

**NO. PROJEK: 09-02-0(6-0006 EAR006
(VOT 74011)**

**SINTESIS CECAIR IONIK BUKAN AKUES TERBITAN
SEBATIAN N-HETEROSIKLIK**

**(SYNTHESIS OF NON-AQUEOUS IONIC LIQUIDS
DERIVED FROM N-HETEROCYCLIC COMPOUNDS)**

**MUSTAFFA BIN SHAMSUDDIN
HASNAH BT MOHD SIRAT
ZAKARIA BIN BAHARI
SOFIAN BIN IBRAHIM
MOHAMMAD HAFIZ BIN AHMAD TAJUDIN**

**FAKULTI SAINS
UNIVERSITI TEKNOLOGI MALAYSIA**

2005

UNIVERSITI TEKNOLOGI MALAYSIA**BORANG PENGESAHAN
LAPORAN AKHIR PENYELIDIKAN**

TAJUK PROJEK

**SYNTHESIS OF NON-AQUEOUS IONIC LIQUIDS DERIVED
FROM N-HETEROCYCLIC COMPOUNDS**

Saya

MUSTAFFA BIN SHAMSUDDIN**(HURUF BESAR)**

Mengaku membenarkan **Laporan Akhir Penyelidikan** ini disimpan di Perpustakaan Universiti Teknologi Malaysia dengan syarat-syarat kegunaan seperti berikut:

1. Laporan Akhir Penyelidikan ini adalah hakmilik Universiti Teknologi Malaysia.
2. Perpustakaan Universiti Teknologi Malaysia dibenarkan membuat salinan untuk tujuan rujukan sahaja
3. Perpustakaan dibenarkan membuat penjualan salinan Laporan Akhir Penyelidikan ini bagi kategori **TIDAK TERHAD**
4. * Sila tandakan (/)

SULIT

(Mengandungi maklumat yang berdarjah keselamatan atau Kepentingan Malaysia seperti yang termaktub di dalam AKTA RAHSIA RASMI 1972)

TERHAD

(Mengandungi maklumat TERHAD yang telah ditentukan oleh Organisasi/ badan di mana penyelidikan dijalankan)

TIDAK
TERHAD

TANDATANGAN KETUA PENYELIDIK

MUSTAFFA BIN SHAMSUDDIN

Nama dan cop ketua penyelidik

Tarikh : _____

CATATAN: *Jika Laporan Akhir Penyelidikan ini **SULIT** dan **TERHAD**, sila lampirkan surat daripada pihak berkuasa / organisasi berkenaan dengan menyatakan sekali sebab dan tempoh laporan ini perlu dikelaskan sebagai **SULIT** dan **TERHAD**

PENGHARGAAN

Alhamdulillah, bersyukur ke hadrat Illahi kerana dengan keizinanNya dapat kami menyelesaikan projek penyelidikan yang telah diamanahkan ini dalam masa yang ditetapkan. Di kesempatan ini, kami ingin merakamkan setinggi-tinggi penghargaan dan terima kasih kepada Kementerian Sains, Teknologi dan Inovasi di atas bantuan kewangan yang telah diberikan kepada kami untuk menjayakan penyelidikan ini.

Kami juga ingin mengucapkan terima kasih kepada pihak Pusat Pengurusan Penyelidikan, Universiti Teknologi Malaysia atas segala bantuan dan sokongan yang telah diberikan sepanjang projek ini dilaksanakan.

Ucapan terima kasih juga ditujukan kepada Dekan Fakulti Sains, Ketua Jabatan Kimia dan Pengarah Institut Ibnu Sina atas segala bantuan menggunakan peralatan dan ruang yang tanpanya kami tidak berupaya melengkapkan penyelidikan ini.

Terima kasih juga kami ucapkan kepada staf akademik dan staf sokongan di Jabatan Kimia di atas persahabatan, bantuan dan sokongan yang diberikan sepanjang kami menjalankan penyelidikan ini.

Abstrak

Penyelidikan mengenai penggunaan cecair ion sebagai pelarut alternatif kepada pelarut organik lazim dalam sintesis organik masih pada peringkat permulaan. Dalam kajian ini, garam *N*-metilpirolidinium iodida telah disintesis daripada tindak balas *N*-metilpirolidina dengan beberapa alkil iodida. Seterusnya, proses pertukaran anion secara metatesis telah dilakukan terhadap kesemua garam pirolidinium iodida tersebut dengan menggunakan argentum tetrafluoroborat, argentum heksafluorofosfat dan argentum trifluorometanasulfonat untuk menghasilkan masing-masing garam pirolidinium tetrafluoroborat, pirolidinium heksafluorofosfat dan pirolidinium trifluorometanasulfonat. Semua garam yang dihasilkan telah dicirikan melalui analisis unsur CHN, takat lebur, ketumpatan, kekonduksiaan molar dan spektroskopi RMN-¹H. Julat takat lebur bagi kesemua garam *N*-metilpirolidinium adalah diantara suhu bilik sehingga 300 °C. Hubungan antara jenis anion, panjang rantai alkil dengan takat lebur, ketumpatan dan kekonduksiaan molar telah dikaji. Didapati panjang rantai kumpulan alkil tidak mempengaruhi takat lebur sesuatu garam. Walau bagaimanapun, kekonduksiaan molar kesemua garam tersebut didapati bertambah dengan pertambahan rantai alkil terhadap saiz anion yang digunakan. Ketumpatan bagi kesemua garam iodida, tetrafluoroborat, heksafluorofosfat dan trifluorometanasulfonat pula didapati meningkat dengan peningkatan saiz sebatian garamnya kerana sebatian yang bersaiz besar akan mempunyai ketumpatan yang lebih tinggi. Garam *N*-metil-*N*-propilpirolidinium tetrafluoroborat (**29**) dan *N*-butil-*N*-metilpirolidinium trifluorometanasulfonat (**42**) yang

merupakan cecair pada suhu bilik telah dipilih untuk dijadikan pelarut menggantikan pelarut organik lazim dalam tiga tindak balas sintesis organik, iaitu Diels-Alder, Heck dan Aldol. Dalam tindak balas Diels-Alder, aduk yang terhasil terdiri daripada campuran stereoisomer *ekso* dan *endo*. Kesan haba terhadap peratus hasil dan nisbah stereoisomer aduk dalam tindak balas Diels-Alder telah dikaji. Stereoisomer *endo* didapati menjadi aduk utama sekiranya tindak balas Diels-Alder dilakukan dengan kehadiran tenaga haba manakala stereoisomer *ekso* pula menjadi aduk utama sekiranya tindak balas berlaku pada keadaan yang sebaliknya. Walau bagaimanapun, peratus hasil dan nisbah *ekso/endo* bagi aduk-aduk tersebut didapati lebih tinggi berbanding dengan penggunaan pelarut organik lazim sama ada dengan atau tanpa kehadiran haba. Dalam tindak balas kondensasi Aldol yang bermangkinkan bes, benzaldehid (**59**) telah ditindakbalaskan dengan aseton untuk menghasilkan dibenzilaseton (**61**), manakala di dalam tindak balas Heck pula, penukarganti *orto*, *meta* dan *para* pada isomer asid bromosinamik (**58**) telah berjaya disintesis daripada tiga isomer bromiodobenzena (**56**) dengan asid akrilik (**57**). Peratusan hasil bagi kedua-dua tindak balas, iaitu Aldol dan Heck adalah melebihi 80 %, yang mana ianya setanding dengan tindak balas yang dilakukan dalam pelarut organik lazim. Selain daripada itu, peratus perolehan semula cecair ionik adalah tinggi dan oleh yang demikian membolehkannya digunakan dalam tindak balas seterusnya.

Abstract

Research in the use of ionic liquid as an alternative solvent for conventional organic solvents in organic synthesis is still in the early stage. In this research, *N*-methylpyrrolidinium iodide salts have been synthesised from *N*-methylpyrrolidine with several alkyl iodides. The tetrafluoroborate and hexafluorophosphate salts were synthesised through metathesis reactions with silver tetrafluoroborate and silver hexafluorophosphate respectively. All salts obtained have been characterized using CHN elemental analysis, melting point, density, molar conductivity and ¹H-NMR spectroscopy. The melting point range for the *N*-methylpyrrolidine salts is between room temperature and up to 300°C. The correlations between type of anions and alkyl chain length with melting point, density and molar conductivities have been studied. It was found that the length of the alkyl chain has no effect on the melting point of all the iodides, tetrafluoroborates and hexafluorophosphates salts. However, the molar conductivities for the salts increase with increasing alkyl chains length and the type or the size of anion. The density of all the salts increase with increasing salts size. This is because salts with bigger size will have a higher density compared with those with smaller size. Room temperature ionic liquids *N*-methyl-*N*-propylpyrrolidinium tetrafluoroborate (**29**) and *N*-butyl-*N*-methylpyrrolidinium trifluorometanesulfonate (**42**) has been selected to be used as an alternative for organic solvents in three organic synthesis namely Diels-Alder, Heck and Aldol. In Diels-Alder reactions, the adducts consist of a mixture of *exo* and *endo* stereoisomers. The effect of heat towards yield percentage and stereoisomer ratio in the Diels-Alder reactions has been studied. *Endo*

adduct was found to be the main stereoisomer if the reactions were carried out in the presence of heat. In contrast, the *exo* adduct was the main stereoisomer when the reaction is carried without heat treatment. However, the yield percentages and ratio of *exo:endo* adducts in ionic liquid solvent are higher than in conventional organic solvents either with or without the presence of heat. In the base catalysed Aldol Condensation reaction, benzaldehyde (**59**) was reacted with acetone to give dibenzilideneacetone (**61**), while in the Heck reaction, the *ortho*, *meta* and *para* substituted bromocinnamic acid (**58**) isomers have been synthesised respectively from the three isomers of bromiodobenzene (**56**) and acrylic acid (**57**). The yield of the products in both the Aldol and Heck reactions are above 80%, which are comparable to the values obtained from similar reactions carried out in conventional organic solvents. Furthermore, the recovery yield of the ionic liquid is sufficiently high, thus render its possibilities for subsequent reactions.

KANDUNGAN

| BAB | PERKARA | MUKA SURAT |
|------------|---------------------------------|-------------------|
| | HALAMAN JUDUL | |
| | PENGESAHAN PENYELIA | ii |
| | PENGAKUAN | iii |
| | DEDIKASI | v |
| | PENGHARGAAN | vi |
| | ABSTRAK | vii |
| | ABSTRACT | ix |
| | KANDUNGAN | x |
| | SINGKATAN/SIMBOL/ISTILAH | xvi |
| | SENARAI JADUAL | xvii |
| | SENARAI RAJAH | xviii |
| | SENARAI SKEMA | xix |
| | SENARAI LAMPIRAN | xx |

BAB 1 PENDAHULUAN

| | | |
|-----|----------------|---|
| 1.1 | Latar Belakang | 1 |
|-----|----------------|---|

| | | |
|-------|---|----|
| 1.2 | Kombinasi Anion dan Kation yang digunakan | 2 |
| 1.2.1 | Kation | 2 |
| 1.2.2 | Anion | 4 |
| 1.2.3 | Cecair Ionik Jenis Zwitter-Ion | 5 |
| 1.3 | Mengapa Memilih Cecair Ionik | 6 |
| 1.3.1 | Kepelbagaian Sifat Fiziknya | 6 |
| 1.3.2 | Mesra Alam | 9 |
| 1.4 | Penggunaan Cecair Ionik | 9 |
| 1.4.1 | Cecair Ionik Sebagai Mangkin Dwifasa | 10 |
| 1.4.2 | Cecair Ionik Sebagai Pelarut | 11 |
| 1.4.3 | Cecair Ionik Sebagai Elektrolit Bateri | 13 |
| 1.4.4 | Cecair Ionik Dan Bahan Api | 14 |
| 1.5 | Penyataan Masalah | 15 |
| 1.6 | Objektif Kajian | 16 |

BAB II HASIL DAN PERBINCANGAN

| | | |
|-------|---|----|
| 2.1 | Kaedah Umum Tindak Balas Pengkuaterneran Dan Metatesis | 17 |
| 2.2 | Penyediaan Garam-garam Pirolidinium Iodida Daripada Sebatian <i>N</i> -metilpirolidina | 19 |
| 2.2.1 | Analisis Spektroskopi RMN- ¹ H Bagi Garam Pirolidinium Iodida | 22 |
| 2.3 | Penyediaan Garam Tetrafluoroborat Daripada Garam Pirolidinium Iodida. | 24 |
| 2.3.1 | Analisis Unsur Dan Spektroskopi Bagi Garam Pirolidinium Tetrafluoroborat | 27 |
| 2.4 | Penyediaan Garam Heksafluorofosfat Daripada Garam Pirolidinium Iodida | 28 |
| 2.4.1 | Analisis Unsur Dan Spektroskopi Bagi | |

| | | |
|-------|---|----|
| | Garam Pirolidinium Heksafluorofosfat | 29 |
| 2.5 | Penyediaan Garam Trifluorometanasulfonat Daripada Garam Pirolidinium Iodida | 31 |
| 2.5.1 | Pencirian Sifat Fizik Bagi Garam Heksafluorofosfat Dan Trifluorometanasulfonat | 31 |
| 2.5.2 | Analisis Spektroskopi Bagi Garam Trifluorometanasulfonat | 35 |
| 2.6 | Penggunaan Cecair Ionik Dalam Sintesis Organik | 35 |
| 2.7 | Tindak Balas Diels-Alder | 36 |
| 2.8 | Tindak Balas Diels-Alder Antara <i>N</i> -fenilmaleimida (42) Dengan Siklopentadiena (41) | 39 |
| 2.8.1 | Sintesis <i>N-endo</i> -norbonena-5,6-dikarboksimida (43) Menggunakan Cecair Ionik [Mpplim]BF ₄ (29) (Pemanasan) | 42 |
| 2.8.2 | Sintesis <i>N-ekso</i> -norbonena-5,6-dikarboksimida (44) Menggunakan Cecair Ionik [Mpplim]BF ₄ (29) (Tanpa Pemanasan) | 45 |
| 2.8.3 | Sintesis <i>N-endo</i> -norbonena-5,6-dikarboksimida (43) Menggunakan Pelarut <i>p</i> -Xilen) | 47 |
| 2.9 | Tindak Balas Diels-Alder Antara Maleik Anhidrida (45) Dan Siklopentadiena (41) | 49 |
| 2.9.1 | Sintesis <i>cis</i> -norbornena-5,6- <i>endo</i> -dikarboksilik Anhidrida (46) Menggunakan Cecair Ionik | |

| | | |
|--------|--|----|
| | [Mpplim]BF ₄ (29) (Pemanasan) | 51 |
| 2.9.2 | Sintesis <i>cis</i> -norbornena-5,6- <i>ekso</i> - dikarboksilik Anhidrida (47) Menggunakan Cecair Ionik [Mpplim]BF ₄ (29) (Tanpa Pemanasan) | 55 |
| 2.9.3 | Sintesis <i>cis</i> -norbornena-5,6- <i>endo</i> - dikarboksilik Anhidrida (46) Menggunakan Pelarut Etil Asetat | 57 |
| 2.10 | Tindak Balas Diels-Alder Antara Sulfolena (48) Dengan <i>N</i> -fenilmaleimida (42) | 58 |
| 2.10.1 | Sintesis <i>N</i> -fenil-4-sikloheksen- 1,2-dikarboksimida (49) Menggunakan Cecair Ionik [Mpplim]BF ₄ (29) (Pemanasan) | 60 |
| 2.10.2 | Sintesis <i>N</i> -fenil-4-sikloheksen-1,2- dikarboksimida (49) Menggunakan Cecair Ionik [Mpplim]BF ₄ (29) (Tanpa Pemanasan) | 62 |
| 2.10.3 | Sintesis <i>N</i> -fenil-4-sikloheksen-1,2- dikarboksimida (49) Menggunakan Pelarut <i>p</i> -Xilen | 63 |
| 2.11 | Tindak Balas Heck | 64 |
| 2.11.1 | Pengenalan dan Kelebihan Tindak Balas Heck | 64 |
| 2.12 | Sintesis Asid Bromosinamik Melalui Tindak Balas Heck | 66 |
| 2.12.1 | Mekanisma Tindak Balas Heck | 67 |
| 2.12.2 | Analisis Spektroskopi Isomer Asid Bromosinamik | 69 |
| 2.12.3 | Perbandingan Tindak Balas Heck Dalam Cecair Ionik [Mpplim]BF ₄ (29) dan Pelarut Asetonitril | 74 |
| 2.13 | Tindak Balas Aldol | 75 |
| 2.13.1 | Jenis Tindak Balas Kondensasi Aldol | 76 |

| | | |
|------|---|----|
| 2.14 | Perbandingan Analisis Hasil Tindak Balas Aldol Silang | 78 |
|------|---|----|

BAB III EKSPERIMEN

| | | |
|-------|---|----|
| 3.1 | Prosedur Am Eksperimen | 83 |
| 3.2 | Penyediaan Garam Pirolidinium Iodida (20) - (26) Daripada Sebatian <i>N</i> -metilpirolidina (19) | 84 |
| 3.3 | Penyediaan Garam Pirolidinium Tetrafluoroborat (27) - (33) Daripada Garam Pirolidinium Iodida (20) - (26) | 85 |
| 3.4 | Penyediaan Garam Pirolidinium Heksafluorofosfat (34) - (40) Daripada Garam Pirolidinium Iodida (20) - (26) | 87 |
| 3.5 | Penyediaan Garam Pirolidinium Trifluorometanasulfonat (41) - (45) Daripada Garam Pirolidinium Iodida (20) - (26) | 89 |
| 3.6 | Tindak balas Diels-Alder Antara <i>N</i> -fenilmaleimida (42) Dengan siklopentadiena (41) Menggunakan Pelarut <i>p</i> -Xilen | 90 |
| 3.6.1 | Tindak balas Diels-Alder Antara <i>N</i> -fenilmaleimida (42) Dengan Siklopentadiena (41) Menggunakan Cecair Ionik [Mpplim]BF ₄ (29) (Tanpa Pemanasan) | 91 |
| 3.6.2 | Tindak balas Diels-Alder Antara <i>N</i> -fenilmaleimida (42) Dengan Siklopentadiena (41) Menggunakan Cecair Ionik [Mpplim]BF ₄ (29) (Pemanasan) | 93 |
| 3.7 | Tindak balas Diels-Alder Antara Maleik Anhidrida (45) Dengan Siklopentadiena (41) Menggunakan Pelarut Etil Asetat | 94 |

| | | |
|-------|---|------------|
| 3.7.1 | Tindak balas Diels-Alder Antara Maleik Anhidrida (45) Dengan Siklopentadiena (41) Menggunakan Cecair Ionik [Mpplim]BF ₄ (29) (Tanpa Pemanasan) | 95 |
| 3.7.2 | Tindak balas Diels-Alder Antara Maleik Anhidrida (45) Dengan Siklopentadiena (41) Menggunakan Cecair Ionik [Mpplim]BF ₄ (29) (Pemanasan) | 96 |
| 3.8 | Tindak balas Diels-Alder Antara 3-sulfolena (48) Dengan <i>N</i> -fenilmaleimida (42) Menggunakan Pelarut <i>p</i> -Xilen | 98 |
| 3.8.1 | Tindak balas Diels-Alder Antara 3-sulfolena (48) Dengan <i>N</i> -fenilmaleimida (42) Menggunakan Cecair Ionik [Mpplim]BF ₄ (29) (Tanpa Pemanasan) | 98 |
| 3.8.2 | Tindak balas Diels-Alder Antara 3-sulfolena (48) Dengan <i>N</i> -fenilmaleimida (42) Menggunakan Cecair Ionik [Mpplim]BF ₄ (29) (Pemanasan) | 99 |
| 3.9 | Tindak balas Heck Bermangkinkan Palladium | 100 |
| 3.10 | Sintesis 1,5-difenil-1,4-pentadien-3-on (61) Melalui Kondensasi Aldol Silang | 102 |
| | BAB IV KESIMPULAN DAN CADANGAN | 104 |
| | APPENDIKS | 109 |
| | RUJUKAN | 110 |
| | LAMPIRAN | 117 |

DAFTAR SINGKATAN / SIMBOL / ISTILAH

| | | |
|--|-----------|--|
| [Mpplim]BF ₄ | - | <i>N</i> -metil- <i>N</i> - propilpirolidinium Tetrafluoroborat |
| [Bmplim] CF ₃ SO ₃ | - | <i>N</i> -butil- <i>N</i> -metilpirolidinium trifluorometanasulfonat |
| RMN- ¹ H | - | Resonans Magnet Nukleus Proton |
| | IM | Infra-merah |
| CHN | - | Karbon-Hidrogen-Nitrogen |
| K.L.N | - | Kromotografi Lapisan Nipis |
| KG | - | Kromotografi Gas |
| SJ | - | Spektrometer Jisim |
| DMSO | - | Dimetilsulfoksida |
| CDCl ₃ | - | Kloroform |
| OMIT | - | Orbital Molekul Tenaga Tinggi |
| OMTR | - | Orbital Molekul Tenaga Rendah |

SENARAI JADUAL

| NO. JADUAL | TAJUK | MUKA SURAT |
|------------|---|------------|
| 1.1 | Sifat Fizik Beberapa Cecair Ionik | 7 |
| 2.1 | Sifat Fizik Garam Pirolidinium Iodida | 20 |
| 2.2 | Sifat Fizik Garam Pirolidinium Tetrafluoroborat | 25 |
| 2.3 | Analisis Unsur CHN Garam Pirolidinium Tetrafluoroborat | 27 |
| 2.4 | Sifat Fizik Garam Pirolidinium Heksafluorofosfat | 29 |
| 2.5 | Analisis Unsur CHN Garam Pirolidinium Heksafluorofosfat | 30 |
| 2.6 | Sifat Fizik Garam Trifluorometanasulfonat | 32 |
| 2.7 | Perbandingan Antara Aduk (50) Dan (51) Yang Diperolehi Melalui Penggunaan Pelarut Cecair Ionik Dan <i>p</i> -Xilen | 41 |
| 2.8 | Perbandingan Susunan Proton Pada Aduk (50) Dengan Stereoisomernya | 45 |
| 2.9 | Perbandingan Nilai δ Proton Pada Aduk (51) Dengan Stereoisomernya | 47 |
| 2.10 | Perbandingan Antara Aduk (52) Dan (53) Yang Diperolehi Melalui Penggunaan Pelarut Cecair Ionik Dan Etil Asetat | 50 |
| 2.11 | Perbandingan Nilai δ Proton Pada Aduk (52) Dengan Stereoisomernya | 54 |

| | | |
|------|---|----|
| 2.12 | Perbandingan Nilai δ Proton Pada Aduk (53) Dengan Stereoisomernya | 56 |
| 2.13 | Perbandingan Antara Produk (54) Yang Diperolehi Melalui Penggunaan Pelarut Cecair Ionik Dan <i>p</i> -Xilen | 60 |
| 2.14 | Perbandingan Analisis Data Asid <i>o</i> -bromosinamik (58a) Dalam Cecair Ionik [Mpplim]BF ₄ (29) dan Pelarut Asetonitril | 70 |
| 2.15 | Perbandingan Analisis Data Asid <i>m</i> -bromosinamik(58b) Dalam Cecair ionik [Mpplim]BF ₄ (29) dan Pelarut Asetonitril | 71 |
| 2.16 | Perbandingan Analisis Data Asid <i>p</i> -bromosinamik (58c) Dalam Cecair Ionik [Mpplim]BF ₄ (29) dan Pelarut Asetonitril | 73 |
| 2.17 | Perbandingan Peratus Hasil Asid Bromosinamik Dalam Pelarut Asetonitril Dan Cecair Ionik [Mpplim]BF ₄ (29) | 74 |
| 2.18 | Perbandingan Hasil Tindak Balas Aldol Silang | 82 |

SENARAI RAJAH

| NO. RAJAH | TAJUK | MUKA SURAT |
|------------------|---|-------------------|
| 1.1 | Beberapa Kation Yang Digunakan Dalam Penyediaan Cecair Ionik | 3 |
| 1.2 | Beberapa Contoh Garam Zwitter-Ion Berasaskan Sebatian Imidazolium | 6 |
| 2.1 | Kesan Panjang Rantai Karbon, R, Terhadap Takat Lebur Garam Ionik | 33 |
| 2.2 | Kesan Panjang Rantai Karbon, R, Terhadap Kekonduksian Molar Garam Ionik | 34 |

SENARAI SKEMA

| NO. SKEMA | TAJUK | MUKA SURAT |
|-----------|--|------------|
| 2.1 | Kaedah Umum Bagi Tindak Balas Pengkuarteneran Dan Metatesis | 18 |
| 2.2 | Penyediaan Garam Iodida Daripada Sebatian <i>N</i> -metilpirolidina | 19 |
| 2.3 | Penyediaan Garam Pirolidinium Tetrafluoroborat Daripada Garam Pirolidinium Iodida | 24 |
| 2.4 | Penyediaan Garam Pirolidinium Heksafluorofosfat Daripada Garam Pirolidinium Iodida | 28 |
| 2.5 | Penyediaan Garam Trifluorometanasulfonat Daripada Garam Pirolidinium Iodida | 31 |
| 2.6 | Penghasilan Gelang Berahli Enam | 37 |
| 2.7 | Orientasi Penambahan <i>Endo</i> Dan Penambahan <i>Ekso</i> | 38 |
| 2.8 | Interaksi Orbital Molekul Untuk Tindak Balas Diels-Alder | 38 |
| 2.9 | Sintesis <i>N-endo</i> -norbonena-5,6-dikarboksimida (50) Dan <i>N-ekso</i> -norbonena-5,6-dikarboksimida (51) | 39 |
| 2.10 | Pola Pemecahan Ion Molekul Sebatian (50) dan (51) | 44 |
| 2.11 | Sintesis <i>cis</i> -norbornena-5,6- <i>endo</i> -dikarboksilik Anhidrida (52) Dan <i>cis</i> -norbornena-5,6- <i>ekso</i> -dikarboksilik Anhidrida (53) | 49 |
| 2.12 | Pola Pemecahan Ion Molekul Sebatian (46) Dan (47) | 53 |
| 2.13 | Sintesis <i>N</i> -fenil-4-sikloheksen-1,2-dikarboksimida (54) | 58 |

| | | |
|------|--|-------|
| 2.14 | Mekanisme Pembentukan <i>N</i> -fenil-4-sikloheksen-1,2-dikarboksimida (54) | 59 |
| 2.15 | Pola Pemecahan Ion Molekul Sebatian (54) | 62 |
| 2.16 | Tindak balas keseluruhan untuk sintesis asid bromosinamik | 66 |
| 2.17 | Mekanisma Tindak Balas Heck Peringkat Pertama | 68 |
| 2.18 | Mekanisma Tindak Balas Heck Peringkat Kedua | 68 |
| 2.19 | Tindak Balas Penukarganti Elektrofilik Pada Karbon Dalam Enol Atau Anion Enolat | 76 |
| 2.20 | Tindak Balas Aldol Silang | 77 |
| 2.21 | Tindak Balas Umum Kondensasi Aldol Silang | 78 |
| 2.22 | Mekanisme Tindak Balas Kondensasi Aldol Silang | 79-80 |

SENARAI LAMPIRAN

| LAMPIRAN | TAJUK | MUKA SURAT |
|----------|--|------------|
| 1 | Spektrum RMN- ¹ H Garam <i>N,N</i> -dimetilpirolidinium Iodida (20) | 117 |
| 2 | Spektrum RMN- ¹ H Garam <i>N</i> -etil- <i>N</i> -metilpirolidinium Iodida (21) | 118 |
| 3 | Spektrum RMN- ¹ H Garam <i>N</i> -metil- <i>N</i> -propilpirolidinium Iodida (22) | 119 |
| 4 | Spektrum RMN- ¹ H Garam <i>N</i> -butil- <i>N</i> -metilpirolidinium Iodida (23) | 120 |
| 5 | Spektrum RMN- ¹ H Garam <i>N</i> -metil- <i>N</i> -pentilpirolidinium Iodida (24) | 121 |
| 6 | Spektrum RMN- ¹ H Garam <i>N</i> -heksil- <i>N</i> -metilpirolidinium Iodida (25) | 122 |
| 7 | Spektrum RMN- ¹ H Garam <i>N</i> -heptil- <i>N</i> -metilpirolidinium Iodida (26) | 123 |
| 8 | Spektrum RMN- ¹ H Garam <i>N,N</i> -dimetilpirolidinium Tetrafluoroborat (27) | 124 |
| 9 | Spektrum RMN- ¹ H Garam <i>N</i> -etil- <i>N</i> -metilpirolidinium Tetrafluoroborat (28) | 125 |
| 10 | Spektrum RMN- ¹ H Garam <i>N</i> -metil- <i>N</i> -propilpirolidinium Tetrafluoroborat (29) | 126 |

| | | |
|----|--|-----|
| 11 | Spektrum RMN- ¹ H Garam <i>N</i> -butil- <i>N</i> -metil pirolidinium Tetrafluoroborat (30) | 127 |
| 12 | Spektrum RMN- ¹ H Garam <i>N</i> -metil- <i>N</i> -pentil pirolidinium Tetrafluoroborat (31) | 128 |
| 13 | Spektrum RMN- ¹ H Garam <i>N</i> -heksil- <i>N</i> -metil pirolidinium Tetrafluoroborat (32) | 129 |
| 14 | Spektrum RMN- ¹ H Garam <i>N</i> -heptil- <i>N</i> -metil pirolidinium Tetrafluoroborat (33) | 130 |
| 15 | Spektrum RMN- ¹ H Garam <i>N,N</i> -dimetil pirolidinium Heksafluorofosfat (34) | 131 |
| 16 | Spektrum RMN- ¹ H Garam <i>N</i> -etil- <i>N</i> -metil pirolidinium Heksafluorofosfat (35) | 132 |
| 17 | Spektrum RMN- ¹ H Garam <i>N</i> -metil- <i>N</i> -propil pirolidinium Heksafluorofosfat (36) | 133 |
| 18 | Spektrum RMN- ¹ H Garam <i>N</i> -butil- <i>N</i> -metil pirolidinium Heksafluorofosfat (37) | 134 |
| 19 | Spektrum RMN- ¹ H Garam <i>N</i> -metil- <i>N</i> -pentil pirolidinium Heksafluorofosfat (38) | 135 |
| 20 | Spektrum RMN- ¹ H Garam <i>N</i> -heksil- <i>N</i> -metil pirolidinium Heksafluorofosfat (39) | 136 |
| 21 | Spektrum RMN- ¹ H Garam <i>N</i> -heptil- <i>N</i> -metil pirolidinium Heksafluorofosfat (40) | 137 |
| 22 | Spektrum RMN- ¹ H Garam <i>N,N</i> -dimetilpirolidinium Trifluorometanasulfonat (41) | 138 |
| 23 | Spektrum RMN- ¹ H Garam <i>N</i> -etil- <i>N</i> -metilpirolidinium Trifluorometanasulfonat (42) | 139 |
| 24 | Spektrum RMN- ¹ H Garam <i>N</i> -metil- <i>N</i> -propilpirolidinium Trifluorometanasulfonat (43) | 140 |
| 25 | Spektrum RMN- ¹ H Garam <i>N</i> -butil- <i>N</i> -metilpirolidinium Trifluorometanasulfonat (44) | 141 |

| | | |
|----|--|-----|
| 26 | Spektrum RMN- ¹ H Garam <i>N</i> -metil- <i>N</i> -pentilpirolidinium Trifluorometanasulfonat (45) | 142 |
| 27 | Spektroskopi IM Bagi Aduk <i>N</i> -endo-norbonena-5,6-dikarboksimida (43) (Sintesis Melalui Pemanasan Cecair Ionik [Mpplim]BF ₄ (29)) | 143 |
| 28 | Spektroskopi RMN- ¹ H Bagi aduk <i>N</i> -endo-norbonena-5,6-dikarboksimida (43) (Sintesis Melalui Pemanasan Cecair Ionik [Mpplim]BF ₄ (29)) | 144 |
| 29 | Kromotogram Bagi Aduk <i>N</i> -endo-norbonena-5,6-dikarboksimida (43) (Sintesis Melalui Pemanasan Cecair Ionik [Mpplim]BF ₄ (29)) | 145 |
| 30 | SJ Bagi <i>N</i> -endo-norbonena-5,6-dikarboksimida (43) Dan <i>N</i> -ekso-norbonena-5,6-dikarboksimida (44) (Sintesis Melalui Pemanasan Cecair Ionik [Mpplim]BF ₄ (29)) | 146 |
| 31 | Spektroskopi RMN- ¹ H Bagi <i>N</i> -endo-norbonena-5,6-dikarboksimida (43) (Sintesis melalui Pemanasan Cecair Ionik [Mpplim]BF ₄ (29) Dan Pemisahan Melalui K.L.N Penyediaan) | 147 |
| 32 | Spektroskopi RMN- ¹ H Bagi <i>N</i> -ekso-norbonena-5,6-dikarboksimida (44) (Sintesis Melalui Pemanasan Cecair Ionik [Mpplim]BF ₄ (29) Dan Pemisahan Melalui K.L.N Penyediaan) | 148 |
| 33 | Spektroskopi IM Bagi Aduk <i>N</i> -ekso-norbonena-5,6-dikarboksimida (44) (Sintesis Tanpa Pemanasan Cecair Ionik [Mpplim]BF ₄ (29)) | 149 |
| 34 | Spektroskopi RMN- ¹ H Bagi Aduk <i>N</i> -ekso-norbonena-5,6-dikarboksimida (44) (Sintesis Tanpa Pemanasan Cecair Ionik [Mpplim]BF ₄ (29)) | 150 |
| 35 | Kromotogram Bagi Aduk <i>N</i> -ekso-norbonena-5,6-dikarboksimida (44) (Sintesis Tanpa Pemanasan Cecair Ionik [Mpplim]BF ₄ (29)) | 151 |
| 36 | SJ Bagi <i>N</i> -endo-norbonena-5,6-dikarboksimida (43) Dan <i>N</i> -ekso-norbonena-5,6-dikarboksimida (44) (Sintesis Tanpa Pemanasan Cecair Ionik [Mpplim]BF ₄ (29)) | 152 |

- 37 Spektroskopi RMN-¹H Bagi *N-endo*-norbonena-5,6-dikarboksimida (**43**) (Sintesis Tanpa Pemanasan Cecair Ionik [Mplim]BF₄ (**29**) Dan Pemisahan Melalui K. L. N. Penyediaan) 153
- 38 Spektroskopi RMN-¹H Bagi *N-ekso*-norbonena-5,6-dikarboksimida (**44**) (Sintesis Tanpa Pemanasan Cecair Ionik [Mplim]BF₄ (**29**) Dan Pemisahan Melalui K. L. N. Penyediaan) 154
- 39 Spektroskopi IM Bagi Aduk *N-endo*-norbonena-5,6-dikarboksimida (**43**) (Sintesis Menggunakan Pelarut *p*-Xilen) 155
- 40 Spektroskopi RMN-¹H Bagi Aduk *N-endo*-norbonena-5,6-dikarboksimida (**43**) (Sintesis Menggunakan Pelarut *p*-Xilen) 156
- 41 Kromotogram Bagi Aduk *N-endo*-norbonena-5,6-dikarboksimida (**43**) (Sintesis Menggunakan Pelarut *p*-Xilen) 157
- 42 SJ Bagi *N-endo*-norbonena-5,6-dikarboksimida (**43**) Dan *N-ekso*-norbonena-5,6-dikarboksimida (**44**) (Sintesis Menggunakan Pelarut *p*-Xilen) 158
- 43 Spektroskopi IM Bagi Aduk *cis*-norbornena-5,6-*endo*-dikarboksilik Anhidrida (**46**) (Sintesis Melalui Pemanasan Cecair Ionik [Mplim]BF₄ (**29**)) 159
- 44 Spektroskopi RMN-¹H Bagi Aduk *cis*-norbornena-5,6-*endo*-dikarboksilik Anhidrida (**46**) (Sintesis Melalui Pemanasan Cecair Ionik [Mplim]BF₄ (**29**)) 160
- 45 Kromotogram Bagi Aduk *cis*-norbornena-5,6-*endo*-dikarboksilik Anhidrida (**46**) (Sintesis Melalui Pemanasan Cecair Ionik [Mplim]BF₄ (**29**)) 161
- 46 SJ Bagi *cis*-norbornena-5,6-*endo*-dikarboksilik Anhidrida (**46**) Dan *cis*-norbornena-5,6-*ekso*-dikarboksilik Anhidrida (**47**) (Sintesis Menggunakan Cecair Ionik [Mplim]BF₄ (**29**)) 162
- 47 Spektroskopi RMN-¹H Bagi *cis*-norbornena-5,6-*endo*-dikarboksilik Anhidrida (**46**) (Sintesis Melalui Pemanasan Cecair Ionik [Mplim]BF₄ (**29**) Dan Pemisahan Melalui K.L.N

| | | |
|----|--|-----|
| | Penyediaan) | 163 |
| 48 | Spektroskopi RMN- ¹ H Bagi <i>cis</i> -norbornena-5,6- <i>ekso</i> -dikarboksilik Anhidrida (47) (Sintesis Melalui Pemanasan Cecair Ionik [Mpplim]BF ₄ (29) Dan Pemisahan Melalui K.L.N | |
| | Penyediaan) | 164 |
| 49 | Spektroskopi IM Bagi Aduk <i>cis</i> -norbornena-5,6- <i>ekso</i> -dikarboksilik Anhidrida (47) (Sintesis Tanpa Pemanasan Cecair Ionik [Mpplim]BF ₄ (29)) | 165 |
| 50 | Spektroskopi RMN- ¹ H Bagi Aduk <i>cis</i> -norbornena-5,6- <i>ekso</i> -dikarboksilik Anhidrida (47) (Sintesis Tanpa Pemanasan Cecair Ionik [Mpplim]BF ₄ (29)) | 166 |
| 51 | Kromotogram Bagi Aduk <i>cis</i> -norbornena-5,6- <i>ekso</i> -dikarboksilik Anhidrida (47) (Sintesis Tanpa Pemanasan Cecair Ionik [Mpplim]BF ₄ (29)) | 167 |
| 52 | SJ Bagi <i>cis</i> -norbornena-5,6- <i>endo</i> -dikarboksilik Anhidrida (46) Dan <i>cis</i> -norbornena-5,6- <i>ekso</i> -dikarboksilik Anhidrida (47) (Sintesis Tanpa Pemanasan Cecair Ionik [Mpplim]BF ₄ (29)) | 168 |
| 53 | Spektroskopi RMN- ¹ H Bagi <i>cis</i> -norbornena-5,6- <i>endo</i> -dikarboksilik Anhidrida (46) (Sintesis Tanpa Pemanasan Cecair Ionik [Mpplim]BF ₄ (29) Dan Pemisahan Melalui K.L.N | |
| | Penyediaan) | 169 |
| 54 | Spektroskopi RMN- ¹ H Bagi <i>cis</i> -norbornena-5,6- <i>ekso</i> -dikarboksilik Anhidrida (47) (Sintesis Tanpa Pemanasan Cecair Ionik [Mpplim]BF ₄ (29) Dan Pemisahan Melalui K.L.N | |
| | Penyediaan) | 170 |
| 55 | Spektroskopi IM Bagi Aduk <i>cis</i> -norbornena-5,6- <i>endo</i> -dikarboksilik Anhidrida (46) (Sintesis Menggunakan Pelarut Etil Asetat) | 171 |
| 56 | Spektroskopi RMN- ¹ H Bagi Aduk <i>cis</i> -norbornena-5,6- <i>endo</i> -dikarboksilik Anhidrida (46) (Sintesis Menggunakan Pelarut | |

| | | |
|----|--|-----|
| | Etil Asetat) | 172 |
| 57 | Kromotogram Bagi Aduk <i>cis</i> -norbornena-5,6- <i>ekso</i> -dikarboksilik Anhidrida (47) (Sintesis Menggunakan Pelarut Etil Asetat) | 173 |
| 58 | SJ Bagi <i>cis</i> -norbornena-5,6- <i>endo</i> -dikarboksilik Anhidrida (46) Dan <i>cis</i> -norbornena-5,6- <i>ekso</i> -dikarboksilik Anhidrida (47) (Sintesis Menggunakan Pelarut Etil Asetat) | 174 |
| 59 | Spektroskopi IM Bagi <i>N</i> -fenil-4-sikloheksen-1,2-dikarboksimida(49) (Sintesis Melalui Pemanasan Cecair Ionik [Mpplim]BF ₄ (29)) | 175 |
| 60 | Spektroskopi RMN- ¹ H Bagi <i>N</i> -fenil-4-sikloheksen-1,2-dikarboksimida (49) (Sintesis Melalui Pemanasan Cecair Ionik [Mpplim]BF ₄ (29)) | 176 |
| 61 | Kromotogram Bagi <i>N</i> -fenil-4-sikloheksen-1,2-dikarboksimida (49) (Sintesis Melalui Pemanasan Cecair Ionik [Mpplim]BF ₄ (29)) | 177 |
| 62 | SJ Bagi <i>N</i> -fenil-4-sikloheksen-1,2-dikarboksimida (49) (Sintesis Melalui Pemanasan Cecair Ionik [Mpplim]BF ₄ (29)) | 178 |
| 63 | Spektroskopi IM Bagi <i>N</i> -fenil-4-sikloheksen-1,2-dikarboksimida (49) (Sintesis Tanpa Pemanasan Cecair Ionik [Mpplim]BF ₄ (29)) | 179 |
| 64 | Spektroskopi RMN- ¹ H Bagi <i>N</i> -fenil-4-sikloheksen-1,2-dikarboksimida (49) (Sintesis Tanpa Pemanasan Cecair Ionik [Mpplim]BF ₄ (29)) | 180 |
| 65 | Kromotogram Bagi <i>N</i> -fenil-4-sikloheksen-1,2-dikarboksimida (49) (Sintesis Tanpa Pemanasan Cecair Ionik [Mpplim]BF ₄ (29)) | 181 |
| 66 | SJ Bagi <i>N</i> -fenil-4-sikloheksen-1,2-dikarboksimida (49) (Sintesis Tanpa Pemanasan Cecair Ionik [Mpplim]BF ₄ (29)) | 182 |
| 67 | Spektroskopi IM Bagi <i>N</i> -fenil-4-sikloheksen-1,2-dikarboksimida (49) (Sintesis Menggunakan Pelarut <i>p</i> -Xilen) | 183 |
| 68 | Spektroskopi RMN- ¹ H Bagi <i>N</i> -fenil-4-sikloheksen-1,2- | |

| | | |
|----|--|-----|
| | dikarboksimida (49) (Sintesis Menggunakan Pelarut <i>p</i> -Xilen) | 184 |
| 69 | Kromotogram Bagi <i>N</i> -fenil-4-sikloheksen-1,2-dikarboksimida (49) (Sintesis Menggunakan Pelarut <i>p</i> -Xilen) | 185 |
| 70 | SJ Bagi <i>N</i> -fenil-4-sikloheksen-1,2-dikarboksimida (49) (Sintesis Menggunakan Pelarut <i>p</i> -Xilen) | 186 |
| 71 | Spektrum IM Asid <i>o</i> -bromosinnamik (58a) (Sintesis Dalam [Bmplim]CF ₃ SO ₂) | 187 |
| 72 | Spektrum RMN- ¹ H Asid <i>o</i> -bromosinnamik (58a) (Sintesis Dalam [Bmplim]CF ₃ SO ₃) | 188 |
| 73 | Spektrum IM Asid <i>m</i> -bromosinnamik (58b) (Sintesis Dalam [Bmplim]CF ₃ SO ₂) | 189 |
| 74 | Spektrum RMN- ¹ H Asid <i>m</i> -bromosinnamik (58b) (Sintesis Dalam [Bmplim]CF ₃ SO ₃) | 190 |
| 75 | Spektrum IM Asid <i>p</i> -bromosinnamik (58c) (Sintesis Dalam [Bmplim]CF ₃ SO ₂) | 191 |
| 76 | Spektrum RMN- ¹ H Asid <i>p</i> -bromosinnamik (58c) (Sintesis Dalam [Bmplim]CF ₃ SO ₃) | 192 |
| 77 | Spektrum IM Asid <i>o</i> -bromosinnamik (58a) (Sintesis Dalam Asetonitril) | 193 |
| 78 | Spektrum RMN- ¹ H Asid <i>o</i> -bromosinnamik (58a) (Sintesis Dalam Asetonitril) | 194 |
| 79 | Spektrum IM Asid <i>m</i> -bromosinnamik (58b) (Sintesis Dalam Asetonitril) | 195 |
| 80 | Spektrum RMN- ¹ H Asid <i>m</i> -bromosinnamik (58b) (Sintesis Dalam Asetonitril) | 196 |
| 81 | Spektrum IM Asid <i>p</i> -bromosinnamik (58c) (Sintesis Dalam Asetonitril) | 197 |
| 82 | Spektrum RMN- ¹ H Asid <i>p</i> -bromosinnamik (58c) (Sintesis Dalam Asetonitril) | 198 |

| | | |
|----|---|-----|
| 83 | Spektrum IM 1,5-difenil-1,4-pentadien-3-on (61) (Sintesis Dengan Bermangkinkan Bes NaOH/Etanol) | 199 |
| 84 | Spektrum RMN- ¹ H 1,5-difenil-1,4-pentadien-3-on (61) (Sintesis Dengan Bermangkinkan Bes NaOH /Etanol) | 200 |
| 85 | Spektrum IM 1,5-difenil-1,4-pentadien-3-on (61) (Sintesis Dengan Bermangkinkan Bes NaOH / [Bmplim]CF ₃ SO ₃) | 201 |
| 86 | Spektrum RMN- ¹ H 1,5-difenil-1,4-pentadien-3-on (61) (Sintesis Dengan Bermangkinkan Bes NaOH/[Bmplim]CF ₃ SO ₃) | 202 |

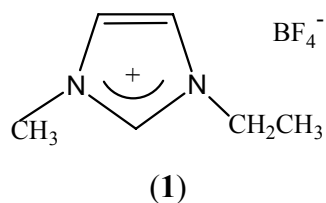
BAB I

PENGENALAN

1.1 Latar Belakang

Cecair ionik ditafsirkan sebagai suatu bahan yang mengandung hanya spesies ion, iaitu tiada molekul neutral di dalamnya [1]. Cecair ionik telah ditemui oleh Hurley dan Weir dari Rice Institute, Texas, Amerika Syarikat pada tahun 1940an semasa mereka melakukan ujikaji penyaduran elektrik ke atas aluminium dengan menambahkan garam *N*-alkilpirilidinium kepada aluminium klorida dan memanaskan campuran tersebut lalu membentuk cecair ionik yang tidak berwarna dan tidak stabil terhadap lembapan [2]. Bermula dari penemuan tersebutlah cecair ionik telah dikaji potensinya secara meluas sebagai suatu bahan elektrolit dalam bidang elektrokimia.

Penemuan garam 1-etil-3-metilimidazolium tetrafluoroborat (**1**) yang wujud sebagai cecair pada 25 °C dan stabil terhadap lembapan pada awal 1990-an telah meluaskan lagi penggunaan cecair ionik. Selain potensi yang besar dalam bidang elektrokimia, cecair ionik juga turut mempunyai aplikasi dalam bidang pemangkinan, tindak balas pemisahan, pengekstrakan dan sintesis organik sebagai pengganti kepada pelarut organik lazim [3,4]. Tidak ketinggalan juga, penyelidikan mengenai cecair ionik pada hari ini turut tertumpu dalam pemangkinan enzim atau bidang tindak balas bioproses pada pelbagai fasa [2].



Suatu bahan yang dikatakan cecair ionik haruslah mempunyai sifat-sifat kimia dan fizik seperti kekonduksian ionik yang tinggi, tekanan wap dan takat lebur yang rendah, stabil pada suhu tinggi, tidak mudah terbakar, kekutuban yang tinggi, melarutkan kebanyakan bahan organik dan tak organik, tidak membentuk pengkoordinatan dengan logam dan tidak larut dalam kebanyakan pelarut organik [1-4].

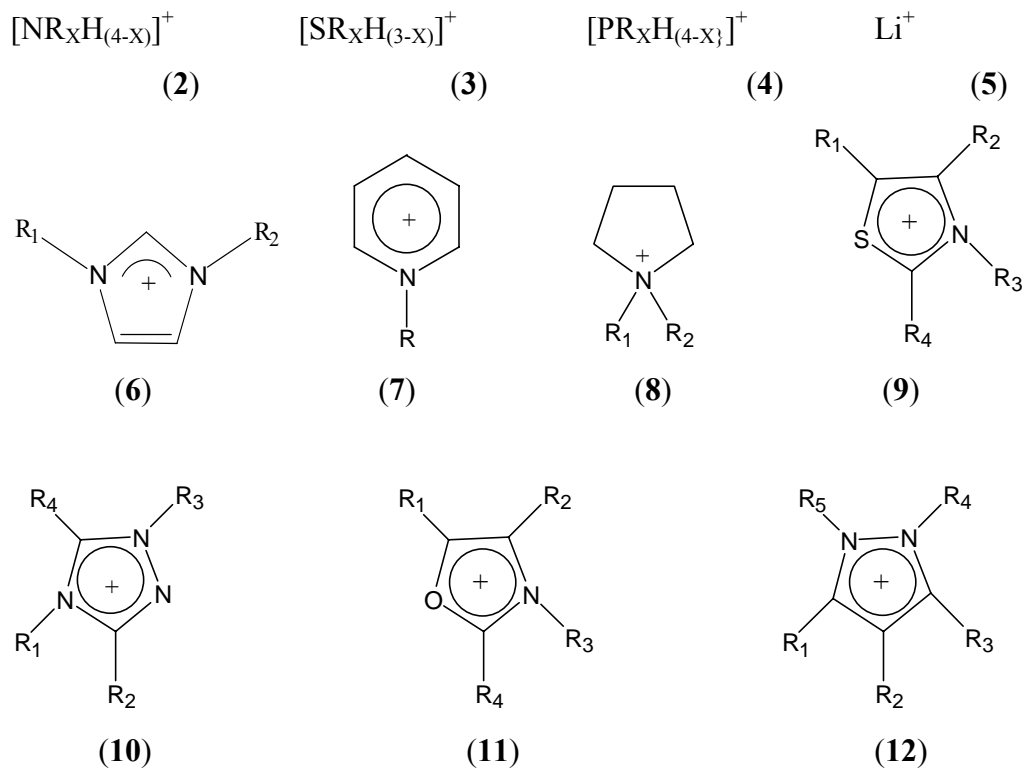
1.2 Kombinasi Anion Dan Kation Yang Digunakan

Berdasarkan pemerhatian yang telah dilakukan terhadap kajian yang lepas, didapati banyak kombinasi antara kation-anion yang telah berjaya memberikan cecair ionik pada suhu bilik. Hasil daripada pemerhatian tersebut juga mendapati pemilihan jenis kation dan anion amat penting untuk memperolehi cecair ionik yang memiliki sifat yang dikehendaki. Ini disokong pula dengan bukti yang menunjukkan kebolehubahsuaian sifat fizik dan kimia cecair ionik boleh dilakukan dengan menukar jenis kation atau anion yang digunakan [1-10].

1.2.1 Kation

Pemilihan kation yang akan digunakan dalam proses sintesis cecair ionik amat penting. Ini kerana kation mempengaruhi sifat fizik bagi sesuatu cecair ionik. Kation bersaiz besar dan tidak simetri akan menyebabkan cecair ionik yang diperolehi

mempunyai takat lebur yang rendah. Walau bagaimanapun, kadangkala kation juga didapati turut memberikan sedikit kesan terhadap sifat kimia cecair ionik [1,2,6-8]. Rajah 1.1 menunjukkan beberapa contoh kation yang sering digunakan para penyelidik untuk mensintesis cecair ionik [2]. Antaranya termasuklah kation seperti ammonium (2), sulfonium (3), fosfonium (4), litium (5), imidazolium (6), piridinium (7), pirolidinium (8), tiazolium (9), triazolium (10), oksazolium (11) dan pirazolium (12).



Rajah 1.1: Beberapa Kation Yang Digunakan Dalam Penyediaan Cecair Ionik

Antara kation yang digunakan, kation yang berasaskan imidazolium (6) adalah amat digemari penggunaannya oleh para penyelidik. Ini kerana ianya mampu mempunyai sifat kimia dan fizik yang luas [1-3,5-12]. Walau bagaimanapun bagi 1,3-dialkylimidazolium heksafluorofosfat dengan kumpulan dibutil, dipentil, dioktil, dinonil dan didekil didapati tidak wujud sebagai cecair pada suhu bilik. Ini menunjukkan yang sifat fizik bagi sesetengah cecair ionik masih tidak dapat diramalkan dengan tepat [1,2].

Selain daripada kation yang berasaskan imidazolium (**6**), kation yang berasaskan pirolidinium (**8**) juga mendapat perhatian daripada para penyelidik, terutama sekali dalam bidang elektrokimia sebagai elektrolit pada sel solar dan bateri. Ini kerana sifat kekonduksian ionik yang dimiliki olehnya adalah amat tinggi [8,11,12]. Oleh itu, untuk memperolehi cecair ionik yang memiliki takat lebur yang rendah serta menyamai suhu bilik, pemilihan kation harus diberi perhatian kerana ianya memberikan kesan yang besar terhadap sifat fizik cecair ionik yang akan dihasilkan.

1.2.2 Anion

Pemilihan anion juga harus diberi perhatian. Ini kerana jenis anion akan turut memberikan kesan terhadap cecair ionik yang diperolehi. Jika jenis kation dikaitkan dengan sifat fizik, jenis anion pula akan mempengaruhi sifat kimia bagi sesuatu cecair ionik [2]. Sebagai contoh, anion BF_4^- dan PF_6^- akan memberikan cecair ionik yang diperolehi bersifat stabil terhadap udara dan lembapan, manakala anion I^- pula menyebabkan cecair ionik yang terhasil memiliki kestabilan yang rendah terhadap udara dan lembapan [1].

Secara umumnya, anion boleh dikelaskan kepada dua bahagian, iaitu kumpulan anion polinukleus seperti, Al_2Cl_7^- , $\text{Al}_3\text{Cl}_{10}^-$, Au_2Cl_7^- , Fe_2Cl_7^- dan $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$, dengan kesemua anion ini terbentuk melalui tindak balas dengan asid Lewis. Kebiasaannya, anion jenis ini sangat peka terhadap air dan udara. Bahagian kedua pula ialah anion mononukleus yang mengarah kepada penghasilan cecair ionik yang menghampiri pH neutral. Contoh anion mononukleus termasuklah BF_4^- , PF_6^- , SbF_6^- , ZnCl_3^- , CuCl_2^- , SnCl_3^- , $\text{C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3^-$, CF_3CO_2^- , CF_3SO_3^- , CH_3SO_3^- , NTf_2^- dan lain-lain.

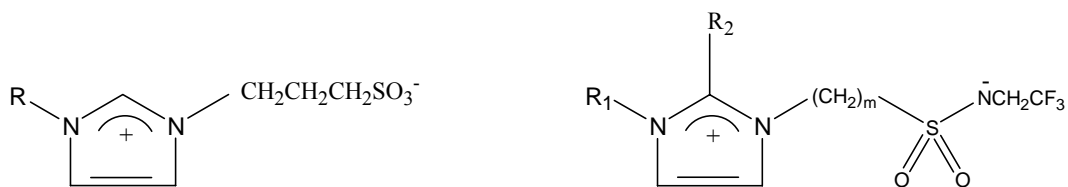
Antara anion yang disenaraikan di atas, anion NTf_2^- merupakan anion yang sering mendapat perhatian penyelidik dalam menyediakan cecair ionik disebabkan anion

tersebut akan membentuk garam yang kebiasaannya mempunyai kestabilan yang tinggi terhadap haba (lebih daripada 400 °C). Selain itu, garam yang dihasilkan daripada anion jenis ini mudah disediakan melalui tindak balas penukargantian ion menggunakan litium triflorometilsulfonilamida. Ini berlaku kerana wujudnya pentaksetempatan cas negatif yang menyebabkan anion sukar untuk bergabung dengan kation akibat daripada elektronnya yang sentiasa bergerak [12].

