarik elektron lain yang kurang elektronegatif dibandingkan halida. Di dalam campuran reaksi, terdapat CsOAc yang bertindak sebagai basa, dan diyakini bahwa -OAc

dapat menggantikan ligan -Cl dari kompleks POP-Pd-Cl. Untuk itu, kompleks POP-Pd-OAc disintesis dan data  $^{31}\text{P}$  NMR menunjukkan pergeseran kimia tunggal pada 187 ppm.

Tabel 2 Pergeseran Kimia ( $\delta$ )  $^{31}\text{P}$  untuk Reaksi Heck Aril Halida pada Waktu Reaksi 0 dan 2 Jam

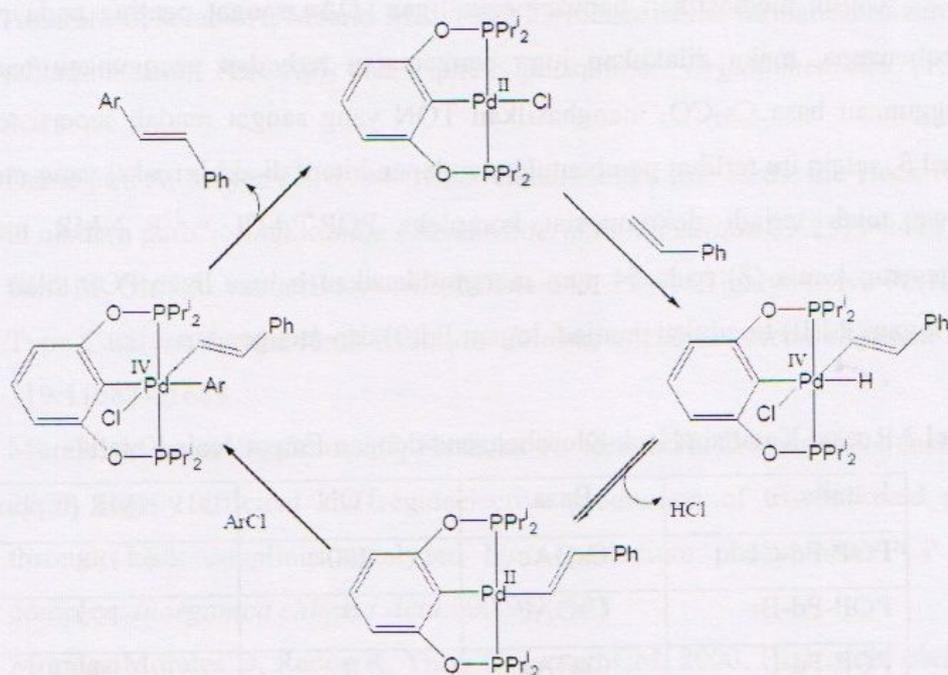
Campuran reaksi	t (jam)	$^{31}\text{P}$ NMR ( $\delta/\text{ppm}$ )
POP-Pd-Cl + klorobenzena	0	187, 188
	2	187, 188
POP-Pd-Cl + bromobenzena	0	187, 188
	2	187, 188, 190
POP-Pd-Cl + iodobenzena	0	187, 188
	2	187, 188, 194

Untuk mengamati lebih lanjut perubahan yang terjadi pada ligan *ancillary*, maka reaksi Heck untuk iodobenzena dilakukan pada suhu  $100^\circ\text{C}$  di dalam tabung NMR dan sinyal pergeseran kimia ( $\delta$ )  $^{31}\text{P}$  NMR diambil setiap 1 jam selama 15 jam. Reaksi Heck untuk klorobenzena tidak dapat diamati menggunakan metode ini karena reaksi Heck klorobenzena tidak aktif pada suhu  $100^\circ\text{C}$ . Dari hasil pengamatan tersebut terlihat bahwa terjadi kesetimbangan antara POP-Pd-Cl dengan POP-Pd-OAc pada empat jam pertama reaksi sebelum seluruh POP-Pd-Cl berubah menjadi POP-Pd-I seperti terlihat pada gambar 4.



Gambar 4  $^{31}\text{P}$  NMR Reaksi Heck Iodobenzena

Dari gambar 4 dapat pula ditarik kesimpulan bahwa selama reaksi tidak terlihat pembentukan senyawa lain yang menunjukkan bahwa terjadi dekomposisi kompleks POP-Pd-Cl, POP-Pd-OAc, maupun POP-Pd-Cl. Dengan demikian dapat disimpulkan pula bahwa katalisis reaksi Heck untuk iodobenzena tidak melalui pembentukan spesi Pd(0), dengan kata lain bahwa spesi aktif pada katalisis iodobenzena adalah Pd(II). Hal ini sesuai dengan dugaan yang diajukan oleh Morales-Morales (2000) bahwa kompleks POP-Pd-Cl dan analognya melakukan reaksi Heck melalui siklus Pd(II)/Pd(IV) seperti terlihat pada gambar 5.