Walaupun dilabelkan sebagai antara anion terbaik, namun masih terdapat kelemahan pada anion NTf_2^- tersebut, iaitu kos perbelanjaan yang tinggi untuk membelinya [2]. Sebagai alternatif, anion BF_4^- dan PF_6^- telah digunakan. Ini kerana daripada kajian yang terdahulu, didapati kedua-dua anion tersebut turut menunjukkan kestabilan yang baik terhadap air dan lembapan di samping kosnya yang jauh lebih murah serta mudah untuk diperolehi.

1.2.3 Cecair Ionik Jenis Zwitter-Ion

Kation yang mengandungi ikatan kovalen dan terdapat anion pada hujung yang lainnya seperti kumpulan sulfonat (**13**) atau sulfonamida (**14**) dan (**15**) dikategorikan sebagai cecair ionik jenis zwitter-ion [2] ditunjukkan dalam Rajah 1.2. Contoh yang paling mudah dilihat adalah seperti pada sebatian imidazolium (**6**). Kation jenis ini amat mudah disediakan, iaitu dengan hanya menambahkan LiNTf_2 pada kuantiti molar yang setara terhadap imidazolium (**6**) bagi membentuk keadaan peralihan kaca pada suhu -16°C . Garam zwitterion bagi imidazolium ini, (**14**: $T_g = -61^\circ\text{C}$; **15**: $T_g = -23^\circ\text{C}$) menunjukkan sifat yang unik. Sebagai contoh, ianya mempunyai ketumpatan ion yang tinggi tetapi tidak boleh berlaku pentaksetempatan cas padanya. Selain itu, ianya juga boleh bertindak sebagai pengalir ion yang baik [1,2,5-8].



(13) R=Et, CH₂=CH

(14) R₁=Et, R₂=H, m=3

(15) R₁=Me, R₂=Me, m=2

Rajah 1.2: Beberapa Contoh Garam Zwitter-Ion Berasaskan Imidazolium

1.3 Mengapa Memilih Cecair Ionik

Walaupun cecair ionik telah ditemui sejak tahun 1940an lagi, namun penggunaannya dalam industri kimia hanya mendapat perhatian secara serius dan meluas sejak sedekad yang lalu. Ini disebabkan oleh beberapa sifat istimewa yang terdapat padanya seperti kepelbagaian sifat fizik dan sifat mesra alam.

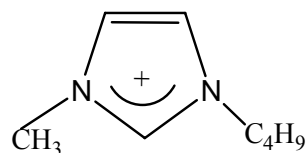
1.3.1 Kepelbagaian Sifat Fiziknya

Sebagai mana yang telah dijelaskan sebelum ini, antara sifat penting bagi cecair ionik ialah tekanan wapnya yang rendah dan mempunyai julat operasi yang agak luas, iaitu dari -40 °C hingga 300 °C. Disebabkan keistimewaan tersebut, cecair ionik telah digunakan secara meluas sebagai pelarut alternatif, iaitu pengganti kepada penggunaan pelarut organik lazim pada masa kini. Walau bagaimanapun, sifat yang paling utama bagi cecair ionik adalah kebolehan pengubahsuaian sifat kimia dan fiziknya melalui penggunaan kombinasi kation dan anion yang pelbagai. Ini secara langsung telah menghasilkan suatu pola yang lebih luas bagi sifat fizik dan kimianya berbanding dengan pelarut organik lazim. Sebagai contoh, penggunaan kation

1-butyl-3-metilimidazolium (**16**) dengan kombinasi anion yang berbeza-beza akan turut memberikan sifat fizik cecair ionik yang berbeza seperti yang telah disenaraikan dalam Jadual 1.1 [2].

Jadual 1.1: Sifat Fizik Beberapa Cecair Ionik

| Anion | Takat lebur (°C) | Ketumpatan (g cm ⁻³) | Kelikatan (mPas) | Kekonduksian (S m ⁻¹) |
|--|------------------|----------------------------------|------------------|-----------------------------------|
| BF ₄ ⁻ | -82 | 1.170 (30 °C) | 233 (30 °C) | 0.173 (25 °C) |
| PF ₆ ⁻ | -61 | 1.370 (30 °C) | 312 (30 °C) | 0.146 (25 °C) |
| CF ₃ SO ₃ ⁻ | 16 | 1.290 (20 °C) | 90 (20 °C) | 0.37 (20 °C) |
| CF ₃ CO ₂ ⁻ | -50 | 1.209 (21 °C) | 73 (20 °C) | 0.32 (20 °C) |
| NTf ₂ ⁻ | -4 | 1.429 (19 °C) | 52 (20 °C) | 0.39 (20 °C) |



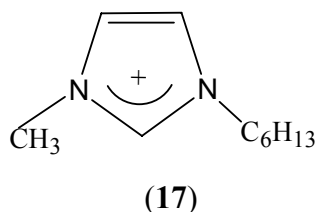
(16)

Selain daripada contoh di atas, para penyelidik juga mendapati kelikatan cecair ionik selalunya bergantung kepada panjang rantai alkil yang digunakan. Jika rantai alkil yang dipilih adalah rantai yang padat dan bercabang, keterlarutan cecair ionik akan berkurang. Bagi sesuatu sebatian yang digunakan sebagai kation, kelikatan cecair ionik yang dihasilkan daripadanya akan berkurang mengikut urutan berikut :

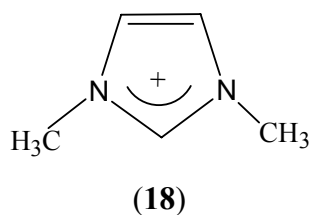


Keterlarutan cecair ionik dalam air bergantung kepada jenis anion, suhu dan panjang rantai alkil pada kation [1,2,7]. Sebagai contoh, kation 1-butyl-3-

metilimidazolium ([BMIm]) (16) yang dikombinasikan dengan anion seperti BF_4^- , CF_3SO_3^- , CF_3CO_2^- , NO_3^- dan garam kumpulan halida, akan menghasilkan suatu cecair ionik yang sangat peka terhadap air daripada udara dan sekitaran pada $25\text{ }^\circ\text{C}$ untuk membentuk suatu sebatian yang terlembap-cair. Bagaimanapun, dengan menyejukkan campuran [BMIm][BF_4]/air pada $4\text{ }^\circ\text{C}$, ianya didapati akan terpisah kepada dua fasa.



Satu cara lagi ialah dengan menukarkan kation [BMIm] kepada 1-hexsil-3-metilimidazolium ([HMIm]) (17) yang mempunyai rantai alkil yang lebih panjang. Apabila kation [HMIm] ini dikombinasikan dengan anion BF_4^- , cecair ionik yang kurang reaktif akan terhasil dan bertindak balas dengan air pada suhu bilik. Ini berbeza dengan anion PF_6^- , SbF_6^- , NTf_2^- dan BR_4^- yang kesemuanya menunjukkan kereaktifan dan keterlarutan yang rendah terhadap air. Walau bagaimanapun, kombinasi 1,3-dimetilimidazolium (18) yang mempunyai satah simetri dan dengan rantai alkil lebih pendek dengan anion PF_6^- akan menyebabkan ianya lebih peka dan mudah larut dalam air [1,2,13]. Oleh itu, dengan adanya kebolehubahsuaian sifat kimia dan fizik cecair ionik melalui penggunaan kombinasi kation dan anion yang pelbagai, secara langsung ini akan memberikan banyak pilihan kepada para penyelidik untuk memilih cecair ionik yang sesuai digunakan sebagai pelarut alternatif dalam sesuatu tindak balas.



1.3.2 Mesra Alam

Pelarut organik telah digunakan dalam kebanyakan tindak balas kimia sejak sekian lama. Oleh itu, tidak dapat disangkalkan lagi bahawa pelarut organik telah memberikan banyak sumbangan dalam pelbagai cabang dalam bidang kimia. Di samping kebaikan yang telah diberikannya, penggunaan pelarut organik juga tidak dapat lari daripada kenyataan yang ianya juga merupakan salah satu daripada penyumbang masalah yang besar terhadap kebersihan alam sekitar. Ini disebabkan oleh sifatnya yang mudah meruap, beracun serta mudah terbakar. Selain itu, dari segi ekonomi pula, operasi pengendalian yang membabitkan pelarut organik agak mahal, kerana sukar untuk dipisahkan dan disingkir daripada hasil tindak balas serta tidak lazim digunakan semula selepas sesuatu tindak balas.

Sebaliknya cecair ionik mempunyai tekanan wap yang rendah, mudah dipisahkan, boleh diguna semula selepas sesuatu proses tindak balas kimia dan boleh melarutkan banyak jenis bahan organik dan tak organik. Disebabkan keistimewaan tersebut cecair ionik mempunyai potensi sebagai medium pelarut yang bersifat mesra alam kepada proses penting dalam bidang industri kimia.

Terbaru, cecair ionik telah didapati menjanjikan penggunaan yang penting dalam tindak balas sintesis, pemangkinan, pempolimeran, pemisahan dan proses pengekstrakan [4].

1.4 Penggunaan Cecair Ionik

Sejak ditemui beberapa dekad yang lalu, para penyelidik pada hari ini tidak berhenti-henti menjalankan kajian ke atas penggunaan cecair ionik ini. Berikut adalah beberapa contoh kelebihan cecair ionik yang berjaya diketengahkan oleh para penyelidik.

1.4.1 Cecair Ionik Sebagai Mangkin Dwifasa

Salah satu bidang yang cecair ionik dijangka akan memberi kesan dan perubahan yang besar adalah dalam bidang pemangkinan homogenus. Seperti yang diketahui umum, mangkin homogenus tidak banyak digunakan dalam tindak balas atau proses di industri kerana keadaan tindak balas yang kurang agresif berbanding dengan mangkin heterogenus. Antara faktor lain yang menyebabkan mangkin homogenus ini kurang digunakan di industri, adalah kerana kesukaran untuk memisahkan hasil atau reaktan dengan mangkin. Untuk melakukan pemisahan ke atas mangkin ini, selalunya teknik tertentu diperlukan seperti proses penyulingan dan kromatografi yang agak mahal dan mungkin juga akan mengurangkan kuantiti mangkin, hasil atau keduanya [3,4]. Oleh sebab itulah, kebanyakan tindak balas di industri menggunakan mangkin heterogenus kerana ianya dapat mengurangkan kos serta masa tindak balas.

Kini, dengan penemuan cecair ionik, masalah pemisahan terhadap mangkin homogenus boleh diselesaikan. Ini kerana, cecair ionik akan membentuk salah satu daripada fasa kerana cecair ionik tidak bercampur dengan kebanyakan pelarut organik, tetapi mampu untuk melarutkan logam yang telah digunakan sebagai mangkin. Fasa kedua terdiri daripada pelarut organik termasuk reagen yang melarut seperti olefin. Setelah tindak balas selesai, campuran tindak balas tersebut dibiarkan terpisah kepada dua fasa. Lapisan organik akan disejat bagi memberikan hasil, manakala baki mangkin tersebut kekal dalam fasa ionik dan akan terpisah secara sendiri daripada hasil [3]. Melalui proses ini, mangkin tersebut dapat digunakan semula sepenuhnya dan dapat menjimatkan kos. Hasil yang diperolehi juga adalah hasil yang tulen. Sebagai contoh, Dyson dan Welton telah menggunakan cecair ionik sebagai mangkin dalam proses pengeluaran bahan farmaseutikal kerana kebanyakan mangkin yang digunakan oleh industri kimia dan farmaseutikal sukar dipisahkan selepas tindak balas selesai dan kadang-kala ubat-ubatan tersebut dicemari oleh logam yang toksik daripada mangkin [4]. Sebagai kesimpulan, sekiranya dilihat daripada segi ekonomi dan praktikalnya, penggunaan cecair ionik sudah pasti akan memberikan keuntungan yang berlipat kali

ganda sekiranya pemisahan hasil dan keperolehan semula mungkin menjadi semakin mudah dan ringkas.

1.4.2 Cecair Ionik Sebagai Pelarut

Sejak tercetusnya Revolusi Industri di Eropah pada awal abad ke-19, air telah menjadi medium utama dalam segala tindak balas kimia dan sehinggalah ke hari ini air juga telah digunakan secara meluas dalam industri pemangkinan logam dwifasa. Walau bagaimanapun, penggunaan air sebagai suatu sistem pelarut masih lagi terhad kerana bahan organik tidak dapat melarut sepenuhnya dalam air. Ini secara langsung menjadikan kadar tindak balas bagi bahan organik adalah rendah dalam air. Tambahan pula, air merupakan pelarut yang mempunyai kuasa pengkoordinatan yang kuat, dengan itu air boleh bertindak balas dengan kompleks organologam dengan ikatan karbon-halida atau ikatan logam-halida. Oleh itu, air tidak sesuai lagi untuk digambarkan sebagai pelarut yang berguna bagi mungkin dua fasa kerana ianya masih lagi belum mampu untuk diaplikasikan kepada semua mungkin tanpa mengalami perubahan pada kationnya [3].

Namun, sejak 10 tahun kebelakangan ini cecair ionik telah dikelaskan sebagai pelarut alaf baru. Ini kerana sifat cecair ionik yang stabil terhadap air dan udara ini telah menjadikannya sebagai alternatif terbaik untuk menggantikan pelarut organik. Dengan tekanan pengewapan yang rendah dan potensi yang besar untuk digunakan semula, menjadikan cecair ionik sebagai pelarut yang mesra alam dan alternatif terbaik untuk menggantikan pelarut organik yang mudah meruap [4]. Kesemua keistimewaan tersebut disebabkan cecair ionik mempunyai kekutuban yang tinggi. Pernyataan tersebut telah disokong melalui kajian ke atas interaksi pelarut-larutan dalam cecair ionik 1,3-dimetilimidazolium (**18**) yang dikombinasikan dengan pelbagai anion seperti PF_6^- , NTf_2^- , BF_4^- dan CF_3SO_3^- menggunakan pewarna solvatokromik. Kesemua cecair ionik tersebut telah dilakukan perbandingan dengan menggunakan pelarut yang mempunyai rantai alkohol primer pendek melalui proses tindak balas Diels-Alder siklopentadiena

dengan metil akrilat [2]. Didapati, kepilihan *endo/ekso* mempunyai perkaitan dengan kekutuban dan keasidan pelarut untuk memberikan kepilihan stereoisomernya yang agak tinggi dengan nisbah 6.1:1 melalui penggunaan [BMIm][BF₄] dan nilai ini hampir menyerupai penggunaan metanol dengan nisbah 6.7:1.

Satu lagi sifat cecair ionik yang amat menakjubkan ialah kehadiran air dalam proses tindak balas Diels-Alder tidak akan mempengaruhi aduk. Ini amat berbeza dengan penggunaan pelarut organik lazim, kerana kehadiran air walaupun pada kuantiti yang kecil, akan merosakkan keseluruhan proses [3,4]. Selain itu, penggunaan cecair ionik dalam sintesis juga didapati lebih cekap dengan memperolehi hasil pada kuantiti dan ketulenan tinggi berbanding dengan penggunaan pelarut organik lazim [2-4,13-15]. Ini kerana produk dengan mudah boleh dipisahkan daripadanya. Pemisahan begini bermakna proses yang sukar atau rumit tidak diperlukan lagi untuk mengumpulkan produk seperti yang dilakukan apabila menggunakan pelarut organik lazim.

Satu lagi proses tindak balas yang melibatkan penggunaan cecair ionik sebagai pelarut ialah pengalkilan Friedel-Crafts [2-4]. Sebagaimana yang diketahui, tindak balas ini adalah bertujuan untuk menambahkan kumpulan alkil dan aril kepada molekul yang mengandungi gelang aromatik seperti benzena dan piridina untuk menghasilkan sebatian lain. Sebagai contoh, benzena ditindakbalaskan dengan etilbenzena melalui proses pengalkilan untuk menghasilkan suatu sebatian pengantara yang akan dinyahhidrogenkan untuk membentuk sumber stirena. Bahan ini boleh digunakan sebagai salah satu bahan untuk menghasilkan produk kecantikan, farmaseutikal, agrokimia, dan bahan perisa. Jadi secara tidak langsung cecair ionik juga telah membantu membangunkan industri penjagaan kecantikan yang sedang berkembang pesat pada hari ini yang disebabkan oleh permintaan tinggi terhadap bahan kosmetik. Oleh itu, sekiranya penggunaan cecair ionik dipandang dari sudut kimia, dapat diperhatikan yang potensi utama penggunaan cecair ionik adalah untuk meningkatkan lagi kadar dan kepilihan tindak balas berbanding penggunaan pelarut organik lazim. Dari segi ekonomi dan praktikal pula, penggunaan cecair ionik lebih menjimatkan disebabkan tindak balas berlaku pada suhu yang rendah. Oleh itu, secara tidak langsung akan mengurangkan penggunaan tenaga, malahan juga

kos operasi. Akhir sekali, ianya tidak toksik dan boleh digunakan semula selepas sesuatu proses tindak balas sehingga lima kali [4].

Pada masa kini, walaupun pelbagai penemuan terbaru tentang cecair ionik telah ditemui oleh para penyelidik, hakikatnya penggunaan cecair ionik masih lagi pada peringkat awal berbanding dengan pelarut organik lazim. Oleh yang demikian, dalam kajian yang dijalankan, sifat bagi cecair ionik hendaklah diramalkan terlebih dahulu sebelum mengoptimumkan penggunaannya [1].

1.4.3 Cecair Ionik Sebagai Elektrolit Bateri

Sebagaimana yang diketahui, cecair ionik sebenarnya telah dibangunkan oleh penyelidik elektrokimia beberapa dekad yang lalu untuk digunakan sebagai suatu sistem kuasa. Ini disebabkan cecair ionik mempunyai tettingkap elektrokimia yang luas, kekonduksian yang tinggi serta julat operasi terma yang luas [1,3,5-8,11,12]. Oleh kerana faktor tersebut cecair ionik telah dikatakan sebagai calon yang paling sesuai digunakan di dalam bidang elektrokimia seperti superkapasitor, sel bahan api, sel fotovoltaiik dan lain-lain lagi. Ini terbukti apabila badan kerajaan seperti “NATO”, “US Air Forces” dan “UK’s Defence Evaluation and Research Agency (Dera)”, telah mengeluarkan modal yang besar dalam bidang kajian ini untuk mengaplikasikan cecair ionik dalam sistem peluru berpandu dan kapal selam [3,4,16].

Peningkatan permintaan terhadap bateri yang mempunyai kemampuan tinggi dalam pelbagai aplikasi seperti dalam bidang elektronik, telefon selular, barangan elektrik dan lain-lain kegunaan telah menyebabkan para penyelidik berlumba-lumba untuk mendapatkan suatu elektrolit bukan akueus sebagai jalan penyelesaian kepada masalah ini. Oleh kerana itu, cecair ionik yang dikatakan mempunyai potensi julat elektrokimia yang luas dan mampu berperanan sebagai elektrolit yang tidak diturunkan atau dioksidakan oleh elektrod telah dikaji. Sebagai contoh, cecair ionik bersuhu rendah telah dikatakan berkeupayaan sebagai elektrolit yang baik kepada bateri Li (ion litium)

yang boleh dicas semula. Ini kerana ianya boleh berfungsi pada 4.5 V berbanding dengan elektrolit akueus yang hanya berfungsi pada 1.2 V. Oleh itu, ianya bakal menjadi suatu saingan kepada bateri lain kerana bateri berasaskan ion-Li telah dikenalpasti sebagai suatu bateri yang mempunyai kekonduksian elektrolit yang stabil secara elektrokimia (mempunyai had positif 4.5 V melawan Li) dan mempunyai keupayaan yang tinggi untuk diguna semula. Sebagai contoh, kekonduksiannya boleh mencapai sehingga lima kali lebih tinggi berbanding dengan pelarut bukan akueus atau kombinasi garam yang digunakan dalam bateri-Li [3-5,7,8].

1.4.4 Cecair Ionik Dan Bahan Api

Penggunaan petrol dan diesel sebagai bahan api utama bagi kenderaan bermotor pada hari ini secara langsung telah mengakibatkan kepada peningkatan terhadap pencemaran udara. Ini kerana petrol dan diesel mengandungi sebatian aromatik seperti benzena yang tidak akan terbakar dengan sempurna berbanding dengan hidrokarbon yang berantai lurus. Bahan pencemar ini amat cenderung untuk mendatangkan masalah terhadap kesihatan seperti penyakit kanser. Oleh yang demikian, penggunaan cecair ionik telah dilihat sebagai salah satu alternatif untuk menghasilkan pembakaran bahan api yang sempurna dalam kenderaan bermotor.

Welton dan Dyson dalam kajian mereka telah menemui yang percampuran mangkin yang melarut dalam cecair ionik akan menambahkan atom hidrogen kepada sebatian aromatik pada suhu bilik, lalu bahan api tersebut akan ditukarkan kepada hidrokarbon tepu untuk memberikan pembakaran bahan api yang lengkap dan sekali gus mengurangkan pencemaran daripada enjin [3,4,16]. Ini secara langsung dapat mengurangkan kos terhadap pemeliharaan dan pemuliharaan alam sekitar.

1.5 Penyataan Masalah

Peningkatan mendadak terhadap penggunaan pelarut organik lazim dalam bidang sintesis sejak beberapa dekad yang lalu telah mengakibatkan peningkatan terhadap pencemaran alam sekitar dan kos pengeluaran. Ini kerana kebanyakan pelarut organik lazim tidak boleh digunakan semula, mempunyai tekanan wap yang tinggi, mudah terbakar dan toksik. Penemuan pelarut generasi baru yang dikenali sebagai ‘molten salt’ yang berasaskan kombinasi imidazolium dan anion $Al_2Cl_7^-$, $Fe_2Cl_7^-$ dan lain-lain pada sekitar tahun 1970an telah membuka jalan baru kepada penyelidik untuk menjalankan kajian ke atas pelarut tersebut sehingga ianya terbukti mampu untuk menggantikan peranan pelarut organik lazim dalam hampir semua tindak balas kimia [2-4,16-18]. Antara ciri-ciri penting yang terdapat pada ‘molten salt’ tersebut adalah seperti tekanan wap dan takat lebur yang rendah, stabil pada suhu tinggi, tidak mudah terbakar, kekutuban yang tinggi, melarutkan kebanyakan bahan organik dan tak organik, tidak larut dengan kebanyakan pelarut organik dan boleh digunakan semula. Walau bagaimanapun, ‘molten salt’ yang mempunyai anion jenis polinukleus itu didapati mempunyai kestabilan yang amat rendah, terutama sekali terhadap air dan lembapan. Selain daripada itu, kehadiran unsur logam dalam anionnya didapati turut memberikan sedikit kesan buruk terhadap alam sekitar dan ini tidak banyak membezakannya daripada pelarut organik lazim.

Dalam kajian ini, masalah yang dihadapi oleh penggunaan pelarut organik lazim dan ‘molten salt’ yang berasaskan anion polinukleus akan cuba diselesaikan melalui penggunaan cecair ionik generasi terbaru yang lebih dikenali sebagai ‘green solvent’ atau pelarut mesra alam yang diperolehi daripada terbitan sebatian *N*-heterosiklik yang digabungkan dengan anion mononukleus seperti BF_4^- dan PF_6^- . Ciri-ciri istimewa yang terdapat pada cecair ionik generasi baru ini diramalkan akan melebihi keistimewaan yang terdapat pada ‘molten salt’ yang berasaskan anion polinuklear. Antara keistimewaannya adalah tekanan wap dan takat lebur yang rendah, stabil terhadap air dan lembapan, stabil pada suhu tinggi, tidak mudah terbakar, kekutuban yang tinggi, melarutkan kebanyakan bahan organik dan tak organik, tidak membentuk

pengkoordinatan dengan logam, tidak larut dengan kebanyakan pelarut organik dan boleh digunakan semula. Akhir sekali, cecair ionik ini diramalkan mempunyai sifat mesra alam disebabkan kation dan anion yang digunakan adalah berasaskan sebatian yang kurang merbahaya terhadap alam sekitar.

1.6 Objektif Kajian

Objektif pertama kajian ini adalah untuk mensintesis dan mengkaji potensi sebatian garam terbitan *N*-metilpirolidina untuk digunakan sebagai cecair ionik bagi menggantikan pelarut organik lazim dalam sesuatu tindak balas kimia.

Langkah pertama melibatkan tindak balas pengkuaterneran terhadap sebatian tersebut melalui tindak balas dengan alkil iodida dengan panjang rantai yang berbeza-beza untuk menghasilkan pelbagai garam iodida. Garam tersebut kemudiannya dicirikan dengan melalui penggunaan spektroskopi inframerah, alat pengukur takat lebur digital dan spektroskopi resonans magnet nukleus proton (RMN-¹H).

Langkah kedua adalah tindak balas metatesis ke atas kesemua garam iodida yang berjaya diperolehi melalui tindak balas dengan argentum tetrafluoroborat, argentum heksafluorofosfat dan argentum trifluorometanasulfonat. Kesemua garam tetrafluoroborat, heksafluorofosfat dan trifluorometanasulfonat yang berjaya diperolehi kemudiannya akan dicirikan dengan melalui penggunaan spektroskopi inframerah, alat pengukur takat lebur digital, alat pengukur ketumpatan elektronik dan spektroskopi resonans magnet nukleus proton (RMN-¹H).

Objektif kedua kajian ini mengkaji potensi garam yang mempunyai takat lebur rendah untuk digunakan sebagai cecair ionik dalam beberapa sintesis organik seperti tindak balas Diels-Alder, tindak balas Heck dan Aldol.

BAB II

HASIL DAN PERBINCANGAN

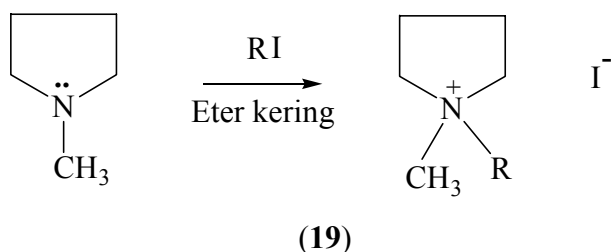
2.1 Kaedah Umum Tindak Balas Pengkuaterneran Dan Metatesis

Secara umumnya kaedah yang telah digunakan untuk mensintesis garam ionik ini terbahagi kepada dua bahagian. Bahagian pertama dikenali sebagai tindak balas pengkuaterneran, manakala bahagian yang keduanya pula dinamakan sebagai tindak balas metatesis.

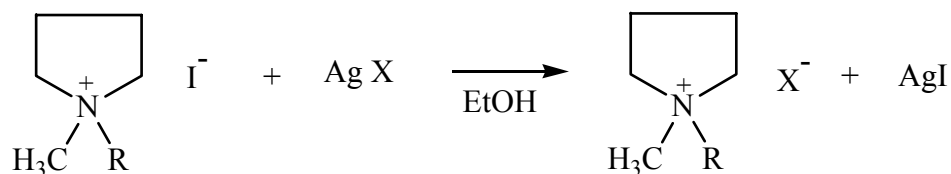
Dalam kajian ini, sebatian *N*-heterosiklik telah diselidiki akan potensinya sebagai cecair ionik bagi menggantikan pelarut organik lazim dalam sintesis organik. Sebatian *N*-metilpirolidina (**19**) telah dipilih untuk digunakan sebagai kation. Bahan tersebut telah ditindakbalaskan dengan beberapa jenis alkil iodida untuk membentuk sebatian garam iodida. Oleh kerana sebatian *N*-metilpirolidina (**19**) mengandungi atom nitrogen yang bersifat bes dan amat nukleofilik, tindak balas yang berlangsung merupakan tindak balas yang melibatkan penyerangan nukleofilik daripada pasangan elektron pencil atom nitrogen tersebut terhadap atom karbon pada kumpulan alkil iodida. Kepantasan tindak balas yang berlaku adalah bergantung kepada panjang rantai sebatian alkil iodida tersebut, dengan semakin panjang rantai karbon pada kumpulan alkil, semakin panjang masa untuk tindak balas tersebut selesai.

Proses metatesis kemudiannya dilakukan ke atas garam iodida tersebut dengan menggunakan sebatian argentum tetrafluoroborat, argentum heksafluorofosfat dan argentum trifluorometanasulfonat untuk menghasilkan masing-masing garam ionik tetrafluoroborat, heksafluorofosfat dan trifluorometanasulfonat. Secara umumnya cara kerja bagi kedua-dua tindak balas tersebut ditunjukkan dalam Skema 2.1:

i) Tindak balas pengkuaterneran



ii) Tindak balas metatesis

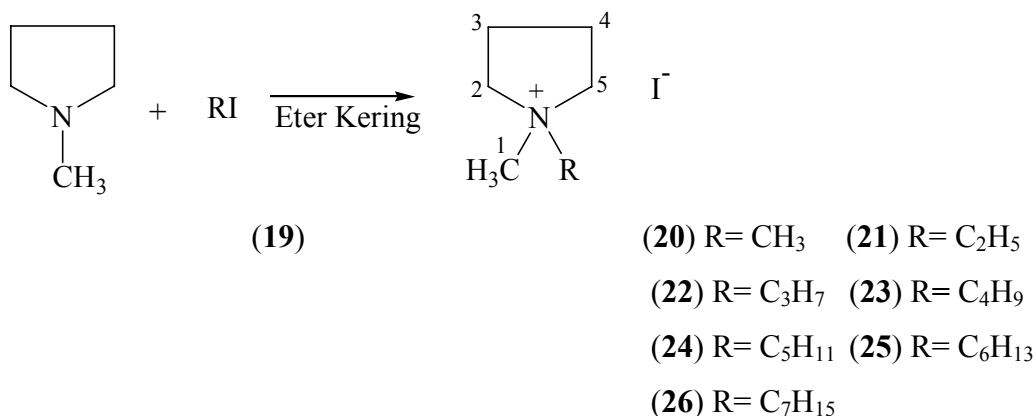


Skema 2.1: Kaedah Umum Bagi Tindak Balas Pengkuaterneran Dan Metatesis *N*-metilpirolidina

Kesemua garam pirolidinium iodida yang dihasilkan melalui tindak balas pengkuaterneran sebatian *N*-metilpirolidina ditukargantikan anionnya dengan anion jenis tetrafluoroborat, heksafluorofosfat dan trifluorometanasulfonat melalui tindak balas metatesis. Penukargantian anion ini dilakukan kerana anion jenis tetrafluoroborat, heksafluorofosfat dan trifluorometanasulfonat lebih stabil terhadap udara dan lembapan berbanding dengan anion jenis iodida [1,2].

Dalam proses metatesis, mendakan kuning argentum iodida termendak keluar serta merta apabila larutan argentum tetrafluoroborat, argentum heksafluorofosfat atau argentum trifluorometanasulfonat ditambahkan ke dalam larutan sebatian pirolidinium iodida. Mendakan kuning argentum iodida tersebut kemudiannya disingkirkan melalui penurasan graviti. Hasil turasan, iaitu garam pirolidinium tetrafluoroborat, heksafluorofosfat atau trifluorometanasulfonat yang terlarut dalam etanol dikumpulkan sebelum disingkirkan pelarutnya melalui penyejatan menggunakan alat *rotary vaporator*.

2.2 Penyediaan Garam Pirolidinium Iodida Daripada Sebatian *N*-metilpirolidina



Skema 2.2: Penyediaan Garam Iodida Daripada Sebatian *N*-metilpirolidina

Penghasilan garam pirolidinium iodida telah dilakukan melalui tindak balas antara *N*-metilpirolidina dengan alkil iodida (metil hingga heksil) di bawah keadaan kering dan bernitrogen. Keadaan ini amat penting bagi mengelakkan garam pirolidinium iodida yang terhasil dari mengalami hidrolisis. Pencirian sifat fizik termasuk takat lebur, kekonduksian molar dan ketumpatan bagi hasil dengan pelbagai kumpulan alkil disenaraikan dalam Jadual 2.1.

Berdasarkan takat lebur garam pirolidinium iodida yang telah diperolehi, didapati panjang rantai karbon alkil pada kation bukanlah faktor utama yang mempengaruhi takat lebur bagi garam tersebut dan sehingga ke hari ini tiada penjelasan tepat yang dapat diberikan oleh para penyelidik untuk menerangkan keadaan ini. Oleh yang demikian, secara umumnya takat lebur akan menjadi lebih tinggi pada sebatian yang mempunyai bentuk kation yang kecil dan simetri berbanding dengan sebatian yang mempunyai kation yang besar dan tidak simetri [1]. Walau bagaimanapun, pada akhir-akhir ini terdapat satu teori yang menyatakan bahawa susunan geometri gelang kation dan anion mungkin memberi kesan terhadap pola takat lebur sesuatu cecair ionik disebabkan cas salah satu atau kedua-dua spesies tersebut tersebar kepada beberapa atom sehingga menyebabkan kation dan anion tidak mampu membentuk kekisi hablur yang lengkap, seterusnya mempunyai takat lebur yang rendah [12]. Namun, sejauh mana kebenaran teori tersebut masih lagi tidak dapat dibuktikan selagi penghasilan hablur tunggal tidak diperolehi untuk mendapatkan struktur sebenar melalui analisis kristalografi sinar-X.

Jadual 2.1: Sifat Fizik Garam Pirolidinium Iodida

| <i>N</i> -metil-alkil pirolidinium Iodida | Takat lebur (°C) | Konduktiviti molar (Λ_M) S cm ² mol ⁻¹ (28 °C) | Ketumpatan (g/cm ³) (28 °C) | Keterlarutan dalam air | Peratus hasil (%) |
|---|------------------|--|--|------------------------|-------------------|
| Alkil | | | | | |
| Metil (20) | >300 | 4026 | 1.22 | Larut | 82.3 |
| Etil (21) | 290-292 | 3938 | 1.27 | Larut | 86.6 |
| Propil (22) | 79-81 | 3885 | 1.32 | Larut | 49.0 |
| Butil (23) | 179-181 | 3916 | 1.46 | Larut | 43.1 |
| Pentil (24) | 187-189 | 3630 | 1.52 | Larut | 83.0 |
| Heksil (25) | 98-100 | 3520 | 1.50 | Larut | 74.9 |
| Heptil (26) | 103-105 | 2530 | 1.54 | Larut | 77.8 |

*NaCl 1×10^{-2} M = 1568 S cm² mol⁻¹

Perbandingan nilai kekonduksian molar antara kesemua garam tersebut dengan garam natrium klorida dalam etanol pada kepekatan 1×10^{-2} M ($1568 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$) telah menunjukkan yang kekonduksian molar garam pirolidinium iodida adalah jauh lebih tinggi ($>2000 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$) berbanding garam ionik biasa. Ini kerana kekonduksian larutan elektrolit bergantung kepada kepekatan pembawa cas atau ion. Jika kepekatan ion tinggi, kekonduksian adalah tinggi, dan sebaliknya. Selain daripada itu, faktor seperti jenis pelarut, darjah penceraian, saiz ion, pergerakan ion dan suhu juga turut mempengaruhi nilai kekonduksian molar sesuatu garam [8]. Kekonduksian molar semua garam pirolidinium iodida dalam pelarut etanol pada kepekatan 1×10^{-2} M menurun dengan peningkatan saiz kation. Keadaan ini dapat diterangkan dengan melihat kepada perbezaan saiz dan pergerakan bebas anion garam tersebut, iaitu nilai kekonduksian molarnya adalah tinggi disebabkan anion yang bersaiz besar dan bebas bergerak serta berpasangan dengan kation yang bersaiz kecil. Akan tetapi pertambahan saiz kation yang semakin besar dan melebihi saiz anion telah meningkatkan daya tarikan elektrostatik terhadap anion dan mengurangkan kekerapan pergerakannya dan secara langsung turut mengurangkan nilai bagi kekonduksian molarnya. Oleh itu, terbukti yang anion memainkan peranan utama dalam menentukan nilai kekonduksian molarnya, manakala kesan saiz kation hanyalah sebagai faktor sampingan sahaja.

Ketumpatan bagi kesemua garam pirolidinium iodida didapati meningkat dengan peningkatan saiz sebatian garamnya. Ini kerana sebatian yang bersaiz besar akan mempunyai ketumpatan yang lebih tinggi berbanding dengan yang mempunyai saiz yang kecil [1]. Selain daripada itu, garam pirolidinium iodida didapati melarut dalam air dan pelarut berkutub yang lain. Ini mempunyai kaitan dengan daya Van der Waals dan ikatan hidrogen, iaitu pengurangan saiz anion akan turut mengurangkan interaksi Van der Waals, tetapi akan meningkatkan pula interaksi elektrostastik melalui ikatan hidrogen [1].

Daripada segi kestabilan pula, garam iodida didapati tidak stabil terhadap udara dan lembapan yang menyebabkan garam iodida melembap cair apabila terdedah kepada kedua-dua keadaan tersebut. Pernyataan tersebut boleh menerangkan mengapa peratus

hasil untuk garam pirolidinium iodida diperolehi pada peratus hasil yang rendah. Oleh itu, seperti yang dijangkakan, faktor anionnya adalah merupakan faktor utama mengapa sesuatu cecair ionik stabil terhadap udara dan lembapan.

2.2.1 Analisis Spektroskopi RMN-¹H Bagi Garam Pirolidinium Iodida

Spektrum RMN-¹H bagi sebatian ionik *N,N*-dimetilpirolidinium iodida (**20**) (Lampiran 1) menunjukkan kehadiran puncak singlet di δ 2.06 terkamir sebanyak empat proton yang dipadankan dengan proton dua kumpulan metilena pada C-3 dan C-4 yang kurang terperisai oleh ion N⁺. Ini menyebabkan resonans proton tersebut berlaku pada medan tinggi. Puncak singlet pada δ 3.07 terkamir untuk enam proton bersesuaian dengan kehadiran dua kumpulan metil di C-1 dan C-6 yang berikatan terus dengan ion N⁺ yang memerisai proton-proton tersebut. Puncak triplet pada δ 3.45 dengan kamiran empat proton yang dipadankan dengan proton dua kumpulan metilena pada C-2 dan C-5.

Spektrum RMN-¹H bagi sebatian ionik *N*-etil-*N*-metilpirolidinium iodida (**21**) (Lampiran 2) pula menunjukkan kehadiran puncak triplet pada δ 1.24 yang terkamir bersamaan tiga proton metil pada C-7, manakala puncak multiplet pada δ 3.40 pula terkamir sebanyak enam proton yang dipadankan dengan proton tiga kumpulan metilena pada atom C-2, C-5 dan C-6. Puncak multiplet pada δ 2.05 terkamir sebanyak empat proton yang dipadankan dengan proton dua kumpulan metilena C-3 dan C-4. Terakhir sekali ialah puncak singlet pada δ 2.94 yang terkamir sebanyak tiga proton yang bersesuaian dengan resonans proton pada kumpulan metil C-1 yang mengalami pemerisai oleh ion N⁺ dan muncul di medan yang lebih rendah.

Pada Spektrum RMN-¹H sebatian ionik *N*-metil-*N*-propilpirolidinium iodida (**22**) (Lampiran 3), puncak triplet yang muncul pada δ 0.87 telah terkamir sebanyak tiga proton yang bersesuaian dengan resonans proton pada kumpulan metil pada C-8. Satu lagi puncak multiplet di δ 1.67 telah terkamir sebanyak dua proton dan dipadankan

sebagai proton metilena pada C-7. Puncak multiplet pada δ 2.05 pula telah memberikan nilai kamiran yang bersamaan dengan empat proton yang dipadankan dengan proton dua kumpulan metilena C-3 dan C-4. Kesan pemerisaian ke atas kumpulan metil C-1 oleh ion N^+ pula telah memberikan satu puncak singlet pada δ 2.97, manakala penyerapan multiplet pada δ 3.27 pula telah dipadankan dengan dua proton yang dipadankan dengan proton dua kumpulan metilena pada C-6. Akhir sekali adalah puncak penyerapan multiplet pada δ 3.45. Puncak tersebut telah terkamir bersesuaian dengan empat proton yang dipadankan dengan proton dua kumpulan metilena pada C-2 dan C-5.

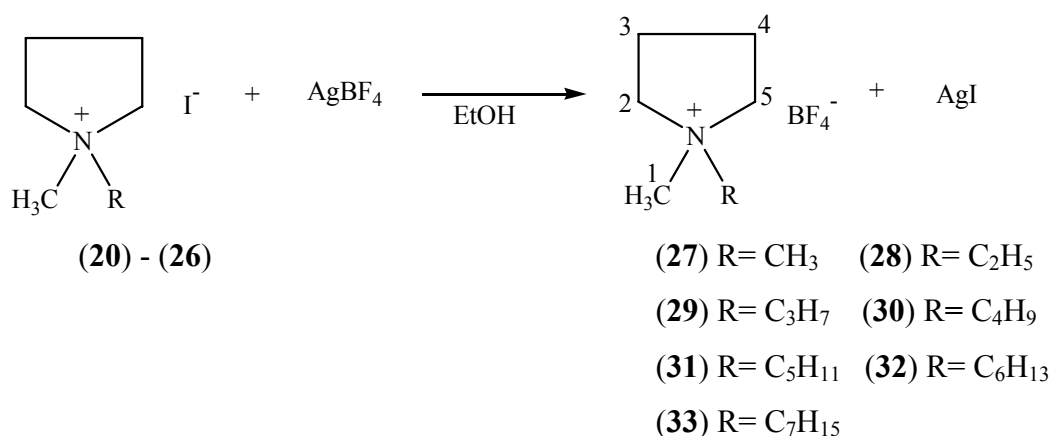
Pada spektrum RMN- 1H sebatian ionik *N*-butil-*N*-metilpirolidinium iodida (**23**) (Lampiran 4) terdapatnya puncak triplet pada δ 0.90 dengan nilai pemalar gandingan spin 8.0 Hz. Puncak tersebut telah terkamir bersamaan tiga proton dan dipadankan dengan kumpulan metil pada C-9. Puncak sextet pada δ 1.28 pula telah terkamir menyamai dua proton metilena pada C-8, manakala satu lagi puncak multiplet pada δ 1.65 pula telah memberikan nilai kamiran bersamaan dua proton metilena C-7. Puncak multiplet pada δ 2.04 telah memberikan nilai kamiran yang bersamaan dengan empat proton yang dipadankan dengan proton dua kumpulan metilena pada C-3 dan C-4. Kesan pemerisaian pada kumpulan metil C-1 pula telah dikenalpasti memberikan puncak penyerapan singlet pada δ 2.96, manakala penyerapan multiplet pada δ 3.27 pula telah dipadankan dengan resonans dua proton metilena pada C-6. Akhir sekali adalah puncak penyerapan multiplet pada δ 3.45 yang terkamir bersamaan empat proton yang dipadankan dengan proton dua kumpulan metilena C-2 dan C-5.

Pada spektrum RMN- 1H sebatian ionik *N*-metil-*N*-pentilpirolidinium iodida (**24**) (Lampiran 5), puncak triplet pada δ 0.85 dengan nilai pemalar gandingan spin 8.0 Hz telah dipadankan dengan kumpulan metil pada C-10. Puncak multiplet yang dicerap pada δ 1.27 pula telah terkamir sebanyak empat proton yang dipadankan dengan proton dua kumpulan metilena pada C-8 dan C-9. Satu lagi puncak kuintet pada δ 1.65 pula telah memberikan nilai kamiran bersamaan dua proton metilena pada C-7. Seperti spektrum RMN- 1H garam pirolidinium iodida yang sebelumnya, puncak multiplet pada δ 2.05 telah dipadankan dengan empat proton yang dipadankan dengan proton dua

kumpulan metilena yang berikat pada C-3 dan C-4. Kumpulan proton metil C-1 pula telah dikenalpasti memberikan satu puncak penyerapan singlet pada δ 2.96, manakala penyerapan multiplet pada δ 3.27 pula telah dipadankan dengan dua proton metilena pada C-6. Akhir sekali puncak penyerapan multiplet pada δ 3.43 telah terkamir sebanyak empat proton yang dipadankan dengan proton dua kumpulan metilena pada C-2 dan C-5.

Pada spektrum RMN-¹H sebatian ionik *N*-heksil-*N*-metilpirolidinium iodida (**25**) (Lampiran 6) dan *N*-heptil-*N*-metilpirolidinium iodida (**26**) (Lampiran 7) pula, didapati tidak terdapat banyak perbezaan yang ketara pada spektrum tersebut melainkan terdapatnya pertambahan bilangan proton pada C-10 bagi heksil dan C-11 bagi heptil apabila berlaku pertambahan homolog kumpulan alkil yang berikatan pada ion N⁺ pada sekitar penyerapan δ 1.26. Sebagai kesimpulan, kesemua garam pirolidinium iodida telah berjaya disintesis dan spektrum RMN-¹H bagi kesemua garam tersebut bersetuju dengan formula struktur yang dicadangkan.

2.3 Penyediaan Garam Tetrafluoroborat Daripada Garam Pirolidinium Iodida



Skema 2.3: Penyediaan Garam Pirolidinium Tetrafluoroborat Daripada Garam Pirolidinium Iodida

Tindak balas metatesis antara garam pirolidinium iodida (**20**) hingga (**26**) dengan argentum tetrafluoroborat dalam etanol di bawah keadaan kering dan bernitrogen menghasilkan mendakan kuning argentum iodida. Mendakan kuning tersebut disingkirkan secara penurasan. Pengumpulan dan penyejatan hasil turasan akan membentuk garam ionik atau cecair ionik pirolidinium tetrafluoroborat (**27**) hingga (**33**) dengan peratus berat hasil antara 77.8-95.0 %. Pencirian sifat fizik termasuk takat lebur, ketumpatan dan kekonduksian molar bagi hasil dengan pelbagai kumpulan alkil disenaraikan dalam Jadual 2.2.

Jadual 2.2: Sifat Fizik Garam Pirolidinium Tetrafluoroborat

| <i>N</i> -metil- alkil pirolidinium Tetrafluoroborat | Takat lebur (°C) | Konduktiviti molar (Λ_M) S $\text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ (28°C) | Ketumpatan (g/cm^3) (28°C) | Keterlarutan dalam air | Peratus hasil (%) |
|--|------------------------|--|--|---------------------------|----------------------|
| Alkil | | | | | |
| Metil (27) | >300 | 3266 | 1.09 | Larut | 95.0 |
| Etil (28) | 285-287 | 3234 | 1.07 | Larut | 77.8 |
| Propil (29) | Cecair | 3010 | 1.12 | Larut | 84.5 |
| Butil (30) | 155-157 | 2880 | 1.14 | Larut | 82.6 |
| Pentil (31) | 181-183 | 2720 | 1.23 | Larut | 91.7 |
| Heksil (32) | 70-72 | 2530 | 1.38 | Larut | 92.3 |
| Heptil (33) | 87-89 | 2270 | 1.44 | Larut | 81.5 |

*NaCl $1 \times 10^{-2} \text{ M} = 1568 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

Berdasarkan takat lebur garam pirolidinium tetrafluoroborat dalam Jadual 2.2, panjang rantai karbon alkil pada kation masih lagi tidak mempengaruhi takat lebur bagi garam tersebut. Walau bagaimanapun, pertukaran anion dari iodida kepada tetrafluoroborat telah merendahkan takat lebur garam tersebut. Namun, sejauh mana besarnya peranan yang dimainkan oleh panjang rantai karbon, R, dan anion terhadap takat lebur sesuatu cecair ionik dan garam ionik masih lagi dikaji oleh ramai penyelidik di seluruh dunia.

Daripada data ujian kekonduksian molar yang diperolehi, kekonduksian molar semua garam tetrafluoroborat di dalam pelarut etanol pada kepekatan 1×10^{-2} M turut menurun dengan peningkatan saiz kation. Keadaan ini dapat diterangkan dengan melihat kepada perbezaan saiz dan pergerakan bebas anion garam tetrafluoroborat tersebut, iaitu nilai kekonduksian molar pada mulanya adalah tinggi disebabkan oleh anion yang bersaiz besar dan bebas bergerak serta berpasangan dengan kation yang bersaiz kecil. Akan tetapi pertambahan saiz kation yang semakin besar dan melebihi saiz anion telah meningkatkan daya tarikan elektrostatik terhadap anion dan mengurangkan kekerapan pergerakannya dan secara langsung turut mengurangkan nilai bagi kekonduksian molarnya. Oleh itu, terbukti yang anion memainkan peranan utama dalam menentukan nilai kekonduksian molarnya, manakala kesan saiz kation hanyalah sebagai faktor sampingan sahaja.

Ketumpatan bagi semua garam tetrafluoroborat pula didapati turut meningkat dengan peningkatan saiz sebatian garamnya. Ini kerana sebatian yang bersaiz besar akan mempunyai ketumpatan yang lebih tinggi berbanding dengan yang mempunyai saiz yang kecil [1].

Dari segi keterlarutan pula, kesemua garam tetrafluoroborat larut dalam air dan pelarut berkutub yang lain. Keterlarutan bagi garam tetrafluoroborat didapati paling tinggi berbanding garam iodida dan keterlarutannya semakin meningkat dengan pertambahan saiz kationnya terhadap saiz anion. Ini mempunyai kaitan dengan daya Van der Waals dan ikatan hidrogen, di mana pengurangan saiz anion akan turut mengurangkan interaksi Van der Waals, tetapi akan meningkatkan pula interaksi elektrostastik melalui ikatan hidrogen [1].

Daripada segi kestabilan, semua garam tetrafluoroborat amat stabil terhadap udara dan lembapan berbanding dengan garam iodida. Oleh itu, seperti yang dijangkakan, faktor anionnya adalah merupakan sebab utama mengapa garam tersebut stabil terhadap udara dan lembapan.

2.3.1 Analisis Unsur Dan Spektroskopi Bagi Garam Pirolidinium Tetrafluoroborat

Spektrum RMN-¹H bagi kesemua garam pirolidinium tetrafluoroborat (Lampiran 8-14) yang telah dirakamkan di dalam pelarut DMSO-*d*₆ dan CDCl₃, mendapati struktur kesemua garam pirolidinium tetrafluoroborat hampir sama dengan kesemua garam pirolidinium iodida. Ini kerana pertukaran anion iodida kepada tetrafluoroborat pada keadaan bebas tidak memberikan sebarang kesan terhadap susunan proton dan formula struktur garam tersebut.

Bagi menentukan kehadiran unsur karbon, hidrogen dan nitrogen pada setiap garam tersebut, analisis unsur CHN telah dilakukan. Peratus kehadiran setiap unsur dalam garam (27)-(33) boleh diperhatikan pada Jadual 2.3.

Jadual 2.3: Analisis Unsur CHN Garam Pirolidinium Tetrafluoroborat

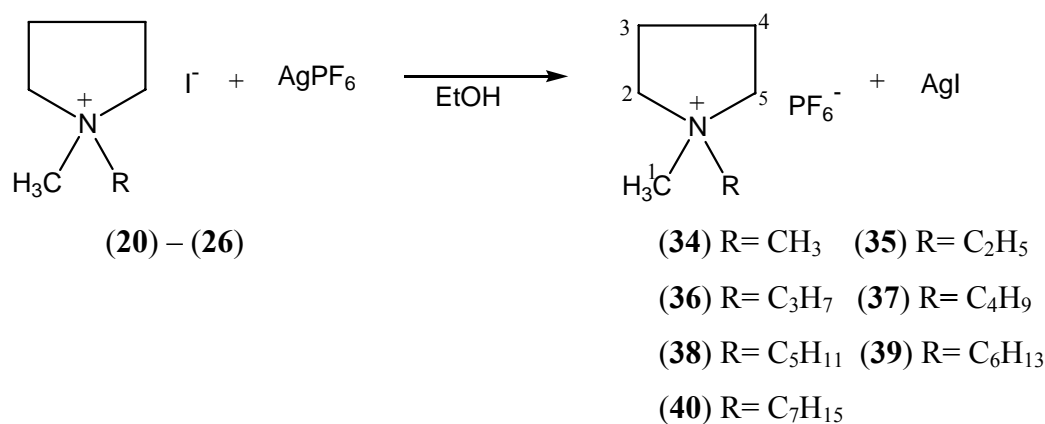
| Unsur Garam | % Karbon | % Hidrogen | % Nitrogen |
|----------------|------------------|----------------|----------------|
| 27 | 38.52 (38.54) | 7.57 (7.55) | 7.50 (7.49) |
| 28 | 41.80 (41.83) | 8.04 (8.02) | 6.98 (6.97) |
| 29 | 44.66 (44.69) | 8.46 (8.44) | 6.53 (6.51) |
| 30 | 47.23 (47.20) | 8.78 (8.80) | 6.14 (6.12) |
| 31 | 49.37 (49.41) | 9.09 (9.12) | 5.78 (5.76) |
| 32 | 51.42 (51.39) | 9.40 (9.41) | 5.43 (5.45) |
| 33 | 53.18 (53.16) | 9.66 (9.67) | 5.15 (5.17) |

*Nilai dalam kurungan menunjukkan nilai hitungan unsur dalam sebatian

Berdasarkan daripada data analisis unsur CHN yang diperolehi, didapati nilai peratusan setiap unsur yang diperolehi melalui eksperimen adalah menghampiri dengan

nilai hitungan. Ini adalah kerana garam tetrafluoroborat yang telah berjaya disintesis mempunyai ketulenan yang tinggi. Oleh yang demikian, kesemua formula molekul sebatian garam tetrafluoroborat yang dicadangkan telah dipersetujui.

2.4 Penyediaan Garam Heksafluorofosfat Daripada Garam Pirolidinium Iodida



Skema 2.4: Penyediaan Garam Pirolidinium Heksafluorofosfat Daripada Garam Pirolidinium Iodida

Tindak balas metatesis antara garam pirolidinium iodida (20) hingga (26) dengan argentum heksafluorofosfat dalam etanol di bawah keadaan kering dan bernitrogen menghasilkan mendakan kuning argentum iodida. Mendakan kuning tersebut disingkirkan secara penurasan. Pengumpulan dan penyejatan hasil turasan akan membentuk garam ionik atau cecair ionik heksafluorofosfat (34) hingga (40) dengan peratus berat hasil antara 41.7-94.8 %. Pencirian sifat fizik termasuk takat lebur, ketumpatan dan kekonduksian molar bagi hasil dengan pelbagai kumpulan alkil disenaraikan dalam Jadual 2.4.

Jadual 2.4: Sifat Fizik Garam Pirolidinium Heksafluorofosfat

| N-metil-alkil pirolidinium Heksafluorofosfat | Takat lebur (°C) | Konduktiviti molar (Λ_M) S $\text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ (28 °C) | Ketumpatan (g/cm^3) (28 °C) | Keterlarutan dalam air | Peratus hasil (%) |
|--|------------------------|---|---|---------------------------|-------------------------|
| Alkil | | | | | |
| Metil (34) | >300 | 2430 | 1.06 | Larut | 41.7 |
| Etil (35) | 245-247 | 2625 | 1.16 | Larut | 46.2 |
| Propil (36) | 83-85 | 3045 | 1.22 | Larut | 74.1 |
| Butil (37) | 84-86 | 3267 | 1.34 | Larut | 89.7 |
| Pentil (38) | 197-199 | 3413 | 1.38 | Larut | 43.3 |
| Heksil (39) | 207-209 | 3465 | 1.27 | Larut | 44.7 |
| Heptil (40) | 97-99 | 3520 | 1.87 | Larut | 94.8 |

*NaCl $1 \times 10^{-2} \text{ M} = 1568 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

2.4.1 Analisis Unsur Dan Spektroskopi Bagi Garam Pirolidinium Heksafluorofosfat

Spektrum RMN- ^1H bagi kesemua garam pirolidinium heksafluorofosfat (Lampiran 15-21) yang telah dirakamkan dalam pelarut DMSO- d_6 , mendapati struktur garam pirolidinium heksafluorofosfat hampir sama dengan garam pirolidinium iodida dan pirolidinium tetrafluoroborat. Ini kerana pertukaran anion iodida kepada tetrafluoroborat atau heksafluorofosfat pada keadaan bebas tidak memberikan sebarang kesan terhadap susunan proton dan formula struktur.

Bagi menentukan peratusan unsur karbon, hidrogen dan nitrogen pada kesemua garam tersebut, analisis unsur CHN telah dilakukan. Peratusan kehadiran setiap unsur dapat diperhatikan pada Jadual 2.5.

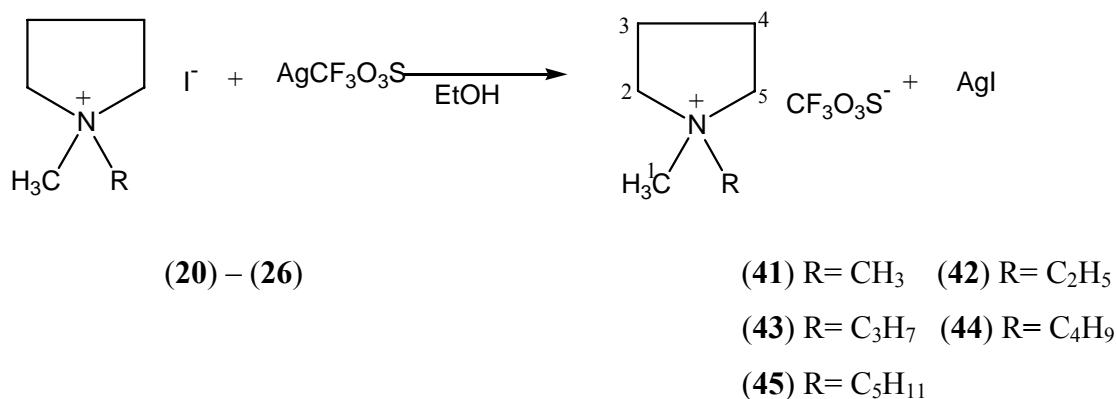
Berdasarkan daripada data analisis unsur CHN yang diperolehi, nilai peratusan setiap unsur yang diperolehi melalui eksperimen didapati menghampiri dengan nilai hitungan. Oleh yang demikian, kesemua formula molekul sebatian garam heksafluorofosfat yang dicadangkan telah dipersetujui.

Jadual 2.5: Analisis Unsur CHN Garam Pirolidinium Heksafluorofosfat

| Unsur Garam | % Karbon | % Hidrogen | % Nitrogen |
|----------------|------------------|----------------|----------------|
| 34 | 29.36 (29.40) | 5.78 (5.76) | 5.73 (5.71) |
| 35 | 32.46 (32.44) | 6.20 (6.22) | 5.42 (5.41) |
| 36 | 35.16 (35.18) | 6.64 (6.64) | 5.15 (5.13) |
| 37 | 37.65 (37.68) | 7.04 (7.02) | 4.89 (4.88) |
| 38 | 39.86 (39.87) | 7.34 (7.36) | 4.68 (4.65) |
| 39 | 41.88 (41.91) | 7.65 (7.67) | 4.49 (4.44) |
| 40 | 43.79 (43.77) | 7.98 (7.97) | 4.22 (4.25) |

*Nilai dalam kurungan menunjukkan nilai hitungan unsur dalam sebatian

2.5 Penyediaan Garam Trifluorometanasulfonat Daripada Garam Pirolidinium Iodida



Skema 2.5: Penyediaan Garam Pirolidinium Trifluorometanasulfonat Daripada Garam Pirolidinium Iodida

Garam *N*-alkil-*N*-metilpirolidinium trifluorometanasulfonat disediakan melalui tindak balas metatesis ke atas garam iodida (20) - (26). Dalam tindak balas ini berlaku pertukaran anion antara ion iodida dengan ion trifluorometanasulfonat. Sebagaimana yang diketahui garam-garam iodida merupakan garam yang tidak stabil terhadap udara dan lembapan sekitaran maka dengan pertukaran anion ini telah menghasilkan garam trifluorometanasulfonat yang lebih stabil terhadap udara sekitaran. Garam *N*-alkil-*N*-metilpirolidinium trifluorometanasulfonat (41)-(45) diperolehi dengan peratusan hasil antara 40% hingga 91 %. Mendakan argentum iodida yang terbentuk disingkirkan melalui penurasan graviti.

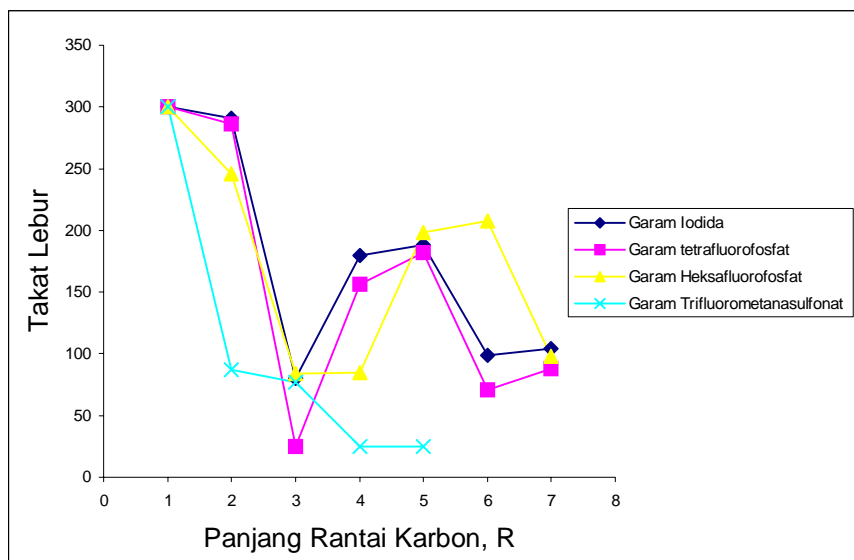
2.5.1 Pencirian Sifat Fizik Bagi Garam Heksafluorofosfat Dan Trifluorometanasulfonat

Pencirian sifat fizik termasuk takat lebur, ketumpatan dan kekonduksian molar bagi garam trifluorometanasulfonat boleh diperhatikan dalam Jadual 2.6.

Jadual 2.6: Sifat Fizik Garam Trifluorometanasulfonat

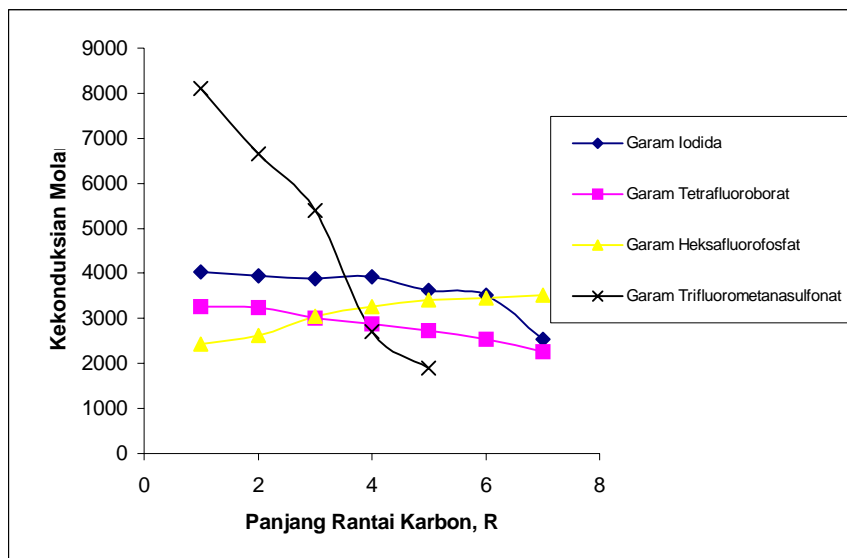
| <i>N</i> -metil-alkil pirolidinium Trifluorometanasulfonat | Takat lebur (°C) | Konduktiviti molar (Λ_M) S $\text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ (28 °C) | Ketumpatan (g/cm^3) (28 °C) | Peratus hasil (%) |
|--|---------------------|---|---|----------------------|
| Alkil | | | | |
| Metil (41) | >300 | 8100 | 0.08 | 45.0 |
| Etil (42) | 87-89 | 6650 | 0.17 | 45.0 |
| Propil (43) | 77-79 | 5400 | 0.22 | 47.0 |
| Butil (44) | <25.0 | 2700 | 1.03 | 89.6 |
| Pentil (45) | <25.0 | 1900 | 1.59 | 90.3 |

Pertukaran anion iodida kepada heksafluorofosfat dan trifluorometanasulfonat didapati turut merendahkan takat lebur garam tersebut. Seperti yang telah diterangkan sebelum ini, sebesar mana peranan yang dimainkan oleh anion terhadap takat lebur sesuatu cecair ionik dan garam ionik masih lagi tidak diketahui dengan tepat. Walau bagaimanapun, berdasarkan graf pada Rajah 2.1, panjang rantai karbon alkil pada kation bukanlah menjadi faktor utama untuk mendapatkan cecair ionik atau garam ionik yang bertakat lebur rendah, malahan sehingga ke hari ini tiada penjelasan tepat dapat diberikan oleh para penyelidik untuk menerangkan keadaan ini. Oleh yang demikian, untuk mengkaji faktor yang mempengaruhi takat lebur sesuatu cecair ionik atau garam ionik, maka hablur tunggalnya haruslah diperolehi terlebih dahulu untuk mendapatkan struktur sebenar melalui analisis kristalografi sinar-X. Hanya melalui cara ini, penyelidik akan dapat memerhatikan susunan geometri gelang kation dan anion serta kesannya terhadap pola takat lebur sesuatu cecair ionik [12].



Rajah 2.1: Kesan Panjang Rantai Karbon, R, Terhadap Takat Lebur Garam Ionik

Berdasarkan daripada graf kekonduksian molar garam melawan panjang rantai karbon, R, yang diplotkan pada Rajah 2.2, kekonduksian molar semua garam iodida, tetrafluoroborat dan trifluorometanasulfonat di dalam pelarut etanol pada kepekatan 1×10^{-2} M menurun dengan peningkatan saiz kation, manakala kekonduksian molar bagi garam heksafluorofosfat dalam pelarut etanol pada kepekatan 1×10^{-2} M pula meningkat sejajar dengan peningkatan saiz kationnya. Keadaan ini dapat diterangkan dengan melihat kepada perbezaan saiz dan pergerakan bebas anion garam tersebut, di mana anion heksafluorofosfat yang bersaiz besar berbanding saiz kation akan mempunyai kekonduksian molar yang lebih rendah. Walau bagaimanapun, kekonduksian molarnya semakin meningkat sejajar dengan pertambahan saiz kation yang menyamai saiz anion. Keadaan ini berbeza dengan garam iodida, tetrafluoroborat dan trifluorometanasulfonat di mana nilai kekonduksian molarnya adalah tinggi disebabkan oleh anion yang bersaiz besar dan bebas bergerak serta berpasangan dengan kation yang bersaiz kecil. Akan tetapi pertambahan saiz kation yang semakin besar dan melebihi saiz anion telah meningkatkan daya tarikan elektrostatik terhadap anion dan mengurangkan kekerapan pergerakannya dan secara langsung turut mengurangkan kekonduksian molarnya.



Rajah 2.2: Kesan Panjang Rantai Karbon, R, Terhadap Kekonduksian Molar Garam Ionik

Dari segi ketumpatan pula, didapati ketumpatan bagi kesemua garam heksafluorofosfat dan trifluorometanasulfonat turut meningkat dengan peningkatan saiz sebatian garamnya. Ini kerana sebatian yang bersaiz besar akan mempunyai ketumpatan yang lebih tinggi berbanding dengan yang mempunyai saiz yang kecil [1].

Garam heksafluorofosfat dan trifluorometanasulfonat turut melarut dengan baik di dalam air dan pelarut berkutub yang lain. Keterlarutannya semakin meningkat dengan pertambahan saiz kationnya terhadap saiz anion. Walau bagaimanapun, garam tetrafluoroborat didapati paling tinggi ketelarutannya berbanding garam iodida dan heksafluorofosfat. Ini mempunyai kaitan dengan daya Van der Waals dan ikatan hidrogen, di mana pengurangan saiz anion akan turut mengurangkan interaksi Van der Waals, tetapi akan meningkatkan pula interaksi elektrostastik melalui ikatan hidrogen [1].

Daripada segi kestabilan pula, garam heksafluorofosfat dan trifluorometanasulfonat, didapati amat stabil terhadap udara dan lembapan berbanding

dengan garam iodida dan tetrafluoroborat. Oleh itu, seperti yang dijangkakan, faktor anionnya adalah merupakan sebab utama mengapa garam tersebut stabil terhadap udara dan lembapan.

2.5.2 Analisis Spektroskopi Bagi Garam Trifluorometanasulfonat

Spektrum RMN-¹H bagi kesemua garam pirolidinium trifluorometanasulfonat (Lampiran 22-26) yang telah dirakamkan dalam pelarut DMSO-*d*₆, mendapati struktur garam pirolidinium trifluorometanasulfonat hampir sama dengan garam pirolidinium iodida, pirolidinium tetrafluoroborat dan pirolidinium heksafluorofosfat. Ini kerana pertukaran anion iodida kepada tetrafluoroborat, heksafluorofosfat atau trifluorometanasulfonat pada keadaan bebas tidak memberikan sebarang kesan terhadap susunan proton dan formula struktur.

2.6 Penggunaan Cecair Ionik Dalam Sintesis Organik

Salah satu cabang kimia yang dijangkakan bakal mengalami kesan terhadap peningkatan penggunaan cecair ionik adalah bidang sintesis. Ini kerana penggunaan cecair ionik sebagai pelarut alternatif dalam sintesis organik akan memberikan beberapa kelebihan dari segi peratus hasil, masa tindak balas yang singkat, kebolehan diperoleh serta diguna semula dan bersifat mesra alam. Kelebihan tersebut secara langsung akan memberikan keuntungan yang besar terhadap umat manusia, baik dari segi ekonomi mahu pun alam sekitar.

Berdasarkan sifat fizik seperti takat lebur dan kestabilan kesemua garam pirolidinium iodida, tetrafluoroborat, heksafluorofosfat dan trifluorometanasulfonat yang diperolehi, garam *N*-metil-*N*-propilpirolidinium tetrafluoroborat, [Mpplim]BF₄ (**29**) dan *N*-butil-*N*-metilpirolidinium trifluorometanasulfonat ([Bmplim] CF₃SO₃) (**42**) telah

dipilih untuk digunakan sebagai pelarut dalam tiga tindak balas sintesis organik, iaitu tindak balas Diles-Alder, Heck dan Aldol disebabkan kewujudannya sebagai cecair pada suhu $<25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (suhu bilik) dan sifat kestabilannya yang baik. Walau bagaimanapun, kesemua garam tetrafluoroborat, heksafluorofosfat dan trifluorometanasulfonat lain yang bertakat lebur $>25\text{ }^{\circ}\text{C}$ masih boleh digunakan sebagai pelarut, iaitu dengan cara meleburkan kesemua garam tersebut terlebih dahulu sebelum sesuatu bahan tindak balas dicampurkan.

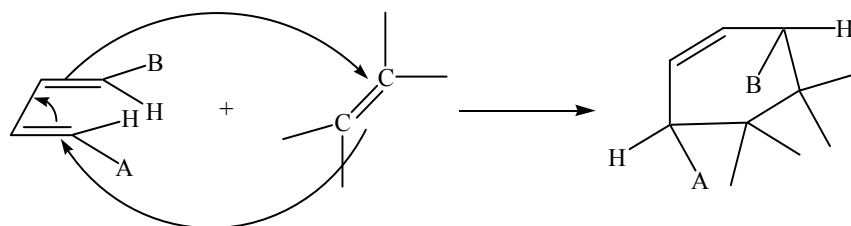
2.7 Tindak Balas Diels-Alder

Tindak balas pembentukan sebatian gelang berahli enam merupakan antara tindak balas yang penting dalam sintesis kerana kebanyakan sebatian semulajadi terdiri daripada rangka ini. Dengan tindak balas perisiklik, gelang enam ahli boleh disediakan melalui tindak balas penambahan diena kepada dienofil. Tindak balas yang terkenal ini dinamakan sebagai tindak balas Diels-Alder [17-19].

Kedua-dua bahan pemula dalam tindak balas Diels-Alder dikelaskan sebagai diena (sistem berkonjugat 4 elektron π) dan dienofil (sistem 2 elektron π). Lazimnya diena mungkin juga berfungsi sebagai dienofil sekiranya ia bertindak balas pada hanya satu daripada ikatan ganda dua. Mekanisme ringkas mengenai pembentukan ikatan ini boleh dilihat pada Skema 2.6.

Untuk bertindakbalas, diena dan dienofil memerlukan tenaga untuk menguja elektron dari $\text{OMTR}_{\text{dienofil}}$ ke $\text{OMIT}_{\text{diena}}$ untuk membentuk ikatan *antara* permukaan atau *supra* permukaan. Tindak balas siklotambahan ini boleh berlaku melalui dua cara, iaitu secara terma (memerlukan tenaga haba) atau fotokimia (memerlukan tenaga daripada cahaya Ultra Lembayung). Sekiranya tindak balas dilakukan secara terma, ikatan *supra* permukaan akan diramalkan berlaku antara orbital molekul dienofil dan

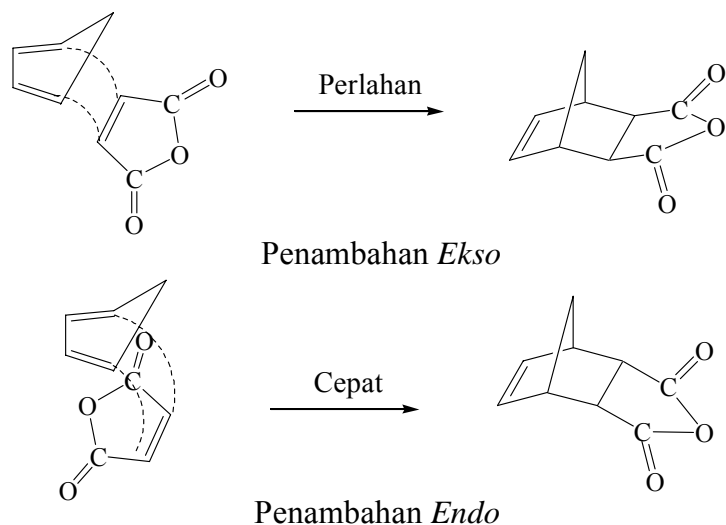
diena, manakala ikatan *antara* permukaan pula cenderung berlaku sekiranya tindak balas dilakukan secara fotokimia [19].



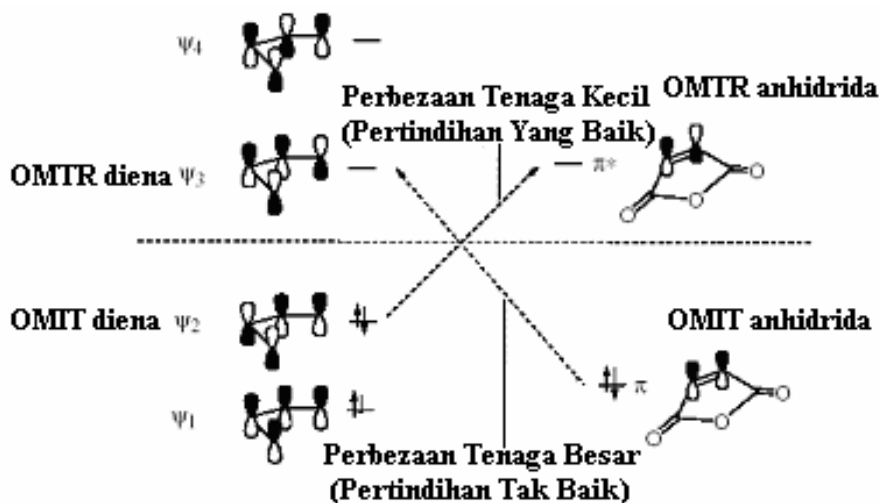
Skema 2.6: Penghasilan Gelang Berahli Enam

Dalam tindak balas Diels-Alder, kumpulan penukarganti pada diena dan dienofil akan mempengaruhi kadar tindak balas. Diena yang mempunyai kumpulan penderma elektron dan dienofil yang mempunyai kumpulan penarik elektron akan membantu tindak balas berlaku. Ini adalah kerana kumpulan penarik elektron pada dienofil akan menurunkan tenaga $OMTR_{dienofil}$ dan seterusnya mendekati perbezaan dengan tenaga $OMIT_{diena}$. Keadaan tersebut akan menambahkan interaksi antara ikatan pada keadaan peralihan. Jika dienofil yang bertindak balas bertukarganti, dua stereoisomer konfigurasi mungkin terbentuk, iaitu *endo* dan *ekso* [17-19]. Dua kemungkinan orientasi yang diperolehi ditunjukkan pada Skema 2.7.

Stereoisomer *ekso* terbentuk apabila bahan bertindak balas iaitu dienofil berada pada kedudukan membelakangkan diena, manakala pembentukan stereoisomer *endo* pula terjadi apabila kedua bahan tersebut berada pada kedudukan bertentangan antara satu sama lain. Walau bagaimanapun, menurut Teori Orbital Molekul, stereoisomer *endo* lebih mudah untuk terbentuk berbanding *ekso*. Ini berlaku disebabkan pada fasa peralihannya lebih stabil dan memerlukan tenaga yang rendah supaya membolehkan tindak balas berlaku dengan pantas untuk membenarkan pertindihan elektron π yang maksimum berlaku. Sebagai contoh, interaksi orbital molekul untuk tindak balas Diels-Alder antara dienofil dengan diena boleh diperhatikan pada Skema 2.8.



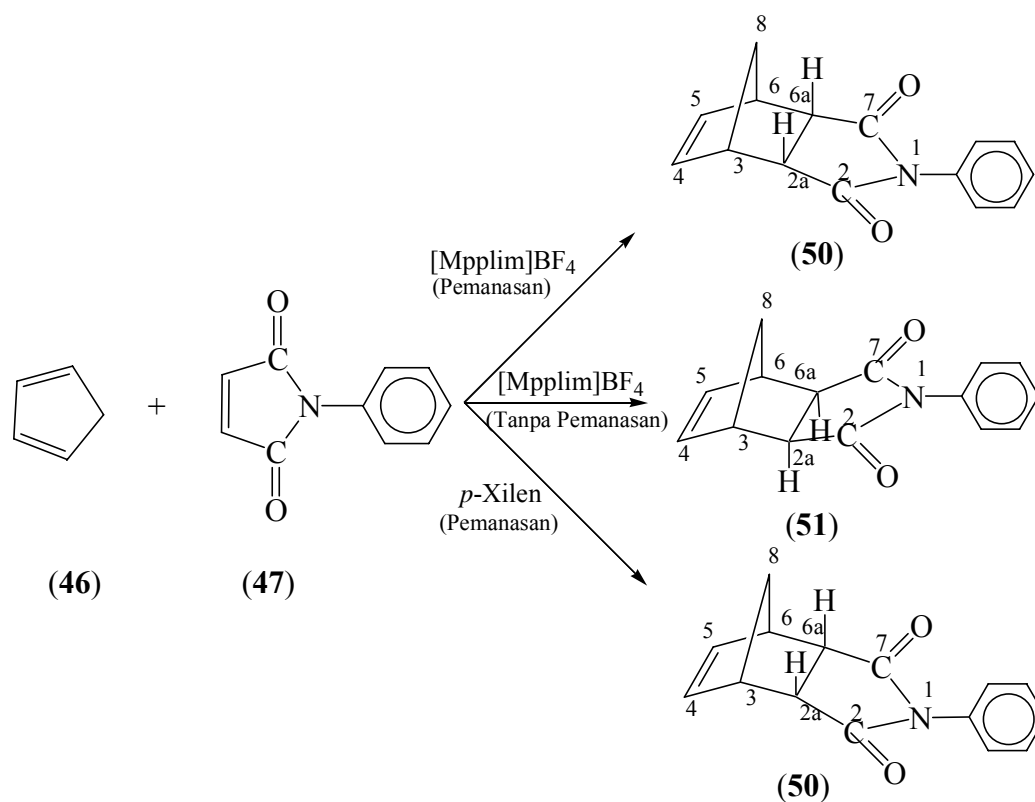
Skema 2.7: Orientasi Penambahan *Endo* Dan Penambahan *Ekso*



Skema 2.8: Interaksi Orbital Molekul Untuk Tindak Balas Diels-Alder

Sebagai kesimpulan, tindak balas siklotambahan adalah lebih reaktif apabila kumpulan penukarganti pada diena bersifat sebagai penderma elektron yang baik, manakala kumpulan dienofil merupakan kumpulan penarik atau penerima elektron yang baik juga. Selain daripada itu, kedudukan bahan bertindak balas (diena dan dienofil) juga akan memberikan kesan terhadap tenaga OMIT dan OMTR dalam mengawal kadar tindak balas dan secara langsung turut memberi kesan terhadap selektiviti *ekso/endo*.

2.8 Tindak Balas Diels-Alder Antara *N*-fenilmaleimida (47) Dengan Siklopentadiena (46)



Skema 2.9: Sintesis *N*-endo-norbonena-5,6-dikarboksimida (50) Dan *N*-ekso-norbonena-5,6-dikarboksimida (51)

Skema 2.8 menunjukkan tindak balas Diels-Alder antara *N*-fenilmaleimida (47) dan siklopentadiena (46) yang telah dilakukan dalam tiga keadaan yang berbeza. Pada keadaan pertama, campuran *N*-fenilmaleimida (47) dan siklopentadiena (46) yang dilarutkan di dalam pelarut *p*-xilen telah dipanaskan dan diaduk dengan pengaduk magnet selama 2 jam bagi memastikan tindak balas telah lengkap. Ini kerana, hasil daripada penyelidikan yang lepas, didapati kesan pemanasan dan jangka masa campuran tindak balas diaduk turut mempengaruhi peratus hasil dan nisbah stereoisomer *endo/ekso* yang diperolehi [20-30]. Sedikit petroleum eter ditambahkan ke dalam campuran tindak balas dan dibiarkan ke suhu bilik untuk menghablur.

Ujikaji kemudiannya telah diulang semula dengan menggunakan cecair ionik [Mpplim]BF₄ (**29**). Penggunaan cecair ionik sebagai pelarut alternatif kepada *p*-xilen telah dilakukan dalam dua keadaan tindak balas yang berbeza, iaitu dengan atau tanpa pemanasan.

Pemisahan aduk Diels-Alder daripada cecair ionik dilakukan dengan menambahkan eter. Ini bertujuan melarutkan aduk Diels-Alder kerana cecair ionik tidak melarut dalam pelarut yang kurang berkutub seperti dietil eter. Hasilnya merupakan dua lapisan iaitu eter dan cecair ionik dengan lapisan bawah bukan organik yang berwarna kuning muda adalah cecair ionik. Pemisahan lapisan eter menghasilkan aduk Diels-Alder dalam eter. Penambahan sedikit petroleum eter ke dalam eter telah membantu penghabluran aduk.

Jadual 2.7 menunjukkan perbandingan bagi sifat fizik, peratus hasil dan nisbah campuran stereoisomer *ekso:endo* bagi aduk yang diperolehi melalui penggunaan pelarut cecair ionik dan *p*-xilen. Berdasarkan jadual tersebut, didapati takat lebur dan nisbah stereoisomer bagi aduk adalah berbeza antara tindak balas yang dibekalkan tenaga haba dengan tindak balas sebaliknya. Selain daripada itu, peratus hasil aduk yang diperolehi melalui penggunaan cecair ionik didapati lebih tinggi berbanding penggunaan pelarut organik lazim.

Pembentukan stereoisomer *N-ekso*-norbonena-5,6-dikarboksimida (**51**) atau *N-endo*-norbonena-5,6-dikarboksimida (**50**) sebagai hasil utama melalui penggunaan pelarut cecair ionik [Mpplim]BF₄ (**29**) (tanpa dan dengan pemanasan) dan *p*-xilen, adalah disebabkan oleh beberapa faktor seperti kesan pengadukan, pemanasan, masa tindak balas, kekutuban dan keasidan pelarut. Walau bagaimanapun, menurut teori kajian, stereoisomer *endo* adalah lebih digemari berbanding *ekso*. Ini kerana mengikut peraturan *endo* (Diels-Alder), teori sempadan orbital molekul telah menerangkan apabila terdapatnya kehadiran tenaga haba, dua sistem π dari dienofil boleh bertindak melalui pertindihan terminal atom dari salah satu sistem π kepada salah satu sistem π diena melalui permukaan yang sama [17-20,22-25]. Oleh itu sekiranya orbital molekul yang

bertindak balas adalah simetri, maka orbital molekul yang satu lagi mestilah dalam keadaan simetri juga untuk melakukan pengikatan *supra* permukaan dan begitulah juga sebaliknya.

Jadual 2.7: Perbandingan Antara Aduk (50) Dan (51) Yang Diperolehi Melalui Penggunaan Pelarut Cecair Ionik Dan *p*-Xilen.

| Pelarut Pencirian | <i>p</i> -Xilen | [Mpplim]BF ₄ (Pemanasan) | [Mpplim]BF ₄ (Tanpa Pemanasan) |
|----------------------|------------------|--|--|
| Warna | Putih-kekuningan | Putih-kekuningan | Kuning-keputihan |
| Takat Lebur (°C) | 142-144 | 142-144 | 92-94 |
| Peratus Hasil (%) | 28.0 | 93.8 | 87.3 |
| <i>ekso:endo</i> | 20:80 | 16:84 | 88:12 |

Tenaga haba yang dibekalkan dalam tindak balas menggunakan pelarut cecair ionik [Mpplim]BF₄ (**29**) dan *p*-xilen telah berjaya membantu penghasilan stereoisomer *N-endo*-norbonena-5,6-dikarboksimida (**50**) sebagai hasil utama. Ini mencadangkan kesan tenaga haba adalah faktor utama mempengaruhi stereoisomer aduk yang terhasil jika dibandingkan dengan kesan daripada pelarut. Walau bagaimanapun, didapati peratus hasil tindak balas yang menggunakan cecair ionik adalah lebih tinggi berbanding penggunaan pelarut *p*-xilen. Ini berkemungkinan disebabkan oleh kekutuban cecair ionik yang telah mempengaruhi pertukaran reaktan kepada hasil [22].

Bagi tindak balas dalam medium cecair ionik [Mpplim]BF₄ (**29**) dan tanpa kehadiran tenaga haba pula, didapati stereoisomer *N-ekso*-norbonena-5,6-dikarboksimida (**51**) merupakan hasil utama. Ini kerana tindak balas yang berlaku dalam pelarut yang amat berkutub pada suhu yang rendah amat sesuai untuk pembentukan stereoisomer *ekso* [21-23]. Keadaan tersebut berlaku apabila pembentukan stereoisomer *endo* pada keadaan awal tindak balas telah mengalami proses *retro* Diels-Alder untuk kembali terurai menjadi bahan pemula. Kemudiannya, bahan pemula tersebut telah

bertindak balas semula untuk membentuk stereoisomer *ekso* yang kurang stabil melalui pengikatan secara *antara* permukaan pada orbital molekul bahan pemula. Akan tetapi, tindak balas yang berlaku pada suhu yang rendah ini akan mencegah daripada berlakunya proses berbalik lalu menyebabkan aduk tersebut ‘terperangkap’ dalam bentuk *ekso* [18,19,22]. Walau bagaimanapun, peratus hasil yang diperolehi apabila tindak balas ini berlaku adalah amat rendah [22,23]. Namun, melalui penggunaan cecair ionik sebagai pelarut, stereoisomer *ekso* telah terbentuk sebagai stereoisomer utama dan dengan peratus hasil yang tinggi. Oleh itu sekali lagi diramalkan yang kesan kekutuban cecair ionik sedikit sebanyak telah mempengaruhi mekanisme tindak balas tersebut.

2.8.1 Sintesis *N-endo-norbonena-5,6-dikarboksimida (50)* Menggunakan Cecair Ionik [Mpplim]BF₄ (29) (Pemanasan)

Tindak balas antara *N*-fenilmaleimida (47) dengan siklopentadiena (46) melalui kehadiran tenaga haba di dalam pelarut cecair ionik telah membentuk aduk *N-endo-norbonena-5,6-dikarboksimida (50)* (93.8 %) yang berwarna putih-kekuningan dengan takat lebur 142-144 °C, rujukan [9,10]: 143-145 °C.

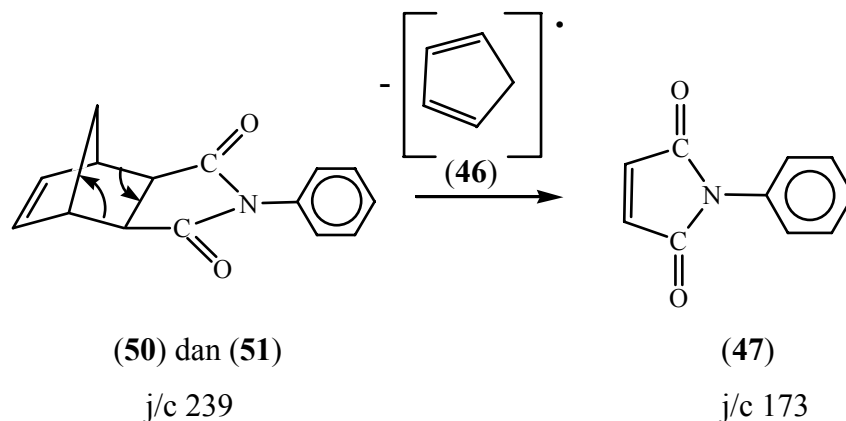
Spektrum IM aduk yang dirakam (Lampiran 27) menunjukkan jalur penyerapan yang kuat dan tajam pada 1711 cm⁻¹ dan telah dipadankan dengan peregangan bagi kumpulan C=O. Selain daripada itu, terdapat juga penyerapan yang sederhana kuat pada 1598 dan 1506 cm⁻¹ yang dipadankan dengan penyerapan bagi kumpulan C=C aromatik. Penyerapan bagi kumpulan =CH pula dapat dilihat pada sekitar 3014 cm⁻¹.

Untuk meramalkan struktur aduk, analisis spektroskopi RMN-¹H telah dilakukan. Berdasarkan kepada spektrum RMN-¹H (CDCl₃) aduk (Lampiran 28), kehadiran puncak multiplet pada δ 7.14-7.55 telah dipadankan dengan lima proton daripada gelang aromatik yang terdapat pada rangka struktur. Puncak beresonans sebagai singlet terkamir sebanyak dua proton pada δ 6.28 telah dipadankan dengan kumpulan vinil C-4 dan C-5. Proton pada C-3 dan C-6 muncul sebagai isyarat bercorak

singlet pada δ 3.45. Bagi kumpulan proton C-2a dan C-6a pula, kedua-dua proton tersebut telah dinyahperisai oleh kumpulan karbonil pada karbon bersebelahan dan memberikan puncak penyerapan singlet pada δ 3.53. Akhir sekali adalah kumpulan proton C-8 yang mempunyai pemalar gandingan 8.8 Hz, di mana kedua-dua proton tersebut didapati beresonans pada δ 1.80 dan δ 1.60 sebagai isyarat dublet.

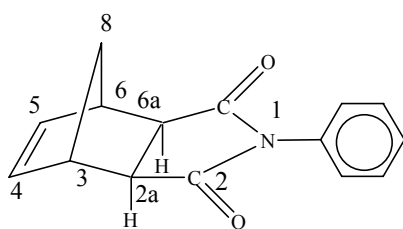
Analisis unsur CHN yang dilakukan terhadap aduk telah mengesan kehadiran sebanyak 75.33 % karbon, 5.45 % hidrogen dan 5.84 % nitrogen (Hitungan: C 75.30 %, H 5.48 %, N 5.85 %). Peratusan setiap unsur tersebut didapati berpadanan dengan bilangan setiap unsur pada formula molekul $C_{15}H_{13}NO_2$ yang telah dicadangkan.

Dalam tindak balas ini, aduk dijangkakan mempunyai kumpulan hidrida pada sisi yang sama atau berlawanan dengan jejambat $-CH_2$ ikatan ganda dua. Oleh itu, kedua-dua kebarangkalian ini akan menghasilkan aduk dalam bentuk stereoisomer *ekso* dan *endo* [17-19]. Bagi tujuan pengesahan, pemisahan melalui penggunaan kromatografi lapisan nipis (K.L.N) telah digunakan terhadap aduk dan didapati terdapat dua tompok pemisahan dengan nilai $R_f = 0.75$ dan 0.50 dalam sistem pelarut eter-petroleum eter pada nisbah 3:1, yang mencadangkan aduk berada dalam campuran stereoisomer *ekso/endo*. Ini disokong dengan analisis kromatografi gas (KG)(Lampiran 29) yang menunjukkan kehadiran dua puncak stereoisomer dalam aduk dengan masa penahanan pada 4.855 dan 17.252 minit. Spektroskopi jisim (SJ) (Lampiran 30) bagi puncak 1 dan puncak 2 menunjukkan puncak ion molekul pada j/c 239 $[M^+]$ yang bersesuaian dengan formula molekul $C_{15}H_{13}NO_2$ yang dicadangkan. Selain daripada itu, S.J bagi puncak tersebut menunjukkan kehilangan radikal siklopentadiena (**46**), $[C_5H_6]^+$ dengan nilai j/c 66 melalui proses *retro* Diels-Alder untuk menghasilkan serpihan *N*-fenilmaleimida (**47**) yang kelihatan pada j/c 173 sebagai puncak asas. Pola pemecahan ion molekul sebatian (**50**) dan (**51**) ditunjukkan pada Skema 2.10.



Skema 2.10: Pola Pemecahan Ion Molekul Sebatian (50) Dan (51)

Pencirian selanjutnya ke atas stereoisomer *ekso/endo* yang telah dipisahkan melalui penggunaan K.L.N penyediaan telah memberikan stereoisomer utama iaitu *N-endo*-norbonena-5,6-dikarboksimida (**50**) berbentuk hablur putih ($R_f=0.50$) dengan takat lebur setinggi 142–144 °C, rujukan [9,10]: 143 –145 °C dan stereoisomer sampingan *N-ekso*-norbonena-5,6-dikarboksimida (**51**) yang berupa hablur kuning ($R_f=0.75$) dengan takat lebur setinggi 92-94 °C. Analisis spektroskopi RMN- ^1H telah dilakukan terhadap stereoisomer aduk yang telah dipisahkan melalui K.L.N penyediaan dan perbandingan bagi nilai δ proton pada aduk dan stereoisomernya boleh diperhatikan dalam Jadual 2.8.



(51)

Jadual 2.8: Perbandingan Nilai δ Proton Pada Aduk (50) Dengan Stereoisomernya

| Sebatian Proton | Aduk δ (ppm) (Lampiran 28) | Stereoisomer Pada $R_f=0.50$ δ (ppm) (Lampiran 31) | Stereoisomer Pada $R_f=0.75$ δ (ppm) (Lampiran 32) |
|--------------------|---|--|--|
| H-8 | 1.60 dan 1.80 (d, J 8.8 Hz) | 1.61 dan 1.82 (d, J 8.8 Hz) | 1.60 dan 1.81 (d, J 8.7 Hz) |
| H-3 dan H-6 | 3.45 (s) | 3.48 (s) | 3.43 (s) |
| H-2a dan H-6a | 3.53 (s) | 3.54 (s) | 3.53 (s) |
| H-4 dan H-5 | 6.28 (s) | 6.28 (s) | 6.30 (s) |
| Ar-H | 7.14-7.55 (m) | 7.12-7.55 (m) | 7.12-7.50 (m) |

Berdasarkan pencirian yang dilakukan melalui spektroskopi RMN- ^1H , KG-SJ, CHN dan K.L.N, stereoisomer *N-ekso*-norbonena-5,6-dikarboksimida (**51**) dan *N-endo*-norbonena-5,6-dikarboksimida (**50**) telah berjaya dicirikan. Selain daripada itu, melalui penggunaan KG, nisbah campuran stereoisomer *ekso:endo* yang diperolehi melalui tindak balas pemanasan cecair ionik [Mpplim]BF₄ (**29**) dapat diketahui, iaitu 16:84.

2.8.2 Sintesis *N-ekso*-norbonena-5,6-dikarboksimida (**51**) Menggunakan Cecair Ionik [Mpplim]BF₄ (**29**) (Tanpa Pemanasan)

Tindak balas antara *N*-fenilmaleimida (**47**) dengan siklopentadiena (**46**) melalui kehadiran tenaga haba di dalam pelarut cecair ionik telah membentuk aduk *N-ekso*-norbonena-5,6-dikarboksimida (**51**) (87.3 %) berbentuk hablur kuning-keputihan dengan takat lebur 92-94 °C.

Pencirian aduk tersebut secara spektroskopi IM (Lampiran 33) dan RMN-¹H (Lampiran 34) tidak menunjukkan perbezaan yang ketara dengan spektrum IM dan RMN-¹H bagi aduk yang diperolehi melalui penggunaan cecair ionik dalam tindak balas yang melibatkan kehadiran tenaga haba.

Analisis unsur CHN yang telah dilakukan terhadap aduk telah mengesan kehadiran sebanyak 75.28 % karbon, 5.52 % hidrogen dan 5.83 % nitrogen (Hitungan: C 75.30 %, H 5.48 %, N 5.85 %). Peratusan kehadiran setiap unsur tersebut turut didapati berpadanan dengan formula molekul C₁₅H₁₃NO₂ yang dicadangkan.

Bagi mengesan kehadiran stereoisomer yang berbeza, analisis K.L.N telah digunakan terhadap aduk. Terdapat dua tompok pemisahan dengan nilai R_f = 0.75 dan 0.50 dalam sistem pelarut eter-petroleum eter pada nisbah 3:1, yang mencadangkan aduk dalam bentuk campuran stereoisomer *ekso/endo*. Ini turut disokong dengan analisis KG (Lampiran 35) yang menunjukkan kehadiran dua puncak stereoisomer dalam aduk dengan masa penahanan masing-masing pada 4.895 dan 17.315 minit.

S.J (Lampiran 36) bagi kedua-dua puncak tersebut menunjukkan puncak ion molekul pada *j/c* 239 [M⁺] yang bersesuaian dengan formula molekul C₁₅H₁₃NO₂. Selain daripada itu, kedua-dua puncak tersebut menunjukkan kehilangan radikal siklopentadiena (**46**), [C₅H₆][•] dengan nilai *j/c* 66 melalui proses *retro* Diels-Alder untuk menghasilkan serpihan *N*-fenilmaleimida (**47**) yang kelihatan pada *j/c* 173 sebagai puncak asas. Pola pemecahan ion molekul stereoisomer (**50**) dan (**51**) ditunjukkan pada Skema 2.9.

Pencirian selanjutnya ke atas stereoisomer *ekso/endo* yang telah dipisahkan melalui penggunaan K.L.N penyediaan telah memberikan stereoisomer utama iaitu *N-ekso*-norbonena-5,6-dikarboksimida (**51**) yang berbentuk hablur kuning (R_f = 0.75) dengan takat lebur 92-94 °C dan stereoisomer sampingan iaitu *N-endo*- norbonena- 5,6-dikarboksimida (**50**) berbentuk hablur putih (R_f=0.50) dengan takat lebur pada 142–144 °C, rujukan [9,10]; 143–145 °C.

Analisis spektroskopi RMN-¹H turut telah dilakukan terhadap stereoisomer aduk yang telah dipisahkan melalui K.L.N penyediaan. Perbandingan bagi nilai δ proton pada aduk dan stereoisomer-stereoisomernya boleh diperhatikan dalam Jadual 2.9.

Jadual 2.9: Perbandingan Nilai δ Proton Pada Aduk (51) Dengan Stereoisomernya

| Sebatian Proton | Aduk δ (ppm) (Lampiran 34) | Stereoisomer Pada $R_f=0.50$ δ (ppm) (Lampiran 38) | Stereoisomer Pada $R_f=0.75$ δ (ppm) (Lampiran 37) |
|--------------------|---|--|--|
| H-8 | 1.62 dan 1.79 (d, J 8.8 Hz) | 1.60 dan 1.80 (d, J 8.8 Hz) | 1.59 dan 1.83 (d, J 8.7 Hz) |
| H-3 dan H-6 | 3.43 (s) | 3.45 (s) | 3.46 (s) |
| H-2a dan H-6a | 3.51 (s) | 3.51 (s) | 3.58 (s) |
| H-4 dan H-5 | 6.26 (s) | 6.28 (s) | 6.30 (s) |
| Ar-H | 7.35-7.55 (m) | 7.10-7.50 (m) | 7.10-7.57 (m) |

Berdasarkan pencirian yang dilakukan melalui spektroskopi RMN-¹H, KG-SJ, CHN dan K.L.N., stereoisomer *N-ekso*-norbonena-5,6-dikarboksimida (**51**) dan *N-endo*-norbonena-5,6-dikarboksimida (**50**) telah berjaya dicirikan. Selain daripada itu, melalui penggunaan KG, nisbah campuran stereoisomer *ekso:endo* yang diperolehi melalui tindak balas tanpa pemanasan cecair ionik [Mpplim]BF₄ (**29**) dapat diketahui, iaitu 88:12.

2.8.3 Sintesis *N-endo*-norbonena-5,6-dikarboksimida (**50**) Menggunakan Pelarut *p*-Xilen

Campuran *N*-fenilmaleimida (**47**) dan siklopentadiena (**46**) yang ditindak balaskan dalam pelarut *p*-xilen telah membentuk aduk *N-endo*-norbonena-5,6-

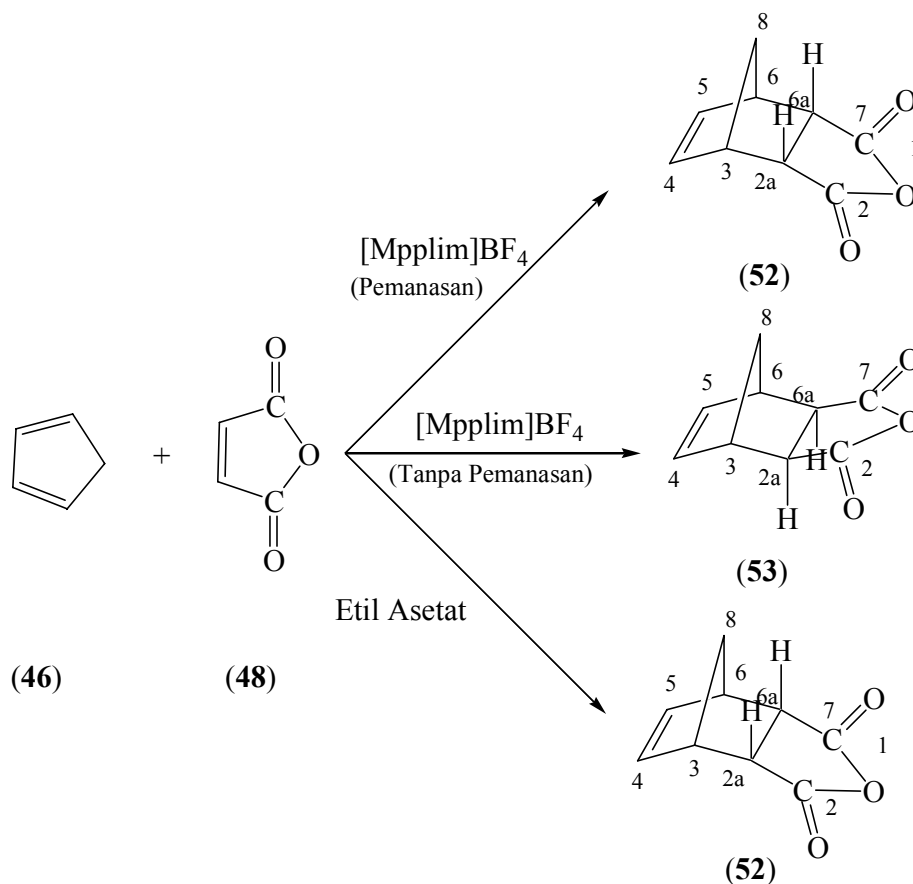
dikarboksimida (**50**) (28.0 %) yang berbentuk hablur putih-kekuningan dengan takat lebur 142-144 °C, rujukan [9,10]: 143-145 °C.

Pencirian aduk secara spektroskopi IM (Lampiran 39) dan RMN-¹H (Lampiran 35) tidak menunjukkan perbezaan yang ketara dengan aduk yang disintesis melalui penggunaan cecair ionik [Mpplim]BF₄ (**29**) (melalui pemanasan dan tanpa pemanasan). Selain daripada itu, analisis unsur CHN yang telah dilakukan terhadap aduk telah mengesan kehadiran sebanyak 75.26 % karbon, 5.52 % hidrogen dan 5.87 % nitrogen (Hitungan: C 75.30 %, H 5.48 %, N 5.85 %). Peratusan setiap unsur yang hadir didapati turut menyamai dengan bilangan setiap unsur pada formula molekul C₁₅H₁₃NO₂ yang dicadangkan.

Pemisahan melalui penggunaan K.L.N dalam sistem pelarut eter-petroleum eter dengan nisbah 3:1 telah memberikan dua tompok pemisahan dengan nilai R_f=0.73 dan 0.51 dalam sistem pelarut eter-petroleum eter pada nisbah 3:1, yang turut mengesahkan aduk merupakan campuran stereoisomer *ekso/endo*. Analisis KG (Lampiran 41) bagi aduk ini turut memberikan dua puncak dengan masa penahanannya pada 4.795 dan 17.405 minit. SJ bagi puncak 1 dan puncak 2 (Lampiran 42) menunjukkan puncak ion molekul pada j/c 239 [M⁺] yang bersesuaian dengan formula molekul C₁₅H₁₃NO₂. S.J kedua-dua puncak tersebut turut menunjukkan kehilangan radikal siklopentadiena (**46**), [C₅H₆][•] dengan nilai j/c 66 melalui proses *retro* Diels-Alder untuk menghasilkan serpihan *N*-fenilmaleimida (**47**) yang kelihatan pada j/c 173 sebagai puncak asas.

Berdasarkan pencirian yang dilakukan melalui analisis KG-SJ dan K.L.N., stereoisomer *N-ekso*-norbonena-5,6-dikarboksimida (**51**) dan *N-endo*-norbonena-5,6-dikarboksimida (**50**) telah berjaya dicirikan. Selain daripada itu, melalui penggunaan KG, puncak 1 telah dipadankan sebagai *N-ekso*-norbonena-5,6-dikarboksimida (**51**) dan puncak 2 pula sebagai *N-endo*-norbonena-5,6-dikarboksimida (**50**) dengan nisbah campuran *ekso:endo* adalah 20:80.

2.9 Tindak Balas Diels-Alder Antara Maleik Anhidrida (48) Dan Siklopentadiena (46)



Skema 2.11: Sintesis *cis*-norbornena-5,6-*endo*-dikarboksilik Anhidrida (52) Dan *cis*-norbornena-5,6-*ekso*-dikarboksilik Anhidrida (53)

Skema 2.10 menunjukkan tindak balas Diels-Alder antara maleik anhidrida (48) dan siklopentadiena (46) yang telah dilakukan dalam tiga keadaan yang berbeza. Pada keadaan yang pertama, campuran maleik anhidrida (48) dan siklopentadiena (46) yang dilarutkan di dalam pelarut etil asetat telah dipanaskan dan diaduk dengan pengaduk magnet selama 2 jam bagi memastikan tindak balas telah lengkap. Campuran tindak balas kemudiannya akan ditambahkan dengan sedikit petroleum eter sebelum direndam dalam rendaman ais untuk proses penghabluran aduk.

Ujikaji kemudiannya telah diulang semula dengan menggunakan cecair ionik [Mpplim]BF₄ (**29**). Penggunaan cecair ionik sebagai pelarut alternatif kepada etil asetat turut telah dilakukan dalam dua keadaan tindak balas yang bebeza, iaitu dengan dan tanpa pemanasan. Pemisahan aduk Diels-Alder daripada cecair ionik kemudiannya dilakukan dengan menambahkan eter. Petroleum eter kemudiannya akan dicampurkan ke dalam eter tadi bagi membantu proses penghabluran.

Jadual 2.10 menunjukkan perbandingan bagi sifat fizik, peratus hasil dan nisbah campuran stereoisomer *ekso:endo* bagi aduk yang diperolehi melalui penggunaan pelarut cecair ionik dan etil asetat. Berdasarkan jadual tersebut, didapati takat lebur dan nisbah stereoisomer bagi aduk adalah berbeza antara tindak balas yang dibekalkan tenaga haba dengan tindak balas sebaliknya. Selain daripada itu, peratus hasil daripada tindak balas yang dilakukan dalam kedua-dua keadaan cecair ionik diperhatikan lebih tinggi berbanding dengan penggunaan pelarut etil asetat.

Jadual 2.10: Perbandingan Antara Aduk (52) Dan (53) Yang Diperolehi Melalui Penggunaan Pelarut Cecair Ionik Dan Etil Asetat.

| Pelarut | | [Mpplim]BF ₄ | [Mpplim]BF ₄ |
|-------------------|-------------|-------------------------|-------------------------|
| Pencirian | Etil Asetat | (Pemanasan) | (Tanpa Pemanasan) |
| Warna | Putih | Putih | Putih |
| Takat Lebur (°C) | 160-162 | 160-162 | 119-121 |
| Peratus Hasil (%) | 48.1 | 75.5 | 61.8 |
| <i>ekso:endo</i> | 25:75 | 14:86 | 90:10 |

Pembentukan stereoisomer *cis*-norbornena-5,6-*endo*-dikarboksilik anhidrida (**52**) atau *cis*-norbornena-5,6-*ekso*-dikarboksilik anhidrida (**53**) sebagai hasil utama melalui penggunaan pelarut cecair ionik [Mpplim]BF₄ (**29**) (pemanasan dan tanpa pemanasan) dan etil asetat, adalah disebabkan oleh beberapa faktor seperti kesan pengadukan, pemanasan, masa tindak balas dan keketuban pelarut [17-20,22-25]. Oleh itu, tenaga haba yang dibekalkan terhadap tindak balas yang menggunakan pelarut cecair ionik

[Mpplim]BF₄ (**29**) dan etil asetat telah berjaya membantu pembentukan stereoisomer *cis*-norbornena-5,6-*endo*-dikarboksilik anhidrida (**52**) sebagai hasil utama. Ini turut mencadangkan kesan daripada jenis pelarut bukanlah faktor utama mempengaruhi stereoisomer aduk yang terhasil jika dibandingkan dengan kesan tenaga haba. Walau bagaimanapun, peratus hasil bagi tindak balas yang menggunakan cecair ionik didapati lebih tinggi berbanding dengan penggunaan pelarut etil asetat. Ini disebabkan oleh sifat kekutuban cecair ionik yang tinggi telah membantu untuk meningkatkan pembentukan hasil tindak balas tersebut.

Bagi tindak balas dalam medium cecair ionik [Mpplim]BF₄ (**29**) tanpa kehadiran tenaga haba pula, didapati stereoisomer *cis*-norbornena-5,6-*ekso*-dikarboksilik anhidrida (**53**) merupakan hasil utama. Ini kerana tindak balas yang berlaku dalam pelarut yang amat berkutub pada suhu yang rendah amat sesuai untuk pembentukan stereoisomer *ekso* [21-23]. Ini dapat diperhatikan melalui penggunaan cecair ionik sebagai pelarut, di mana stereoisomer *ekso* telah terbentuk sebagai hasil utama dan dengan peratus hasil yang tinggi. Sebagai kesimpulan, kesemua tindak balas Diels-Alder yang telah dilakukan dalam beberapa keadaan mendapati selain dari kesan haba sebagai faktor utama, kesan kekutuban pelarut turut mempengaruhi hasil tindak balas, terutamanya dari segi peratusan hasilnya.