Gambar 5 Dugaan Mekanisme Reaksi Heck untuk Kompleks POP-Pd-Cl

Dari Gambar 5 terlihat bahwa bila substratnya adalah iodobenzena, maka pada akhir reaksi akan terbentuk POP-Pd-I karena ligan -Cl telah dieliminasi reduktif dari intermediat pertama. Dengan demikian, dapat pula disimpulkan dari hasil reaksi Heck iodobenzena yang dipantau menggunakan  $^{31}\text{P}$  NMR maupun dari mekanisme reaksi yang diajukan Morales-Morales, bahwa POP-Pd-Cl yang digunakan di awal reaksi, bukanlah katalis sebenarnya melainkan hanya prekursor. Untuk itu perlu dilakukan pengujian katalisis klorobenzena oleh ketiga kompleks tersebut, POP-Pd-Cl, POP-Pd-Br, POP-Pd-I, dan POP-Pd-OAc.

Dari pengamatan, diperoleh bahwa POP-Pd-I dan POP-Pd-Br tidak dapat melakukan reaksi Heck terhadap klorobenzena dibuktikan dengan TON sebesar 0, sementara POP-Pd-OAc dan POP-Pd-Cl memberikan TON yang serupa yaitu sekitar 200. Satu hal yang cukup menarik perhatian adalah, pada katalisis Heck klorobenzena menggunakan POP-Pd-OAc, di akhir reaksi seluruh POP-Pd-OAc telah berubah menjadi POP-Pd-Cl. Ketidakmampuan POP-Pd-I untuk mengkatalisis reaksi Heck klorobenzena diduga karena ketidakmampuan kompleks tersebut membuat kesetimbangan dengan POP-Pd-OAc, sementara POP-Pd-Cl dapat. Dapat pula disimpulkan bahwa POP-Pd-I dan POP-Pd-Br melakukan reaksi Heck melalui mekanisme yang berbeda dari katalis POP-Pd-Cl dan POP-Pd-OAc.

Untuk memastikan bahwa peran ligan -OAc sangat penting pada reaksi Heck klorobenzena, maka dilakukan juga pengamatan terhadap penggunaan basa Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Penggunaan basa Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> menghasilkan TON yang sangat rendah seperti terlihat pada Tabel 3, selain itu terlihat pembentukan endapan hitam di akhir reaksi yang menunjukkan bahwa telah terjadi dekomposisi kompleks POP-Pd-Cl. <sup>31</sup>P NMR menunjukkan pergeseran kimia (δ) pada 54 ppm mengindikasikan bahwa ligan POP telah teroksidasi dan logam Pd(II) tereduksi menjadi logam Pd(0) dan mengendap.

Tabel 3 Reaksi Katalisis Heck Klorobenzena dengan Empat Jenis Katalis

Katalis	Basa	TON	<sup>31</sup> P NMR (δ/ppm)
POP-Pd-Cl	CsOAc	200	188
POP-Pd-Br	CsOAc	0	190
POP-Pd-I	CsOAc	0	194
POP-Pd-OAc	CsOAc	~ 200	188
POP-Pd-Cl	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	30	54

Keterangan: reaksi dilakukan selama 24 jam

#### 4 KESIMPULAN

Reaksi katalisis Heck klorobenzena sangat tergantung pada basa yang digunakan. Reaksi Heck menggunakan katalis POP-Pd-Cl sangat aktif pada penggunaan basa CsOAc dan sangat tergantung pada ligan *ancillary* -OAc. Kompleks POP-Pd-Br dan POP-Pd-I tidak dapat digunakan sebagai katalis reaksi Heck klorobenzena. Seluruh kompleks yang digunakan tidak terdekomposisi selama reaksi berlangsung, sehingga disimpulkan bahwa spesi aktif dari katalis-katalis tersebut adalah Pd(II) bukan Pd(0) seperti pada reaksi Heck klasik.

#### 5 DAFTAR PUSTAKA

- [1] Heck RF. 1968. Arylation, methylation and Carboxyalkylation of olefins by group VIII metal derivatives. *Journal of the american Chemical Society* 90: 5518-5526
- [2] DeVries JG. 2001. The Heck reaction in the production of fine chemicals. *Canadian Journal of Chemistry* 79: 1086-1092

- [3] Amatore C, Jutand A, Mbarki MA. 1992. Evidence of the formation of zerovalent palladium from Pd(OAc)<sub>2</sub> and triphenylphosphine. *Organometallics* 11: 3009-3013
- [4] Demeijere A, Meyer FE. 1994. "fine feathers make fine birds: the Heck reaction in modern garb". *Angewandte Chemie-International edition* 33:2379-2411
- [5] Ohff M, Ohff A, vanderBoom ME, Milstein D. 1997. Highly Active Pd(II) PCP-Type Catalysts for the Heck Reaction. *Journal of the American chemical society* 119:11687-11688
- [6] Morales-Morales D, Grause C, Kasaoka K, Redon R, Cramer RE, Jensen CM. 2000. Highly efficient and regioselective production of trisubstituted alkenes through heck couplings catalyzed by a palladium phosphinito PCP pincer complex. *Inorganica chimica Acta* 300:958-963
- [7] Morales-Morales D, Redon R, Yung C, Jensen CM. 2000. High yield olefination of a wide scope of aryl chlorides catalyzed by the phosphinito palladium PCP pincer complex: [PdCl{C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OPPr<sup>i</sup>)<sub>2</sub>-2,6}]. *Chemical Communications* 1619-1620
- [8] Wang Z, Eberhard MR, Jensen CM, Matsukawa S, Yamamoto Y. 2003. A structure-activity relationship for pincer palladium(II) complexes—influences of ring-size of metallacycles on the activity in allylic alkylation. *Journal of Organometallic Chemistry* 681:189-195