2.9.1 Sintesis *cis*-norbornena-5,6-*endo*-dikarboksilik Anhidrida (52**) Menggunakan Cecair Ionik [Mpplim]BF₄ (**29**) (Pemanasan)**

Tindak balas antara maleik anhidrida (**48**) dengan siklopentadiena (**46**) melalui kehadiran tenaga haba dalam medium pelarut cecair ionik [Mpplim]BF₄ (**29**) telah membentuk aduk *cis*-norbornena-5,6-*endo*-dikarboksilik anhidrida (**46**) yang berbentuk hablur putih (75.5 %) dengan takat lebur 160-162 °C; rujukan [9,10]; 161–163 °C.

Berdasarkan spektrum IM (Lampiran 43) aduk yang dirakamkan, didapati terdapatnya dua jalur penyerapan yang agak kuat dan tajam pada 1853 dan 1773 cm⁻¹

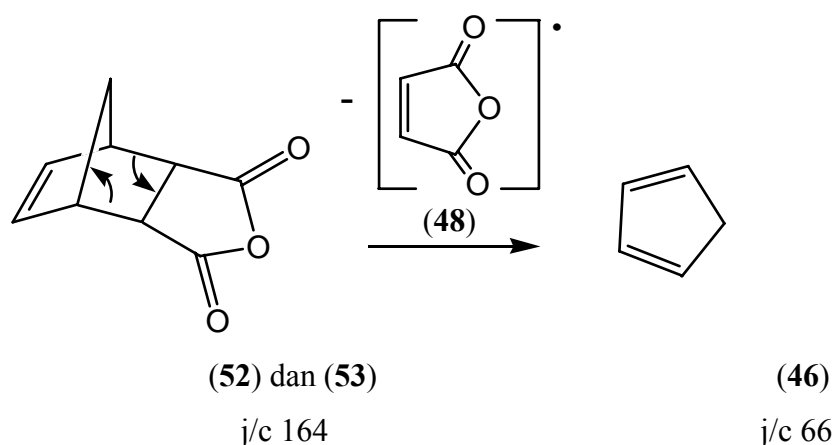
yang dipadankan dengan penyerapan bagi regangan kumpulan C=O tidak simetri dan C=O simetri. Jalur ini menunjukkan kehadiran kumpulan karbonil sebatian tepu gelang anhidrida siklik berahli lima. Selain dari itu, terdapat juga penyerapan yang sederhana kuat pada kawasan 1300 cm^{-1} hingga 900 cm^{-1} yang dipadankan dengan getaran peregangannya bagi kumpulan C-O. Penyerapan bagi kumpulan CH dan =CH₂ pula dapat diperhatikan pada penyerapan sekitar $2980\text{--}3010\text{ cm}^{-1}$.

Untuk meramalkan struktur aduk, analisis spektroskopi RMN-¹H telah dilakukan. Berdasarkan spektrum RMN-¹H (CDCl₃) aduk (Lampiran 44), isyarat bercorak singlet pada δ 6.35 dipadankan dengan proton kumpulan vinil yang berada pada persekitaran kimia yang sama. Proton pada C-2a dan C-6a yang mempunyai isyarat singlet dapat diperhatikan pada δ 3.60, manakala satu lagi isyarat singlet daripada proton yang berikatan pada C-3 dan C-6 pula dapat diperhatikan pada δ 3.53. Kehadiran kumpulan karbonil yang berhampiran dengan proton pada C-2a dan C-6a telah mengakibatkan pengurangan ketumpatan elektron disekeliling proton-proton tersebut dan menyebabkannya beresonans pada medan yang lebih rendah berbanding dengan proton pada C-3 dan C-6. Proton pada C-8 yang memberikan isyarat dublet dengan pemalar gandingan 9.0 Hz pula muncul di δ 1.80 dan δ 1.59.

Untuk menentukan formula molekul bagi aduk yang diperolehi, analisis unsur CHN telah dilakukan dan kehadiran sebanyak 65.88 % karbon dan 4.92 % hidrogen telah dikesan (Hitungan: C 65.86 %, H 4.91 %). Peratusan setiap unsur yang hadir pada aduk tersebut didapati bersetuju dengan bilangan setiap unsur pada formula molekul C₉H₈O₃ yang telah dicadangkan.

Tindak balas Diels-Alder antara siklopentadiena (**46**) dengan maleik anhidrida (**48**) turut diramal akan menghasilkan aduk dalam bentuk stereoisomer *ekso* dan *endo* disebabkan kehadiran kumpulan hidrida pada sisi yang sama atau berlawanan dengan jejambat -CH₂ ikatan ganda dua pada kedudukan C-2a dan C-6a [17-19]. Untuk mengesahkan teori tersebut, analisis melalui teknik K.L.N turut digunakan terhadap aduk. Bagi aduk yang disediakan melalui penggunaan cecair ionik, didapati terdapat dua

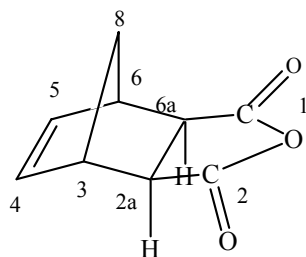
tompok pemisahan dengan nilai $R_f = 0.64$ dan 0.44 dalam sistem pelarut eter-petroleum eter pada nisbah 3:1 yang mengesahkan aduk dalam bentuk campuran stereoisomer *ekso/endo*. Ini disokong dengan analisis KG (Lampiran 45) aduk yang telah memberikan dua puncak, iaitu menunjukkan kehadiran dua stereoisomer dengan masa penahanan pada 20.912 dan 30.592 minit. SJ bagi puncak 1 dan puncak 2 (Lampiran 46) menunjukkan puncak ion molekul pada j/c 164 [M^+] yang bersesuaian dengan formula molekul $C_9H_8O_3$ yang dicadangkan. Selain daripada itu, kedua-dua puncak tersebut menunjukkan kehilangan radikal maleik anhidrida (**48**), $[C_4H_2O_3]^{\cdot}$ pada j/c 98 melalui proses *retro* Diels-Alder untuk menghasilkan serpihan siklopentadiena (**46**) yang kelihatan pada j/c 66 sebagai puncak asas. Pola pemecahan ion molekul sebatian (**52**) dan (**53**) ditunjukkan pada Skema 2.12.



Skema 2.12: Pola Pemecahan Ion Molekul Sebatian (52) Dan (53)

Pencirian selanjutnya ke atas stereoisomer *ekso/endo* yang telah dipisahkan melalui penggunaan K.L.N penyediaan telah memberikan stereoisomer utama, iaitu *cis*-norbornena-5,6-*endo*-dikarboksilik anhidrida (**52**) yang berbentuk hablur putih ($R_f = 0.44$) dengan takat lebur setinggi $160-162$ °C, rujukan [9,10]; $161-163$ °C dan hasil sampingan iaitu *cis*-norbornena-5,6-*ekso*-dikarboksilik anhidrida (**53**) berbentuk hablur putih ($R_f = 0.64$) dengan takat lebur $119-121$ °C. Analisis spektroskopi RMN- 1H telah dilakukan terhadap stereoisomer aduk yang telah dipisahkan melalui K.L.N penyediaan

dan perbandingan bagi nilai δ proton pada aduk dan stereoisomernya boleh diperhatikan dalam Jadual 2.11.



(53)

Jadual 2.11: Perbandingan Susunan Proton Pada Aduk (52) Dengan Stereoisomernya

| Sebatian Proton | Aduk δ (CDCl ₃) (Lampiran 44) | Stereoisomer Pada R _f =0.44 δ (CDCl ₃) (Lampiran 47) | Stereoisomer Pada R _f =0.64 δ (CDCl ₃) (Lampiran 48) |
|--------------------|--|---|---|
| H-8 | 1.59 dan 1.80 (d, <i>J</i> 9.0 Hz) | 1.58 dan 1.83 (d, <i>J</i> 9.0 Hz) | 1.58 dan 1.83 (d, <i>J</i> 9.0 Hz) |
| H-3 dan H-6 | 3.53 (s) | 3.53 (s) | 3.52 (s) |
| H-2a dan H-6a | 3.60 (s) | 3.63 (s) | 3.63 (s) |
| H-4 dan H-5 | 6.35 (s) | 6.36 (s) | 6.35 (s) |

Berdasarkan pencirian yang dilakukan melalui spektroskopi RMN-¹H, KG-SJ, CHN dan K.L.N., stereoisomer *cis*-norbornena-5,6-*ekso*-dikarboksilik anhidrida (53) dan *cis*-norbornena-5,6-*endo*-dikarboksilik anhidrida (52) telah berjaya dicirikan. Selain daripada itu, melalui penggunaan KG, nisbah campuran stereoisomer *ekso:endo* yang diperolehi melalui tindak balas pemanasan cecair ionik [Mplim]BF₄ (29) adalah 14:86.

2.9.2 Sintesis *cis*-norbornena-5,6-*ekso*-dikarboksilik Anhidrida (53) Menggunakan Cecair Ionik [Mpplim]BF₄ (29) (Tanpa Pemanasan)

Campuran tindak balas antara maleik anhidrida (48) dan siklopentadiena (46) telah membentuk aduk *cis*-norbornena-5,6-*ekso*-dikarboksilik anhidrida (53) yang berupa hablur putih (61.8 %) dengan takat lebur 119-121 °C apabila tindak balas dilakukan tanpa kehadiran tenaga haba di dalam pelarut cecair ionik.

Untuk menentukan kehadiran kumpulan berfungsi dan susunan proton pada aduk, spektrum IM (Lampiran 49) dan RMN-¹H (Lampiran 50) telah dirakamkan. Walau bagaimanapun, kesemua spektrum tersebut tidak menunjukkan perbezaan yang begitu ketara dengan spektrum IM dan RMN-¹H bagi aduk *cis*-norbornena-5,6-*endo*-dikarboksilik anhidrida (52). Bagi menyokong formula molekul aduk, C₉H₈O₃, yang telah dicadangkan, analisis unsur CHN telah dilakukan. Berdasarkan analisis unsur tersebut, kehadiran sebanyak 65.84 % karbon dan 4.92 % hidrogen telah berjaya dikesan (Hitungan: C 65.86 %, H 4.91 %). Oleh yang demikian, formula molekul C₉H₈O₃ yang dicadangkan telah ditepati.

Sebagaimana yang telah diketahui, aduk yang diperolehi daripada tindak balas Diels-Alder antara maleik anhidrida (48) dengan siklopentadiena (46) terdiri daripada campuran stereoisomer *ekso/endo*. Oleh itu, penggunaan teknik K.L.N turut dilakukan terhadap aduk untuk mengesan dan mengesahkan kehadiran campuran stereoisomer tersebut. Seperti yang diramalkan, terdapat dua tompok pemisahan dengan nilai R_f = 0.65 dan 0.45 dalam sistem pelarut eter-petroleum eter pada nisbah 3:1 yang mengesahkan aduk terdiri daripada campuran stereoisomer *ekso/endo*. Ini disokong dengan analisis KG (Lampiran 51) yang telah memberikan dua puncak dengan masa penahanan pada 20.418 dan 30.931 minit. S.J bagi puncak 1 dan puncak 2 (Lampiran 52) menunjukkan puncak ion molekul pada j/c 164 [M⁺] yang bersesuaian dengan formula molekul C₉H₈O₃. Selain daripada itu, S.J kedua-dua puncak tersebut menunjukkan kehilangan radikal maleik anhidrida (48), [C₄H₂O₃][•] pada j/c 98 melalui proses *retro* Diels-Alder

untuk menghasilkan serpihan siklopentadiena (**46**) yang kelihatan pada j/c 66 sebagai puncak asas.

Pencirian selanjutnya ke atas stereoisomer *ekso/endo* yang telah dipisahkan melalui penggunaan K.L.N penyediaan telah memberikan stereoisomer utama *cis*-norbornena-5,6-*ekso*-dikarboksilik anhidrida (**53**) berbentuk hablur putih ($R_f = 0.65$) dengan takat lebur 119-121 °C dan hasil sampingan, iaitu *cis*-norbornena-5,6-*endo*-dikarboksilik anhidrida (**52**) yang berbentuk hablur putih ($R_f = 0.45$) dengan takat lebur setinggi 160–162 °C, rujukan [9,10]; 161-163 °C.

Analisis spektroskopi RMN-¹H telah dilakukan terhadap stereoisomer aduk yang telah dipisahkan melalui K.L.N penyediaan dan perbandingan bagi nilai δ proton pada aduk dan stereoisomernya boleh diperhatikan dalam Jadual 2.12.

Jadual 2.12: Perbandingan Susunan Proton Pada Aduk (53**) Dengan Stereoisomernya**

| Sebatian Proton | Aduk δ (CDCl ₃) (Lampiran 50) | Stereoisomer Pada $R_f = 0.45$ δ (CDCl ₃) (Lampiran 54) | Stereoisomer Pada $R_f = 0.65$ δ (CDCl ₃) (Lampiran 53) |
|--------------------|--|---|---|
| H-8 | 1.59 dan 1.80 (d, <i>J</i> 9.0 Hz) | 1.59 dan 1.81 (d, <i>J</i> 9.0 Hz) | 1.59 dan 1.81 (d, <i>J</i> 9.0 Hz) |
| H-3 dan H-6 | 3.53 (s) | 3.53 (s) | 3.53 (s) |
| H-2a dan H-6a | 3.59 (s) | 3.60 (s) | 3.59 (s) |
| H-4 dan H-5 | 6.33 (s) | 6.33 (s) | 6.33 (s) |

Berdasarkan pencirian yang dilakukan melalui spektroskopi RMN-¹H, KG-SJ, CHN dan K.L.N., stereoisomer *cis*-norbornena-5,6-*ekso*-dikarboksilik anhidrida (**53**) dan *cis*-norbornena-5,6-*endo*-dikarboksilik anhidrida (**52**) telah berjaya dicirikan. Selain

daripada itu, melalui penggunaan KG, nisbah campuran stereoisomer *ekso:endo* yang diperolehi melalui tindak balas tanpa pemanasan cecair ionik [Mpplim]BF₄ (**29**) adalah 90:10.

2.9.3 Sintesis *cis-norbornena-5,6-endo-dikarboksilik* Anhidrida (**52**) Menggunakan Pelarut Etil Asetat

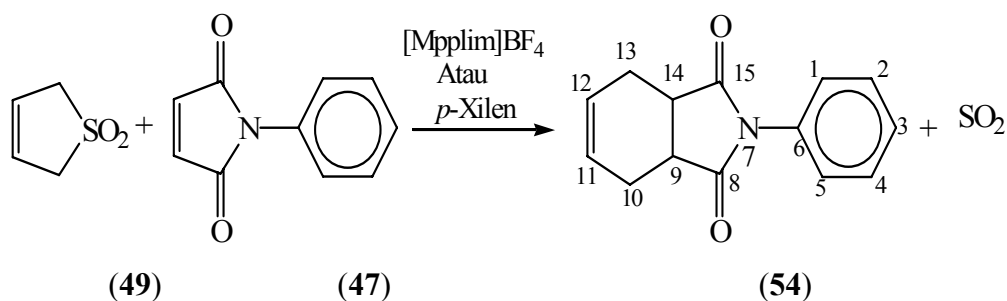
Campuran maleik anhidrida (**48**) dan siklopentadiena (**46**) yang ditindak balaskan dalam pelarut etil asetat pula membentuk aduk *cis-norbornena-5,6-endo-dikarboksilik* anhidrida (**52**) (48.1 %) yang berupa hablur putih dengan takat lebur 160-162 °C, rujukan [9,10]; 161–163 °C.

Seperti aduk yang disintesis melalui penggunaan cecair ionik [Mpplim]BF₄ (**29**) (pemanasan dan tanpa pemanasan), pencirian aduk yang disintesis dalam pelarut etil asetat turut memberikan spektrum IM (Lampiran 55) dan RMN-¹H (Lampiran 56) yang tidak menunjukkan perbezaan yang ketara. Analisis unsur CHN yang telah dilakukan terhadap aduk mengesan kehadiran 65.89 % karbon dan 4.88 % hidrogen (Hitungan: C 65.86 %, H 4.91 %) yang mengesahkan formula molekul aduk adalah C₉H₈O₃.

Pemisahan melalui penggunaan K.L.N turut digunakan terhadap aduk untuk mengesan kehadiran stereoisomer dan didapati terdapat dua tompok pemisahan dengan nilai R_f = 0.64 dan 0.43 dalam sistem pelarut eter-petroleum eter pada nisbah 3:1 yang mengesahkan aduk terdiri daripada campuran stereoisomer *ekso/endo*. Analisis KG (Lampiran 57) bagi aduk ini memberikan dua puncak yang menunjukkan kehadiran dua stereoisomer dengan masa penahanan pada 20.157 dan 30.525 minit. SJ bagi puncak 1 dan puncak 2 (Lampiran 58) telah menunjukkan puncak ion molekul pada j/c 164 [M⁺] dan bersesuaian dengan formula molekul C₉H₈O₃ yang dicadangkan. Selain daripada itu, kedua-dua puncak tersebut menunjukkan kehilangan radikal maleik anhidrida (**48**), [C₄H₂O₃][·] pada j/c 98 melalui proses *retro* Diels-Alder untuk menghasilkan serpihan siklopentadiena (**46**) yang kelihatan pada j/c 66 sebagai puncak asas. Oleh yang

demikian, puncak 1 telah dipadankan sebagai stereoisomer *cis*-norbornena-5,6-*ekso*-dikarboksilik anhidrida (**53**) dan puncak 2 pula sebagai stereoisomer *cis*-norbornena-5,6-*endo*-dikarboksilik anhidrida (**52**) dengan nisbah campuran *ekso:endo* adalah 25:75.

2.10 Tindak Balas Diels-Alder Antara Sulfolena (**49**) Dengan *N*-fenilmaleimida (**47**)

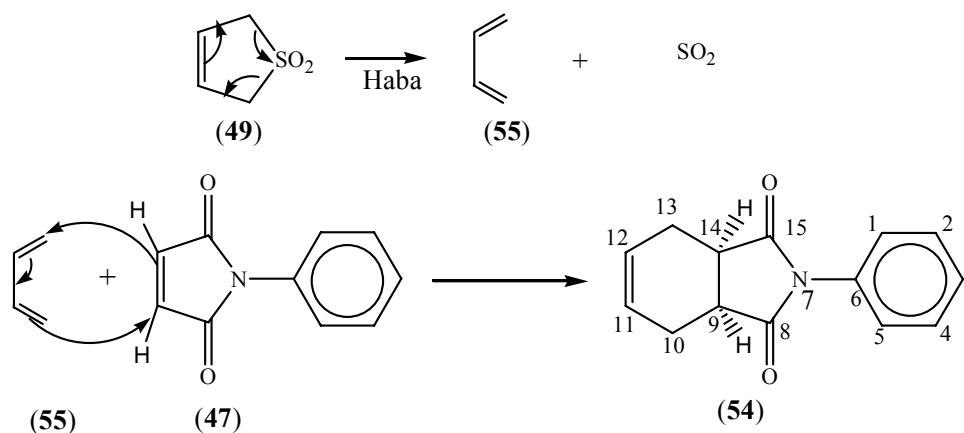


Skema 2.13: Sintesis *N*-fenil-4-sikloheksen-1,2-dikarboksimida (**54**)

Tindak balas Diels-Alder antara sulfolena (**49**) dan *N*-fenilmaleimida (**47**) telah dilakukan dalam tiga keadaan tindak balas. Bagi keadaan tindak balas yang pertama, campuran sulfolena (**49**) dan *N*-fenilmaleimida (**47**) yang telah dilarutkan di dalam pelarut *p*-xilen dipanas dan diaduk dengan pengaduk magnet selama 2 jam bagi memastikan tindak balas telah lengkap. Setelah itu, sedikit petroleum eter ditambahkan ke dalam campuran tindak balas sebelum ianya dibiarkan untuk menghablur pada suhu bilik.

Ujikaji kemudiannya diulang dengan menggunakan cecair ionik $[\text{Mpplim}]\text{BF}_4$ (**29**) sebagai pelarut alternatif kepada *p*-xilen dan tindak balas telah dilakukan dalam dua keadaan yang berbeza, iaitu dengan dan tanpa pemanasan. Pemisahan aduk Diels-Alder daripada cecair ionik telah dilakukan dengan eter untuk mengutip hasil tindak balas.

Berbeza daripada tindak balas Diels-Alder antara siklopentadiena (46) dengan maleik anhidrida (48) dan *N*-fenilmaleimida (47), tindak balas antara 3-sulfolena (49) dengan *N*-fenilmaleimida (47) telah menghasilkan satu produk tunggal *N*-fenil-4-sikloheksen-1,2-dikarboksimida (54). Ini kerana 1,3-butadiena (55) yang terbentuk daripada penguraian sulfolena (49) berada dalam keadaan *s-cis* sebelum membentuk ikatan baru C-C dan C=C (π) [20]. Penyusunan dalam konformasi *s-cis* ini amat penting untuk mendapatkan produk dengan keadaan *cis* pada C=C kumpulan gelang berahli enam. Tindak balas penambahan yang berlaku ini telah melibatkan *supra* permukaan dengan *supra* permukaan, iaitu satu tindak balas yang amat tinggi sifat kepilihan stereonya. Ini akan menyebabkan susunan atom-atom dienofil kekal pada kedudukan asalnya walaupun setelah membentuk hasil, iaitu apabila kedua-dua ikatan baru tersebut terbentuk pada permukaan diena atau dienofil yang sama [17-20]. Oleh kerana itu, tindak balas antara 3-sulfolena (49) dengan *N*-fenilmaleimida (47) diramalkan mempunyai kehadiran kumpulan hidrida pada sisi yang sama pada kedudukan C-9 dan C-14 untuk menghasilkan produk tunggal. Mekanisme bagi tindak balas tersebut telah ditunjukkan pada Skema 2.14.



Skema 2.14: Mekanisme Pembentukan *N*-fenil-4-sikloheksen-1,2-dikarboksimida (54)

Perbandingan bagi peratus hasil dan sifat fizik hasil yang diperolehi melalui penggunaan pelarut cecair ionik dan *p*-xilen ditunjukkan pada Jadual 2.13. Berdasarkan

jadual tersebut, dapat diperhatikan peratus hasil bagi tindak balas yang menggunakan pelarut cecair ionik dalam kedua-dua keadaan tindak balas adalah lebih tinggi berbanding dengan penggunaan pelarut xilen. Kesan kehadiran haba pada tindak balas dalam xilen didapati tidak mencukupi untuk memberikan pengaruh yang besar terhadap peratusan hasil berbanding di dalam medium pelarut cecair ionik. Keadaan ini mungkin disebabkan oleh sifat kekutuban cecair ionik yang telah membantu meningkatkan pertukaran reaktan kepada hasil pada peratusan yang tinggi.

Jadual 2.13: Perbandingan Antara Produk (54) Yang Diperolehi Melalui Penggunaan Pelarut Cecair Ionik Dan *p*-Xilen

| Pelarut | | [Mpplim]BF ₄ (Pemanasan) | [Mpplim]BF ₄ (Tanpa Pemanasan) |
|-------------------|-----------------|--|--|
| Pencirian | <i>p</i> -Xilen | | |
| Warna | Kuning | Kuning | Kuning |
| Takat Lebur (°C) | 115-117 | 115-117 | 115-117 |
| Peratus Hasil (%) | 16.2 | 75.5 | 78.1 |

2.10.1 Sintesis *N*-fenil-4-sikloheksen-1,2-dikarboksimida (54) Menggunakan Cecair Ionik [Mpplim]BF₄ (29) (Pemanasan)

Tindak balas antara 3-sulfolena (49) dengan *N*-fenilmaleimida (47) yang telah dilakukan di dalam cecair ionik dan dengan kehadiran tenaga haba telah membentuk sebanyak 75.5 % hablur *N*-fenil-4-sikloheksen-1,2-dikarboksimida (54) yang berwarna kuning dengan takat lebur 115-117 °C, rujukan [9,10]: 115-117 °C.

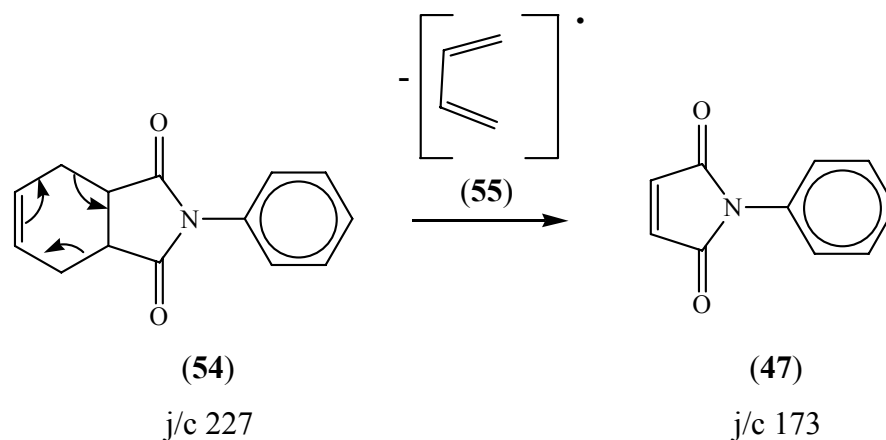
Untuk mencirikan kumpulan berfungsi yang hadir, spektrum IM bagi *N*-fenil-4-sikloheksen-1,2-dikarboksimida (54) telah dirakamkan (Lampiran 59). Berdasarkan spektrum tersebut, didapati terdapatnya peregangan bagi kumpulan =CH pada 2964 hingga 2933 cm⁻¹. Selain itu, serapan bagi regangan kumpulan CH₂ dapat diperhatikan pada 3093 cm⁻¹. Kedua-dua kumpulan C=O yang mengalami kesan induktif daripada

amina pula menunjukkan getaran peregangan yang kuat pada 1711 cm^{-1} . Akhir sekali, penyerapan yang diperhatikan pada 1596 dan 1508 cm^{-1} pula telah dipadankan dengan kumpulan C=C aromatik.

Untuk meramalkan susunan proton pada struktur *N*-fenil-4-sikloheksen-1,2-dikarboksimida (**54**), analisis spektroskopi RMN- ^1H telah dilakukan. Berdasarkan daripada spektrum RMN- ^1H (CDCl_3) (Lampiran 60), kehadiran puncak multiplet pada δ 7.30-7.55 telah dipadankan dengan lima proton pada gelang aromatik. Resonans bagi proton kumpulan vinil pada C-11 dan C-12 telah dipadankan dengan puncak singlet di δ 6.12. Kumpulan proton pada kedudukan C-10 dan C-13 yang mempunyai empat proton metilena pula telah dipadankan dengan isyarat bercorak singlet pada δ 3.80. Akhir sekali adalah proton-proton pada C-9 dan C-14 telah dipadankan dengan isyarat singlet yang beresonans pada δ 2.47.

Analisis unsur CHN kemudiannya telah dilakukan terhadap *N*-fenil-4-sikloheksen-1,2-dikarboksimida (**54**) untuk mengesan unsur yang wujud padanya. Berdasarkan kehadiran 73.99 % karbon, 5.75 % hidrogen dan 6.17 % nitrogen (Hitungan: C 74.00 %, H 5.77 %, N 6.16 %), formula molekul, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_2$ yang dicadangkan telah ditepati.

Bagi menentukan *N*-fenil-4-sikloheksen-1,2-dikarboksimida (**54**) dalam keadaan stereoisomer tunggal, analisis K.L.N telah digunakan dan didapati hanya terdapat satu tompok tunggal dengan nilai $R_f = 0.64$ dalam sistem pelarut eter-petroleum eter pada nisbah 4:1. Ini disokong dengan analisis KG (Lampiran 61) yang memberikan satu puncak dengan masa penahanan pada 30.342 minit yang membuktikan kehadiran produk tunggal. Hasil daripada analisis S.J (Lampiran 62) terhadap puncak tersebut menunjukkan kehilangan radikal kation 1,3-butadiena (**55**), $[\text{C}_4\text{H}_6]^+$ pada j/c 54 melalui proses *retro* Diels-Alder untuk menghasilkan serpihan *N*-fenilmaleimida (**47**) yang kelihatan pada j/c 173 sebagai puncak asas. Puncak ion molekulnya pula pada j/c 227 $[\text{M}^+]$ didapati bersesuaian dengan formula molekul $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_2$. Pola pemecahan ion molekul sebatian (**54**) ditunjukkan pada Skema 2.15.



Skema 2.15: Pola Pemecahan Ion Molekul Sebatian (54)

2.10.2 Sintesis *N*-fenil-4-sikloheksen-1,2-dikarboksimida (54) Menggunakan Cecair Ionik [Mpplim]BF₄ (29) (Tanpa Pemanasan)

Tindak balas antara 3-sulfolena (49) dan *N*-fenilmaleimida (47) dalam medium cecair ionik [Mpplim]BF₄ (29) tanpa kehadiran tenaga haba telah berjaya membentuk hablur *N*-fenil-4-sikloheksen-1,2-dikarboksimida (54) yang berwarna kuning dengan peratus hasilnya sebanyak 78.1 % dan bertakat lebur 115-117 °C, rujukan [9,10]: 115-117 °C.

Rakaman spektroskopi IM (Lampiran 63) dan RMN-¹H (Lampiran 64) bagi *N*-fenil-4-sikloheksen-1,2-dikarboksimida (54) telah dirakamkan dan didapati tidak menunjukkan perbezaan yang ketara dengan spektrum IM dan RMN-¹H bagi hasil dari tindak balas yang dibekalkan tenaga haba. Selain daripada itu, analisis unsur CHN turut dilakukan terhadap hablur *N*-fenil-4-sikloheksen-1,2-dikarboksimida (54). Berdasarkan peratusan unsur-unsur yang hadir, iaitu 73.97 % karbon, 5.79 % hidrogen dan 6.18 % nitrogen (Hitungan: C 74.00 %, H 5.77 %, N 6.16 %), formula molekul C₁₄H₁₃NO₂ yang dicadangkan telah dipersetujui.

Analisis melalui penggunaan K.L.N yang dilakukan terhadap hasil Diels-Alder tersebut telah mendapati hanya satu tompok tunggal dengan nilai $R_f = 0.65$ dalam sistem pelarut eter-petroleum eter pada nisbah 4:1. Ini secara langsung mengesahkan hasil adalah produk tunggal. Analisis KG-SJ (Lampiran 65 dan 66) yang telah dijalankan telah mengesan satu puncak dengan masa penahanan pada 30.312 minit dengan puncak ion molekulnya pada m/z 227 $[M^+]$ yang bersesuaian dengan formula molekul $C_{14}H_{13}NO_2$. Selain daripada itu, S.J juga menunjukkan kehilangan radikal kation 1,3-butadiena (**55**), $[C_4H_6]^+$ pada m/z 54 melalui proses *retro* Diels-Alder untuk menghasilkan serpihan *N*-fenilmaleimida (**47**) yang kelihatan pada m/z 173 sebagai puncak asas.

2.10.3 Sintesis *N*-fenil-4-sikloheksen-1,2-dikarboksimida (**54**) Menggunakan Pelarut *p*-Xilen

Penggunaan pelarut organik lazim bagi menindakbalaskan 3-sulfolena (**49**) dengan *N*-fenilmaleimida (**47**) telah berjaya menghasilkan hablur *N*-fenil-4-sikloheksen-1,2-dikarboksimida (**54**) yang berwarna kuning dengan takat lebur 115- 117 °C, rujukan [9,10]: 115-117 °C. Walau bagaimanapun, peratus hasil yang diperolehi adalah amat rendah berbanding dengan penggunaan cecair ionik, iaitu sebanyak 16.2 %.

Rakaman spektrum IM (Lampiran 67) dan RMN- 1H (Lampiran 68) bagi *N*-fenil-4-sikloheksen-1,2-dikarboksimida (**54**) telah dilakukan dan didapati menyamai dengan spektrum IM dan RMN- 1H bagi tindak balas yang dilakukan dalam medium cecair ionik pada dua keadaan yang berbeza.

Analisis unsur CHN yang telah dilakukan terhadap hablur *N*-fenil-4-sikloheksen-1,2-dikarboksimida (**54**) telah berjaya mengesan kehadiran 74.03 % karbon, 5.75 % hidrogen dan 6.15 % nitrogen (Hitungan: C 74.00 %, H 5.77 %, N 6.16 %). Peratusan setiap unsur tersebut didapati menyamai dengan peratusan setiap unsur pada formula molekul $C_{14}H_{13}NO_2$ yang dicadangkan.

Analisis melalui teknik K.L.N dalam sistem pelarut eter-petroleum eter bernisbah 4:1 menunjukkan kehadiran satu tompok tunggal dengan nilai $R_f = 0.65$, yang mengesahkan hasil adalah produk tunggal. Ini disokong oleh analisis KG (Lampiran 69) yang memberikan satu puncak dengan masa penahanan pada 30.613 minit. Hasil daripada analisis S.J (Lampiran 70) terhadap puncak tersebut menunjukkan kehilangan radikal kation 1,3-butadiena (**55**), $[C_4H_6]^+$ pada j/c 54 melalui proses *retro* Diels-Alder untuk menghasilkan serpihan *N*-fenilmaleimida (**47**) yang kelihatan pada j/c 173 sebagai puncak asas, manakala puncak ion molekulnya pula pada j/c 227 $[M^+]$ didapati bersesuaian dengan formula molekul $C_{14}H_{13}NO_2$.

2.11 Tindak Balas Heck

2.11.1 Pengenalan dan Kelebihan Tindak Balas Heck

Penvinilan aril halida yang selalunya di mangkin oleh kompleks palladium homogenus secara umum dikenali sebagai tindak balas Heck dan merupakan salah satu tindak balas penggandingan C-C yang paling penting dalam sintesis organik [26]. Tindak balas ini telah menjadi pemula yang mudah untuk menghasilkan produk yang kompleks daripada substrat yang mudah. Ia mudah secara praktikal dan memberikan hasil yang baik.

Walau bagaimanapun, kaedah sedia ada yang menggunakan aril halida mengarah kepada pembaziran garam yang digunakan dalam tindak balas. Tindak balas baru yang menggunakan anhidrida aromatik sebagai penderma aril selain aril halida telah ditemui. Dalam tindak balas ini tiada pembaziran garam berlaku, tidak memerlukan bes yang akan memudahkan proses pengasingan seterusnya akan mengurangkan kos keseluruhan. Fosfin juga tidak diperlukan. Tindak balas Heck telah dilaporkan sebagai alternatif

untuk pembentukan ikatan C-C antara alkena dan arena.

Kelebihan tindak balas Heck yang penting adalah penggunaan yang luas bagi aril bromida dan klorida dan kebolehannya untuk bertindak balas dengan pelbagai kumpulan berfungsi. Penemuan kompleks palladium baru yang lebih aktif membolehkan pengaktifan dan penukaran aril klorida yang jauh kurang reaktif berbanding bromida dan iodida [27]. Penyelidikan terkini adalah untuk pembangunan dan pengoptimuman mangkin yang ringkas, mudah untuk dikendalikan untuk sistem Heck di mana amaun palladium yang sedikit dan masa tindak balas yang pendek (beberapa jam) adalah sesuatu yang perlu dilakukan [28].

Mangkin Pd/C membolehkan gabungan aktiviti yang tinggi, masa tindak balas yang pendek, kepilihan yang tinggi bagi pelbagai tindak balas dan kelebihan pemisahan Pd serta mendapatkan kembali Pd yang digunakan dengan mudah dan lengkap. Secara khusus, sistem tindak balas adalah mudah untuk di kendali (stabil terhadap udara dan kelembapan, tidak memerlukan atmosfera lengai dan tidak memerlukan ligan) dan mudah diperoleh secara komersial [27].

Kebanyakan kompleks palladium yang dijumpai larut dalam cecair ionik yang membolehkan produk dan produk sampingan tindak balas Heck diekstrak sama ada dengan air atau pelarut alkana. Ini membolehkan mangkin yang mahal dikitar semula dengan mudah disebabkan ia berada dalam fasa ionik. Ini berbeza dengan tindak balas Heck konvensional di mana mangkin selalunya hilang pada akhir tindak balas, dan pelarut aprotik dwikutub yang beracun digunakan [16].

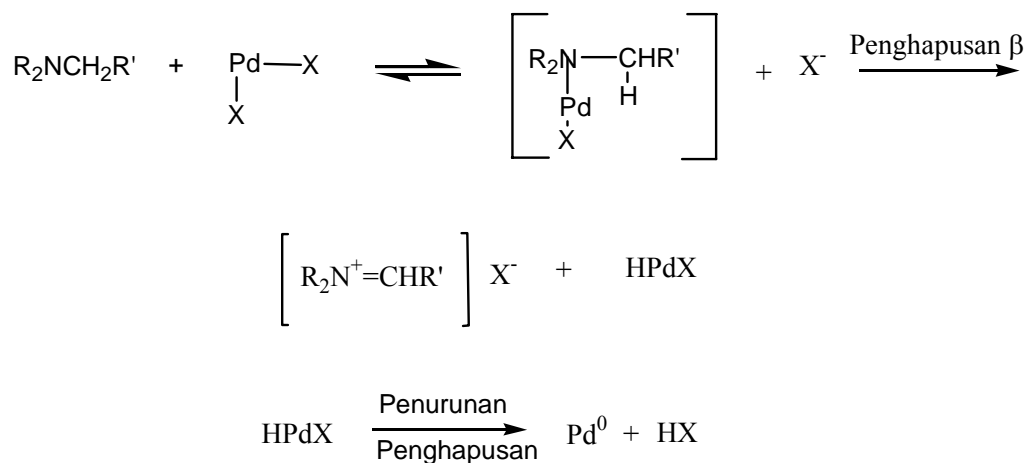
Di sebalik beberapa kelebihan tindak balas Heck dalam konteks peningkatan pusing ganti dan kestabilan mangkin dalam kedua-dua sistem heterogenus dan homogenus, tempoh hayat dan pusing ganti mangkin telah menghalang tindak balas ini untuk kegunaan industri [29].

Tiga isomer bromiodobenzena (*orto*, *meta* dan *para*) (**56**) ditindak balaskan dengan asid akrilik (**57**) untuk menghasilkan isomer asid bromosinamik (**58**). Tindak balas ini telah berjaya dilakukan dalam medium cecair ionik [Mpplim]BF₄ (**29**) menggantikan pelarut konvensional asetonitril. Peratus hasil dalam kedua-dua pelarut kemudiannya dibandingkan.

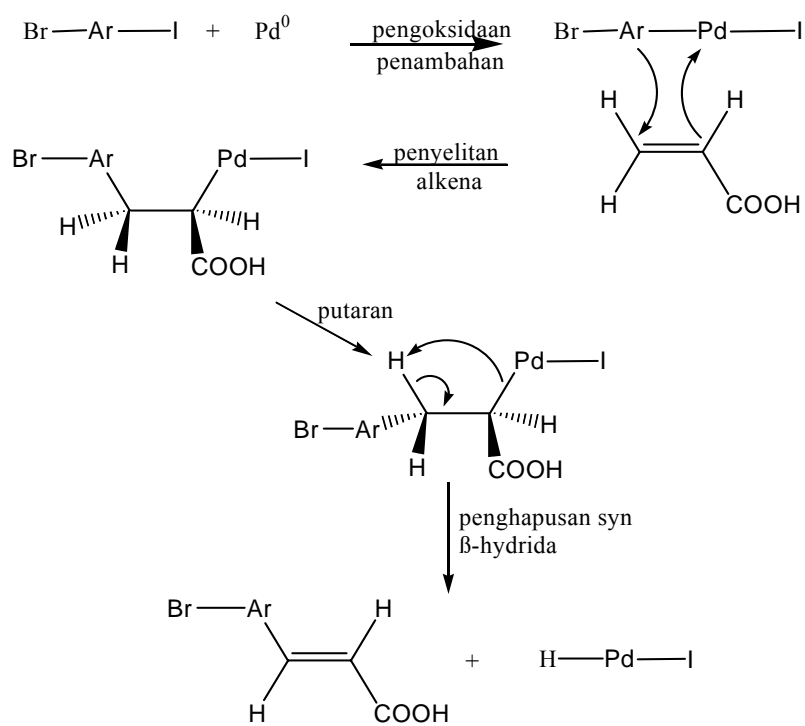
2.12.1 Mekanisma Tindak Balas Heck

Tindak balas Heck adalah contoh tindak balas yang bermangkin palladium (0). Disebabkan keterlarutannya dalam pelarut organik, palladium (II) asetat dipilih sebagai mangkin pemula yang akan diturunkan secara *in situ* kepada palladium (0). Berdasarkan Skema 2.17, pertukaran palladium (II) kepada palladium (0) memerlukan amina seperti trietilamina yang berfungsi sebagai agen penurunan. Amina juga hadir dalam langkah akhir penghalidaan hidrogen dalam Skema 2.18.

Dalam tindak balas Heck ini, tindak balas penambahan pengoksidaan antara palladium (0) dan aril iodida dengan asid akrilik menghasilkan kompleks σ -arilpalladium (II). Ini melibatkan tindak balas penyelitan alkena dengan asid akrilik. Putaran dalaman di sekeliling ikatan C-C seperti yang dinyatakan adalah perantaraan σ -arilpalladium (II) untuk penghapusan *syn* β -hidrida selanjutnya yang akan menghasilkan produk alkena-aril iodida dan iodopalladium hidrida. Mangkin Pd (0) akan terhasil semula daripada kompleks melalui penurunan penghapusan HI. Empat langkah penting dalam mekanisma tindak balas Heck iaitu pengoksidaan penambahan, penyelitan alkena, penghapusan β -hidrida dan penurunan penghapusan adalah langkah khas dalam banyak sintesis organik menggunakan mangkin organologam [30].



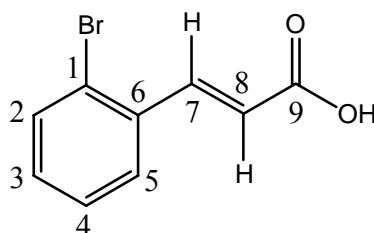
Skema 2.17: Mekanisma Tindak Balas Heck Peringkat Pertama



Skema 2.18: Mekanisma Tindak Balas Heck Peringkat Kedua

2.12.2 Analisis Spektroskopi Isomer Asid Bromosinamik

Kesemua isomer asid bromosinamik hasil sintesis dalam cecair ionik Mpplim]BF_4 (**29**) mahupun pelarut asetonitril memberikan spektrum IM yang lebih kurang sarna kerana tiada perbezaan dalam kumpulan berfungsi dalam ketiga-tiga isomer. Perbandingan analisis data bagi ketiga-tiga isomer dinyatakan dalam Jadual 2.14, 2.15 dan 2.16.



(**58a**)

Berdasarkan spektrum IM bagi asid *o*-bromosinamik (**58a**) (Lampiran 71) jalur penyerapan lebar yang sederhana kuat pada frekuensi $3200\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$ dipadankan dengan peregangan bagi kumpulan berfungsi OH. Penyerapan OH yang lebar disebabkan oleh kehadiran ikatan H yang kuat daripada bentuk dimer asid karboksilik [32]. Penyerapan ini sering kali mengaburi getaran peregangan C-H yang berlaku dalam kawasan yang sarna [33]. Selain itu terdapat penyerapan yang kuat pada $1335\text{-}980\text{ cm}^{-1}$ yang disesuaikan dengan peregangan C-O. Peregangan C=C alkena dipadankan dengan jalur penyerapan yang kuat dan tajam pada frekuensi 1622 cm^{-1} . Penyerapan jalur berganda yang kuat dan tajam di cerap pada frekuensi 1587 dan 1467 dipadankan dengan peregangan C=C aromatik.

Penyerapan bagi peregangan C=O teranjak sedikit ke frekuensi yang lebih rendah disebabkan oleh kesan pengkonjugatan. Jalur penyerapan yang kuat dan tajam dikesan pada frekuensi 1689 cm^{-1} . Penambahan ikatan ganda dua karbon-karbon bersebelahan dengan kumpulan karbonil menghasilkan pentaksetempatan elektron π dalam C=O dan C=C. Pengkonjugatan ini menambah ikatan tunggal bagi kumpulan

C=O dan C=C dalam hibrid resonans. Akibatnya merendahkan pemalar daya K dan merendahkan frekuensi karbonil [32].

Jadual 2.14: Perbandingan Analisis Data Asid *o*-bromosinamik (58a) Dalam Cecair Ionik [Mpplim]BF₄ (29) dan Pelarut Asetonitril

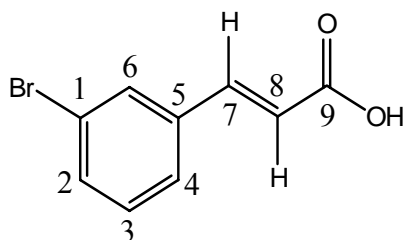
| Asid <i>o</i> -bromosinamik (58a) | [Mpplim]BF ₄ (29) | Asetonitril |
|--|--|--|
| Rupa bentuk | Hablur perang kekuningan | Hablur perang kekuningan |
| Peratus hasil | 90.3% | 93.0% |
| Takat lebur (°C) | 215-217 | 219-221 |
| Data IM (v maks cm ⁻¹) | 3200-2400 (OH), 1690 (C=O berkonjugat), 16229 (C=C alkena), 15879 & 1467 (C=C aromatik), 1335-980(C-O) | 3200-2400 (OH), 1690 (C=O berkonjugat), 1620 (C=C alkena) 1600 & 1468 (C=C aromatik), 1333-980 (C-O) |
| Data RMN- ¹ H, δ (DMSO- <i>d</i> ₆) | 6.56 (1H, d, <i>J</i> 16.0 Hz, - ⁸ CH-), 7.34 (1H, t, <i>J</i> 7.0 Hz, - ⁴ CH-), 7.42 (1H, t, <i>J</i> 7.0 Hz, ³ CH-), 7.70 (1H, d, <i>J</i> 8.0 Hz, - ⁵ CH-), 7.82 (1H, d, <i>J</i> 16.0 Hz, - ⁷ CH-), 7.87 (1H, d, <i>J</i> 8.0 Hz, - ² CH-) | 6.57 (1H, d, <i>J</i> 16.0 Hz, - ⁸ CH-), 7.35 (1H, t, <i>J</i> 7.0 Hz, - ⁴ CH-), 7.41 (1H, t, <i>J</i> 7.0 Hz, - ³ CH-), 7.71 (1H, d, <i>J</i> 7.0 Hz, - ⁵ CH-), 7.82 (1H, d, <i>J</i> 16.0 Hz, - ⁷ CH-), 7.89 (1H, d, <i>J</i> 6.0 Hz, ² CH-) |
| Peratus kitar semula (%) | 87.3 | - |

Analisis spektrum IM dan spektrum RMN-¹H asid *o*-bromosinamik (58a) ditunjukkan seperti Jadual 2.14. Pada spektrum RMN-¹H (Lampiran 72), diperhatikan kehadiran puncak dublet pada δ 6.56 yang mempunyai kamiran bersamaan satu proton dipadankan dengan proton kumpulan vinil C-8 (proton α). Memandangkan puncak tersebut mempunyai nilai pemalar gandingan 16.0 Hz yang serupa dengan puncak dublet

pada δ 7.82, adalah diramalkan proton vinil tersebut bergandingan dengan satu proton pada atom C-7 (proton β). Berpandukan nilai ini jelas menunjukkan bahawa kedudukan hidrogen kumpulan vinil karbon-karbon tersebut adalah *trans* antara satu sama lain. Puncak triplet pada δ 7.34 disesuaikan dengan satu proton pada C-4 yang bergandingan dengan satu proton atom C-3 yang juga memberikan puncak triplet pada δ 7.42 dengan nilai pemalar gandingan spin-spin masing-masing bersamaan 7.0 Hz. Pada δ 7.70, puncak dublet yang hadir dipadankan dengan satu proton C-5 manakala puncak dublet pada δ 7.87 dikaitkan dengan proton C-2.

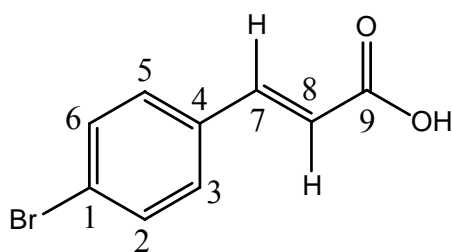
Jadual 2.15: Perbandingan Analisis Data Asid *m*-bromosinamik(58b) Dalam Cecair ionik [Mpplim]BF₄(29) dan Pelarut Asetonitril

| Asid <i>m</i> -bromosinamik (58b) | [Mpplim]BF ₄ (29) | Asetonitril |
|---|--|---|
| Rupa bentuk | Hablur perang kekuningan | Hablur perang kekuningan |
| Peratus hasil (%) | 88.0 | 70.0 |
| Takat lebur (°C) | 160-162 | 179-181 |
| Data IM ($\nu_{\text{maks}} \text{ cm}^{-1}$) | 3200-2400 (OH), 1701 (C=O berkonjugat), 1632 (C=C alkena), 1565 & 1472 (C=C aromatik), 1321-979 (C-O) | 3200-2400 (OH), 1682 (C=O berkonjugat), 1630 (C=C alkena), 1568 & 1470 (C=C aromatik), 1321-978 (C-O) |
| Data RMN- ¹ H, δ (DMSO- <i>d</i> ₆) | 6.59 (1H, d, <i>J</i> 16.0 Hz, - ⁸ CH-), 7.35 (1H, t, <i>J</i> 8.0 Hz, - ⁴ CH-), 7.54 (1H, d, <i>J</i> 16.0 Hz, - ⁷ CH-), 7.58 (1H, d, 8.0 Hz, - ⁵ CH-), 7.69 (1H, d, <i>J</i> 8.0 Hz, - ³ CH-), 7.91 (1H, s, - ² CH-) | 6.61 (1H, d, <i>J</i> 16.0 Hz, - ⁸ CH-), 7.37 (1H, t, <i>J</i> 8.0 Hz, - ⁴ CH-), 7.56 (1H, d, <i>J</i> 16.0 Hz, - ⁷ CH-), 7.60 (1H, d, <i>J</i> 8.0 Hz, - ⁵ CH-), 7.71 (1H, d, <i>J</i> 8.0 Hz, - ³ CH-), (1H, d, <i>J</i> 8.0 Hz, - ³ CH-), 7.94 (1H, s, - ² CH-) |
| Peratus kitar semula (%) | 90.0 | - |



(58b)

Analisis spektrum IM asid *m*-bromosinamik (58b) (Lampiran 73) bagi jalur penyerapan kumpulan berfungsi utama ditunjukkan seperti Jadual 2.15. Pada spektrum RMN-¹H asid *m*-bromosinamik (58b) (Lampiran 74) puncak dublet di cerap pada δ 6.59 dipadankan dengan satu proton C-8 (proton α) yang diramal bergandingan dengan satu proton C-7 (proton β) pada δ 7.54 kerana kedua-dua puncak tersebut memberikan nilai pemalar gandingan spin-spin 16.0 Hz. Pada δ 7.69 kehadiran puncak dublet dengan nilai pemalar gandingan 8.0 Hz dipadankan dengan satu proton C-4 yang diramalkan bergandingan dengan satu proton C-5 yang memberikan puncak dublet pada δ 7.58. Proton C-3 beresonans sebagai dublet pada δ 7.35 yang terkamir sebanyak satu proton. Akhir sekali satu puncak singlet hadir pada δ 7.91 telah disesuaikan dengan satu proton pada C-2.



(58c)

Jadual 2.16: Perbandingan Analisis Data Asid *p*-bromosinamik (58c) Dalam Cecair Ionik [Mpplim]BF₄ (29) dan Pelarut Asetonitril

| Asid <i>p</i> -bromosinamik (58c) | [Mpplim]BF ₄ (29) | Asetonitril |
|--|--|--|
| Rupa bentuk | Hablur perang kekuningan | Hablur perang kekuningan |
| Peratus hasil (%) | 97.9 | 86.9 |
| Takat lebur (°C) | 243-245 | 260-262 |
| Data IM (v _{maks} cm ⁻¹) | 3200-2400 (OH), 1690 (C=O berkonjugat), 1628 (C=C alkena), 1585 & 1425 (C=C aromatik), 1308-1070 (C-O) | 3200-2400 (OH), 1693 (C=O berkonjugat), 1628 (C=C alkena), 1587 & 1425 (C=C aromatik), 1283-982 (C-O) |
| Data RMN- ¹ H, δ (DMSO- <i>d</i> ₆) | 6.56 (1H, d, <i>J</i> 16.0 Hz, ⁸ CH-), 7.55 (1H, d, <i>J</i> 16.0 Hz, ⁷ CH-), 7.59 (2H, d, <i>J</i> 8.0 Hz, ^{3,5} CH-), 7.64 (2H, d, <i>J</i> 8.0 Hz, ^{2,4} CH-) | 6.56 (1H, d, <i>J</i> 16.0 Hz, ⁸ CH-), 7.52 (1H, d, <i>J</i> 16.0 Hz, ⁷ CH-), 7.60 (2H, d, <i>J</i> 8.0 Hz, ^{3,5} CH-), 7.64 (2H, d, <i>J</i> 8.0 Hz, ^{2,4} CH-) |
| Peratus kitar semula (%) | 95.0 | - |

Sementara itu analisis spektrum IM asid *p*-bromosinamik (58c) (Lampiran 75) dinyatakan dalam Jadual 2.16. Berbanding dengan spektrum bagi isomer *orto* dan *meta*, spektrum RMN-¹H bagi asid *p*-bromosinamik (58c) (Lampiran 76) hanya memperlihatkan tiga puncak utama. Puncak dublet pada δ 6.56 yang bersamaan satu proton C-8 diramalkan bergandingan dengan satu proton C-7 pada puncak dublet δ 7.55 berdasarkan nilai pemalar gandingan bagi puncak-puncak tersebut adalah 16.0 Hz. Terdapat dua puncak dublet yang di cerap pada δ 7.59 dan δ 7.64. Anjakan kimia lebih rendah yang terkamir sebanyak dua proton dipadankan dengan proton pada C-3 dan C-5. Proton pada karbon tersebut beresonans pada medan yang lebih tinggi disebabkan persekitarannya yang lebih terlindung berbanding proton C-2 dan C-4. Untuk ketiga-

tiga isomer puncak bagi hidrogen asid karboksilik tidak dapat diperhatikan dalam spektrum RMN-¹H disebabkan pertukaran proton yang terlalu cepat tetapi adalah nyata dalam spektrum IM dalam julat frekuensi 3200-2400 cm⁻¹.

Tidak banyak perbezaan yang dapat diperbatikan untuk analisis spektrum antara tindak balas Heck dalam kedua-dua pelarut. Analisis data spektrum RMN-¹H bagi isomer asid bromosinamik dalam pelarut asetonitril menunjukkan spektrum yang sarna (Lampiran 78, 80 dan 82) seperti di dalam cecair ionik [Mpplim]BF₄ (**29**).

2.12.3 Perbandingan Tindak Balas Heck Dalam Cecair Ionik [Mpplim]BF₄ (**29**) dan Pelarut Asetonitril

Dalam kajian ini, cecair ionik [Mpplim]BF₄ (**29**) diaplikasikan sebagai pelarut menggantikan pelarut konvensional asetonitril dalam tindak balas Heck. Data yang menunjukkan peratus hasil bagi tindak balas Heck dalam kedua-dua pelarut disenaraikan dalam Jadual 2.17.

Jadual 2.17: Perbandingan Peratus Hasil Asid Bromosinamik Dalam Pelarut Asetonitril Dan Cecair Ionik [Mpplim]BF₄ (29**)**

| Isomer | Pelarut Asetonitril | Cecair Ionik [Mpplim]BF ₄ |
|-------------|---------------------|---------------------------------------|
| <i>Orto</i> | 93.0 | 90.3 |
| <i>Meta</i> | 70.0 | 88.0 |
| <i>Para</i> | 86.9 | 97.9 |

Berdasarkan Jadual 2.17 didapati peratus hasil yang diperolehi dalam cecair ionik adalah setanding dengan tindak balas yang sama yang dilakukan menggunakan pelarut asetonitril. Selain daripada itu, peratus hasil bagi isomer *orto* dan *para* asid bromosinamik tinggi berbanding isomer *meta*. Kereaktifan bagi C-I lebih tinggi daripada C-Br, menyebabkan ia lebih mudah diserang [30]. Kumpulan penukar ganti pertama

mempengaruhi kereaktifan gelang benzena bagi penukar gantian kedua. Di samping kesan ke atas kereaktifan gelang, kumpulan penukar ganti juga mempengaruhi kedudukan atau orientasi penukar gantian kedua. Dalam kes ini bromin ialah pengarah *orto* dan *para*. Ia mengarahkan kumpulan penukar ganti kedua ke kedudukan *o*, *p*. Bromin akan mendeaktifkan gelang terhadap penukar ganti pada kedudukan *meta*. Oleh itu dijangkakan peratus hasil bagi isomer *orto* dan *para* adalah lebih tinggi berbanding isomer *meta* [34].

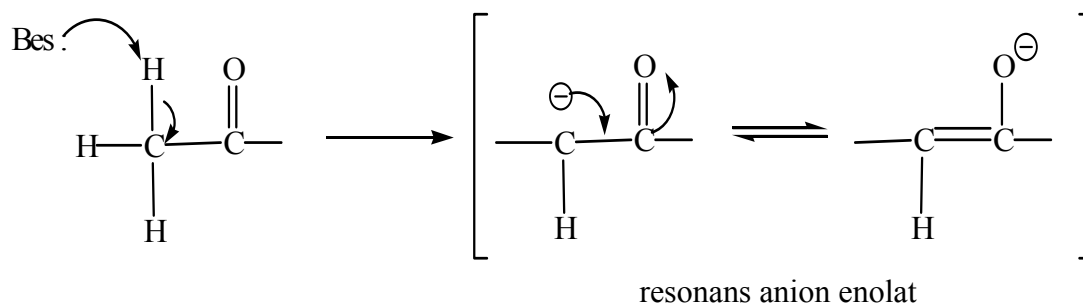
Penggunaan cecair ionik dalam tindak balas Heck memberikan beberapa kelebihan dari aspek kebolehan mensolvat, tekanan wap yang boleh diabaikan, proses mengitar semula yang mudah dan boleh di guna semula [29]. Disebabkan cecair ionik tidak mempunyai tekanan wap yang tertentu, ia tidak membentuk komponen organik yang meruap dan memberikan sekitaran yang selamat serta selesa kepada individu yang mengendalikannya. Kaedah yang mudah digunakan untuk mengitar semula cecair ionik iaitu dengan penyulingan secara terus. Cecair ionik yang mengandungi mangkin palladium boleh di guna berulang kali dengan kehilangan aktiviti yang sedikit.

2.13 Tindak Balas Aldol

Istilah aldol diterbitkan daripada perkataan aldehid dan alkohol, iaitu hasil kondensasi aldol ini mengandungi kedua-dua kumpulan berfungsi aldehid dan alkohol. Aldol mempunyai ciri struktur tertentu, di mana molekulnya lebih besar dan mengandungi ikatan C-C baru serta memiliki dua kumpulan berfungsi iaitu karbonil dan hidroksil yang terletak pada karbon- β [35]. Ciri struktur ini menyebabkan kondensasi aldol sangat berguna dalam sintesis kerana kedua-dua kumpulan berfungsi tersebut boleh diubah kepada kumpulan berfungsi yang lain. Kehadiran mangkin bes atau asid menyebabkan tindak balas aldol merupakan tindak balas berbalik dan hasil tindak balas adalah lebih stabil dan tidak mudah larut. Bes berperanan menyerang hidrogen- α yang

biasanya bersifat asid akibat kesan penarikan elektron oleh kumpulan berfungsi karbonil pada sebatian keton atau aldehid bagi membentuk ion pemula yang dikenali sebagai ion enolat dan air.

Ion enolat merupakan perantara yang amat aktif. Ion ini merupakan spesies pemula dalam tindak balas kondensasi aldol dan tindak balas seterusnya adalah serangan ion enolat ke atas kumpulan berfungsi karbonil pada aldehid atau keton sebatian lain. Sebatian aldol yang terhasil dengan mudah mengalami pendehidratan membentuk suatu keton $\alpha\beta$ -tak tepu akibat penyingkiran air. Disebabkan tindak balas Aldol merupakan tindak balas berbalik, maka hasil tindak balas yang diperolehi bergantung pada kestabilan termodinamik. Mekanisme umum bagi tindak balas Aldol ini boleh diperhatikan pada Skema 2.19.

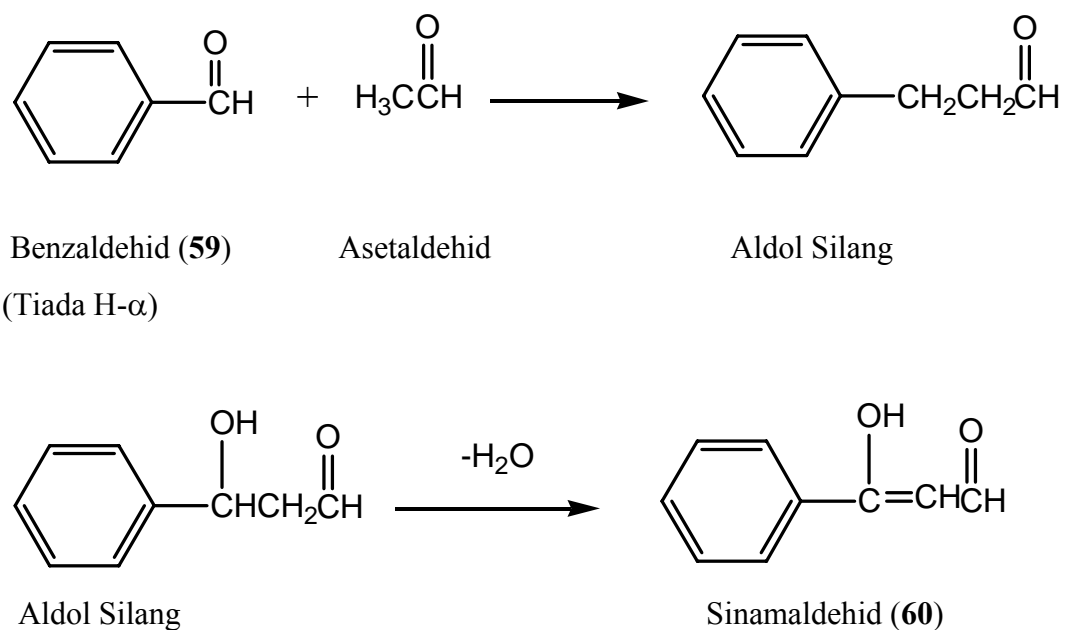


Skema 2.19: Tindak Balas Penukarganti Elektrofilik Pada Karbon Dalam Enol Atau Anion Enolat

2.13.1 Jenis Tindak Balas Kondensasi Aldol

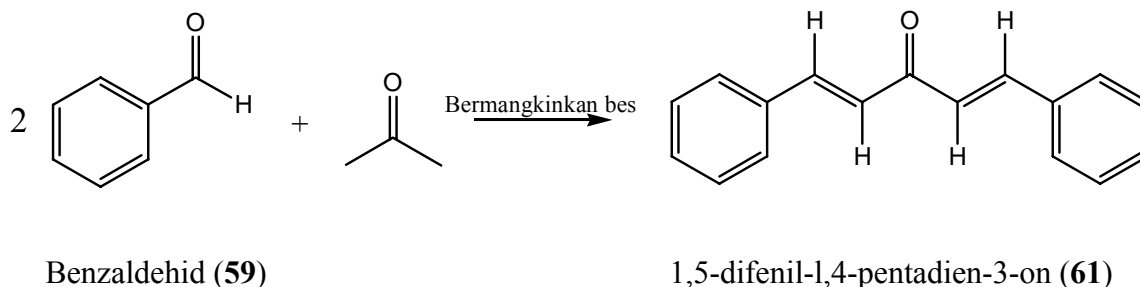
Terdapat dua jenis tindak balas Aldol iaitu tindak balas kondensasi aldol biasa yang melibatkan tindak balas antara dua sebatian keton atau tindak balas dua sebatian aldehid yang mempunyai struktur yang sarna. Tindak balas kondensasi Aldol yang kedua pula adalah tindak balas aldol silang yang berlaku apabila terdapatnya dua aldehid

yang berlainan dan masing-masing mempunyai hidrogen- α . Hasil kondensasi tersebut adalah campuran kompleks yang sukar dipisahkan [35]. Bagaimanapun, jika hanya satu sahaja aldehyd yang mempunyai H- α , maka satu sahaja sebatian yang boleh membentuk enolat. Dengan demikian hasil kondensasi silang ini turut boleh digunakan dalam sintesis. Contoh penggunaan kondensasi aldol silang ini ditunjukkan dalam sintesis sinamaldehyd (**60**), antara benzaldehyd (**59**) dengan asetaldehyd diikuti pada Skema 2.20.



Skema 2.20: Tindak Balas Aldol Silang

2.14 Perbandingan Analisis Hasil Tindak Balas Aldol Silang



Skema 2.21: Tindak Balas Umum Kondensasi Aldol Silang

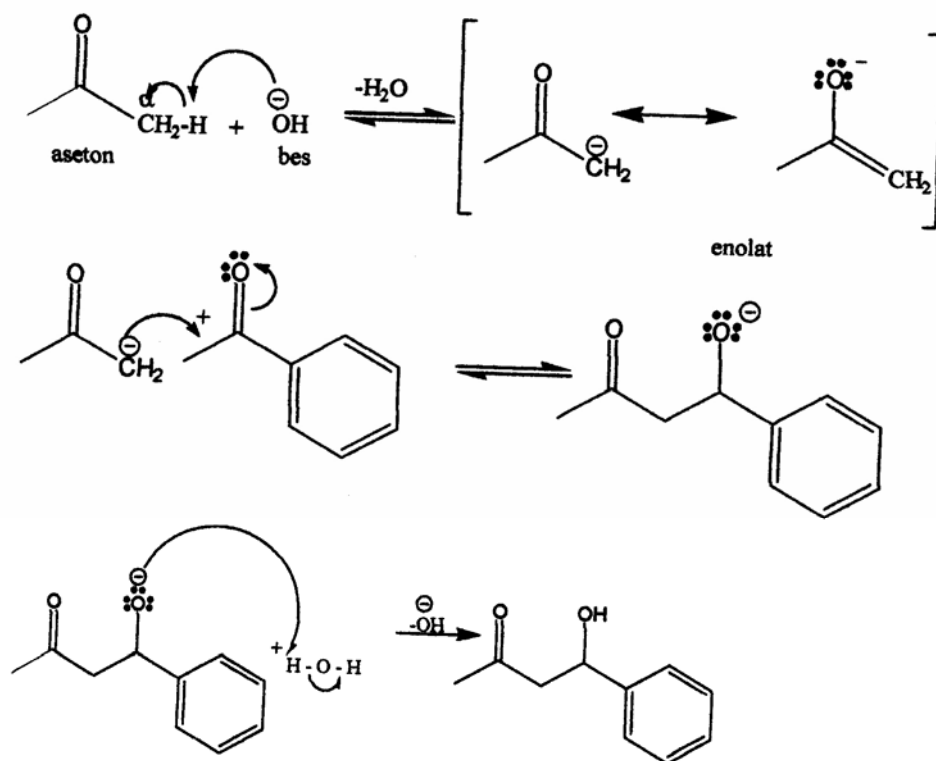
Sebatian 1,5-difenil-1,4-pentadien-3-on (**61**) telah dihasilkan melalui tindak balas aldol silang antara benzaldehid dengan aseton bermangkinkan bes, NaOH dan etanol sebagai pelarut. Penurasan mendakan diikuti dengan pencucian berturut-turut dengan etanol, asid asetik, campuran etanol dalam asid asetik dan akhir sekali dengan etanol bertujuan untuk menyingkirkan bes yang tertinggal pada hasil sintesis. Asid asetik dalam etanol berfungsi sebagai mangkin penghidratan dalam tindak balas aldol ini. Penghabluran semula yang dilakukan dengan menggunakan etanol panas bertujuan untuk menyingkirkan bendasing dalam hasil mentah. 1, 5-difenil-1, 4pentadien-3-on (**61**) merupakan hablur berwarna kuning (0.84 g, 35.9 %) dengan takat lebur yang pada 112 – 114 °C (ruj: 110.0-111.0 °C).

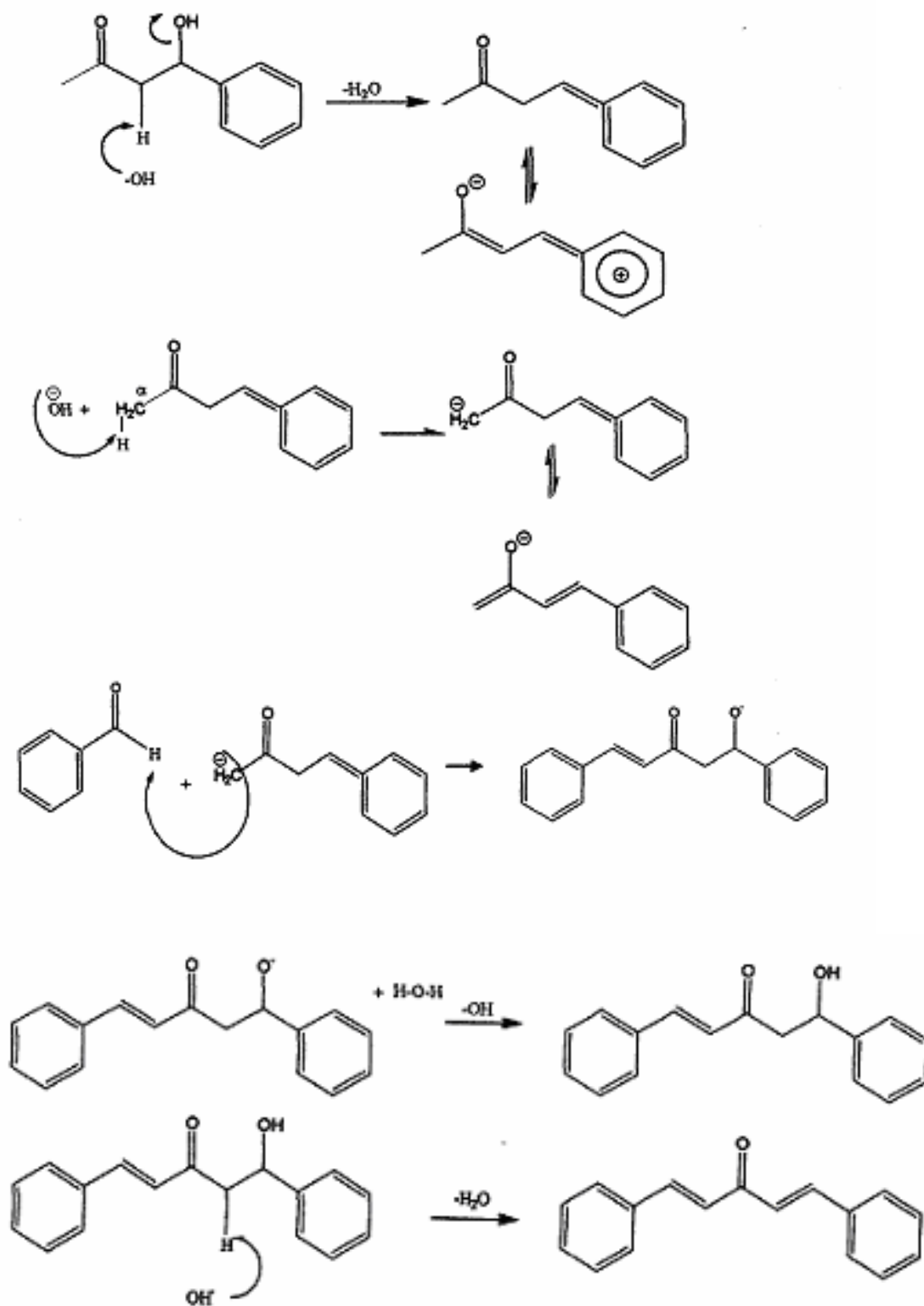
Bagi spektrum IM (Lampiran 83) sebatian (**61**) menunjukkan jalur penyerapan pada 3026 cm^{-1} bersesuaian dengan penyerapan bagi =CH bagi peregangan alkena dan aromatik. Penyerapan kuat pada 1651 cm^{-1} adalah untuk serapan C=O bagi keton. Penambahan ikatan ganda dua karbon-karbon bersebelahan dengan kumpulan karbonil menghasilkan pentaksetempatan elektron π dalam C=O dan C=C. Pengkonjugatan ini menambah ciri ikatan tunggal bagi kumpulan C=O dan C=C dalam hibrid resonans. Akibatnya merendahkan pemalar daya K dan merendahkan frekuensi karbonil [32, 33]. Serapan pada 1628 cm^{-1} adalah untuk C=C alkena manakala kehadiran C=C aromatik boleh dilihat pada serapan 1591 dan 1497 cm^{-1} . Frekuensi bagi C=C aromatik didapati lebih rendah disebabkan oleh kesan pengkonjugatan C=O.

Analisis spektrum RMN- ^1H (Lampiran 84) sebatian (**61**) menunjukkan puncak dublet pada δ 7.11 dipadankan untuk kamiran 2 proton metilena pada C-2 (J 15.9 Hz).

Puncak triplet pada δ 7.43 pula disesuaikan dengan kamiran bagi 6 proton pada C-4, C-5, C-6 manakala pada δ 7.64 terdapatnya puncak multiplet yang dikamirkan sebanyak 4 proton, iaitu pada C-3, C-7 dan akhir sekali puncak dublet pada δ 7.74 menghasilkan kamiran bersamaan 2 proton metilena pada C-1 (J 15.9 Hz). Nilai pemalar gandingan sebesar 15.9 Hz menunjukkan pasangan proton olefinik berorientasikan *trans*.

Mekanisme tindak balas pembentukan sebatian (61) ditunjukkan dalam Skema 2.22.





Skema 2.22: Mekanisme Tindak Balas Kondensasi Aldol Silang

Kemudian pelarut etanol digantikan dengan cecair ionik *N*-butil-*N*-metilpirolidinium trifluorometanasulfonat [Bmplim] CF₃SO₃ (**44**) dan hasil yang diperoleh sebanyak 1.64 g, 70.1% dengan takat lebur 110–112 °C iaitu dalam lingkungan takat lebur rujukan (ruj: 110.0-111.0 °C).

Bagi spektrum IM (Lampiran 85) menunjukkan jalur penyerapan pada 3026 cm⁻¹ bersesuaian dengan penyerapan bagi =CH bagi peregangan alkena dan aromatik. Penyerapan kuat pada 1651 cm⁻¹ adalah untuk serapan C=O bagi keton. Penambahan ikatan ganda dua karbon-karbon bersebelahan dengan kumpulan karbonil menghasilkan pentaksetempatan elektron π dalam C=O dan C=C. Pengkonjugatan ini menambah ciri ikatan tunggal bagi kumpulan C=O dan C=C dalam hibrid resonans. Akibatnya merendahkan pemalar daya K dan merendahkan frekuensi karbonil [38, 39]. Serapan pada 1626 cm⁻¹ adalah untuk C=C alkena manakala kehadiran C=C aromatik boleh dilihat pada serapan 1593 dan 1495 cm⁻¹. Frekuensi bagi C=C aromatik adalah rendah disebabkan oleh kesan pengkonjugatan C=O.

Analisis spektrum RMN-¹H (Lampiran 86) menunjukkan puncak dublet pada δ 7.08 dengan kamiran 2 proton metilena pada C-2 (*J* 15.9Hz). Puncak triplet pada δ 7.43 disesuaikan dengan kamiran 6 proton pada C-4, C-5, C-6 manakala puncak multiplet pada δ 7.64 dipadankan dengan kamiran 4 proton pada C-3, C-7 dan akhir sekali puncak dublet pada δ 7.77 menghasilkan kamiran yang bersesuaian dengan 2 proton metilena pada C-1 (*J* 15.9 Hz). Nilai pemalar gandingan sebesar 15.9 Hz menunjukkan pasangan proton olefinik berorientasikan *trans*.

Disebabkan analisis spektrum IM dan RMN-¹H bagi hasil yang disintesis melalui dua pelarut ini tidak menunjukkan perbezaan yang ketara, perbandingan dilakukan berdasarkan hasil tindak balas. Berdasarkan Jadual 2.18. didapati tindak balas yang menggunakan cecair ionik [Bmplim] CF₃SO₃ (**44**) memberikan peratus hasil yang jauh lebih tinggi berbanding dengan pelarut organik. Ini kerana disebabkan sifat cecair ionik yang tidak mudah meruap, tidak melarut dalam kebanyakan pelarut dan kebolehannya untuk melarutkan mangkin memberikan kesan terhadap peratusan hasil akhir [36]. Selain daripada itu, peratusan hasil dalam sesuatu tindak balas juga bergantung kepada jenis bahan pemula yang digunakan dimana aldehid alifatik memberikan hasil yang

rendah (14-20 %) berbanding aldehid aromatik yang memberikan hasil yang lebih tinggi (39-72 %) [37].

Jadual 2.18: Perbandingan Hasil Tindak Balas Aldol Silang

| Pelarut | Peratus Hasil (%) |
|--|-------------------|
| Etanol | 35.9 |
| [Bmplim] CF ₃ SO ₃ (44) | 70.1 |

BAB III

EKSPERIMEN

3.1 Prosedur Am Eksperimen

Semua tindak balas dilakukan di bawah aliran gas N₂ atau argon. Takat lebur diukur dengan menggunakan pengukur takat lebur digital Electrothermal dan tidak diperbetulkan. Spektrum inframerah (IM) dirakamkan dengan menggunakan alat FTIR Perkin Elmer Model 1650 sebagai filem nipis NaCl kecuali jika dinyatakan. Spektrum resonans magnet nukleus proton (RMN-¹H) dirakam dengan spektrometer Varian Unity (INOVA) dan Bruker (AVANCE) 300, dengan masing-masing beroperasi pada 400 MHz dan 300 MHz dengan TMS sebagai rujukan piawai. Kekonduksian molar cecair ionik pula diukur dengan alat pengukur kekonduksian digital model CMD630 WPA.

Kromatografi lapisan nipis (K.L.N) dilakukan dengan menggunakan kepingan alumina gel silika Merck 60 F₂₅₄ dengan ketebalan 0.20 mm. Tompok-tompok yang merupakan komponen kimia di atas kepingan K.L.N tersebut dilihat dengan menggunakan sinar ultralembayung, UL₂₅₄ dan semburan reagen *p*-anisaldehid. Spektrum kromatografi gas (KG) dilakukan dengan menggunakan alat Agilent G6890N, manakala spektroskopi jisim (SJ) direkodkan dengan menggunakan alat Agilent 5973. Analisis unsur dilakukan menggunakan penganalisis CHN-O Thermo Finningan Flash 1112 EA.

Semua bahan kimia yang digunakan diperolehi dari Aldrich atau Fluka dan digunakan terus tanpa penulenan. Dietil eter yang diguna telah dikeringkan semula dengan lingkaran natrium sebaik digunakan. Petroleum eter dirujuk kepada petroleum eter dengan takat didih 60-80 °C dan disuling semula sebelum digunakan. Etanol kering yang digunakan sentiasa disuling semula dengan menggunakan campuran magnesium “turning” dan iodin. *p*-Xilen yang digunakan pula dari gred bebas sulfur.

3.2 Penyediaan Garam Pirolidinium Iodida (20)-(26) Daripada Sebatian *N*-metilpirolidina (19)

N-metilpirolidina (19) (1.04 mL, 0.01 mol) dimasukkan ke dalam kelalang tiga leher yang mengandungi eter kering (15 mL). Campuran diaduk menggunakan pengaduk magnet selama 15 minit di bawah aliran gas nitrogen. Kemudian, sebatian alkil iodida (0.01 mol) ditambahkan secara perlahan-lahan ke dalam kelalang tiga leher tersebut dengan menggunakan corong penambah. Campuran kemudiannya diaduk semalaman. Mendakan putih yang terbentuk dituras dan dicuci dengan eter kering dan dikeringkan di dalam balang pengering bervakum bagi menghasilkan sebatian garam *N,N*-dimetilpirolidinium iodida (20), *N*-etil-*N*-metilpirolidinium iodida (21), *N*-metil-*N*-propilpirolidinium iodida (22), *N*-butil-*N*-metilpirolidinium iodida (23), *N*-metil-*N*-pentilpirolidinium iodida (24), *N*-heksil-*N*-metilpirolidinium iodida (25) dan *N*-heptil-*N*-metilpirolidinium iodida (26). Hasil kemudiannya dicirikan:

N,N-dimetilpirolidinium iodida (20) (1.87 g, 82.3 %, takat lebur: >300 °C), RMN-¹H (Lampiran 1): δ (DMSO-*d*₆) 2.06 (4H, m, -^{3,4}CH₂-), 3.07 (6H, s, >N⁺-^{1,6}CH₃), 3.45 (4H, t, *J* 8.0 Hz, -^{2,5}CH₂-N⁺<).

N-etil-*N*-metilpirolidinium iodida (21) (1.08 g, 86.6 %, takat lebur: 290-292 °C), RMN-¹H (Lampiran 2): δ (DMSO-*d*₆) 1.24 (3H, t, *J* 8.0 Hz, -⁷CH₃), 2.05 (4H, s, -^{3,4}CH₂-), 2.94 (3H, s, >N⁺-¹CH₃), 3.40 (6H, m, -^{2,5,6}CH₂-N⁺<).

N-metil-*N*-propilpirolidinium iodida (**22**) (2.10 g, 82.4 %, 79-81 °C), RMN-¹H (Lampiran 3): δ (DMSO-*d*₆) 0.87 (3H, t, -⁸CH₃), 1.67 (2H, m, -⁷CH₂-), 2.05 (4H, m, -^{3,4}CH₂-), 2.97 (3H, s, >N⁺-¹CH₃), 3.27 (2H, m, >N⁺-⁶CH₂-), 3.45 (4H, m, -^{2,5}CH₂-N⁺<).

N-butil-*N*-metilpirolidinium iodida (**23**) (2.20 g, 81.8 %, takat lebur: 179-181 °C), RMN-¹H (Lampiran 4): δ (DMSO-*d*₆) 0.90 (3H, t, *J* 8.0 Hz, -⁹CH₃), 1.28 (2H, sek, -⁸CH₂-), 1.65 (2H, m, -⁷CH₂-), 2.04 (4H, m, -^{3,4}CH₂-), 2.96 (3H, s, >N⁺-¹CH₃), 3.27 (2H, m, >N⁺-⁶CH₂-), 3.43 (4H, m, -^{2,5}CH₂-N⁺<).

N-metil-*N*-pentilpirolidinium iodida (**24**) (2.35 g, 83.0 %, takat lebur: 187-189 °C), RMN-¹H (Lampiran 5): δ (DMSO-*d*₆) 0.85 (3H, t, *J* 8.0 Hz, -¹⁰CH₃), 1.27 (4H, m, -^{8,9}CH₂-), 1.65 (2H, m, -⁷CH₂-), 2.05 (4H, m, -^{3,4}CH₂-), 2.96 (3H, s, >N⁺-¹CH₃), 3.27 (2H, m, >N⁺-⁶CH₂-), 3.43 (4H, m, -^{2,5}CH₂-N⁺<).

N-heksil-*N*-metilpirolidinium iodida (**25**) (2.22 g, 74.9 %, takat lebur: 98-100 °C), RMN-¹H (Lampiran 6): δ (DMSO-*d*₆) 0.85 (3H, t, *J* 8.0 Hz, -¹¹CH₃), 1.26 (6H, s, -^{8,9,10}CH₂-), 1.65 (2H, m, -⁷CH₂-), 2.05 (4H, m, -^{3,4}CH₂-), 2.96 (3H, s, >N⁺-¹CH₃), 3.27 (2H, m, >N⁺-⁶CH₂-), 3.43 (4H, m, -^{2,5}CH₂-N⁺<).

N-heptil-*N*-metilpirolidinium iodida (**26**) (2.42 g, 77.8 %, takat lebur: 103-105 °C), RMN-¹H (Lampiran 7): δ (DMSO-*d*₆) 0.84 (3H, t, *J* 8.0 Hz, -¹²CH₃), 1.26 (8H, m, -^{8,9,10,11}CH₂-), 1.68 (2H, m, -⁷CH₂-), 2.05 (4H, m, -^{3,4}CH₂-), 2.96 (3H, s, >N⁺-¹CH₃), 3.25 (2H, m, >N⁺-⁶CH₂-), 3.43 (4H, m, -^{2,5}CH₂-N⁺<).

3.3 Penyediaan Garam Pirolidinium Tetrafluoroborat (27)-(33) Daripada Garam Pirolidinium Iodida (20)-(26)

Garam pirolidinium iodida (**20**)-(26) setiap satu (0.001 mol) dimasukkan ke dalam kelalang tiga leher yang mengandungi etanol kering (15 mL). Campuran diaduk dengan menggunakan pengaduk magnet selama 15 minit di bawah aliran gas nitrogen. Kemudian, sebatian argentum tetrafluoroborat (0.001 mol) yang telah dilarutkan ke dalam etanol (10 mL) ditambahkan secara perlahan-lahan ke dalam kelalang tiga leher

tersebut. Campuran kemudiannya diaduk selama 15 minit. Mendakan kuning argentum iodida yang terbentuk dipisahkan secara penurasan graviti.

Hasil turasan dikumpul dan disejatkan untuk mendapatkan garam ionik *N,N*-dimetilpirolidinium tetrafluoroborat (**27**), *N*-etil-*N*-metilpirolidinium tetrafluoroborat (**28**), *N*-butil-*N*-metilpirolidinium tetrafluoroborat (**30**), *N*-metil-*N*-pentilpirolidinium tetrafluoroborat (**31**), *N*-heksil-*N*-metilpirolidinium tetrafluoroborat (**32**), *N*-heptil-*N*-metilpirolidinium tetrafluoroborat (**33**) dan cecair ionik *N*-metil-*N*-propilpirolidinium tetrafluoroborat (**29**). Hasil tersebut kemudiannya telah dicirikan:

N,N-dimetilpirolidinium tetrafluoroborat (**27**) (0.17 g, 95.0 %, takat lebur: >300 °C), CHN: [C₆H₁₄N]⁺ [BF₄]⁻; Eksperimen; C 38.52 %, H 7.57 %, N 7.50 % (Hitungan; C 38.54 %, H 7.55 %, N 7.49 %); RMN-¹H (Lampiran 8): δ (DMSO-*d*₆) 2.07 (4H, m, -^{3,4}CH₂-), 3.07 (6H, s, >N⁺-^{1,6}CH₃), 3.45 (4H, t, *J* 8.0 Hz, -^{2,5}CH₂-N⁺<).

N-etil-*N*-metilpirolidinium tetrafluoroborat (**28**) (0.19 g, 77.8 %, takat lebur: >300 °C), CHN: [C₇H₁₆N]⁺ [BF₄]⁻; Eksperimen: C 41.80 %, H 8.04 %, N 6.98 % (Hitungan: C 41.83 %, H 8.02 %, N 6.97 %); RMN-¹H (Lampiran 9): δ (DMSO-*d*₆) 1.24 (3H, t, *J* 8.0 Hz, -⁷CH₃), 2.04 (4H, m, -^{3,4}CH₂-), 2.93 (3H, s, >N⁺-¹CH₃), 3.40 (6H, m, -^{2,5,6}CH₂-N⁺<).

N-metil-*N*-propilpirolidinium tetrafluoroborat (**29**) (Cecair), CHN: [C₈H₁₈N]⁺ [BF₄]⁻; Eksperimen: C 44.66 %, H 8.46 %, N 6.53 % (Hitungan: C 44.69 %, H 8.44 %, N 6.51 %); RMN-¹H (Lampiran 10): δ (DMSO-*d*₆) 0.91 (3H, t, *J* 8.0 Hz, -⁸CH₃), 1.64 (2H, m, -⁷CH₂-), 2.06 (4H, m, -^{3,4}CH₂-), 2.96 (3H, s, >N⁺-¹CH₃), 3.25 (2H, m, >N⁺-⁶CH₂-), 3.40 (4H, m, -^{2,5}CH₂-N⁺<).

N-butil-*N*-metilpirolidinium tetrafluoroborat (**30**) (0.19 g, 82.6 %, takat lebur: 155-157 °C), CHN: [C₉H₂₀N]⁺ [BF₄]⁻; Eksperimen: C 47.23 %, H 8.78 %, N 6.14 % (Hitungan: C 47.20 %, H 8.80 %, N 6.12 %); RMN-¹H (Lampiran 11): δ (DMSO-*d*₆) 0.91 (3H, t, *J* 8.0 Hz, > -⁹CH₃), 1.29 (2H, m, -⁸CH₂-), 1.64 (2H, m, -⁷CH₂-), 2.06 (4H, m, -^{3,4}CH₂-), 2.96 (3H, s, >N⁺-¹CH₃), 3.25 (2H, m, >N⁺-⁶CH₂-), 3.40 (4H, m, -^{2,5}CH₂-N⁺<).

N-metil-*N*-pentilpirolidinium tetrafluoroborat (**31**) (0.22 g, 91.7 %, takat lebur: 181-183 °C), CHN: [C₁₀H₂₂N]⁺ [BF₄]⁻; Eksperimen: C 49.37 %, H 9.09 %, N 5.78 % (Hitungan:

C 49.41%, H 9.12 %, N 5.76 %); RMN-¹H (Lampiran 12): δ (CDCl₃) 0.85 (3H, t, *J* 8.0 Hz, -¹⁰CH₃), 1.27 (4H, m, -^{8,9}CH₂-), 1.65 (2H, m, -⁷CH₂-), 2.03 (4H, m, -^{3,4}CH₂-), 2.93 (3H, s, >N⁺-¹CH₃), 3.24 (2H, m, >N⁺-⁶CH₂-), 3.40 (4H, m, -^{2,5}CH₂-N⁺<).

N-heksil-*N*-metilpirolidinium tetrafluoroborat (**32**) (0.24 g, 92.3 %, takat lebur: 70-72 °C), CHN: [C₁₁H₂₄N]⁺ [BF₄]⁻; Eksperimen: C 51.42 %, H 9.40 %, N 5.43 % (Hitungan: C 51.39 %, H 9.41 %, N 5.45 %); RMN-¹H (Lampiran 13): δ (CDCl₃) 0.85 (3H, t, *J* 8.0 Hz, -¹¹CH₃), 1.31 (6H, m, -^{8,9,10}CH₂-), 1.72 (2H, m, -⁷CH₂-), 2.22 (4H, m, -^{3,4}CH₂-), 3.04 (3H, s, >N⁺-¹CH₃), 3.30 (2H, m, >N⁺-⁶CH₂-), 3.51 (4H, m, -^{2,5}CH₂-N⁺<).

N-heptil-*N*-metilpirolidinium tetrafluoroborat (**33**) (0.22 g, 81.5 %, takat lebur: 87-89 °C, CHN: [C₁₂H₂₆N]⁺ [BF₄]⁻; Eksperimen: C 53.18 %, H 9.66 %, N 5.15 % (Hitungan: C 53.16 %, H 9.67 %, N 5.17 %); RMN-¹H (Lampiran 14): δ (CDCl₃) 0.84 (3H, t, *J* 8.0 Hz, -¹²CH₃), 1.29 (8H, m, -^{8,9,10,11}CH₂-), 1.73 (2H, m, -⁷CH₂-), 2.24 (4H, m, -^{3,4}CH₂-), 3.04 (3H, s, >N⁺-¹CH₃), 3.30 (2H, m, >N⁺-⁶CH₂-), 3.53 (4H, m, -^{2,5}CH₂-N⁺<).

3.4 Penyediaan Garam Pirolidinium Heksafluorofosfat (34)-(40) Daripada Garam Pirolidinium Iodida (20)-(26)

Garam pirolidinium iodida, (**20**)-(26) setiap satu (0.001 mol) dimasukkan ke dalam kelalang tiga leher yang mengandungi etanol kering (15 mL). Campuran diaduk dengan menggunakan pengaduk magnet selama 15 minit di bawah aliran gas nitrogen. Kemudian, sebatian argentum heksafluorofosfat (0.001 mol) yang telah dilarutkan ke dalam etanol (10 mL) ditambahkan secara perlahan-lahan ke dalam kelalang tiga leher tersebut. Campuran kemudiannya diaduk selama 15 minit. Mendakan kuning argentum iodida yang terbentuk dipisahkan secara penurasan graviti.

Hasil turasan dikumpul dan disejatkan untuk mendapatkan garam ionik *N,N*-dimetilpirolidinium heksafluorofosfat (**34**), *N*-etil-*N*-metilpirolidinium heksafluorofosfat (**35**), ion *N*-metil-*N*-propilpirolidinium heksafluorofosfat (**36**), *N*-butil-*N*-metilpirolidinium heksafluorofosfat (**37**), *N*-metil-*N*-pentilpirolidinium heksafluorofosfat

(38), *N*-heksil-*N*-metilpirolidinium heksafluorofosfat (39), *N*-heptil-*N*-metilpirolidinium heksafluorofosfat (40). Hasil kemudiannya telah dicirikan:

N,N-dimetilpirolidinium heksafluorofosfat (34) (0.10 g, 41.7 %, takat lebur: >300 °C), CHN: [C₆H₁₄N]⁺ [PF₆]⁻; Eksperimen: C 29.36 %, H 5.78 %, N 5.73 % (Hitungan: C 29.40 %, H 5.76 %, N 5.71 %); RMN-¹H (Lampiran 15): δ (DMSO-*d*₆) 2.06 (4H, m, -^{3,4}CH₂-), 3.07 (6H, s, >N⁺-^{1,6}CH₃), 3.45 (4H, t, *J* 8.0 Hz, -^{2,5}CH₂-N⁺<).

N-etil-*N*-metilpirolidinium heksafluorofosfat (35) (0.12 g, 46.2 %, takat lebur: 245-247 °C), CHN: [C₇H₁₆N]⁺ [PF₆]⁻; Eksperimen: C 32.46 %, H 6.20 %, N 5.42 % (Hitungan: C 32.44 %, H 6.22 %, N 5.41 %); RMN-¹H (Lampiran 16): δ (DMSO-*d*₆) 1.24 (3H, t, *J* 8.0 Hz, -⁷CH₃), 2.05 (4H, m, -^{3,4}CH₂-), 2.94 (3H, s, >N⁺-¹CH₃), 3.40 (6H, m, -^{2,5,6}CH₂-N⁺<).

N-metil-*N*-propilpirolidinium heksafluorofosfat (36) (0.20 g, 74.1 %, takat lebur: 83-85 °C), CHN: [C₈H₁₈N]⁺ [PF₆]⁻; Eksperimen: C 35.16 %, H 6.64 %, N 5.15 % (Hitungan: C 35.18 %, H 6.64 %, N 5.13 %); RMN-¹H (Lampiran 17): δ (DMSO-*d*₆) 0.89 (3H, t, *J* 8.0 Hz, -⁸CH₃), 1.68 (2H, m, -⁷CH₂-), 2.05 (4H, m, -^{3,4}CH₂-), 2.96 (3H, s, >N⁺-¹CH₃), 3.24 (2H, m, >N⁺-⁶CH₂-), 3.43 (4H, m, -^{2,5}CH₂-N⁺<).

N-butil-*N*-metilpirolidinium heksafluorofosfat (37) (0.26 g, 89.7 %, takat lebur: 84-86 °C), CHN: [C₉H₂₀N]⁺ [PF₆]⁻; Eksperimen: C 37.65 %, H 7.04 %, N 4.89 % (Hitungan: C 37.68 %, H 7.02 %, N 4.88 %); RMN-¹H (Lampiran 18): δ (DMSO-*d*₆) 0.92 (3H, t, *J* 8.0 Hz, -⁹CH₃), 1.29 (2H, sek, -⁸CH₂-), 1.65 (2H, m, -⁷CH₂-), 2.05 (4H, m, -^{3,4}CH₂-), 2.96 (3H, s, >N⁺-¹CH₃), 3.27 (2H, m, >N⁺-⁶CH₂-), 3.43 (4H, m, -^{2,5}CH₂-N⁺<).

N-metil-*N*-pentilpirolidinium heksafluorofosfat (38) (0.13 g, 43.3 %, takat lebur: 197-199 °C), CHN: [C₁₀H₂₂N]⁺ [PF₆]⁻; Eksperimen: C 39.86 %, H 7.34 %, N 4.68 % (Hitungan: C 39.87 %, H 7.36 %, N 4.65 %); RMN-¹H (Lampiran 19): δ (DMSO-*d*₆) 0.89 (3H, t, *J* 8.0 Hz, -¹⁰CH₃), 1.28 (4H, m, -^{8,9}CH₂-), 1.68 (2H, m, -⁷CH₂-), 2.05 (4H, m, -^{3,4}CH₂-), 2.96 (3H, s, >N⁺-¹CH₃), 3.27 (2H, m, >N⁺-⁶CH₂-), 3.43 (4H, m, -^{2,5}CH₂-N⁺<).

N-heksil-*N*-metilpirolidinium heksafluorofosfat (39) (0.14 g, 44.7 %, takat lebur: 207-209 °C), CHN: [C₁₁H₂₄N]⁺ [PF₆]⁻; Eksperimen: C 41.88 %, H 7.65 %, N 4.49 % (Hitungan: C 41.91 %, H 7.67 %, N 4.44 %); RMN-¹H (Lampiran 20): δ (DMSO-*d*₆) 0.87 (3H, t, *J* 8.0 Hz, -¹¹CH₃), 1.28 (6H, m, -^{8,9,10}CH₂-), 1.67 (2H, m, -⁷CH₂-), 2.05 (4H,

m, $^{-3,4}\text{CH}_2^-$), 2.96 (3H, s, $^>\text{N}^+-^1\text{CH}_3$), 3.27 (2H, m, $^>\text{N}^+-^6\text{CH}_2^-$), 3.43 (4H, m, $^{-2,5}\text{CH}_2-\text{N}^+<$).

N-heptil-*N*-metilpirolidinium heksafluorofosfat (**40**) (0.31 g, 94.8 %, takat lebur: 97-99 °C), CHN: $[\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{N}]^+ [\text{PF}_6]^-$; Eksperimen: C 43.79 %, H 7.98 %, N 4.22 % (Hitungan: C 43.77 %, H 7.97 %, N 4.25 %); RMN- ^1H (Lampiran 21): δ (DMSO- d_6) 0.86 (3H, t, J 8.0 Hz, $^{-12}\text{CH}_3$), 1.28 (8H, m, $^{-8,9,10,11}\text{CH}_2^-$), 1.67 (2H, m, $^{-7}\text{CH}_2^-$), 2.05 (4H, m, $^{-3,4}\text{CH}_2^-$), 2.95 (3H, s, $^>\text{N}^+-^1\text{CH}_3$), 3.26 (2H, m, $^>\text{N}^+-^6\text{CH}_2^-$), 3.43 (4H, m, $^{-2,5}\text{CH}_2-\text{N}^+<$).

3.5 Penyediaan Garam Pirolidinium Trifluorometanasulfonat (41)-(45) Daripada Garam Pirolidinium Iodida (20)-(26)

Garam *N*-alkil-*N*-metilpirolidinium iodida (**20**)-- (**26**) (0.001 mol) ditimbang dan dimasukkan ke dalam kelalang tiga leher. Etanol (3 mL) ditambahkan supaya semua garam melarut. Argentum trifluorometanasulfat (0.001 mol, 0.26 g) kemudiannya ditambah ke dalam campuran tadi. Campuran dibiarkan bertindak balas dan mendakan kuning argentum iodida yang diperolehi dipisahkan melalui turasan. Baki turasan dikumpulkan dan dipekatkan menggunakan 'rotary evaporator'. Eter kering ditambahkan untuk memendakkan garam ion *N,N*- dimetilpirolidinium trifluorometanasulfonat (**41**), *N*-etil-*N*-metilpirolidinium trifluorometanasulfonat (**42**), *N*-metil-*N*-propilpirolidinium trifluorometanasulfonat (**43**), *N*-butil-*N*-metilpirolidinium trifluorometanasulfonat (**44**), *N*-metil-*N*-pentilpirolidinium trifluorometanasulfonat (**45**). Kemudian mendakan yang diperolehi dituras dengan menggunakan turasan graviti. Hasil dikeringkan di dalam vakum dan dicirikan menggunakan RMN- ^1H .

N,N- dimetilpirolidinium trifluorometanasulfonat (**41**) (0.11 g, 45.0 %, takat lebur: >300 °C); RMN- ^1H (Lampiran 22) : δ (DMSO - d_6) 2.09 (4H, m, $^{-3,4}\text{CH}_2^-$), 3.08 (6H, m, $^>\text{N}^+-^1,6\text{CH}_3$), 3.35 (4H, t, J 6.9 Hz, $^{-2,5}\text{CH}_2 - \text{N}^+ <$).

N-etil-*N*-metilpirolidinium trifluorometanasulfonat (**42**) (0.13 g, 45.0 %, takat lebur: 86.8-88.8 °C), RMN- ^1H (Lampiran 23) δ (DMSO- d_6) 1.26 (3H, t, J 7.2 Hz, $^{-7}\text{CH}_3$), 2.08 (4H, m, $^{-3,4}\text{CH}_2^-$), 2.95 (3H, m, $^>\text{N}^+-^1\text{CH}_3$), 3.38 (6H, m, $^{-2,5,6}\text{CH}_2-\text{N}^+<$).

N-metil-*N*-propilprolidinium trifluorometanasulfonat (**43**) (0.13 g, 47.0 %, takat lebur: 76.8 - 78.8 °C), RMN-¹H (Lampiran 24) δ (DMSO-*d*₆) 0.91 (3H, t, *J* 7.35 Hz -⁸CH₃), 1.70 (2H, m, -⁷CH₂-), 2.07 (4H, m, -^{3,4}CH₂-), 2.97 (3H, m, >N⁺-¹CH₃), 3.23 (2H, m, >N⁺-⁶CH₂-), 3.34 (4H, m, -^{2,5}CH₂-N⁺<).

N-butil-*N*-metilpirolidinium trifluorometanasulfonat (**44**) (0.26 g, 89.6 %, takat lebur: <25.0 °C), RMN - ¹H (Lampiran 25) δ (DMSO-*d*₆) 0.92 (3H, t, *J* 7.35 Hz, -⁹CH₃), 1.27 (2H, m, -⁸CH₂-), 1.65 (2H, m, -⁷CH₂-), 2.07 (4H, m, -^{3,4}CH₂-), 2.96 (3H, m, >N⁺-¹CH₃), 3.25 (2H, m, >N⁺-⁶CH₂-), 3.41 (4H, m, -^{2,5}CH₂-N⁺<).

N-metil-*N*-pentilpirolidiniumtrifluorometanasulfonat (**45**) (0.28 g, 90.3 %, takat lebur <25.0 °C); RMN-¹H (Lampiran 26), δ (DMSO-*d*₆) 0.85 (3H, t, *J* 8.0 Hz -¹⁰CH₃), 1.27 (4H, m, -^{8,9}CH₂-), 1.70 (2H, k, -⁷CH₂-), 2.10 (4H, m, -^{3,4}CH₂-), 2.97 (3H, m, >N-¹CH₃), 3.28 (2H, m, >N⁺-⁶CH₂-), 3.35 (4H, m, -^{2,5}CH₂-N⁺<).

3.6 Tindak balas Diels-Alder Antara *N*-fenilmaleimida (**47**) Dengan Siklopentadiena (**46**) Menggunakan Pelarut *p*-Xilen

N-fenilmaleimida (**47**) (0.40 g, 2.29 mmol) dimasukkan ke dalam kelalang bulat (50 mL) dan ditambahkan *p*-xilen (7 mL) untuk melarutkannya. Kemudian, siklopentadiena (**46**) (0.29 mL, 3.42 mmol) ditambahkan dalam campuran di atas dan campuran direfluks selama 2 jam. Larutan kemudiannya disejukkan, ditambahkan petroleum eter (15 mL), dan dibiarkan seketika untuk membenarkan hablur putih-kekuningan terpisah daripada larutan. Hasil tersebut kemudiannya dituras dan dikeringkan, bagi memberikan hablur putih-kekuningan campuran *N*-endo-norbonena-5,6-dikarboksimida (**50**) dan *N*-ekso-norbonena-5,6-dikarboksimida (**51**) pada kadar 80:20 (0.16 g, 28.0 %) dengan takat lebur 142-144 °C, rujukan [9,10]: 143-145 °C. IM (Lampiran 34), ν_{maks} cm⁻¹: 3050 (=CH), 1710 (C=O), 1595, 1498 (C=C aromatik); CHN: C₁₅H₁₃NO₂; Eksperimen: C 75.26 %, H 5.52 %, N 5.87 % (Hitungan: C 75.30 %, H 5.48 %, N 5.85 %); RMN-¹H (Lampiran 35): δ (CDCl₃) 1.64 (1H, d, *J* 9.0 Hz, H-8), 1.79 (1H, d, *J* 9.0, H-8), 3.45 (2H, s, H-3 & H-6), 3.52 (2H, s, H-2a & H-6a), 6.28 (2H, s, H-4

& H-5), 7.10-7.50 (5H, m, Ar-H).

Aduk kemudiannya dianalisis menggunakan K.L.N dan memberikan dua tompok pemisahan dengan nilai $R_f = 0.73$ dan 0.51 dalam sistem pelarut eter-petroleum eter dengan nisbah 3:1 yang mengesahkan aduk terdiri daripada campuran stereoisomer *ekso* dan *endo*. Aduk diuji dengan KG-SJ (Lampiran 36 dan 37) menggunakan etanol sebagai pelarut dan didapati terdapat dua puncak dengan masa penahanan masing-masing aduk pada 4.795 minit, j/c 239 (59) $[M^+]$, $C_{15}H_{13}NO_2$, 173 (52), 66 (60) dan 17.405 minit, j/c 239 (32) $[M^+]$, $C_{15}H_{13}O_2N$, 173 (50) dan 66 (59).

3.6.1 Tindak balas Diels-Alder Antara *N*-fenilmaleimida (47) Dengan Siklopentadiena (46) Menggunakan Cecair Ionik [Mpplim]BF₄ (29) (Tanpa Pemanasan)

Cecair ionik [Mpplim]BF₄ (29) (0.45 mL, 2.33 mmol) dimasukkan ke dalam kelalang tiga leher (250 mL). Kemudian, sebatian *N*-fenil maleimida (47) (0.40 g, 2.29 mmol) dicampurkan ke dalam kelalang tersebut. Setelah itu, siklopentadiena (46) (0.29 mL, 3.42 mmol) pula ditambahkan ke dalam kelalang tiga leher yang sama. Bahan tindak balas diaduk selama 2 jam. Dietil eter (20 mL) ditambahkan kepada campuran. Hasil tindak balas dipisahkan daripada cecair ionik dan petroleum eter (15 mL) ditambahkan. Mendakan yang terhasil dituras dan dikeringkan bagi menghasilkan aduk yang berbentuk hablur kuning keputihan campuran *N-endo*-norbonena- 5,6-dikarboksimida (50) dan *N-ekso*-norbonena- 5,6-dikarboksimida (51) pada kadar 12:88 (0.47 g, 87.3 %) dengan takat lebur 92 -94 °C. IM (Lampiran 28), ν_{maks} cm^{-1} : 3094 (=CH), 1712 (C=O), 1596, 1508 (C=C aromatik); CHN: $C_{15}H_{13}NO_2$; Eksperimen: C 75.28 %, H 5.52 %, N 5.83 % (Hitungan: C 75.30 %, H 5.48 %, N 5.85 %); RMN-¹H (Lampiran 29): δ (CDCl₃) 1.62 (1H, d, *J* 8.8 Hz, H-8), 1.79 (1H, d, *J* 8.8 Hz, H-8), 3.43 (2H, s, H-3 & H-6), 3.51 (2H, s, H-2a & H-6a), 6.26 (2H, s, H-4 & H-5), 7.35-7.55 (5H, m, Ar-H).

Etanol (20 mL) kemudiannya ditambah untuk melarutkan [Mpplim]BF₄ (**29**) bagi tujuan penulenan semula sebelum ianya digunakan sebagai pelarut dalam tindak balas sintesis seterusnya (peratus perolehan semula; >90%).

Aduk dianalisis dengan K.L.N dan didapati terdapat dua tompok pemisahan dengan nilai R_f=0.75 dan 0.50 dalam sistem pelarut eter-petroleum eter pada nisbah 3:1 yang mengesahkan aduk turut berada dalam bentuk campuran stereoisomer. Aduk diuji dengan KG-SJ (Lampiran 30 dan 31) menggunakan etanol sebagai pelarut dan didapati terdapat dua puncak dengan masa penahanan masing-masing aduk pada 4.895 minit, j/c 239 (48) [M⁺], C₁₅H₁₃O₂N, 173 (50), 66 (60) dan 17.315 minit, j/c 239 (25) [M⁺], C₁₅H₁₃NO₂, 173 (49) dan 66 (52).

Stereoisomer *ekso* dan *endo* kemudiannya dipisahkan dengan K.L.N penyediaan dan memberikan hasil utama, iaitu stereoisomer *N-ekso-norbonena-5,6-dikarboksimida* (**51**) sebagai hablur kuning (R_f=0.75) dengan takat lebur 92-94 °C; CHN: C₁₅H₁₃NO₂; Eksperimen: C 75.31 %, H 5.46 %, N 5.86 % (Hitungan: C 75.30 %, H 5.48 %, N 5.85 %); RMN-¹H (Lampiran 32): δ (CDCl₃) 1.59 (1H, d, *J* 8.7 Hz, H-8), 1.83 (1H, d, *J* 8.7 Hz, H-8), 3.46 (2H, s, H-3 & H-6), 3.58 (2H, s, H-2a & H-6a), 6.30 (2H, s, H-4 & H-5), 7.10-7.57 (5H, m, Ar-H). Hasil sampingan, iaitu stereoisomer *N-endo-norbonena-5,6-dikarboksimida* (**50**) berwarna putih (R_f=0.50) dengan takat lebur 142 -144 °C, rujukan [9,10]; 143-145 °C. CHN: C₁₅H₁₃NO₂; Eksperimen: C 75.31 %, H 5.47 %, N 5.85 % (Hitungan: C 75.30 %, H 5.48 %, N 5.85 %); RMN-¹H (Lampiran 33): δ (CDCl₃) 1.60 (1H, d, *J* 8.8 Hz, H-8), 1.80 (1H, d, *J* 8.8 Hz, H-8), 3.45 (2H, s, H-3 & H-6), 3.51 (2H, s, H-2a & H-6a), 6.28 (2H, s, H-4 & H-5), 7.10-7.50 (5H, m, Ar-H).

3.6.2 Tindak balas Diels-Alder Antara *N*-fenilmaleimida (47) Dengan Siklopentadiena (46) Menggunakan Cecair Ionik [Mpplim]BF₄ (29) (Pemanasan)

Ujikaji pada 3.6.1 telah diulang dengan cara memanaskan dan mengaduk bahan tindak balas pada suhu sekitar 100 °C selama 2 jam. Mendakan yang terhasil telah dituras dan dikeringkan bagi menghasilkan aduk berbentuk hablur putih kekuningan campuran *N-endo*-norbonena- 5,6-dikarboksimida (**50**) dan *N-ekso*-norbonena- 5,6-dikarboksimida (**51**) pada kadar 84:16 (0.51 g, 93.8 %) dengan takat lebur 142 -144 °C, rujukan [9,10]; 143 -145 °C. IM (Lampiran 22), ν_{maks} cm⁻¹: 3014 (=CH), 1711 (C=O), 1598, 1506 (C=C aromatik); CHN: C₁₅H₁₃NO₂; Eksperimen: C 75.30 %, H 5.47 %, N 5.85 % (Hitungan: C 75.30 %, H 5.48 %, N 5.85 %); RMN-¹H (Lampiran 23): δ (CDCl₃) 1.60 (1H, d, *J* 8.8 Hz, H-8), 1.80 (1H, d, *J* 8.8 Hz, H-8), 3.45 (2H, s, H-3 & H-6), 3.53 (2H, s, H-2a & H-6a), 6.28 (2H, s, H-4 & H-5), 7.14-7.55 (5H, m, Ar-H).

Etanol (20 mL) kemudiannya ditambah untuk melarutkan [Mpplim]BF₄ (**29**) bagi tujuan penulenan semula sebelum ianya digunakan sebagai pelarut dalam tindak balas sintesis seterusnya (peratus perolehan semula; >90%).

Aduk dianalisis dengan K.L.N dan didapati terdapat dua tompok pemisahan dengan nilai $R_f = 0.75$ dan 0.50 dalam sistem pelarut eter-petroleum eter dengan nisbah 3:1 yang mengesahkan aduk turut terdiri daripada campuran stereoisomer *ekso* dan *endo*. Aduk diuji dengan KG-SJ (Lampiran 24 dan 25) menggunakan etanol sebagai pelarut dan didapati terdapat dua puncak dengan masa penahanan masing-masing aduk pada 4.855 minit, *j/c* 239 (33) [M⁺], C₁₅H₁₃O₂N, 173 (45), 66 (53) dan 17.252 minit, *j/c* 239 (28) [M⁺], C₁₅H₁₃NO₂, 173 (51), 66 (45).

Stereoisomer *ekso* dan *endo* dipisahkan dengan K.L.N penyediaan bagi memberikan hasil utama, iaitu stereoisomer *N-endo*- norbonena- 5,6-dikarboksimida (**50**) yang berwarna putih ($R_f = 0.50$) dengan takat lebur 142-144 °C, rujukan [9,10]; 143–145 °C. CHN: C₁₅H₁₃NO₂; Eksperimen: C 75.33 %, H 5.45 %, N 5.84 % (Hitungan:

C 75.30 %, H 5.48 %, N 5.85 %); RMN-¹H (Lampiran 26): δ (CDCl₃) 1.61 (1H, d, *J* 8.8 Hz, H-8), 1.82 (1H, d, *J* 8.8 Hz, H-8), 3.48 (2H, s, H-3 & H-6), 3.54 (2H, s, H-2a & H-6a), 6.28 (2H, s, H-4 & H-5), 7.12-7.55 (5H, m, Ar-H). Hasil sampingan, iaitu stereoisomer *N-ekso*-norbonena-5,6-dikarboksimida (**51**) berbentuk hablur berwarna kuning (*R_f* = 0.75) dengan takat lebur 92-94 °C; CHN: C₁₅H₁₃NO₂; Eksperimen: C 75.29 %, H 5.50 %, N 5.86 % (Hitungan: C 75.30 %, H 5.48 %, N 5.85 %); RMN-¹H (Lampiran 27): δ (CDCl₃) 1.60 (1H, d, *J* 8.7 Hz, H-8), 1.81 (1H, d, *J* 8.7 Hz, H-8), 3.43 (2H, s, H-3 & H-6), 3.53 (2H, s, H-2a & H-6a), 6.30 (2H, s, H-4 & H-5), 7.12-7.50 (5H, m, Ar-H).

3.7 Tindak balas Diels-Alder Antara Maleik Anhidrida (**48**) Dengan Siklopentadiena (**46**) Menggunakan Pelarut Etil Asetat

Maleik anhidrida (**48**) (0.42 g, 4.17 mmol) dimasukkan ke dalam kelalang tiga leher (250 mL) dan dilarutkan dalam etil asetat (15 mL). Di dalam bekas yang berasingan, siklopentadiena (**46**) (0.42 mL, 5.00 mmol) pula dilarutkan dalam petroleum eter sejuk (10 mL). Kedua-dua larutan tersebut dicampur dan dipanaskan sambil diaduk perlahan-lahan menggunakan kukus minyak selama dua jam.

Setelah itu, kelalang yang mengandungi campuran tindak balas dimasukkan ke dalam rendaman ais sehingga hablur putih termendak. hablur yang terhasil dituras dengan menggunakan kaedah penyedutan vakum dan dikeringkan bagi menghasilkan aduk berbentuk hablur putih campuran *cis*-norbornena-5,6-*endo*-dikarboksilik anhidrida (**52**) dan *cis*-norbornena-5,6-*ekso*-dikarboksilik anhidrida (**53**) pada kadar 75:25 (0.33 g, 48.1 %), takat lebur 160-162 °C, rujukan [9,10]: 161 -163 °C. IM (Lampiran 50), ν_{maks} cm⁻¹: 3010 (regangan =CH), 2980 (-CH), 1853, 1773 (C=O), 1300-1000 (C-O); CHN: C₉H₈O₃; Eksperimen: C 65.89 %, H 4.88 % (Hitungan: C 65.86 %, H 4.91 %); RMN-¹H (Lampiran 51): δ (CDCl₃) 1.59 (1H, d, *J* 9.0 Hz, H-8), 1.80 (1H, d, *J* 9.0 Hz, H-8), 3.53 (2H, s, H-3 & H-6), 3.59 (2H, s, H-2a & H-6a), 6.33 (2H, s, H-4 & H-5).

Aduk kemudiannya dianalisis menggunakan K.L.N dan memberikan dua tompok pemisahan dengan nilai $R_f = 0.64$ dan 0.43 dalam sistem pelarut eter-petroleum eter bernisbah 3:1 yang mengesahkan aduk berada dalam campuran stereoisomer *ekso* dan *endo*. Aduk kemudiannya telah dianalisis secara KG-SJ (Lampiran 52 dan 53) menggunakan etanol sebagai pelarut dan didapati terdapat dua puncak dengan masa penahanan masing-masing aduk pada 20.157 minit, j/c 164 (8) [M^+], $C_9H_8O_3$, 98 (43), 66 (100) dan 30.525 minit, j/c 164 (3) [M^+], $C_9H_8O_3$, 98 (30), 66 (100).

3.7.1 Tindak balas Diels-Alder Antara Maleik Anhidrida (48) Dengan Siklopentadiena (46) Menggunakan Cecair Ionik [Mpplim]BF₄ (29) (Tanpa Pemanasan)

Cecair ionik [Mpplim]BF₄ (29) (0.45 mL, 2.33 mmol) dimasukkan ke dalam kelalang tiga leher (250 mL). Sebatian maleik anhidrida (48) (0.42 g, 4.17 mmol) dicampurkan ke dalam kelalang tersebut. Setelah itu, siklopentadiena (46) (0.42 mL, 5.00 mmol) pula ditambahkan ke dalam kelalang tiga leher yang sama. Kesemua campuran diaduk selama 2 jam sebelum dipindahkan ke dalam kukus ais. Dietil eter (20 mL) ditambahkan kepada campuran. Pemisahan antara hasil tindak balas dengan cecair ionik dilakukan. Hasil tindak balas yang terlarut dalam eter termendak apabila sedikit petroleum eter (15 mL) ditambahkan. Mendakan yang terhasil dituras serta dikeringkan bagi menghasilkan aduk berbentuk hablur putih campuran *cis*-norbomena-5,6-*endo*-dikarboksilik anhidrida (52) dan *cis*-norbomena-5,6-*ekso*-dikarboksilik anhidrida (53) pada kadar 10:90 (0.42 g, 61.8 %) dengan takat lebur 119 -121 °C. IM (Lampiran 44) $\nu_{\text{maks}} \text{ cm}^{-1}$: 3010 (regangan =CH), 2980 (-C-H), 1853 dan 1773 (C=O), 1300-1000 (C-O); CHN: $C_9H_8O_3$: Eksperimen: C 65.84 %, H 4.92 % (Hitungan: C 65.86 %, H 4.91 %); RMN-¹H (Lampiran 45): δ (CDCl₃) 1.59 (1H, d, *J* 9.0 Hz, H-8), 1.80 (1H, d, *J* 9.0 Hz, H-8), 3.53 (2H, s, H-3 & H-6), 3.59 (2H, s, H-2a & H-6a), 6.33 (2H, s, H-4 & H-5).

Etanol (20 mL) kemudiannya ditambah untuk melarutkan [Mpplim]BF₄ (29) bagi tujuan penulenan semula (peratus perolehan semula lebih kurang 90 %).

Aduk dianalisis dengan K.L.N dan didapati terdapat dua tompok pemisahan dengan nilai $R_f = 0.65$ dan 0.45 dalam sistem pelarut eter-petroleum eter pada nisbah 3:1. Keadaan tersebut telah mengesahkan aduk berada dalam bentuk campuran stereoisomer. Aduk kemudiannya telah dianalisis dengan KG-SJ (Lampiran 46 dan 47) menggunakan etanol sebagai pelarut dan didapati terdapat dua puncak dengan masa penahanan masing-masing aduk pada 20.418 minit, j/c 164 (3) $[M^+]$, $C_9H_8O_3$, 98 (28), 66 (100) dan 30.931 minit, j/c 164 (6) $[M^+]$, $C_9H_8O_3$, 98 (53), 66 (100).

Stereoisomer *ekso* dan *endo* yang dipisahkan dengan K.L.N penyediaan telah memberikan hasil utama iaitu, stereoisomer *cis*-norbomena-5,6-*ekso*-dikarboksilik anhidrida (**53**) sebagai hablur berwarna putih ($R_f = 0.65$) dengan takat lebur 119-121 °C; CHN: $C_9H_8O_3$: Eksperimen: C 65.83 %, H 4.93 % (Hitungan: C 65.86 %, H 4.91 %); RMN- 1H (Lampiran 49): δ ($CDCl_3$) 1.59 (1H, d, J 9.0 Hz, H-8), 1.81 (1H, d, J 9.0 Hz, H-8), 3.53 (2H, s, H-3 & H-6), 3.59 (2H, s, H-2a & H-6a), 6.33 (2H, s, H-4 & H-5). Stereoisomer *cis*-norbomena-5,6-*endo*-dikarboksilik anhidrida (**52**) berupa hablur berwarna putih ($R_f = 0.45$) dengan takat lebur 160-162 °C, rujukan [9,10]; 161 -163 °C. CHN: $C_9H_8O_3$: Eksperimen: C 65.88 %, H 4.92 % (Hitungan: C 65.86 %, H 4.91 %); RMN- 1H (Lampiran 48): δ ($CDCl_3$) 1.59 (1H, d, J 9.0 Hz, H-8), 1.81 (1H, d, J 9.0 Hz, H-8), 3.53 (2H, s, H-3 & H-6), 3.60 (2H, s, H-2a & H-6a), 6.33 (2H, s, H-4 & H-5).

3.7.2 Tindak balas Diels-Alder Antara Maleik Anhidrida (48) Dengan Siklopentadiena (46) Menggunakan Cecair Ionik $[Mpplim]BF_4$ (29) (Pemanasan)

Ujikaji 3.7.1 telah diulangi semula dengan cara mengaduk dan memanaskan kesemua campuran pada suhu sekitar 100 °C selama 2 jam sebelum campuran tindak balas dipindahkan ke dalam kukus ais. Mendakan yang terhasil telah dituras dan dikeringkan bagi menghasilkan aduk berbentuk hablur putih campuran *cis*-norbomena-5,6-*endo*-dikarboksilik anhidrida (**52**) dan *cis*-norbomena-5,6-*ekso*-dikarboksilik

anhidrida (**53**) pada kadar 86:14 (0.51 g, 75.5 %) dengan takat lebur 160 -162 °C, rujukan [9,10]; 161 -163 °C. IM (Lampiran 38) $\nu_{\text{maks}} \text{ cm}^{-1}$: 3010 (regangan =CH), 2980 (-CH), 1853 dan 1773 (C=O), 1300-1000 (C-O); CHN: C₉H₈O₃: Eksperimen: C 65.88 %, H 4.92 % (Hitungan: C 65.86 %, H 4.91 %) RMN-¹H (Lampiran 39): δ (CDCl₃) 1.59 (1H, d, *J* 9.0 Hz, H-8), 1.80 (1H, d, *J* 9.0 Hz, H-8), 3.53 (2H, s, H-3 & H-6), 3.60 (2H, s, H-2a & H-6a), 6.35 (2H, s, H-4 & H-5).

Etanol (20 mL) kemudiannya ditambah untuk melarutkan [M_{pplim}]BF₄ (**29**) bagi tujuan penulenan semula (perolehan semula lebih kurang 90 %).

Aduk dianalisis dengan K.L.N dan didapati terdapat dua tompok pemisahan dengan nilai R_f = 0.64 dan 0.44 dalam sistem pelarut eter-petroleum eter pada nisbah 3:1. Keadaan tersebut mengesahkan aduk berada dalam campuran. Aduk kemudiannya diuji dengan KG-SJ (Lampiran 40 dan 41) menggunakan pelarut etanol dan didapati terdapat dua puncak dengan masa penahanan pada 20.912 minit, *j/c* 164 (10) [M⁺], C₉H₈O₃, 98 (30), 66 (100) dan 30.392 minit, *j/c* 164 (8) [M⁺], C₉H₈O₃, 98 (33), 66 (92).

Stereoisomer *ekso* dan *endo* yang dipisahkan dengan K.L.N penyediaan telah memberikan hasil utama iaitu, stereoisomer *cis*-norbomena-5,6-*endo*-dikarboksilik anhidrida (**52**) yang berbentuk hablur berwarna putih (R_f = 0.44) dengan takat lebur 160 - 162 °C, rujukan [9,10]; 161 -163 °C. CHN: C₉H₈O₃: Eksperimen: C 65.83 %, H 4.92 % (Hitungan: C 65.86 %, H 4.91 %); RMN-¹H (Lampiran 42): δ (CDCl₃) 1.58 (1H, d, *J* 9.0 Hz, H-8), 1.83 (1H, d, *J* 9.0 Hz, H-8), 3.53 (2H, s, H-3 & H-6), 3.63 (2H, s, H-2a & H-6a), 6.36 (2H, s, H-4 & H-5). Stereoisomer sampingan, iaitu *cis*-norbomena-5,6-*ekso*-dikarboksilik anhidrida (**53**) diperolehi sebagai hablur berwarna putih (R_f = 0.64) dengan takat lebur 119-121°C; CHN: C₉H₈O₃: Eksperimen: C 65.84 %, H 4.93 % (Hitungan: C 65.86 %, H 4.91 %); RMN-¹H (Lampiran 43): δ (CDCl₃) 1.58 (1H, d, *J* 9.0 Hz, H-8), 1.83 (1H, d, *J* 9.0 Hz, H-8), 3.52 (2H, s, H-3 & H-6), 3.63 (2H, s, H-2a & H-6a), 6.35 (2H, s, H-4 & H-5).

3.8 Tindak balas Diels-Alder Antara 3-sulfolena (49) Dengan *N*-fenilmaleimida (47) Menggunakan Pelarut *p*-Xilen

Campuran 3-sulfolena (49) (0.27 g, 2.29 mmol) dan *N*-fenilmaleimida (47) (0.40 g, 2.29 mmol) dilarutkan dalam *p*-xilen (15 mL) sebelum diisi ke dalam kelalang tiga leher (250 mL). Campuran dipanaskan secara perlahan-lahan sehingga mencapai suhu refluks selama dua jam. Kemudian, larutan disejukkan ke suhu bilik dan petroleum eter (30 mL) ditambahkan bagi tujuan penghabluran. Hablur kuning *N*-fenil-4-sikloheksen-1,2-dikarboksimida (54) (0.05 g, 16.2 %) yang bertakat lebur 115-117 °C, rujukan [9,10]: 115-117 °C, termendak keluar apabila larutan menyejuk. Hasil kemudiannya dituras dan dicuci dengan metanol sejuk dan dikeringkan. IM (Lampiran 62) $\nu_{\text{maks}} \text{ cm}^{-1}$: 3094 (regangan =CH), 2968 hingga 2930 (regangan CH₂), 1708 (C=O), 1597 dan 1508 (C=C aromatik); CHN: C₁₄H₁₃NO₂: Eksperimen: C 74.03 %, H 5.75 %, N 6.15 % (Hitungan: C 74.00 %, H 5.77 %, N 6.16 %); RMN-¹H (Lampiran 63): δ (CDCl₃) 2.47 (2H, s, H-9 & H-14), 3.77 (4H, s, 2H-10 & 2H-13), 6.10 (2H, s, H-11 & H-12), 7.25-7.50 (5H, m, *J* 4.5 Hz, H-1, H-2, H-3, H-4 & H-5).

Analisis melalui penggunaan teknik K.L.N telah dilakukan terhadap hasil. Didapati terdapat hanya satu tompok tunggal dengan nilai $R_f = 0.65$ dalam sistem pelarut eter-petroleum eter pada nisbah 4:1 yang mengesahkan hasil adalah produk tunggal. Hasil kemudiannya telah diuji dengan KG-SJ (Lampiran 64 dan 65) menggunakan etanol sebagai pelarut dan didapati terdapat satu puncak dengan masa penahanan pada 30.613 minit, j/c 227 (12) [M⁺], C₁₄H₁₃NO₂, 173 (53) dan 54 (40).

3.8.1 Tindak balas Diels-Alder Antara 3-sulfolena (49) Dengan *N*-fenilmaleimida (47) Menggunakan Cecair Ionik [Mpplim]BF₄ (29) (Tanpa Pemanasan)

Cecair ionik [Mpplim]BF₄ (29) (0.45 mL, 2.33 mmol) dimasukkan ke dalam kelalang tiga leher (250 mL). Kemudian, sebatian *N*-fenil maleimida (47) (0.40 g, 2.29 mmol) dicampurkan ke dalam kelalang tersebut bersama-sama dengan

3-sulfolena (**49**) (0.27 g, 2.29 mmol). Campuran tindak balas kemudiannya diaduk selama 2 jam.

Dietil eter (20 mL) ditambahkan kepada campuran. Hasil tindak balas dipisahkan daripada cecair ionik. Petroleum eter (15 mL) ditambahkan dan mendakan yang terhasil dituras dan dikeringkan bagi menghasilkan hablur kuning

N-fenil-4-sikloheksen-1,2-dikarboksimida (**54**) (0.25 g, 87.3 %) yang mempunyai takat lebur 115-117 °C, rujukan [9,10]: 115-117 °C. IM (Lampiran 58) ν_{maks} cm^{-1} : 3094 (regangan CH), 2933 hingga 2964 (regangan CH_2), 1710 (C=O), 1596, 1508 (C=C aromatik); CHN: $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_2$: Eksperimen: C 73.97 %, H 5.79 %, N 6.18 % (Hitungan: C 74.00 %, H 5.77 %, N 6.16 %) RMN- ^1H (Lampiran 59): δ (CDCl_3) 2.47 (2H, s, H-9 & H-14), 3.80 (4H, s, 2H-10 & 2H-13), 6.10 (2H, s, H-11 & H-12), 7.30-7.55 (5H, m, H-1, H-2, H-3, H-4 & H-5).

Analisis secara K.L.N telah dilakukan terhadap hasil dan didapati terdapat hanya satu tompok tunggal dengan nilai $R_f=0.65$ dalam sistem pelarut eter-petroleum eter pada nisbah 4:1 yang mengesahkan hasil merupakan produk tunggal. Hasil tersebut kemudiannya telah diuji dengan KG-SJ (Lampiran 60 dan 61) menggunakan etanol sebagai pelarut dan didapati terdapat satu puncak dengan masa penahanan pada 30.312 minit, j/c 227 (30) [M^+], $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$, 173 (70) dan 54 (34).

3.8.2 Tindak balas Diels-Alder Antara 3-sulfolena (49) Dengan *N*-fenilmaleimida (47) Menggunakan Cecair Ionik [Mpplim]BF₄ (29) (Pemanasan)

Ujikaji 3.8.1 diulang dengan cara memanaskan campuran tindak balas pada suhu sekitar 100 °C sambil diaduk selama 2 jam. Mendakan yang terhasil dituras dan dikeringkan bagi menghasilkan pepejal kuning *N*-fenil-4-sikloheksen-1,2-dikarboksimida (**54**) (0.26 g, 92.5 %) yang mempunyai takat lebur 115-117 °C, rujukan [9,10]: 115-117 °C. IM (Lampiran 54) ν_{maks} cm^{-1} : 3093 (regangan CH), 2964, 2933 (regangan CH_2), 1711 (C=O), 1596, 1508 (C=C aromatik); CHN: $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_2$:

Eksperimen: C 73.99 %, H 5.75 %, N 6.17 % (Hitungan: C 74.00 %, H 5.77 %, N 6.16 %); RMN-¹H (Lampiran 55): δ (CDCl₃) 2.47 (2H, s, H-9 & H-14), 3.80 (4H, s, 2H-10 & 2H-13), 6.12 (2H, s, H-11 & H-12), 7.30-7.55 (5H, m, H-1, H-2, H-3, H-4 & H-5).

Pemisahan melalui K.L.N telah dilakukan terhadap hasil dan didapati terdapat hanya satu tompok tunggal dengan nilai $R_f = 0.64$ dalam sistem pelarut eter-petroleum eter pada nisbah 4:1 yang mengesahkan hasil merupakan produk tunggal. Hasil tersebut kemudiannya telah diuji dengan KG-SJ (Lampiran 56 dan 57) menggunakan etanol sebagai pelarut dan didapati terdapat satu puncak dengan masa penahanan pada 30.342 minit, j/c 227 (10) [M⁺], C₁₄H₁₃NO₂, 173 (55) dan 54 (29).

3.9 Tindak balas Heck Bermangkinkan Palladium

[Mpplim]BF₄ (29)/asetonitril (200 μ L) ditambah ke dalam botol bertutup 5 mL yang mengandungi palladium (II) asetat 98.5% (1 mg, 0.00225 mmol). Bahan kimia berikut di tambah ke dalam botol bertutup : trietilamina (174 μ L, 1.25 mmol), asid akrilik (43 μ L, 0.50 mmol) dan isomer *o*-bromiodobenzena (64 μ L, 0.50 mmol), *m*-bromiodobenzena (64 μ L, 0.50 mmol) dan *p*-bromiodobenzena (141 mg, 0.50 mmol). Kandungan di dalam botol kecil digoncang dan dihangatkan jika perlu untuk melarutkannya. Campuran tindak balas yang berwarna kuning dipanaskan selama 50-60 minit di dalam kukus air panas pada 90-100 °C. Sejurus selepas pemanasan bermula, campuran menjadi gelap dan ampaiian gelap muncul.

Setelah tindak balas selesai, campuran disejukkan pada suhu bilik dan dipindahkan ke dalam bikar yang mengandungi HCl 3 M (15 mL). Selepas dicampurkan, asid bromosinamik yang berwarna kelabu atau perang kekuningan dipisahkan melalui penurasan secara vakum dan dibasuh beberapa kali dengan air suling. Baki turasan akueus yang berwarna kuning pucat diuji kehadiran halogen dengan mencampurkan beberapa titik peluntur dan karbon tetraklorida. Lapisan bawah

memberikan warna ungu iodin. Hasil kasar produk adalah 73-96 %.

Hasil kasar produk (50 mg) dilarutkan dalam etanol panas 95 % (3.5 mL) dan larutan adalah tanpa wama. Isipadu dikurangkan kepada 2 mL, air suling panas (1.5 mL) ditambahkan) dan produk hablur putih dipisahkan daripada campuran sejuk dengan penurasan vakum. Hasil penghabluran adalah 55-60 %. Hasil kemudiannya dicirikan.

Dalam pelarut asetonitril:

Asid *o*-bromosinamik (**58a**) (219-221°C, ruj [30]: 217-219 °C , 0.1130 g, 93.0 %), IM, $\nu_{\text{maks}} \text{ cm}^{-1}$: (Lampiran 77) 3200-2400 (OR), 1690 (C=O berkonjugat), 1620 (C=C alkena), 1600 & 1468 (C=C aromatik), 1333-980 (C-O), RMN-¹H, δ (DMSO-d₆) (Lampiran 78) 6.57 (1H, d, *J* 16.0 Hz, -⁸CH-), 7.35 (1H, t, *J* 7.0 Hz, -⁴CH-), 7.41 (1H, t, *J* 7.0 Hz, -³CH-), 7.71 (1H, d, *J* 7.0 Hz, -⁵CH-), 7.82 (1H, d, *J* 16.0 Hz, -⁷CH-), 7.89 (1H, d, *J* 6.0 Hz, -²CH-).

Asid *m*-bromosinamik (**58b**) (179-181 °C, ruj [30]: 177-179 °C , 0.0791 g, 70.0 %), IM, $\nu_{\text{maks}} \text{ cm}^{-1}$: (Lampiran 79) 3200-2400 (OR), 1682 (C=O berkonjugat), 1630 (C=C alkena), 1568 & 1470 (C=C aromatik), 1321-978 (C-O), RMN-¹H, δ (DMSO-d₆) (Lampiran 80) 6.61 (1H, d, *J* 16.0 Hz, -⁸CH-), 7.37 (1H, t, *J* 8.0 Hz, -⁴CH-), 7.56 (1H, d, *J* 16.0 Hz, -⁷CH-), 7.60 (1H, d, *J* 8.0 Hz, -⁵CH-), 7.71 (1H, d, *J* 8.0 Hz, -³CH-), 7.94 (1H, s, -²CH-).

Asid *p*-bromosinamik (**58c**) (260-262°C, ruj [30]: 262-264°C , 0.0982 g, 86.9 %), IM, $\nu_{\text{maks}} \text{ cm}^{-1}$: (Lampiran 81) 3200-2400 (OH), 1693 (C=O berkonjugat), 1628 (C=C alkena), 1587 & 1425 (C=C aromatik), 1283-982 (C-O), RMN-¹H, δ (DMSO-d₆) (Lampiran 82) 6.56 (1H, d, *J* 16.0 Hz, -⁸CH-), 7.52 (1H, d, *J* 16.0 Hz, -⁷CH-), 7.60 (2H, d, *J* 8.0 Hz, -^{3,5}CH-), 7.64 (2H, d, *J* 8.0 Hz, -^{2,4}CH-).

Dalam cecair ionik [Mpplim]BF₄(**29**):

Asid *o*-bromosinamik (**58a**) (215-211 °C, ruj [30] : 217-219 °C , 0.1020 g, 90.3 %), IM, $\nu_{\text{maks}} \text{ cm}^{-1}$: (Lampiran 71) 3200-2400 (OH), 1689 (C=O berkonjugat), 1622 (C=C alkena), 1587 & 1467 (C=C aromatik), 1335-980 (C-O), RMN-¹H, δ (DMSO-d₆) (Lampiran 72) 6.56 (1H, d, *J* 16.0 Hz, -⁸CH-), 7.34 (1H, t, *J* 7.0 Hz, -⁴CH-), 7.42 (1H, t,

J 7.0 Hz, $^{-3}\text{CH-}$), 7.70 (1H, d, J 8.0 Hz, $^{-5}\text{CH-}$), 7.82 (1H, d, J 16.0 Hz, $^{-7}\text{CH-}$), 7.87 (1H, d, J 8.0 Hz, $^{-2}\text{CH-}$).

Asid *m*-bromosinamik (**58b**) (160-162 °C, ruj [30]: 177-179 °C, 0.0994 g, 88.0 %), IM, $\nu_{\text{maks}} \text{ cm}^{-1}$: (Lampiran 73) 3200-2400 (OH), 1701 (C=O berkonjugat), 1632 (C=C alkena), 1565 & 1472 (C=C aromatik), 1321-979 (C-O), RMN- ^1H , δ (DMSO- d_6) (Lampiran 74) 6.59 (1H, d, J 16.0 Hz, $^{-8}\text{CH-}$), 7.35 (1H, t, J 8.0 Hz, $^{-4}\text{CH-}$), 7.54 (1H, d, J 16.0 Hz, $^{-7}\text{CH-}$), 7.58 (1H, d, J 8.0 Hz, $^{-5}\text{CH-}$), 7.69 (1H, d, J 8.0 Hz, $^{-3}\text{CH-}$), 7.91 (1H, s, $^{-2}\text{CH-}$).

Asid *p*-bromosinamik (**58c**) (243-245 °C, ruj [30] : 262-264 °C, 0.1106 g, 97.9 %), IM, $\nu_{\text{maks}} \text{ cm}^{-1}$: (Lampiran 75) 3200-2400 (OH), 1690 (C=O berkonjugat), 1628 (C=C alkena), 1585 & 1425 (C=C aromatik), 1308-1070 (C-O), RMN- ^1H , δ (DMSO- d_6) (Lampiran 76) 6.56 (1H, d, J 16.0 Hz, $^{-8}\text{CH-}$), 7.55 (1H, d, J 16.0 Hz, $^{-7}\text{CH-}$), 7.59 (2H, d, J 8.0 Hz, $^{-3,5}\text{CH-}$), 7.64 (2H, d, J 8.0 Hz, $^{-2,4}\text{CH-}$).

3.10 Sintesis 1,5-difenil-1,4-pentadien-3-on (**61**) Melalui Kondensasi Aldol Silang

Benzaldehid (2.04 mL, 0.02 mol), aseton (0.74 mL, 0.01 mol), etanol 95% (13.5 mL) dan NaOH (1.8 g, 0.06 mol) dan air suling (18 mL), dimasukkan ke dalam kelalang dasar bulat (50 mL) yang mengandungi pengaduk magnet. Campuran diaduk pada suhu bilik selama 30 minit. Semasa proses pengadukan dilakukan, mendakan berwarna kuning terbentuk daripada campuran tindak balas. Hasil mentah (mendakan kuning) dikumpulkan menggunakan penurasan vakum. Mendakan dipindahkan ke dalam bikar yang mengandungi asid asetik 5% (20 mL) dikacau dan ikuti penurasan vakum sekali lagi. Hablur yang diperolehi dibilas dengan etanol sejuk. Hasil dituliskan menggunakan etanol 95% (20 mL) dalam keadaan panas. Mendakan kuning yang terbentuk adalah 1,5-difenil-1,4-pentadien-3-on (**61**) (0.84 g, 35.9 %) dengan takat lebur 112 – 114 °C (ruj: 110.0 - 111.0 °C); Spektrum IM (Lampiran 83): $\nu_{\text{maks}} \text{ cm}^{-1}$ (KBr): 3026 (= C.H alkena dan aromatik), 1651 (C=O), 1628 (C=C alkena), 1591 dan 1497 (C=C aromatik); RMN-

^1H (Lampiran 84): δ (DMSO- d_6); 7.11 (2H, d, J 15.9 Hz, = ^2CH -), 7.43 (6H, m, = $^{4,5,6}\text{CH}$ -), 7.64 (4H, m, = $^{3,7}\text{CH}$ -), 7.74 (2H, d, J 15.9 Hz, = ^1CH -).

Tindak balas ini diulang dengan menggunakan cecair ionik [Bmplim] CF_3SO_3 (**44**) (1.7 mL) sebagai pengganti etanol. Mendakan kuning 1,5-difenil-1,4-pentadien-3-on (**61**) yang terbentuk (1.64 g, 70.1 %) mempunyai takat lebur 112 - 114°C (ruj: 110.0 - 111.0 °C); IM (Lampiran 85): ν_{maks} cm^{-1} (KBr): 3026 (= C-H alkena dan aromatik), 1651 (C=O), 1626 (C = C alkena), 1593 dan 1495 (C=C aromatik); RMN- ^1H (Lampiran 86): δ (DMSO- d_6); 7.08 (2H, d, J 15.9 Hz, = ^2CH -), 7.43 (6H, m, = $^{4,5,6}\text{CH}$ -), 7.64 (4H, m, = $^{3,7}\text{CH}$ -), 7.77 (2H, d, J 15.9 Hz, = ^1CH -).

BAB IV

KESIMPULAN DAN CADANGAN

4.1 Kesimpulan

Dalam kajian ini, garam ionik terbitan sebatian *N*-metilpirolidina telah berjaya disintesis untuk digunakan sebagai cecair ionik bagi menggantikan peranan pelarut organik lazim dalam tindak balas kimia.

Secara amnya, kaedah sintesis cecair ionik tersebut hanya melibatkan dua peringkat cara kerja sahaja. Peringkat pertama melibatkan tindak balas pengkuaterneran terhadap kedua-dua sebatian tersebut dengan menggunakan kumpulan alkil iodida dengan panjang rantai yang berbeza untuk menghasilkan pelbagai garam iodida. Garam tersebut kemudiannya telah dicirikan secara RMN-¹H dan takat lebur untuk mengesahkan formula struktur dan takat leburnya.

Langkah yang kedua adalah tindak balas metatesis ke atas kesemua garam iodida yang berjaya di perolehi dengan menggunakan argentum tetrafluoroborat, argentum heksafluorofosfat dan argentum trifluorometanasulfonat. Kesemua garam tetrafluoroborat, heksafluorofosfat dan trifluorometanasulfonat yang berjaya diperolehi kemudiannya telah dicirikan.

Berdasarkan takat lebur garam iodida, tetrafluoroborat, heksafluorofosfat dan trifluorometanasulfonat yang diperolehi, sebatian ionik *N*-metil-*N*-propilpirolidinium tetrafluoroborat ([Mpplim]BF₄) (29) dan *N*-butil-*N*-metilpirolidinium trifluorometanasulfonat ([Bmplim] CF₃SO₃) (42) yang mempunyai takat lebur lebih rendah daripada suhu bilik telah dipilih untuk dikaji potensinya sebagai pelarut dalam beberapa tindak balas organik seperti tindak balas Diles-Alder, Heck dan Aldol.

Tindak balas Diels-Alder antara siklopentadiena (41) dengan *N*-fenilmaleimida (42) dan maleik anhidrida (45), aduk dijangkakan mempunyai kumpulan hidrida pada sisi yang sama atau berlawanan dengan jejambat -CH₂ ikatan ganda dua. Oleh itu, kedua-dua kebarangkalian ini akan menghasilkan aduk dalam bentuk campuran stereoisomer *ekso* dan *endo*. Bagi tujuan pengesahan, kaedah pemisahan dan pencirian melalui kaedah K.L.N, K.L.N penyediaan, KG-SJ, RMN-¹H, CHN dan takat lebur telah digunakan.

Pembentukan stereoisomer *ekso* atau *endo* sebagai hasil utama melalui penggunaan pelarut cecair ionik [Mpplim]BF₄ (29) (tanpa dan dengan pemanasan) dan pelarut organik lazim, adalah disebabkan oleh beberapa faktor seperti kesan pengadukan, pemanasan, masa tindak balas dan kekutuban pelarut. Tenaga haba yang dibekalkan dalam tindak balas menggunakan pelarut cecair ionik [Mpplim]BF₄ (29) dan pelarut organik lazim telah berjaya membantu menghasilkan stereoisomer *endo* sebagai hasil utama. Ini mencadangkan kesan tenaga haba adalah faktor utama mempengaruhi stereoisomer aduk yang terhasil jika dibandingkan dengan kesan daripada pelarut. Selain daripada itu, peratus hasil tindak balas yang menggunakan cecair ionik didapati lebih tinggi berbanding penggunaan pelarut organik lazim. Ini berkemungkinan berpunca dari sifat kekutuban cecair ionik yang telah mempengaruhi mekanisme tindak balas tersebut untuk memberikan peratus hasil yang tinggi [22].

Bagi tindak balas Diels-Alder dalam medium cecair ionik [Mpplim]BF₄ (29) tanpa kehadiran tenaga haba pula, didapati tindak balas masih boleh berlaku dan peratus hasil yang tinggi masih lagi diperolehi dengan stereoisomer *ekso* sebagai hasil utama. Ini

kerana tindak balas yang berlaku dalam pelarut berkutub dan pada suhu yang rendah amat sesuai untuk pembentukan stereoisomer *ekso* [22]. Keadaan tersebut berlaku apabila pembentukan stereoisomer *endo* pada keadaan awal tindak balas telah mengalami proses *retro* Diels-Alder untuk kembali terurai menjadi bahan pemula. Kemudiannya, bahan pemula tersebut telah bertindak balas semula untuk membentuk stereoisomer *ekso* yang kurang stabil. Walau bagaimanapun, tindak balas yang berlaku pada suhu yang rendah akan mencegah daripada berlakunya proses berbalik lalu menyebabkan aduk tersebut ‘terperangkap’ dalam bentuk stereoisomer *ekso* [18,19,22].

Tindak balas antara 3-sulfolena (**48**) dengan *N*-fenilmaleimida (**42**) telah menghasilkan satu produk tunggal *N*-fenil-4-sikloheksen-1,2-dikarboksimida (**49**). Ini kerana 1,3-butadiena (**50**) yang terbentuk daripada penguraian 3-sulfolena (**48**) berada dalam keadaan *s-cis* sebelum membentuk ikatan baru C-C dan C=C (π) [20]. Penyusunan dalam konformasi *s-cis* ini telah menghasilkan produk dengan keadaan *cis* pada C=C kumpulan gelang berahli enam. Tindak balas penambahan yang melibatkan *supra* permukaan dengan *supra* permukaan ini akan menyebabkan susunan atom-atom dienofil kekal pada kedudukan asalnya walaupun setelah membentuk hasil, iaitu apabila kedua-dua ikatan baru tersebut terbentuk pada permukaan diena atau dienofil yang sama. Oleh kerana itu, tindak balas antara 3-sulfolena (**48**) dengan *N*-fenilmaleimida (**42**) diramalkan mempunyai kehadiran kumpulan hidrida pada sisi yang sama pada kedudukan C-9 dan C-14 untuk menghasilkan produk tunggal.

Stereoisomer *endo* didapati menjadi hasil utama sekiranya tindak balas tersebut dilakukan dengan kehadiran tenaga haba. Akan tetapi, apa yang menariknya adalah tindak balas Diels-Alder masih boleh berlaku dalam medium cecair ionik tanpa kehadiran tenaga haba untuk membentuk stereoisomer *ekso* sebagai hasil utama. Ini berbeza dengan pelarut organik lazim, iaitu tindak balas Diels-Alder hampir tidak akan berlaku pada suhu yang rendah (jika berlaku akan memberikan peratus hasil yang rendah) [17-20]. Oleh yang demikian, faktor kekutuban pelarut telah dikenalpasti sebagai faktor utama bagaimana tindak balas Diels-Alder tersebut boleh berlaku pada suhu yang rendah di samping memberikan peratus hasil yang tinggi.

Dalam tindak balas Heck yang dilakukan melalui penggunaan pelarut [Mpplim]BF₄ (29), asid bromosinamik (58) merupakan produk yang terhasil daripada tindak balas antara bromiodobenzena (56) dengan asid akrilik (57). Peratus hasil yang diperoleh dalam cecair ionik adalah setanding dengan tindak balas yang sama yang dilakukan menggunakan pelarut asetonitril. Isomer *orto* dan *para* memberikan peratus hasil yang lebih tinggi daripada isomer *meta* disebabkan bromin adalah pengarah *orto* dan *para* lalu ia mengarahkan penukar ganti kedua pada kedudukan *orto* dan *para*.

[Bmplim] CF₃SO₃ (42) yang wujud dalam bentuk cecair pada suhu bilik telah dikaji potensinya sebagai pelarut dalam tindak balas Aldol Silang. Melalui penggunaan cecair ionik tersebut sebagai medium tindak balas, peratus hasil yang diperolehi adalah sebanyak 70.1 % dan nilai ini adalah jauh lebih baik berbanding dengan penggunaan etanol sebagai medium tindak balas (peratus hasil 35.9 %).

Sebagai kesimpulan, penggunaan cecair ionik dan pelarut organik lazim sebagai medium untuk tindak balas Diels-Alder, Heck dan Aldol telah berjaya dilakukan. Berdasarkan data-data ujikaji yang diperolehi, di dapati kesemua tindak balas yang dijalankan di dalam medium cecair ionik telah memberikan peratus hasil yang jauh lebih baik berbanding penggunaan pelarut organik lazim. Dijangkakan faktor kekutuban cecair ionik yang tinggi telah memberi sedikit sebanyak kesan terhadap peratus hasil kesemua tindak balas tersebut.

4.2 Cadangan Penyelidikan

Untuk penyelidikan pada masa hadapan, pelbagai gandingan kation-anion lain perlu diselidiki dan dicuba bagi menggantikan gandingan kation-anion yang sedia ada. Ini kerana, dengan mengubah kombinasi kation-anion, secara langsung sifat fizik serta kimia cecair ionik juga turut berubah.

Untuk rancangan penyelidikan pada masa hadapan juga, aplikasi cecair ionik sebagai pelarut juga boleh dikembangkan terhadap pelbagai tindak balas kimia yang lain. Sebagai contoh, penggunaan cecair ionik boleh diuji dalam tindak balas Mannich yang melibatkan tindak balas antara aldehid, amina dan selilenol eter.

APPENDIKS

Senarai Kertas Kerja

1. Sofian Ibrahim, Mustaffa Shamsuddin, Hasnah Mohd Sirat, Zakaria Bahari, "Potensi Garam Pirolidinium Sebagai Cecair Ion", 2002, Prosiding Skam-15.
2. Sofian Ibrahim, Mustaffa Shamsuddin, Mohamad Hafiz Ahmad Tajudin, Hasnah Mohd Sirat, Zakaria Bahari, "Ionic Liquids: New Solvent For Organic Reactions", 2003, AFSS.
3. Sofian Ibrahim, Mustaffa Shamsuddin, Mohamad Hafiz Ahmad Tajudin, Hasnah Mohd Sirat, Zakaria Bahari, "Ionic Liquids: New Solvent For The Diels-Alder Reaction", 2003, ICAST.
4. Sofian Ibrahim, Mustaffa Shamsuddin, Mohamad Hafiz Ahmad Tajudin, Hasnah Mohd Sirat, Zakaria Bahari, "Cecair Ion: Pelarut Alternatif Dalam Sintesis Organik", 2003, Prosiding Skam-16.
5. Mohamad Hafiz Ahmad Tajudin, Mustaffa Shamsuddin, Sofian Ibrahim, Hasnah Mohd Sirat, Zakaria Bahari, "*N*-methyl-*N*-propylpyrrolidinium tetrafluoroborate: New Solvent For Heck Reaction", 2003, Prosiding Skam-16.

RUJUKAN

1. R. Hagiwara and Y. Ito, "Room Temperature Ionic Liquids Of Alkylimidazolium Cations And Fluoroanions", *J. Fluorine. Chem*, 2000, **105**, 221.
2. H. Oliver-Bourbigou and L. Magna, "Ionic Liquids: Perspectives For Organic And Catalytic Reactions", *J. Mol. Cat.:* Chemical, 2002, **182-183**, 419-437.
3. H. Carmicael, "Making Waves", *Chemistry In Britain*, 2000, 36-38.
4. J. D. Holbrey and K. R. Seddon, "Ionic Liquids", *Clean Product and Process* **1**, 1999, 223-236.
5. H. Ohno and M. Yoshizawa, "Ion Conductive Characteristics Of Ionic Liquids Prepared By Neutralization Of Alkylimidazoles", *Solid State Ionics*, 2002, **8608**, 303-309.
6. S. V. Dzyuba and R. A. Bartsh, "Expanding The Polarity Range Of Ionic Liquids", *Tetrahedron. Lett.*, 2002, **43**, 4657-4659.
7. M. Koel, "Physical And Chemical Properties Of Ionic Liquids Based On The Dialkylimidazolium Cation", *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.*, 2000, **49**, 145-155.
8. D. R. McFarlane, J. Sun, J. Golding, P. Meakin and M. Forsyth, "High Conductivity Molten Salt Based On The Imide Ion", *Electrochim. Acta*, 2000, **45**, 1271-1278.
9. R. P. Singh, S. Manandhar and J. M. Shreeve, "New Dense Fluoroalkyl-substituted Imidazolium Ionic Liquids", *Tetrahedron Lett.*, 2002, **43**, 9497-9499.

10. V. V. Namboodiri and R. S. Varma, "An Improved Preparation Of 1,3-dialkylimidazolium Tetrafluoroborate Ionic Liquids Using Microwaves", *Tetrahedron. Lett.*, 2002, **43**, 5381-5383.
11. S. Forsyth, J. Golding, D. R. MacFarlane and M. Forsyth, "*N*-methyl-*N*-alkylpyrrolidinium tetrafluoroborate Salts: Ionic Solvents And Solid Electrolytes", *Electrochim. Acta*, 2001, **46**, 1753-1757.
12. J. Sun, D. R. McFarlane and M. Forsyth, "A New Family Of Ionic Liquids Based On The 1-alkyl-2-methylpyrrolinium Cation", *Electrochim. Acta*, 2003, **48**, 1707-1711.
13. H. Oliver, "Recent Developments In The Use Of Non-Aqueous Ionic Liquids For Two-Phase Catalysis", *J. Mol. Catal.: Chemical.*, 1999, **146**, 285-289.
14. C. M. Gordon, "New Development In Catalysis Using Ionic Liquids", *Appl. Cat.*, 2001, **222**, 101-117.
15. P. Ludley and N. Karodia, "Phosphonium Tosylates As Solvents For The Diels-Alder Reaction", *Tetrahedron. Lett.*, 2001, **42**, 2011-2014.
16. M. J. Earle and K. R. Seddon, "Ionic liquids. Green Solvents For The Future", *Pure Appl. Chem.*, 2000, **72**, 1391-1398.
17. H. Dupont Durst and G. W. Gokel, "Experimental Organic Chemistry", New York: McGraw-Hill, 1987, 259-267.
18. M. B. Smith, "Organic Synthesis", New York: McGraw-Hill, 1994, 1113-1120.
19. R. J. Ouellette and J. D. Rawn, "Organic Chemistry", New Jersey: Prentice Hall, 1996, 1066-1090.
20. D. W. Mayo, R. M. Pike and P. K. Trumper, "Microscale Organic Laboratory", New York: John Wiley & Sons Inc., 1994, 260-271.
21. L. W. Carlos, "Diels-Alder Reactions In Chloroaluminate Ionic Liquids: Acceleration And Selectivity Enhancement", *Tetrahedron Lett.*, 1999, **40**, 2461-2464.
22. P. Ludley and N. Karodia, "Phosphonium tosylates As A Solvents For The Diels-Alder Reaction With 1,3-cyclopentadiene", *Arkivoc*, 2002, 172-175.

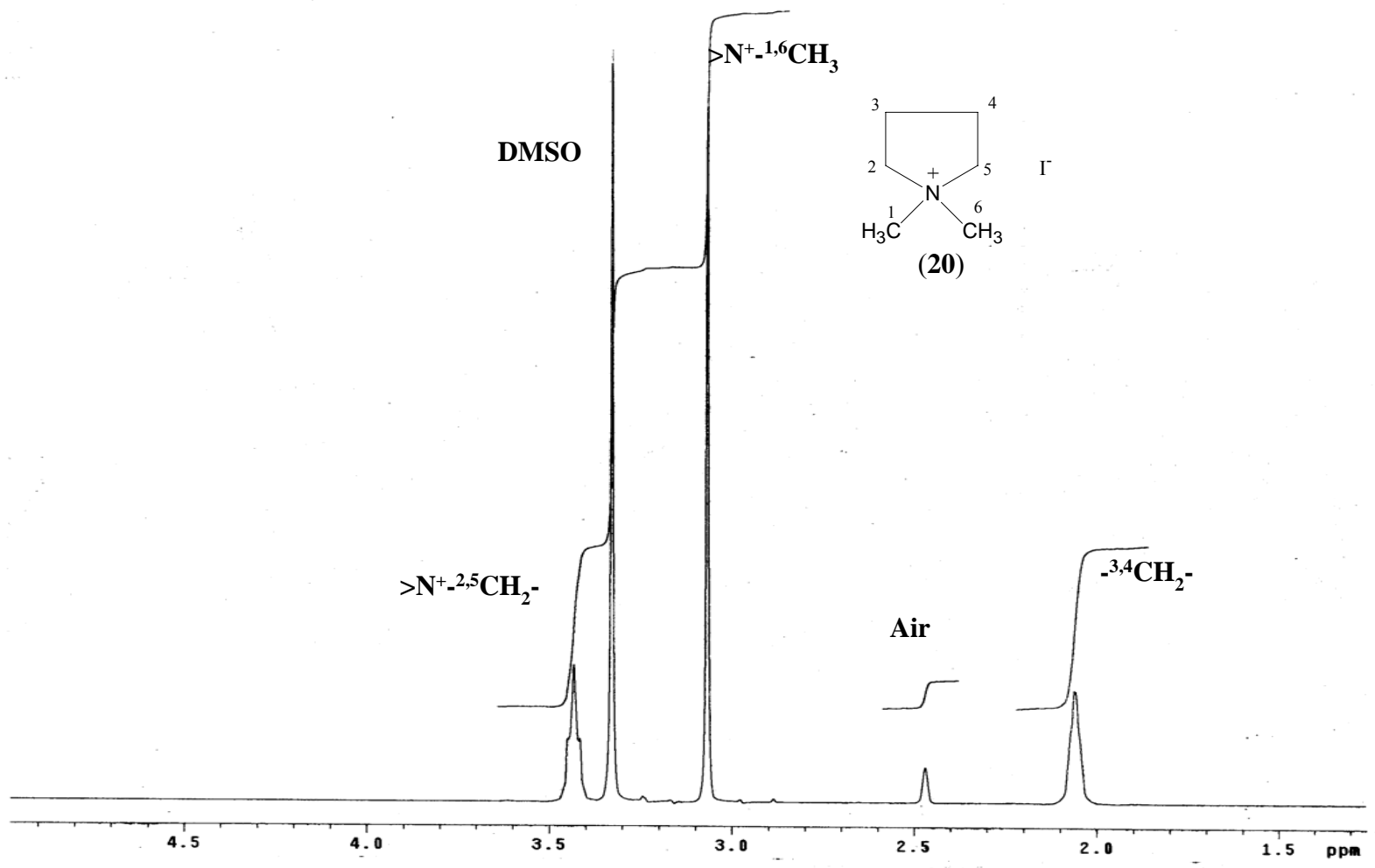
23. K. S. Kim and Y. H. Joo, “ *Exo*-Selectivity In The Diels-Alder Reaction Of Cyclopentadiene With Activated Cyclic Dienophiles In Flexible Conformation”, *Bull. Kor.Chem. Soc.*, 1999, **20**, 389-391.
24. S. S. Deshpande, U. D. Phalgune and A. Kumar, “Salt Effect On The *Exo/Endo* Ratio Of The Reaction Of Cyclopentadiene With Methyl Methacrylate”, *Tetrahedron Lett.*, 2002, **58**, 8759-8762.
25. I. Meracz and T. Oh, “Asymmetric Diels-Alder Reactions In Ionic Liquids”, *Tetrahedron. Lett.*, 2003, **44**, 6465-6468.
26. H. Apler, P. Arya, S. C. Bourque, G. R. Jefferson and L. E. Manzer.. "Heck Reaction Using Palladium Complexes to Dendrimers On Silica". *Can. J. Chern.*,(2000), **78**, 920-924.
27. K. Kohler, R. G. Heidenreich, J. G. E. Krauter and J. Pietsch,. "Highly Active Palladium/Activated Carbon Catalysts for Heck Reaction: Correlation of Activity, Catalyst Properties, and Pd Leaching", *Chern. Euv. J.* , (2002), **8**, 622-631.
28. K. Kohler, R. G. Heidenreich, J. G. E. Krauter and J. Pietsch , "Pd/C as A Highly Active Catalyst for Heck, Suzuki and Sonogashira Reactions", *Synlett.*, (2002) , **7**, 1118-1122.
29. H. Apler, P. Arya, S. C. Bourque, G. R. Jefferson and L. E. Manzer, "Heck Reaction Using Palladium Complexes to Dendrimers On Silica", *Can. J. Chern.*, (2000), **78**, 920-924.
30. W. B. Martin and L. J. Kately, "The Heck Reaction: A Microscale Synthesis Using a Palladium Catalyst", *J. Chem. Educ.*, (2000), **6**, 757-759.
31. H. Hagiwara, Y. Shimizu. T. Hoshi. T. Suzuki. M Ando, K. Ohkubo and C. Yokoyama, "Heterogeneous Heck Reaction Catalyzed by Pd/C in Ionic Liquid", *Tet. Lett.*, (2001), **42**, 4349-4351.
32. Hasnah M. S., Zakaria B., Muhammad Sum I. dan Farediah A., "Kimia Organik Tajuk Khas", Edisi Pertama: Universiti Teknologi Malaysia, (2000), 18-20.
33. Rose Aini K. dan Farediah A., "Pengenalan Spektroskopi (Terjemahan)", Edisi Pertama: Universiti Teknologi Malaysia, (1992), 54.

34. Hasnah M. S., Zakaria B., Muhammad Sum I. dan Farediah A., "Kimia Organik Kumpulan Berfungsi", Edisi Pertama: Universiti Teknologi Malaysia, (2000), 128.
35. Hasnah Mohd Sirat, Farediah Ahmad, Zakaria Bahari, Muhammad Sum Idris, "Kimia Organik Kumpulan Berfungsi", (2000). Universiti Teknologi Malaysia.
36. Christine Baudequin and Jerome Baudoux, "Ionic Liquid And Chirality: Opportunities and Challenges", *Tetrahedron:Asymmetry*, (2003), **14**, 3081-3093.
37. Rosa, J. N. Monso, C.A.M. Santos, A. G., "Ionic Liquids As A Recyclable Reaction Medium For The Baylis-Hilman Reaction", *Tetrahedron*. (2001), **57**, 4189 - 4193.
38. Mason, T. J., "The Aldol Condensation", Education In Chemistry, (1982), 153 - 155.
39. Kamaliah Mahmood, Noorsaadah Abd. Rahman, "Kaedah Kimia Dalam Pengenalpastian Sebatian Organik", UM, (1998), 78.
40. G. Cainelli, P. Galletti, D. Giacomini and A. Quintavalla, "Dynamic Solvation Effects On The *endo/exo* Selectivity Of The Diels-Alder Reaction", *Tetrahedron Lett.*, 2003, **44**, 93-96.
41. S. Otto and J. B. F. N. Engberts, "Diels-Alder Reactions In Water", *Pure Appl. Chem.* 2000, **72**, 1365-1372.
42. B. A. Burkett and C. L. L. Chai, "Guidelines For Stereocontrolled Diels-Alder Reactions Of Chiral Methylidene Piperazine-2,5-diones With Cyclopentadiene", *Tetrahedron Lett.*, 2001, **42**, 2239-2242.
43. W. S. Chung and N. J. Turro, "Pressure-Induced Diastereoselectivity in Photoinduced Diels-Alder Reactions", *J. Org. Chem.*, 1989, **54**, 4881-4887.
44. G. Desimoni, G. Faita, M. Guala and C. Pratelli, "An Efficient Catalyst For Highly Enantioselective *exo*-Diels-Alder Reaction Between Alkenoyl-1,3-oxazolidin-2-ones And Cyclopentadiene", *Tetrahedron Lett.*, 2002, **58**, 2929-2935.

45. T. Fischer, A. Sethi, T. Welton and J. Woolf, "Diels-Alder Reaction In Room Temperature Ionic Liquids", *Tetrahedron Lett.*, 1999, **40**, 793-796.
46. Selembo, Sun, Underwood, Watson, Woycechowsky, J. Woelker and R. Minard, "Two Easy Diels-Alder Puzzles", *J. Chem. Educ.*, 1990, **67**, 524.
47. K. A. Fletcher, S. Pandey, I.K. Storey and A.E. Hendrick, "Selective Fluorescence Quenching Of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons By Nitromethane With Room Temperature Ionic Liquid 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate", *Analytica Chimica Acta.*, 2002, **452**, 89-96.
48. J. F. Huang, P. Y. Chen, I. W. Sun and S. P. Wang, "NMR Evidence Of Hydrogen Bonding In 1-ethyl-3-methylimidazolium-tetrafluoroborate Room Temperature Ionic Liquid", *J. Inorg. Chem.*, 2001, **320**, 7-11.
49. D. Zhao, M. Wu, Y. Kou and E. Min, "Ionic Liquids: Application In Catalysis", *Catalysis Today*, 2002, **2654**, 1-33.
50. J. F. Dubreuil and J. P. Bazureau, "Grafted Ionic Liquid-Phase-Supported Synthesis Of Small Organic Molecules", *Tetrahedron. Lett.*, 2001, **42**, 6097-6100.
51. J. Peng and Y. Deng, " Ionics Liquids Catalyzed Biginelli Reaction Under Solvent- Free Conditions", *Tetrahedron Lett.*, 2001, **42**, 5917-5919.
52. J. Howarth, "Oxidation Of Aromatic Aldehydes In The Ionic Liquid [Bmim]PF₆", *Tetrahedron Lett.*, 2000, **41**, 6627-6629.
53. J. Howarth, P. James and J. Dai, "The Coupling Of Aryl Halides In The Ionic Liquids [Bmim]PF₆", *Tetrahedron Lett.*, 2000, **41**, 10319-10321.
54. Rose Aini K. and Farediah A., "Pengenalan Spektroskopi (Terjemahan)", Unit Penerbit Akademik UTM, 1992, 114-119.
55. J. S. Yadav, B. V. S. Reddy, K. Saritha Raj and A. R. Prasad, "Room Temperature Ionic Liquids Promoted Three-Component Coupling Reactions: A Facile Synthesis Of *Cis*-Isoquinolonic Acids", *Tetrahedron Lett.*, 2003, **59**, 1805-1809.
56. A. E. Visser and R. D. Rogers, "Room-Temperature Ionic Liquids: New Solvents For *f*-element Separations And Associated Solution Chemistry", *J. Of Solid State Chem.*, 2002, **x**, Article In Press.

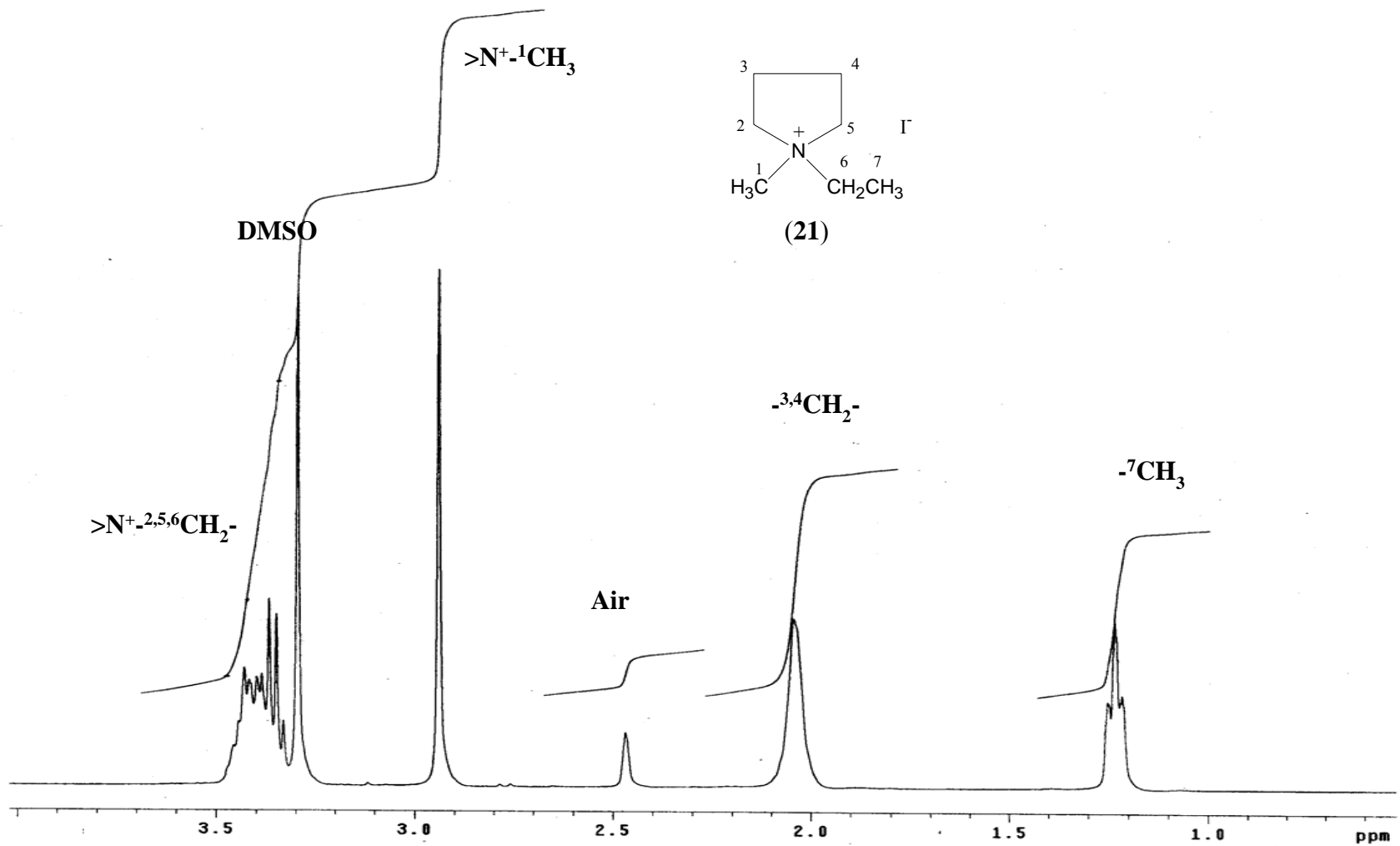
57. J. Baudoux, A. Salit, D. Cahard and J. Plaquevent, "Ionic Liquids As Solvents Of Choice For Electrophilic Fluorination: Fluorination Of Indoles By F-TEDA-BF₄", *Tetrahedron Lett.*, 2002, **43**, 6573-6574.
58. K. Matsumoto, R. Hagiwara, Y. Ito, S. Kohara and K. Suzuya, "Structural Analysis Of 1-ethyl-3-methylimidazolium bifluoride Melt", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 2003, **B 199**, 29-33.
59. J. R. Harjani, S. J. Nara and M. M. Salunkhe, "Lewis Acidic Ionic Liquids For The Synthesis Of Electrophilic Alkenes Via The Knoevenagel Condensation", *Tetrahedron. Lett.*, 2002, **43**, 1127-1130.
60. D. W. Morrison, D. C. Forbes and J. H. Davis Jr., "Base-promoted Reactions In Ionic Liquids Solvents. The Knoevenagel And Robinson Annulation Reactions", *Tetrahedron Lett.*, 2001, **42**, 6053-6055.
61. H. Wang, Q. Lu, C. Ye, W. Liu and Z. Cui, "Friction And Wear Behaviors Of Ionic Liquids Of Alkylimidazolium hexafluorophosphates As Lubricants For Steel/steel Contact", *Wear xxx*, 2003, Article In Press.
62. J. H. Davis, Jr., K. J. Forrester and T. Merrigan, "Novel Organic Ionic Liquids (OILs) Incorporating Cations Derived From The Antifungal Drug Miconazole", *Tetrahedron Lett.*, 1998, **39**, 8955-8958.
63. M. H. Valkenberg, C. deCastro and W. F. Holderich, "Friedel-Crafts Acylation Of Aromatics Catalysed By Supported Ionic Liquids", *Appl. Cat.*, 2001, **215**, 185-190.
64. J. F. Dubreuil and J. P. Bazureau, "Efficient combination Of Task-Specific Ionic Liquids And Microwave Dielectric Heating Applied To One-Pot Three Component Synthesis Of A Small Library Of 4-thiazolidinones", *Tetrahedron Lett.*, 2003, **59**, 6121-6130.
65. D. L. Astolfi and F. C. Mayville, Jr., "Synthesis Of Methyl Orange Using Ionic Liquids", *Tetrahedron Lett.*, 2003, **44**, 9223-9224.
66. Z. Li, C. G. Xia and C. Z. Xu, "Oxidation Of Alkanes Catalyzed By Manganese (III) porphyrin In An Ionic Liquids At Room Temperature", *Tetrahedron Lett.*, 2003, **44**, 9229-9232.

67. K. Dhanalakshmi and M. Vaultier, "Rhodium Catalysed Coupling Reaction Of Myrcene With Ethyl acetoacetate In The Ionic Liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium Triflimide", *Tetrahedron Lett.*, 2003, **59**, 9907-9911.
68. D. L. Davies, S. K. Kandola and R. K. Patel, "Asymmetric Cyclopropanation In Ionic Liquids: Effect Of Anion And Impurities", *Tetrahedron Lett.*, 2004, **xx**, xxx-xxx, Article In Press.
69. J. Ranke, K. Molter, F. Stock, U. Bottin-Weber, J. Poczobutt, J. Hoffmann, B. Ondruschka, J. Filser, and B. Jastorffa, "Biological Effects Of Imidazolium Ionic Liquids With Varying Chain Lengths In Acute *Vibrio fischeri* And WST-1 Cell Viability Assays", *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, xxx, **x**, xxx-xxx, Article In Press.
70. A. Lewandowski and M. Galinski, "Carbon-Ionic Liquid Double-Layer Capacitors", *J. Phys. Chem.*, 2003, **x**, xxx-xxx, Article In Press.

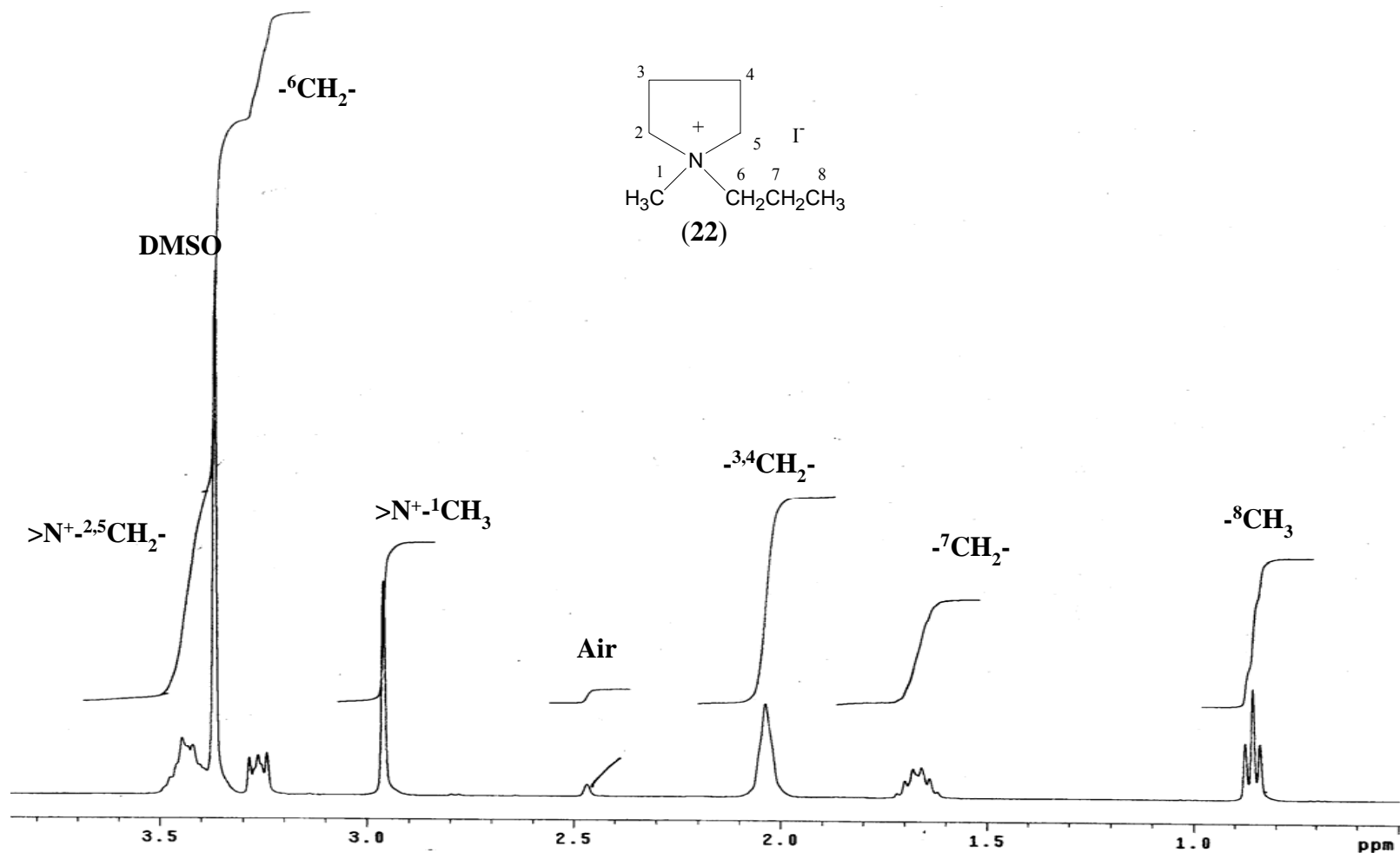


LAMPIRAN

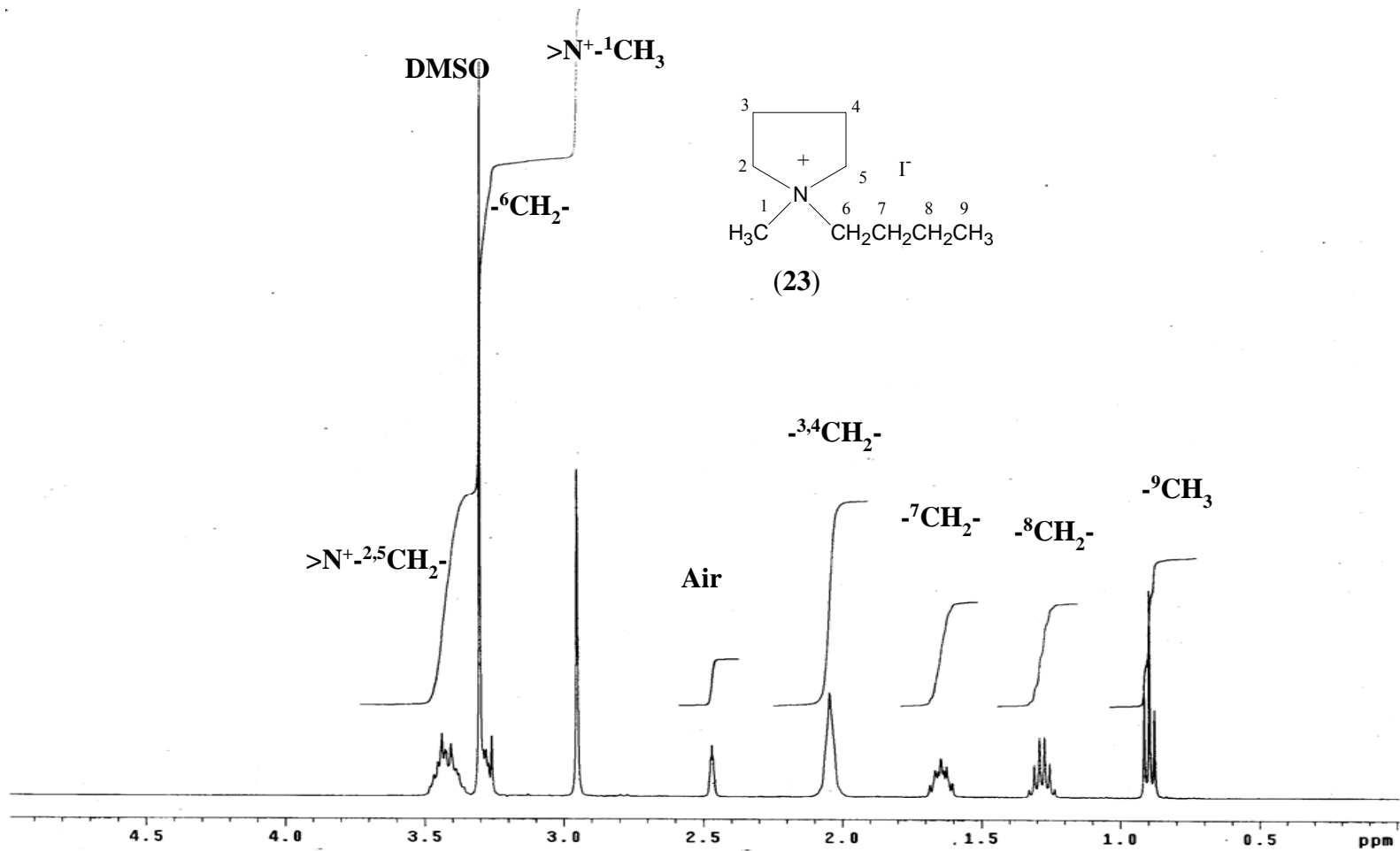
Lampiran 1: Spektrum RMN- ^1H Garam *N,N*-dimetilpirolidinium Iodida (20)



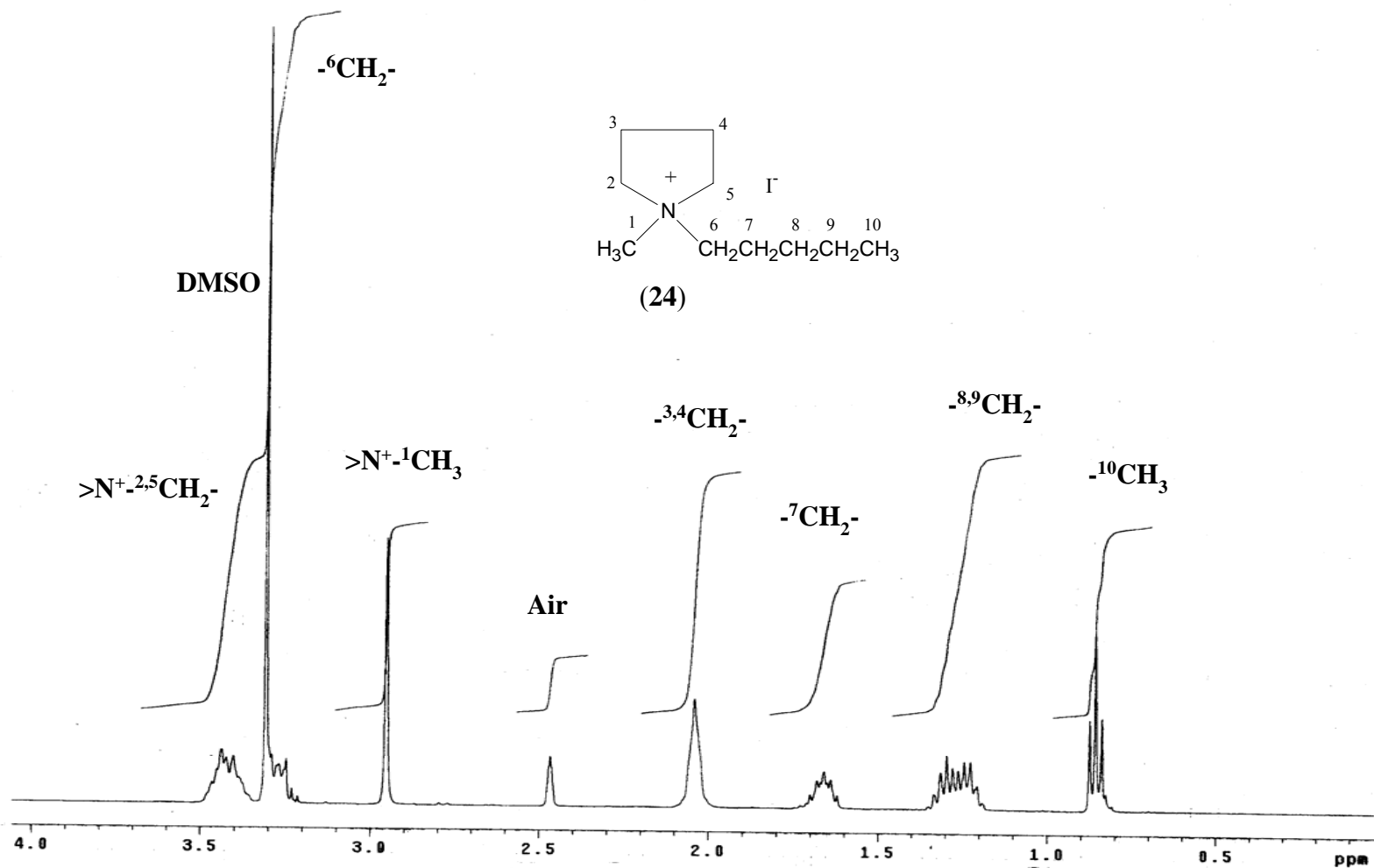
Lampiran 2: Spektrum RMN- ^1H Garam *N*-etil-*N*-metilpirolidinium Iodida (21)



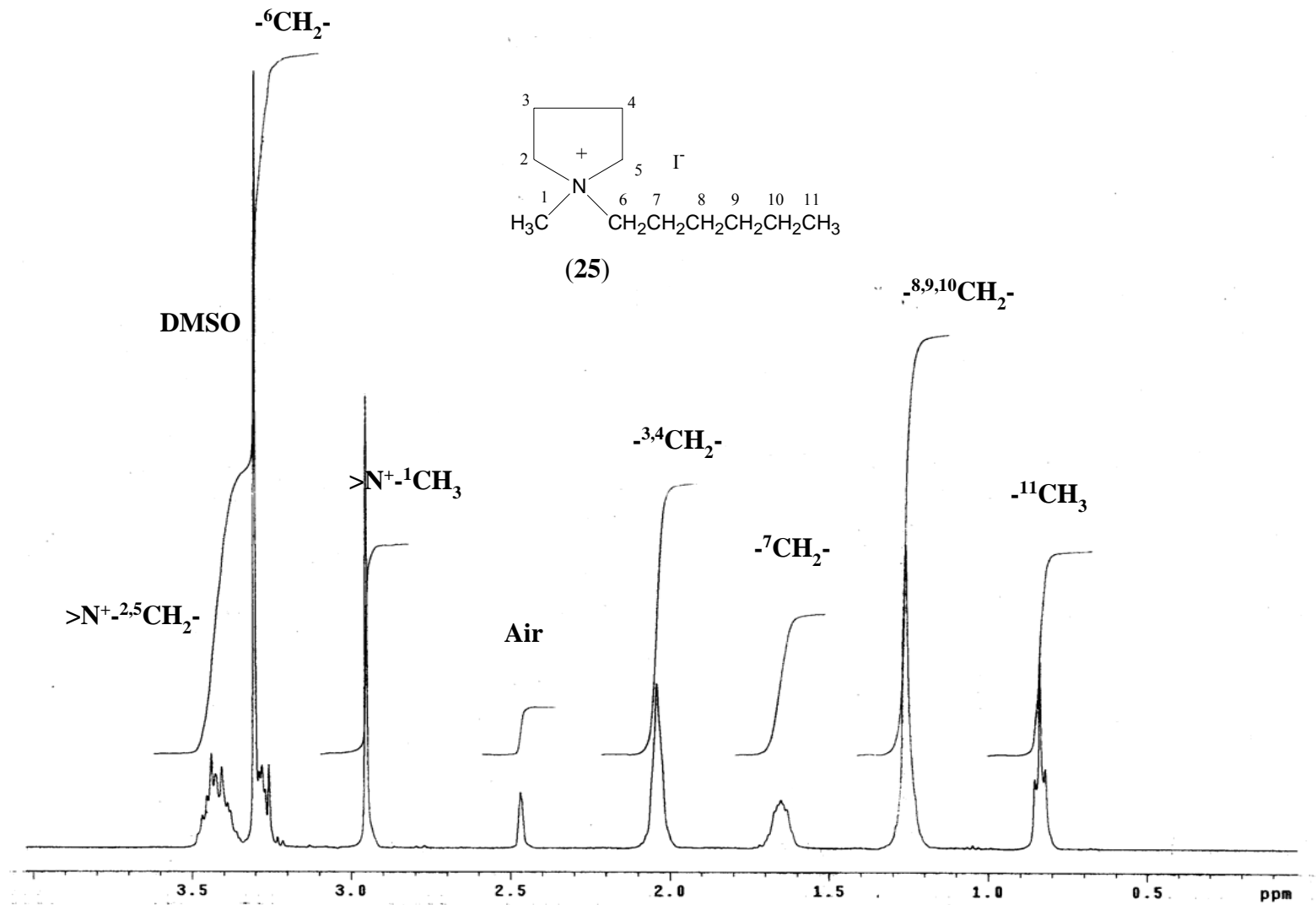
Lampiran 3: Spektrum RMN- ^1H Garam *N*-metil-*N*-propilpirolidinium Iodida (22)



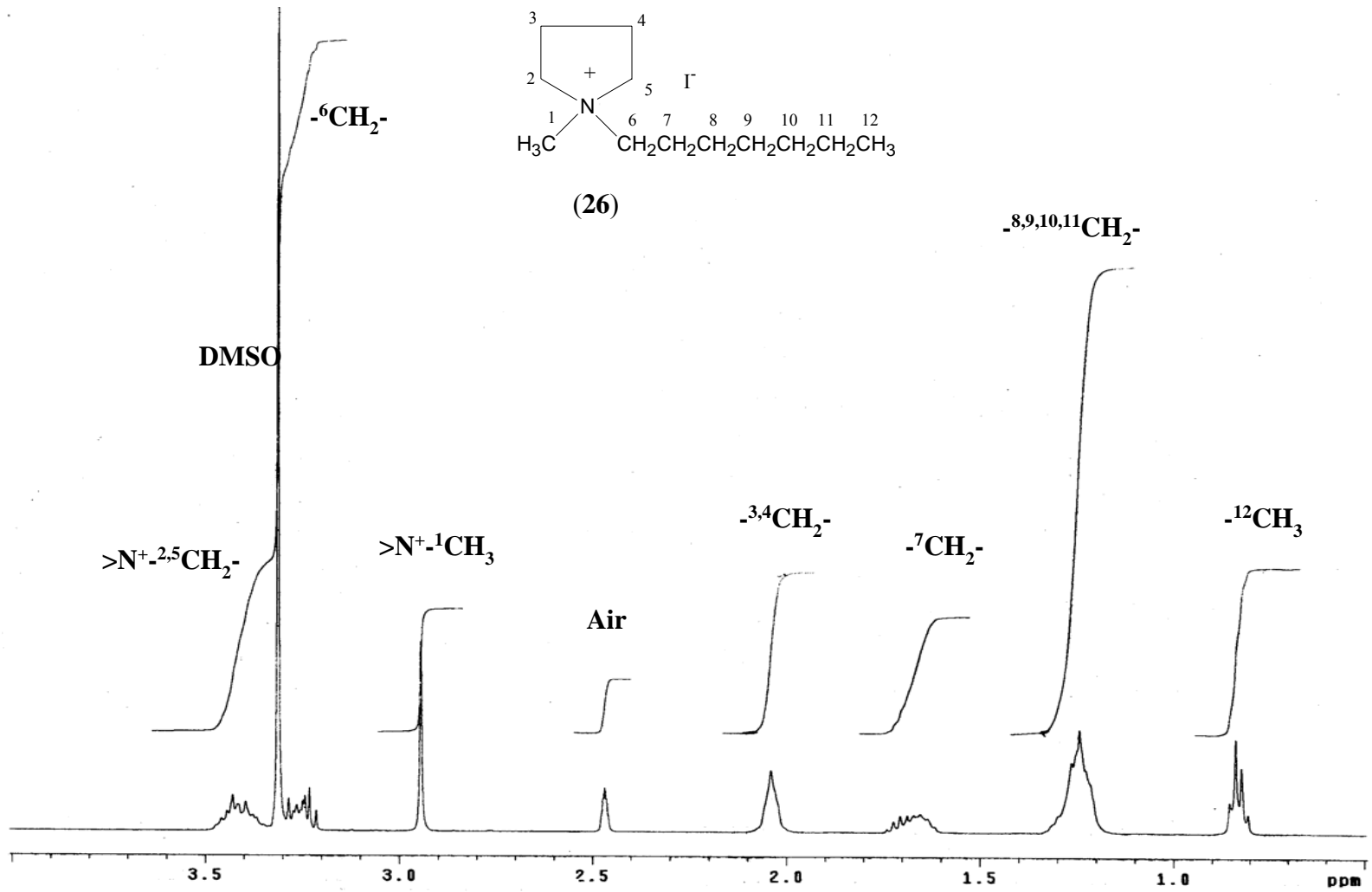
Lampiran 4: Spektrum RMN- ^1H Garam *N*-butil-*N*-metilpirolidinium Iodida (23)



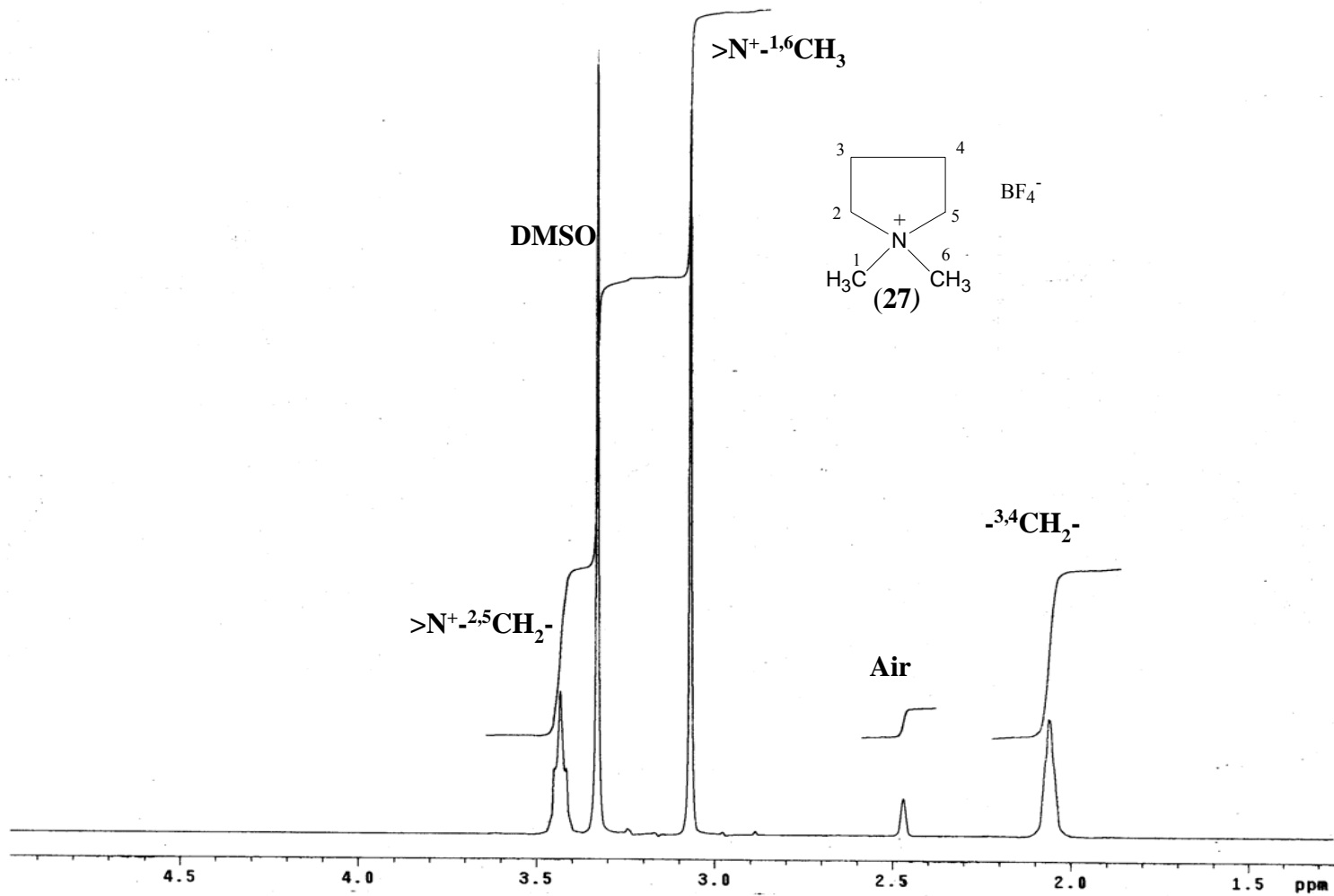
Lampiran 5: Spektrum RMN- ^1H Garam *N*-metil-*N*-pentilpirolidinium Iodida (24)



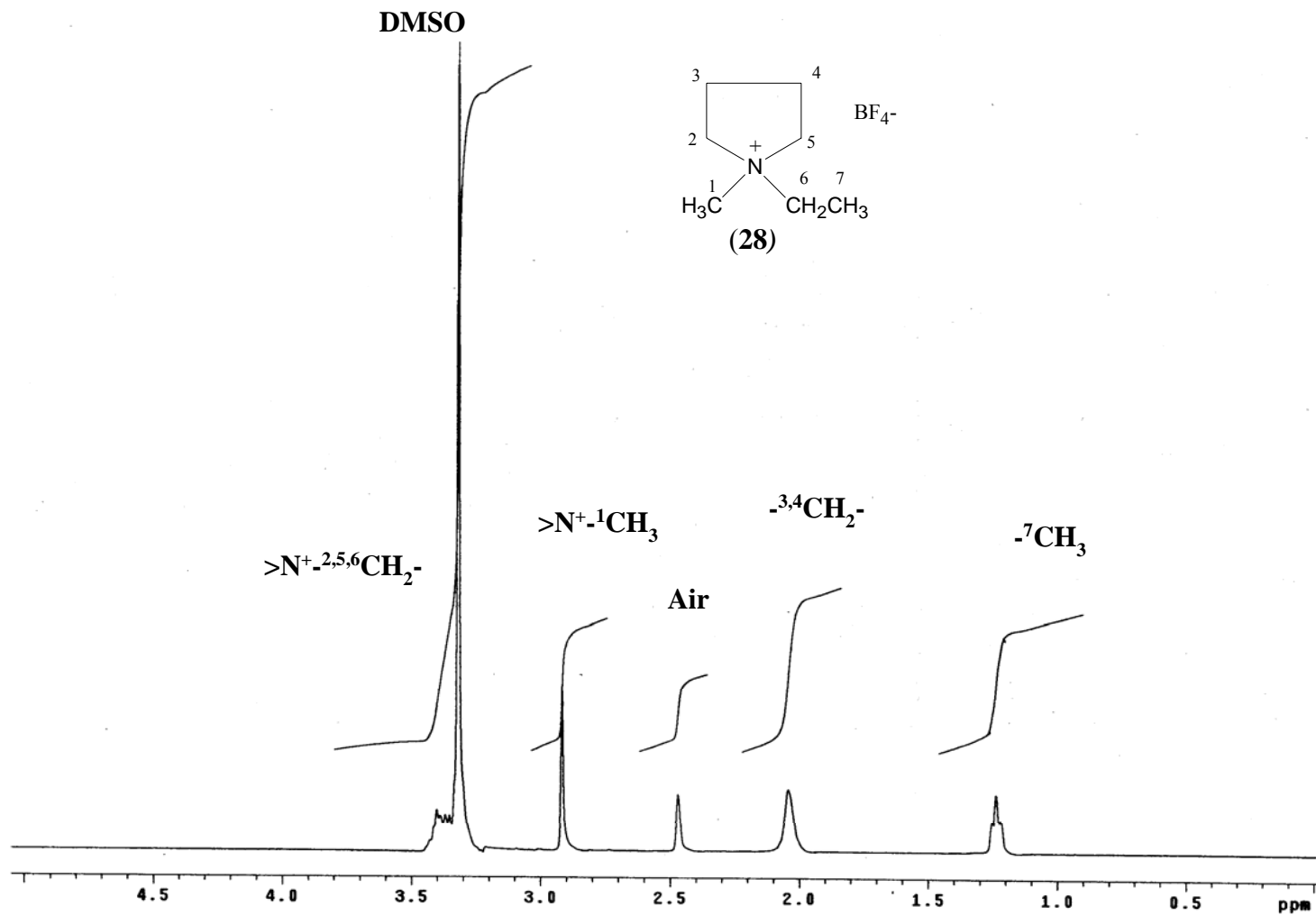
Lampiran 6: Spektrum RMN-¹H Garam *N*-heksil-*N*-metilpirolidinium Iodida (25)



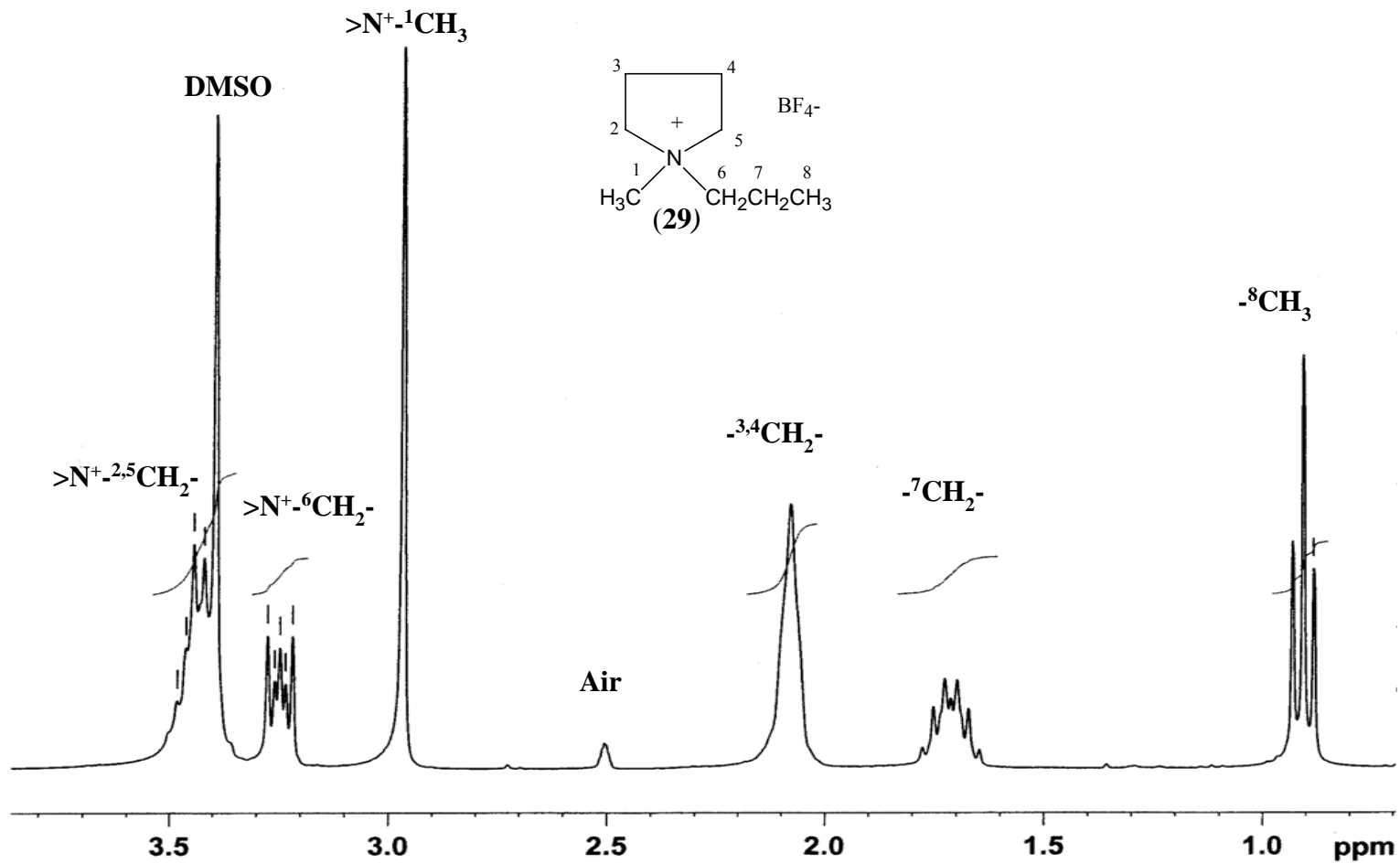
Lampiran 7: Spektrum RMN-¹H Garam *N*-heptil-*N*-metilpirolidinium Iodida (26)



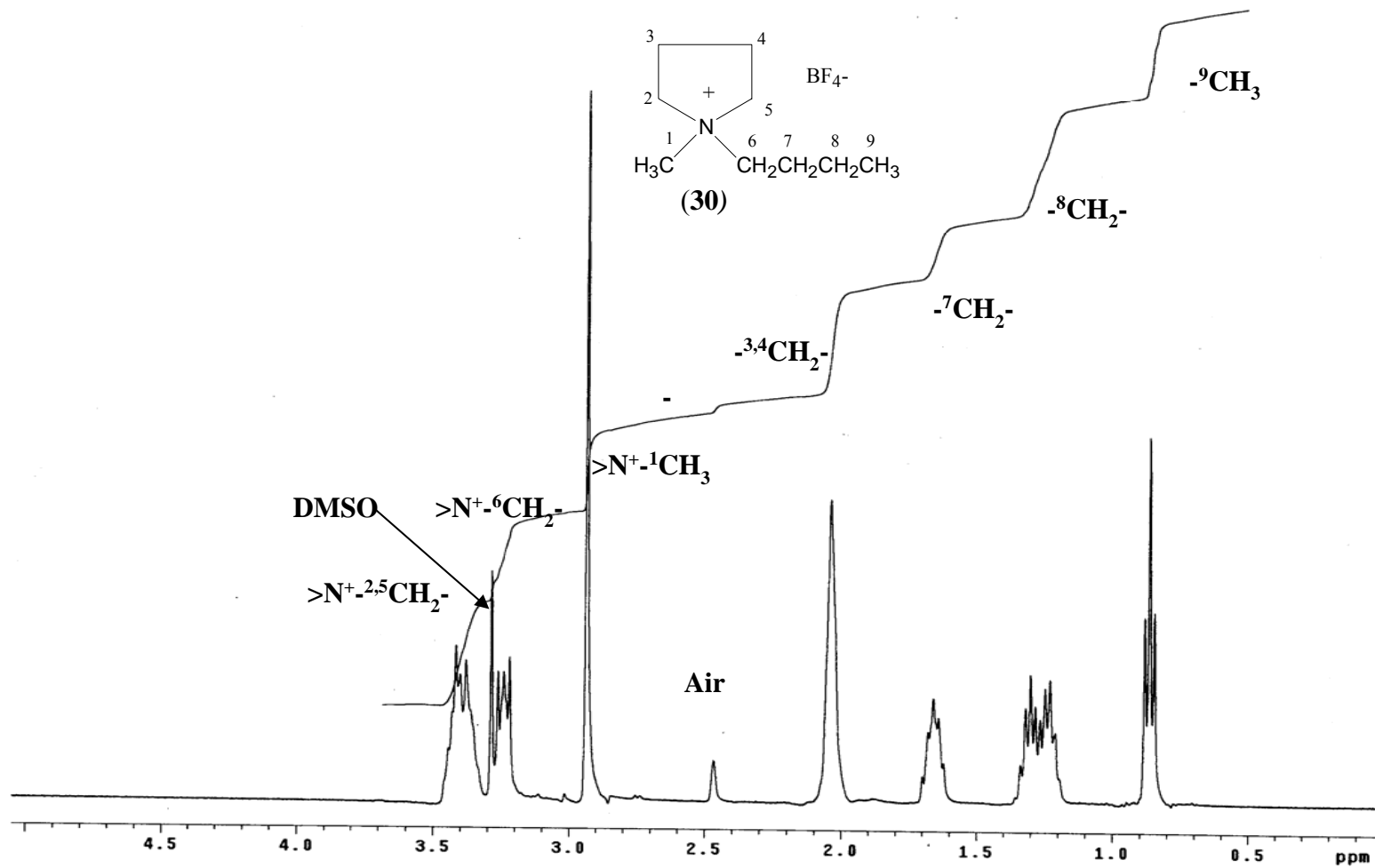
Lampiran 8: Spektrum RMN- ^1H Garam N,N -dimetilpirolidinium Tetrafluoroborat (27)



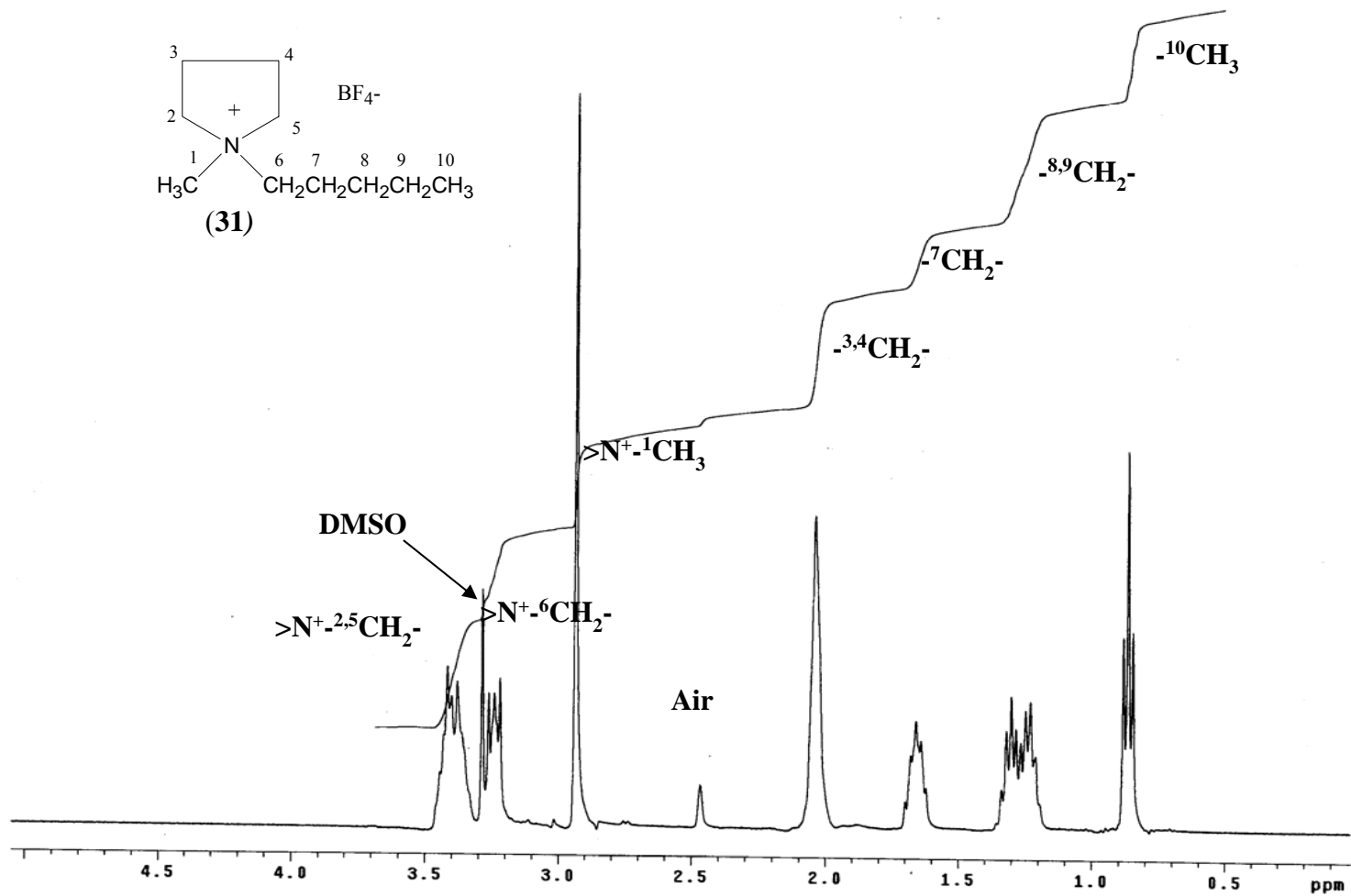
Lampiran 9: Spektrum RMN-¹H Garam *N*-etil-*N*-metilpirolidinium Tetrafluoroborat (**28**)



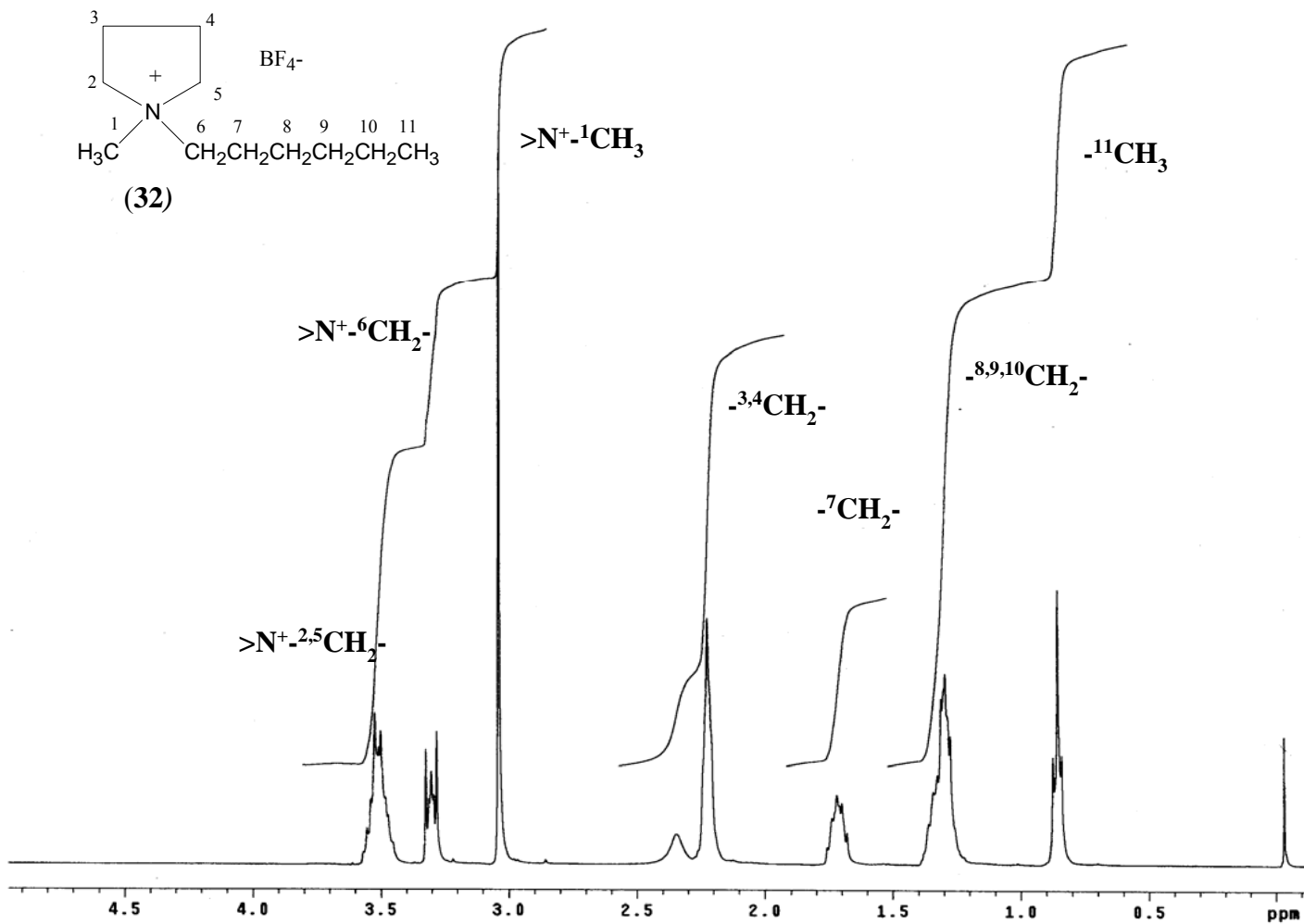
Lampiran 10: Spektrum RMN-1H Garam *N*-metil-*N*-propilpirolidinium Tetrafluoroborat (29)



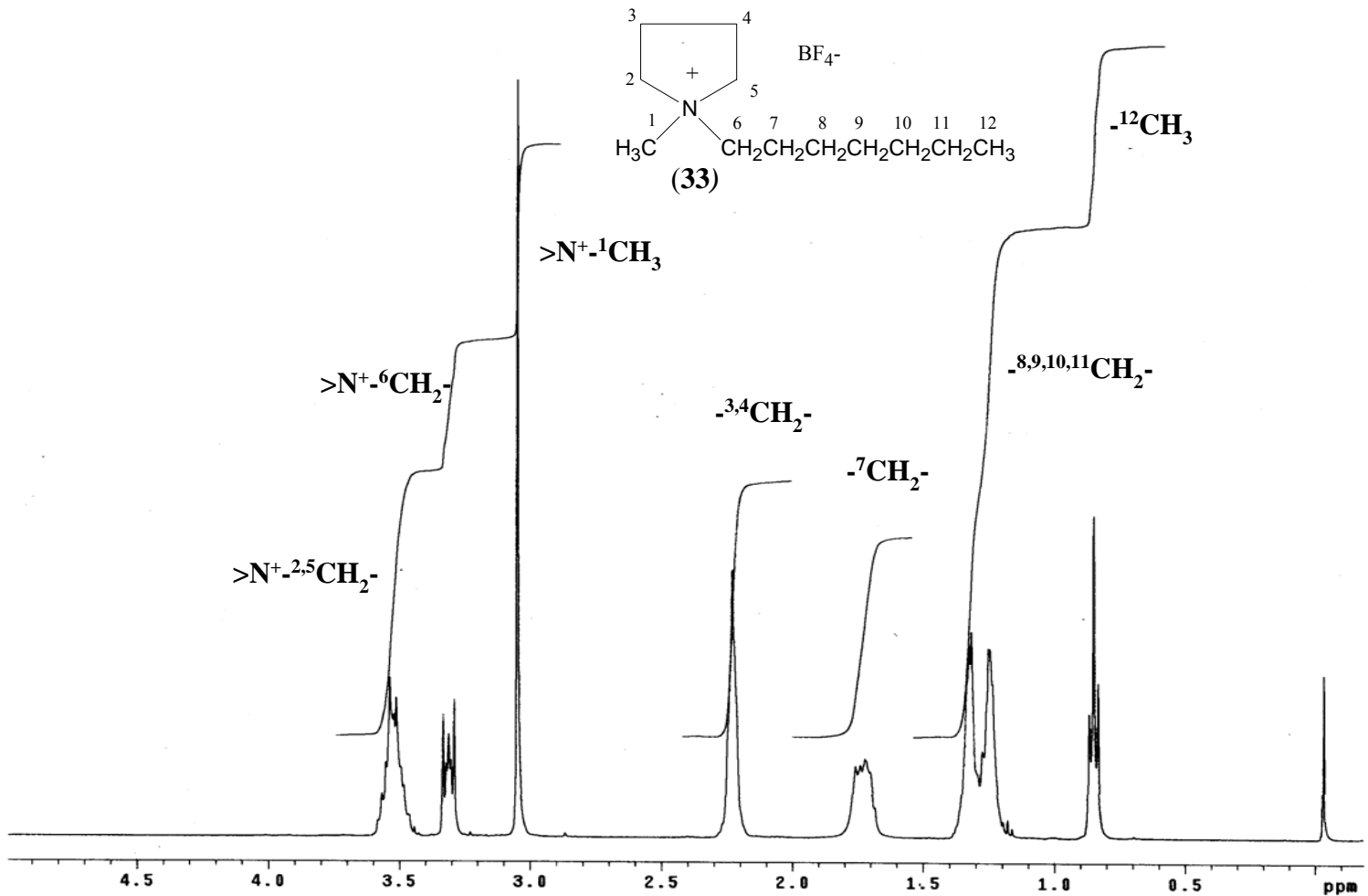
Lampiran 11: Spektrum RMN- ^1H Garam *N*-butil-*N*-metilpirolidinium Tetrafluoroborat (30)



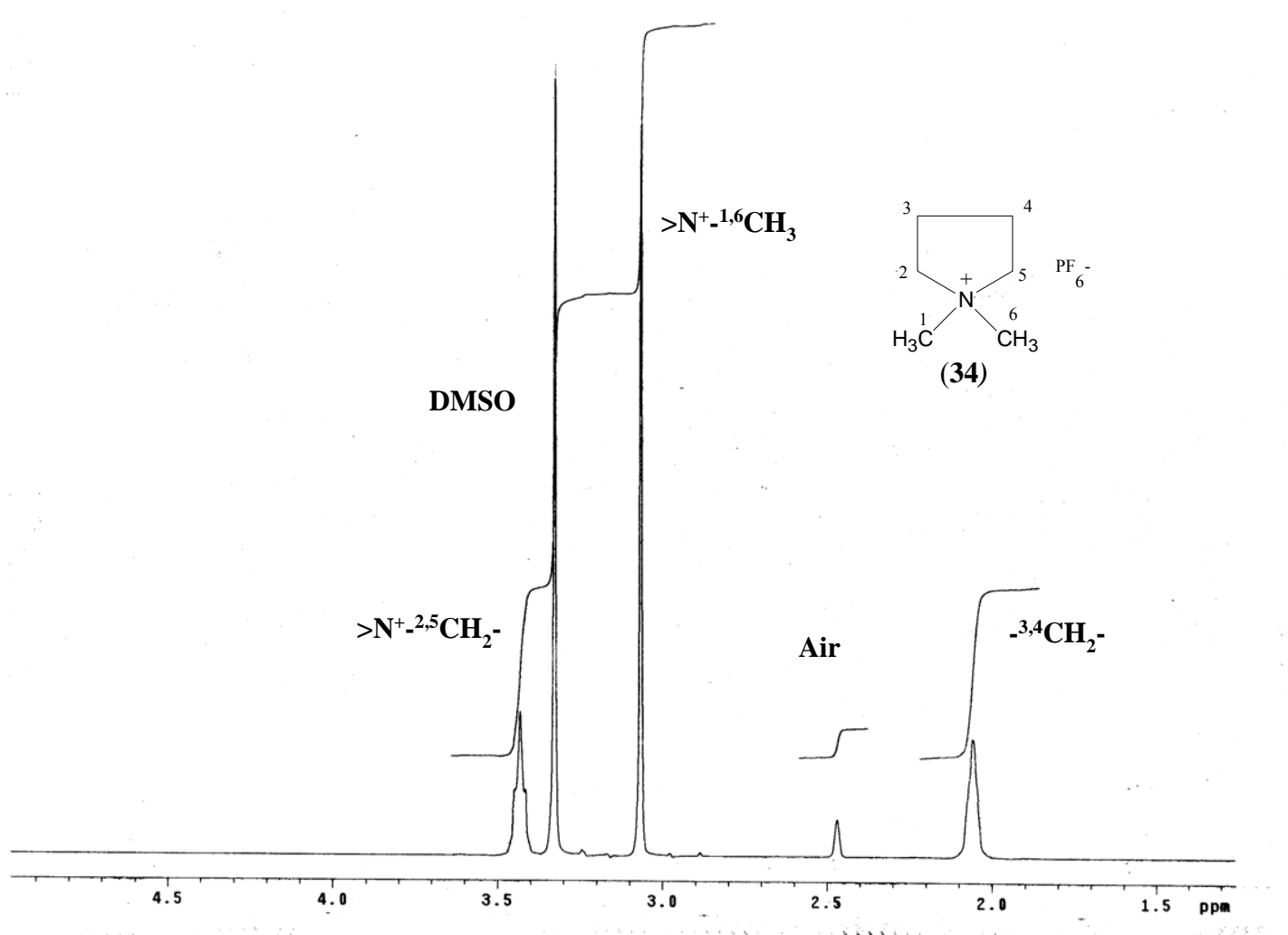
Lampiran 12: Spektrum RMN-¹H Garam *N*-metil-*N*-pentilpirolidinium Tetrafluoroborat (31)



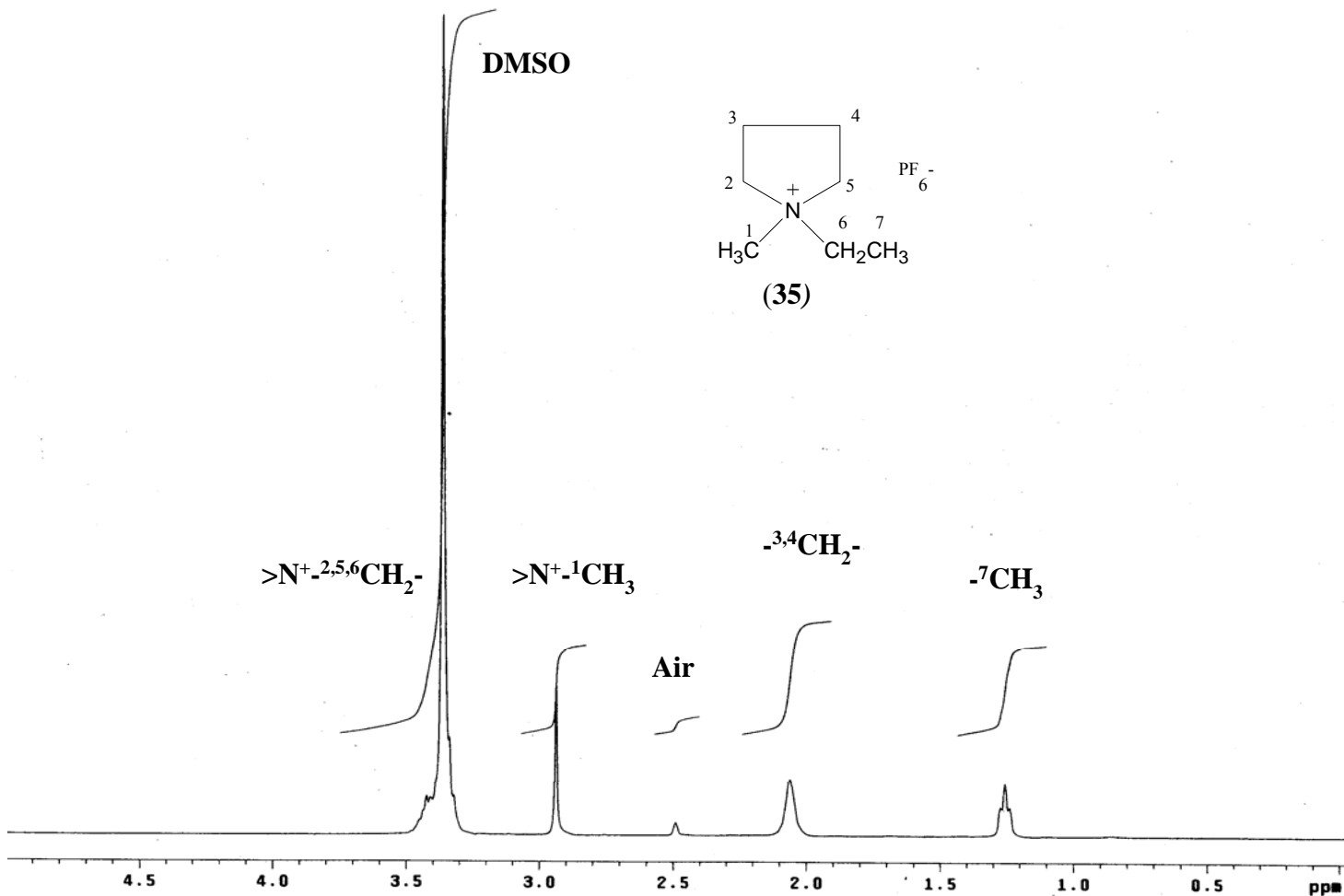
Lampiran 13: Spektrum RMN- ^1H Garam *N*-heksil-*N*-metilpirolidinium Tetrafluoroborat (32)



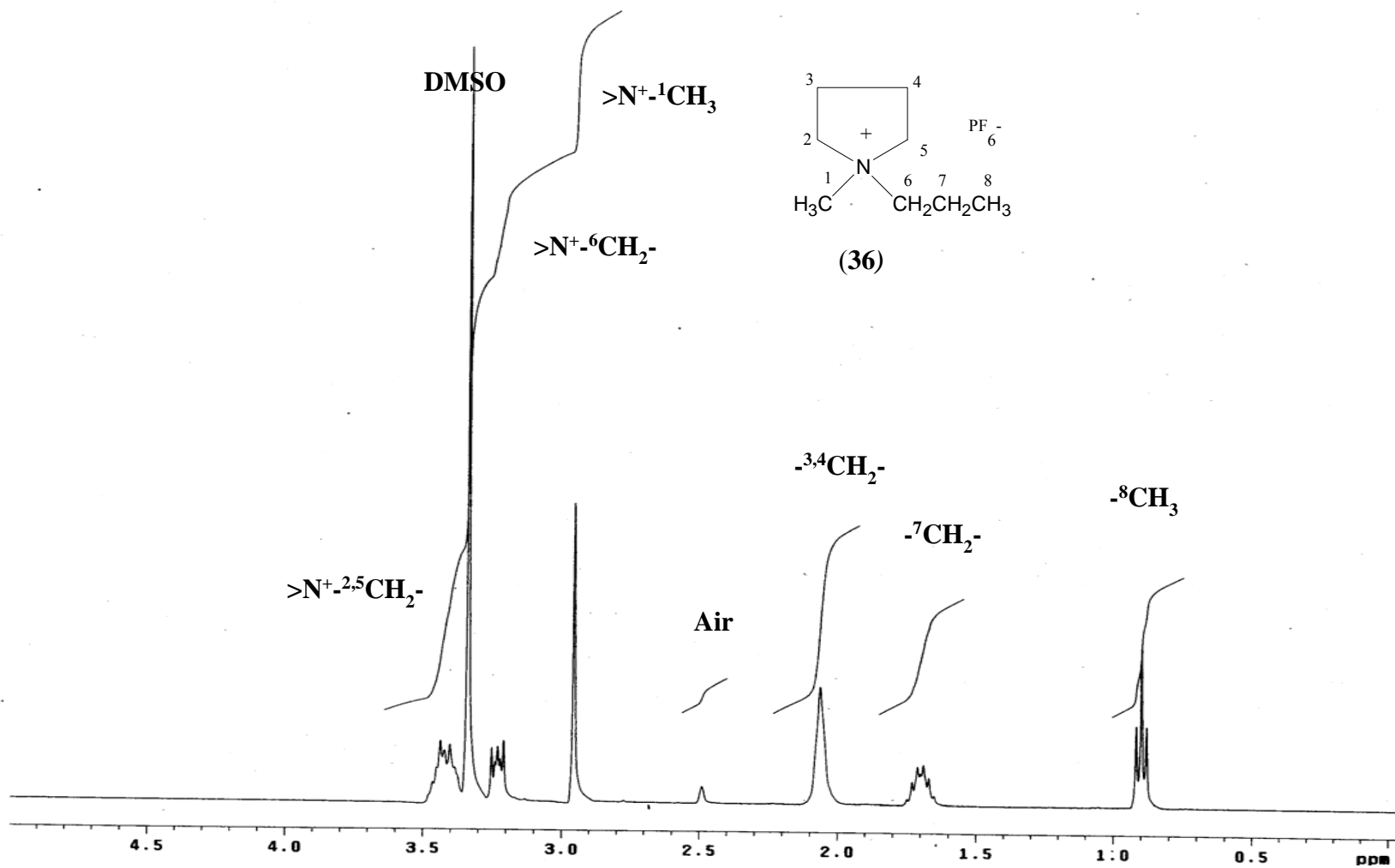
Lampiran 14: Spektrum RMN- ^1H Garam *N*-heptil-*N*-metilpirolidinium Tetrafluoroborat (33)



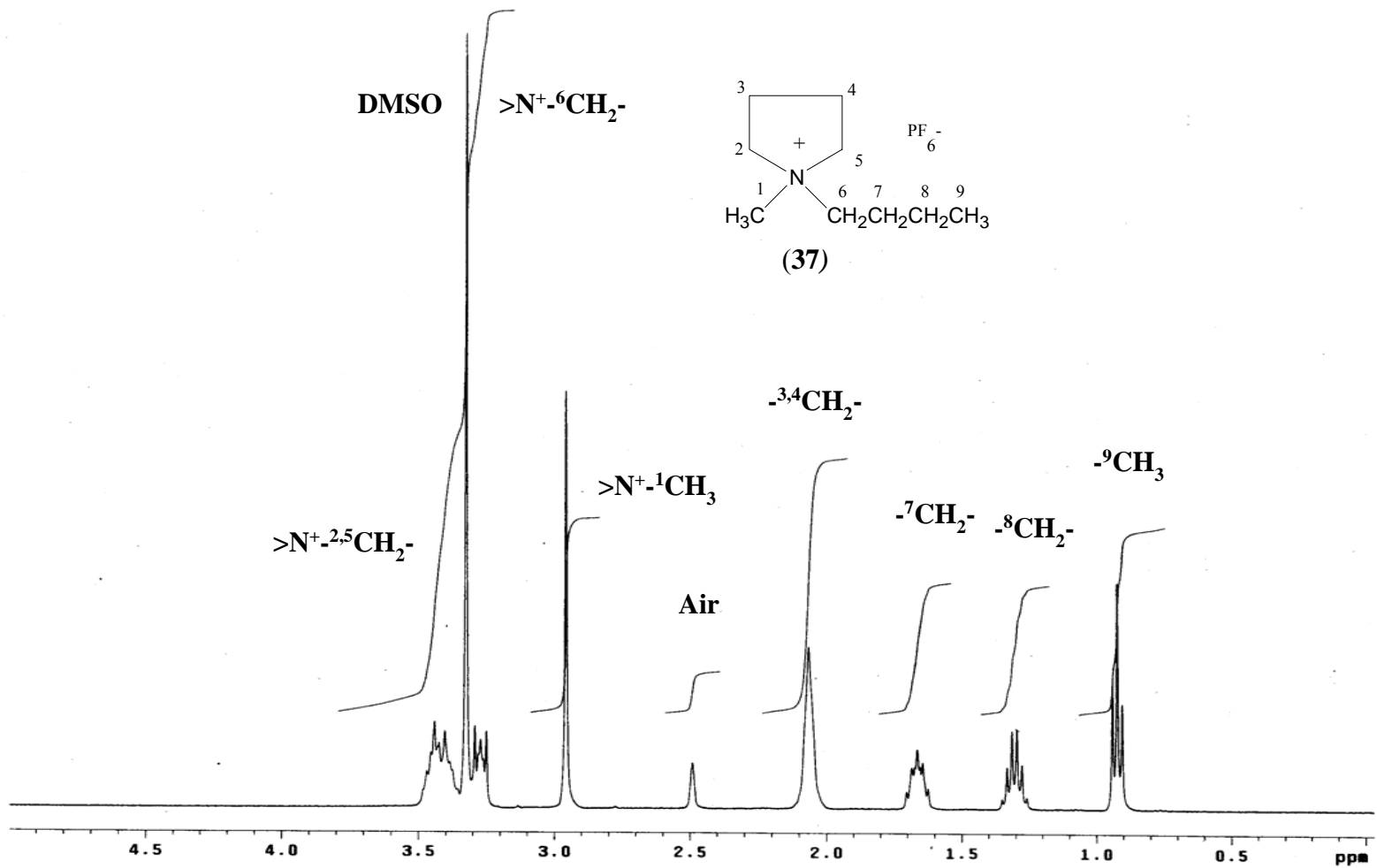
Lampiran 15: Spektrum RMN- ^1H Garam *N,N*-dimetilpirolidinium Heksafluorofosfat (34)



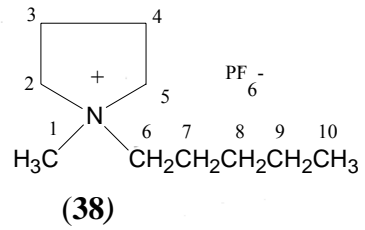
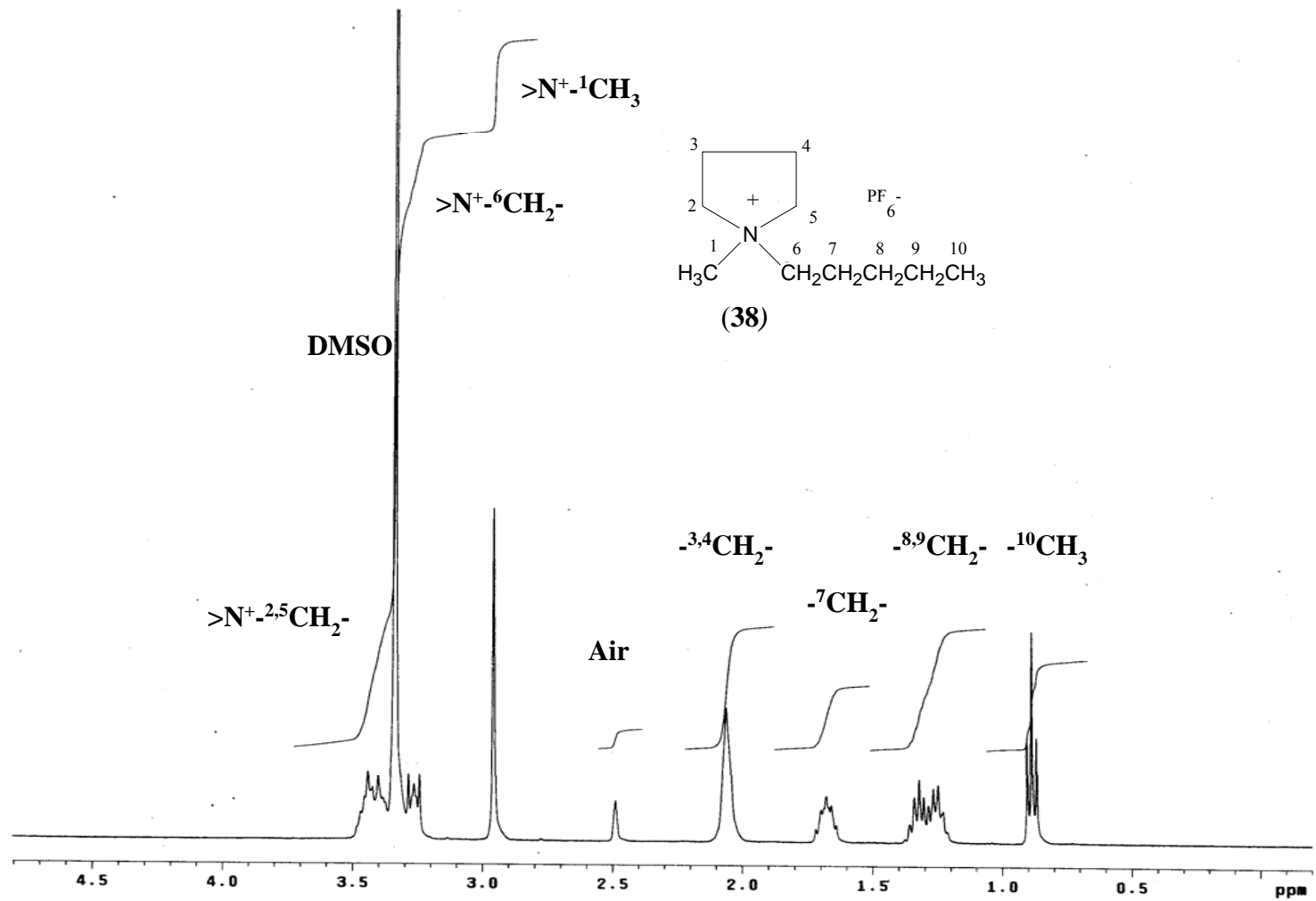
Lampiran 16: Spektrum RMN-¹H Garam *N*-etil-*N*-metilpirolidinium Heksafluorofosfat (**35**)



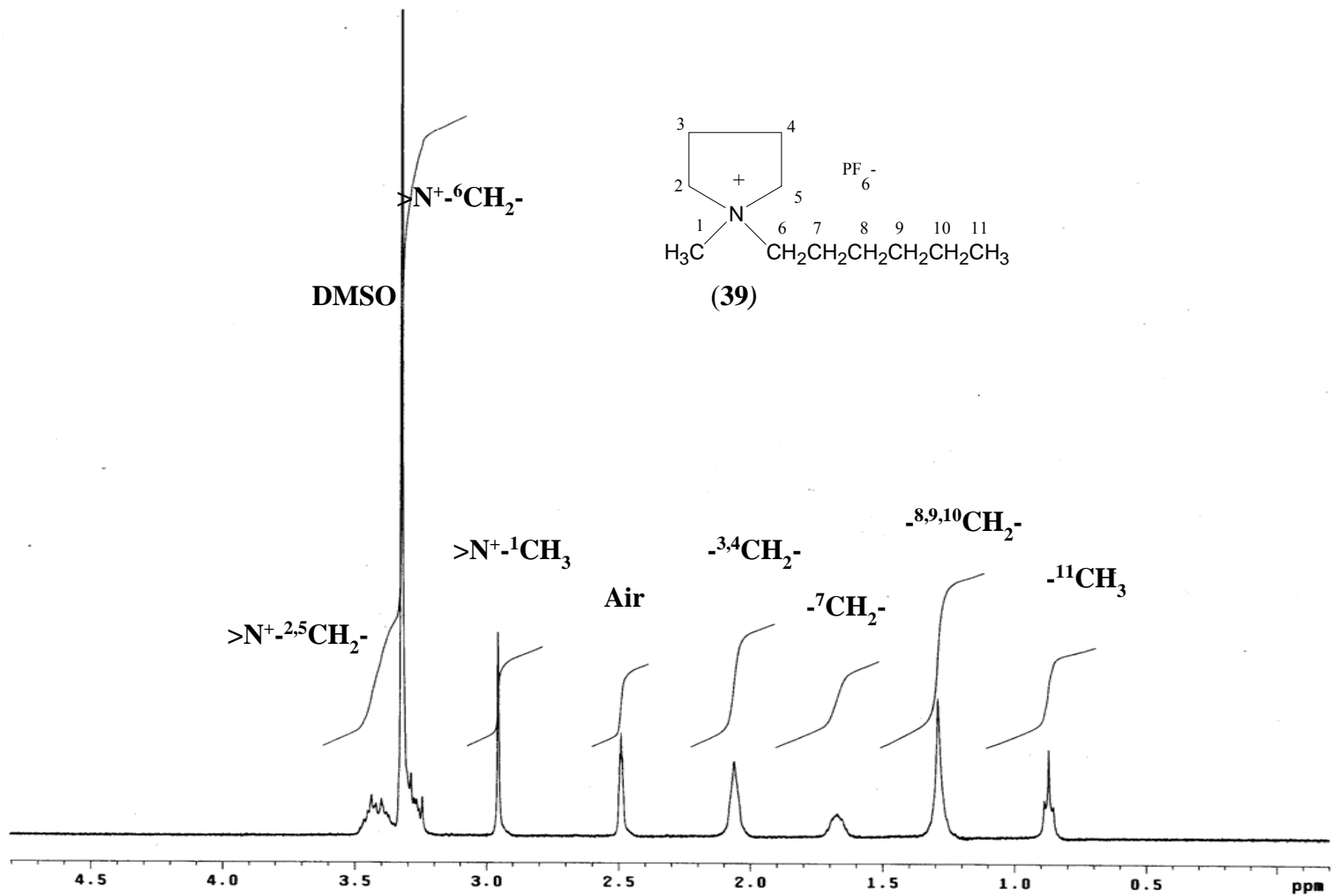
Lampiran 17: Spektrum RMN- ^1H Garam N -metil- N -propilpirolidinium Heksafluorofosfat (**36**)



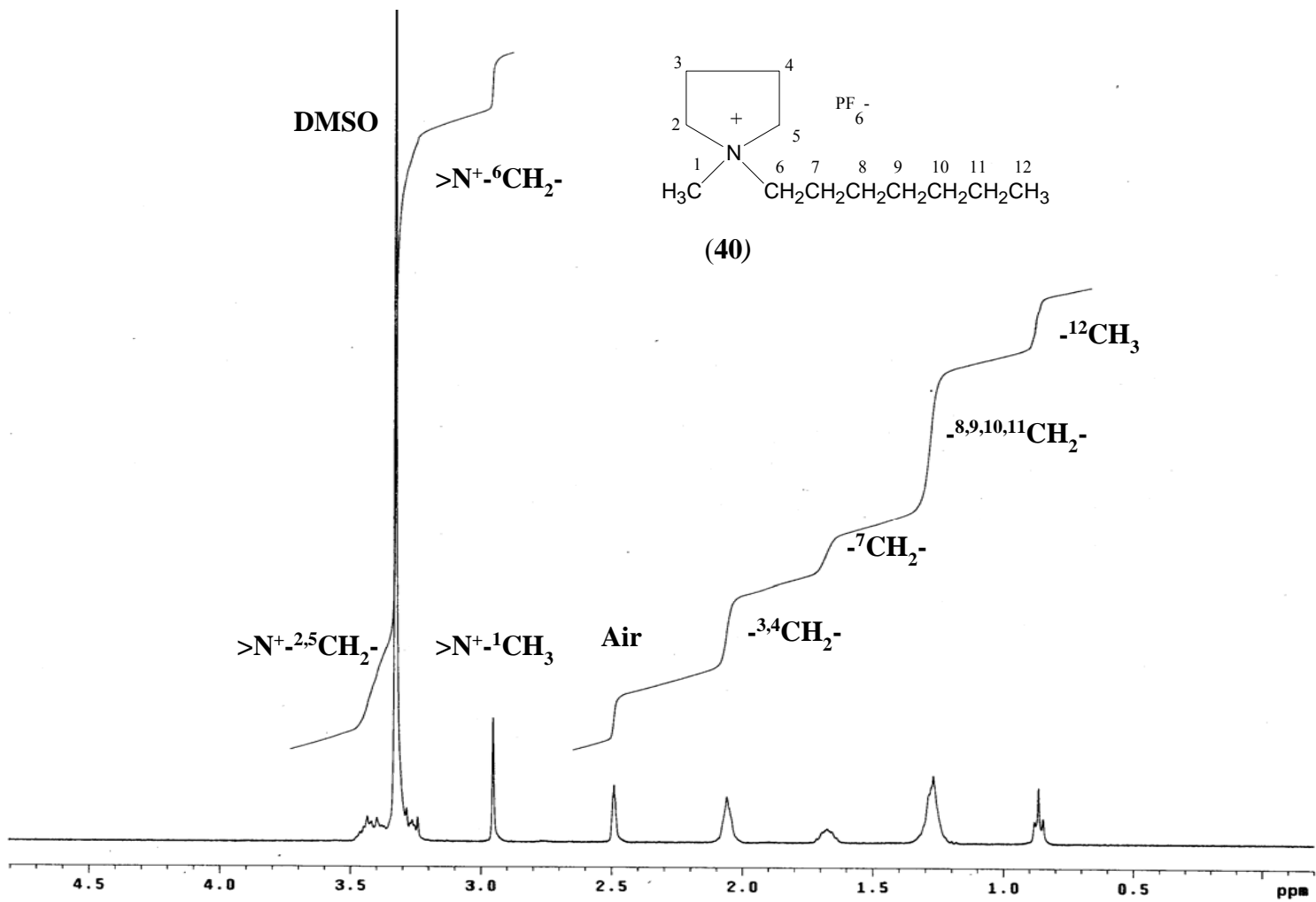
Lampiran 18: Spektrum RMN- ^1H Garam *N*-butil-*N*-metilpirolidinium Heksafluorofosfat (37)



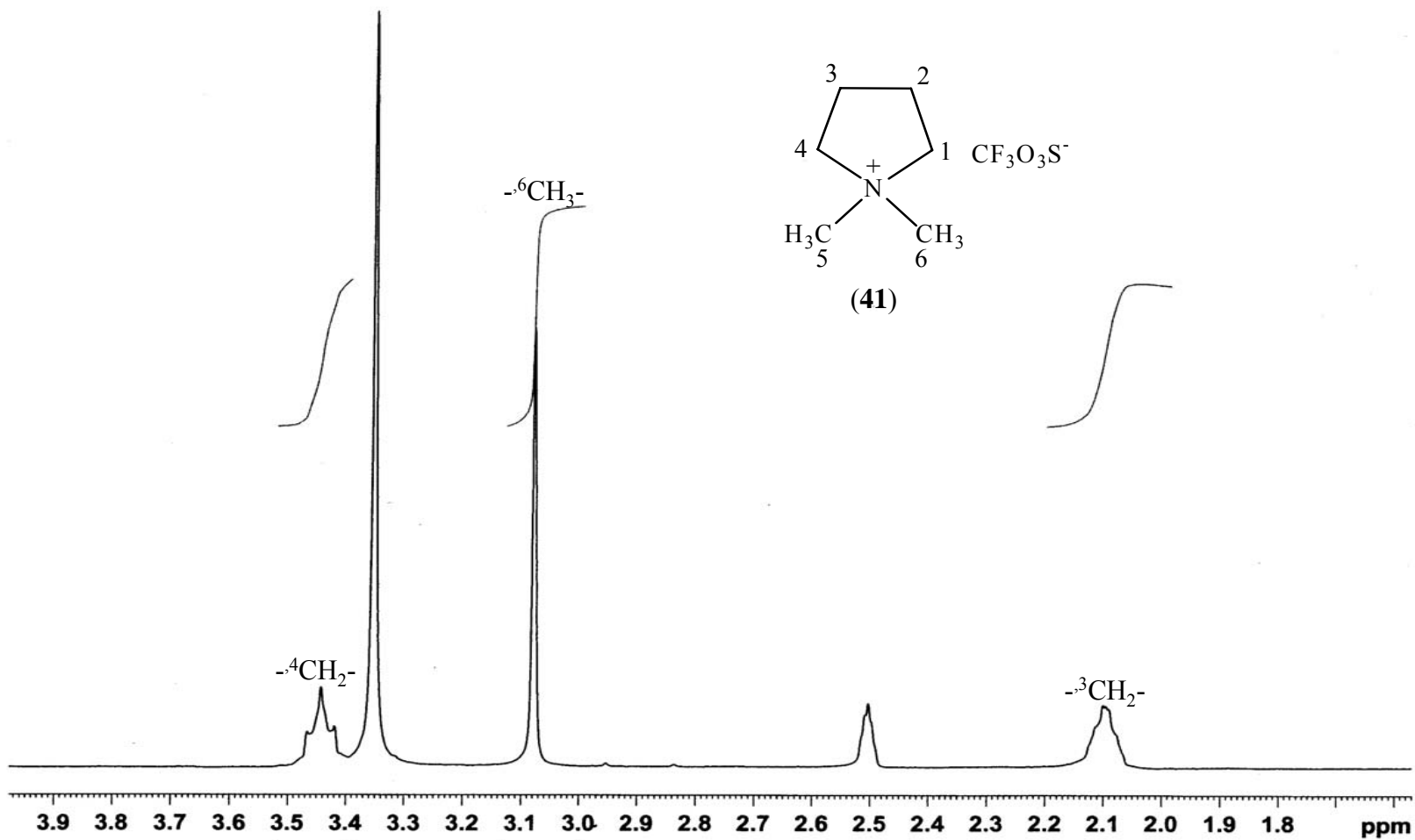
Lampiran 19: Spektrum RMN-¹H Garam *N*-metil-*N*-pentilpirolidinium Heksafluorofosfat (38)



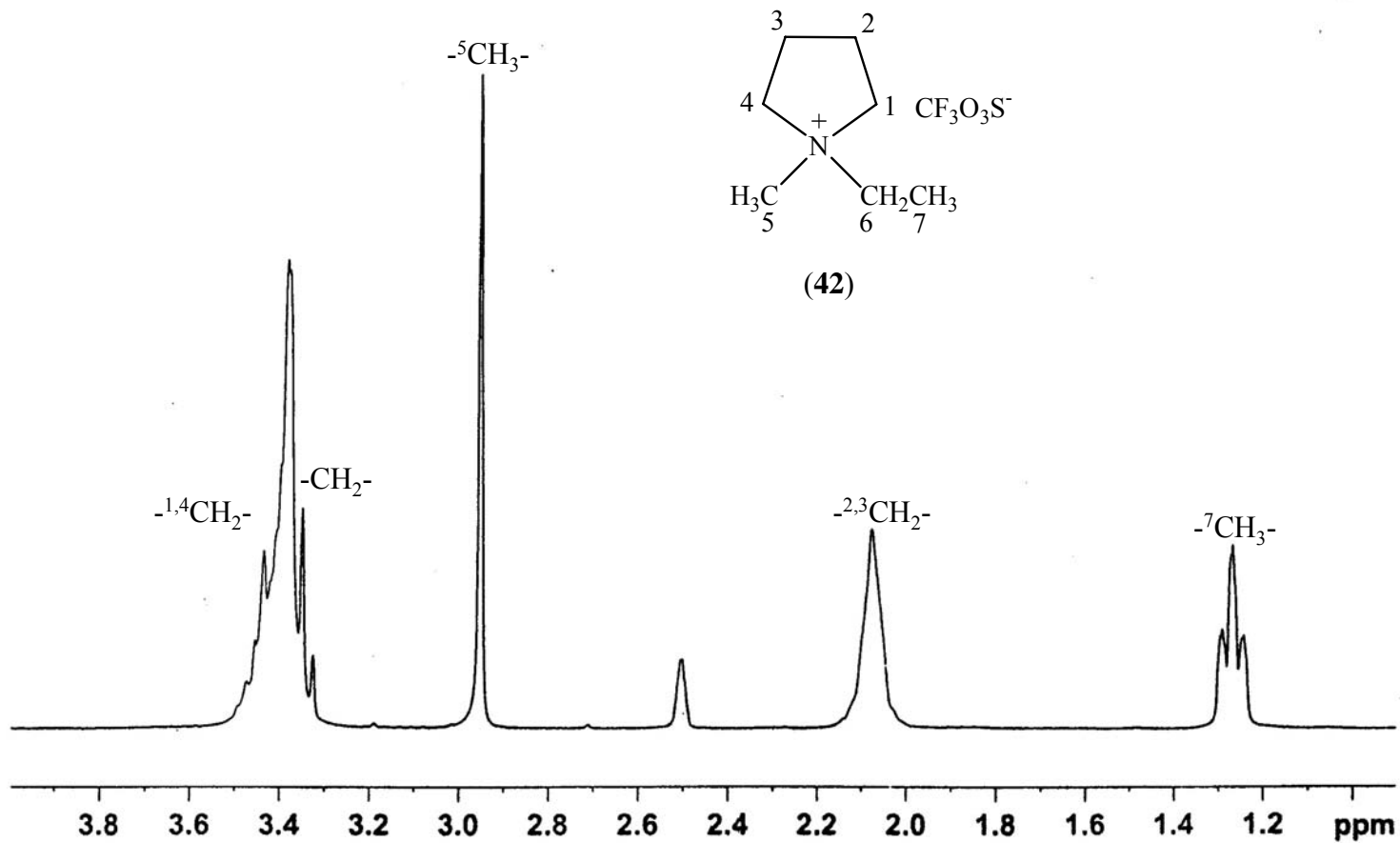
Lampiran 20: Spektrum RMN-¹H Garam *N*-heksil-*N*-metilpirolidinium Heksafluorofosfat (39)



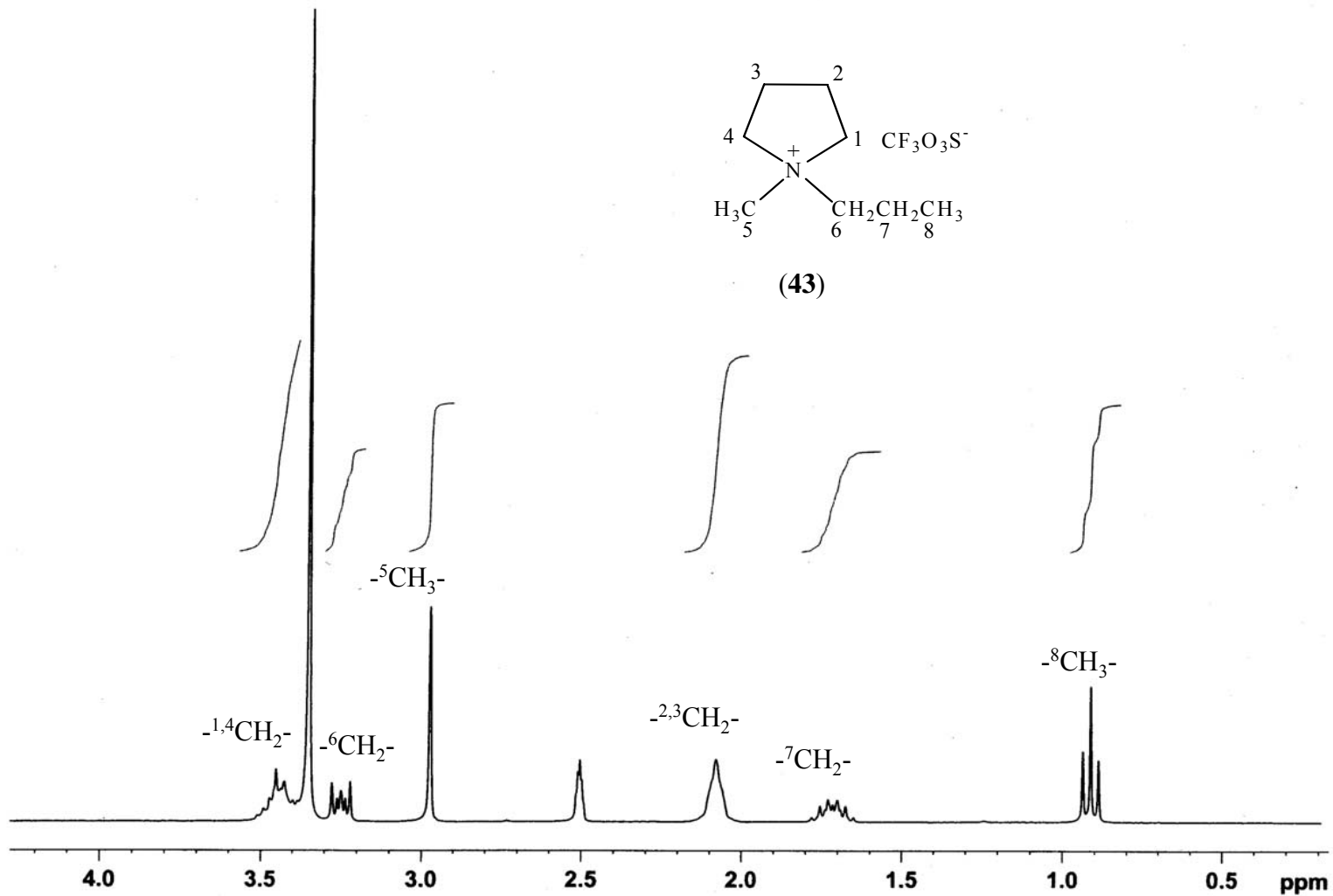
Lampiran 21: Spektrum RMN- 1H Garam *N*-heptil-*N*-metilpirolidinium Heksafluorofosfat (**40**)



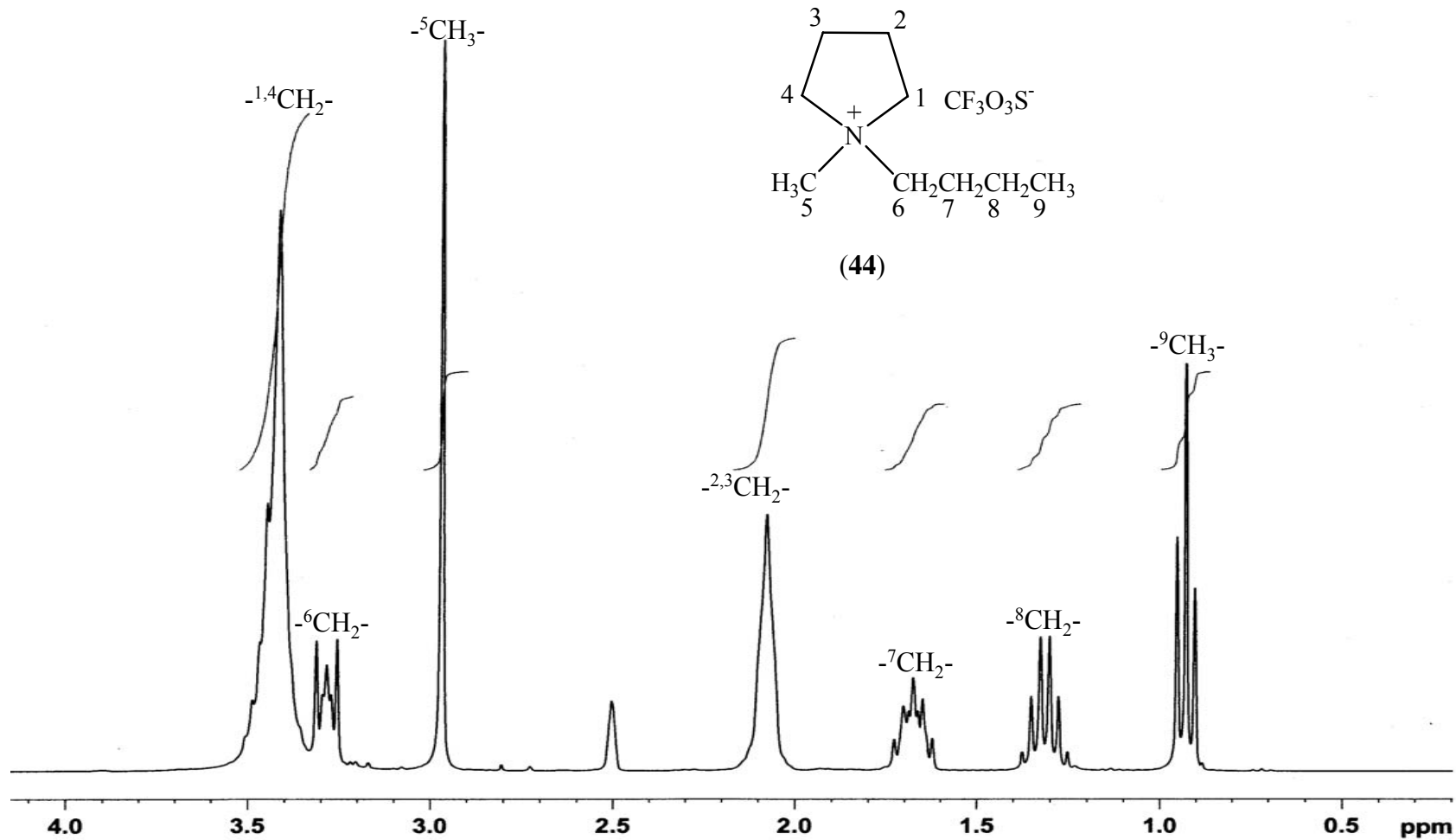
Lampiran 22: Spektrum RMN- ^1H Garam *N,N*-dimetilpirolidinium Trifluorometanasulfonat (41)



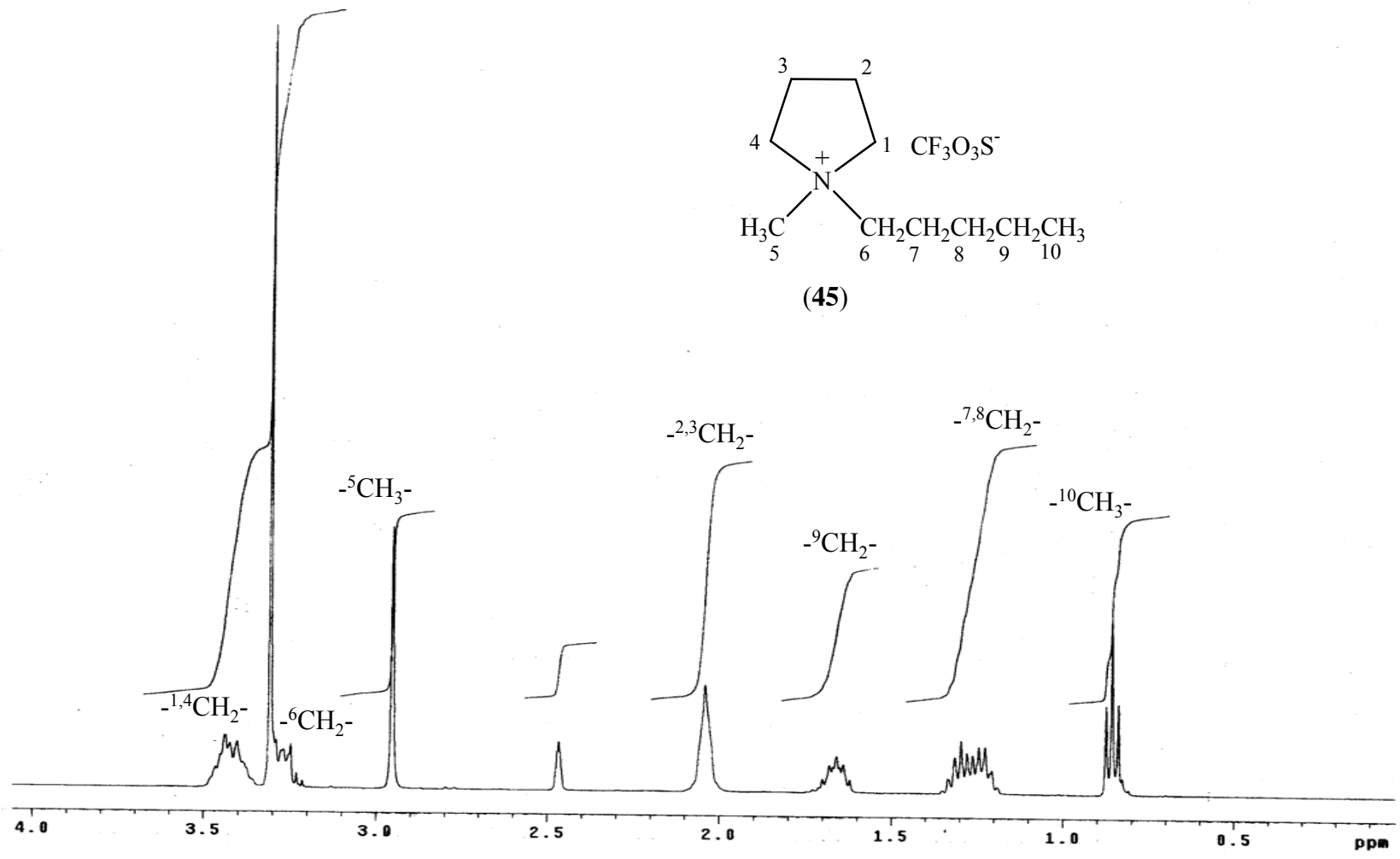
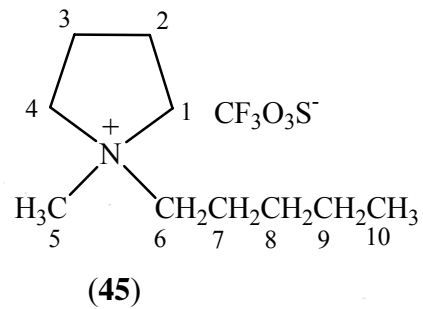
Lampiran 23: Spektrum RMN-¹H Garam *N*-etil-*N*-metilpirolidinium Trifluorometanasulfonat (42)



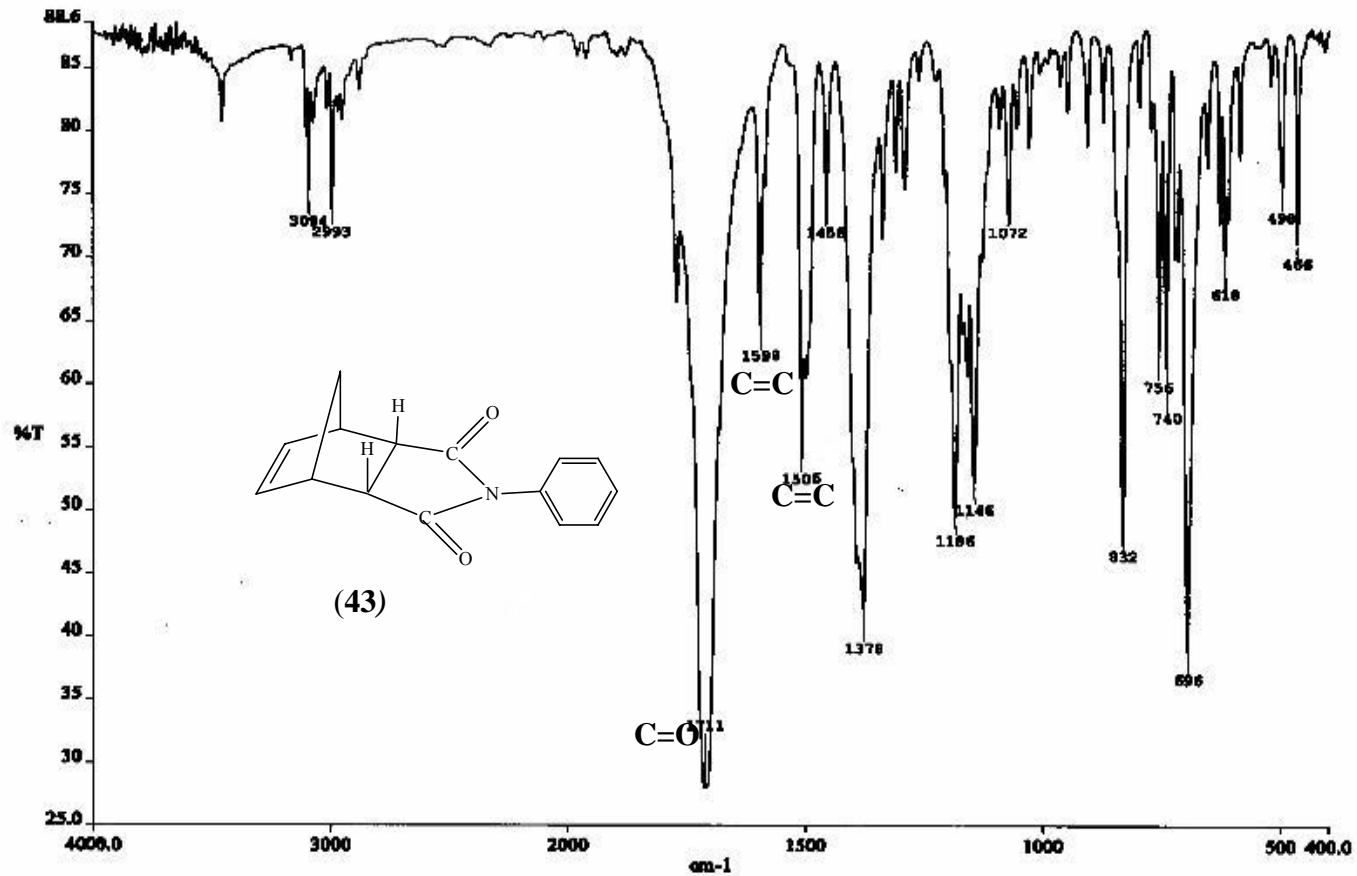
Lampiran 24: Spektrum RMN-¹H Garam *N*-metil-*N*-propilpirolidinium Trifluorometanasulfonat (43)



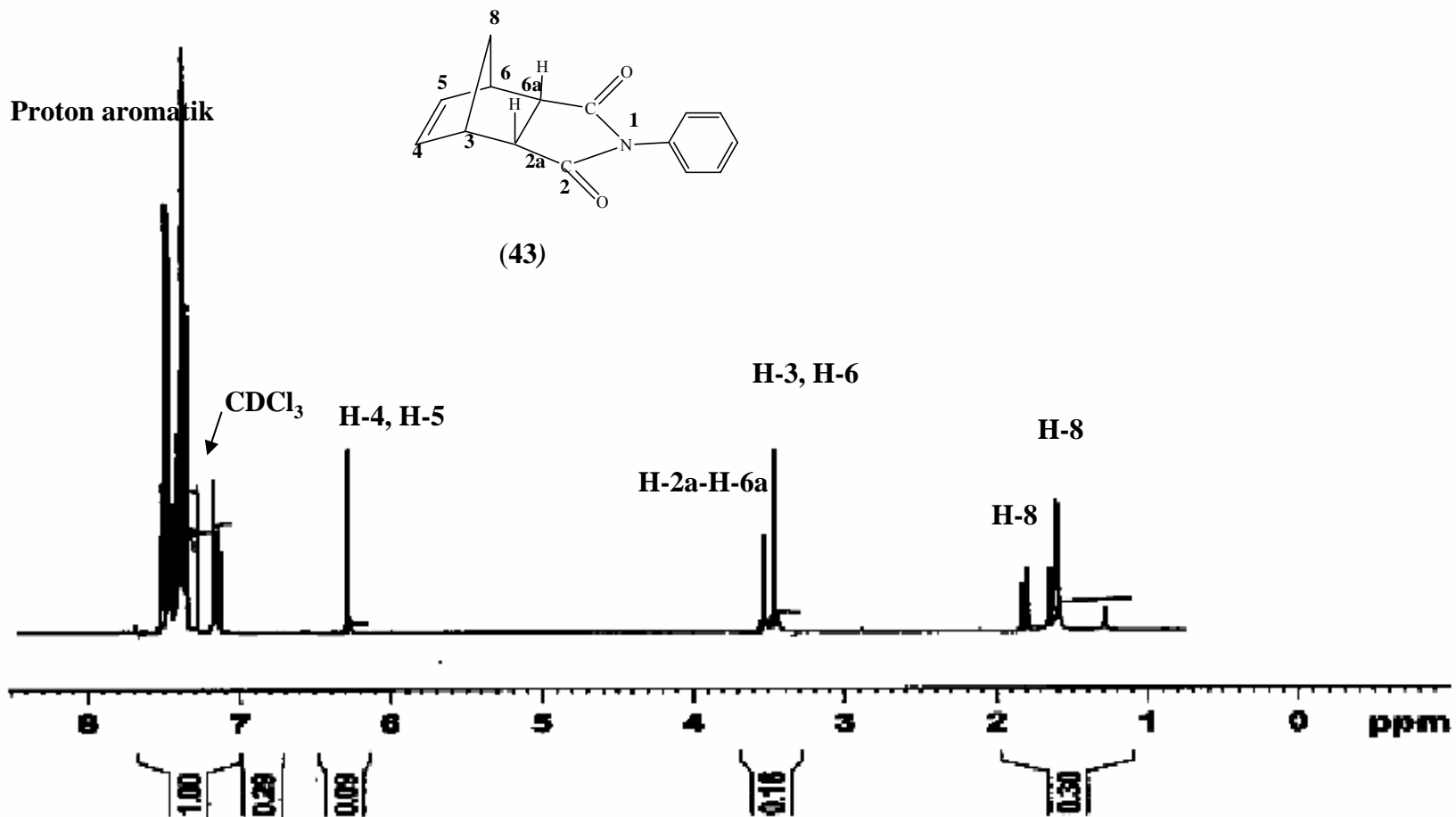
Lampiran 25: Spektrum RMN- ^1H Garam *N*-butil-*N*-metilpirolidinium Trifluorometanasulfonat (44)



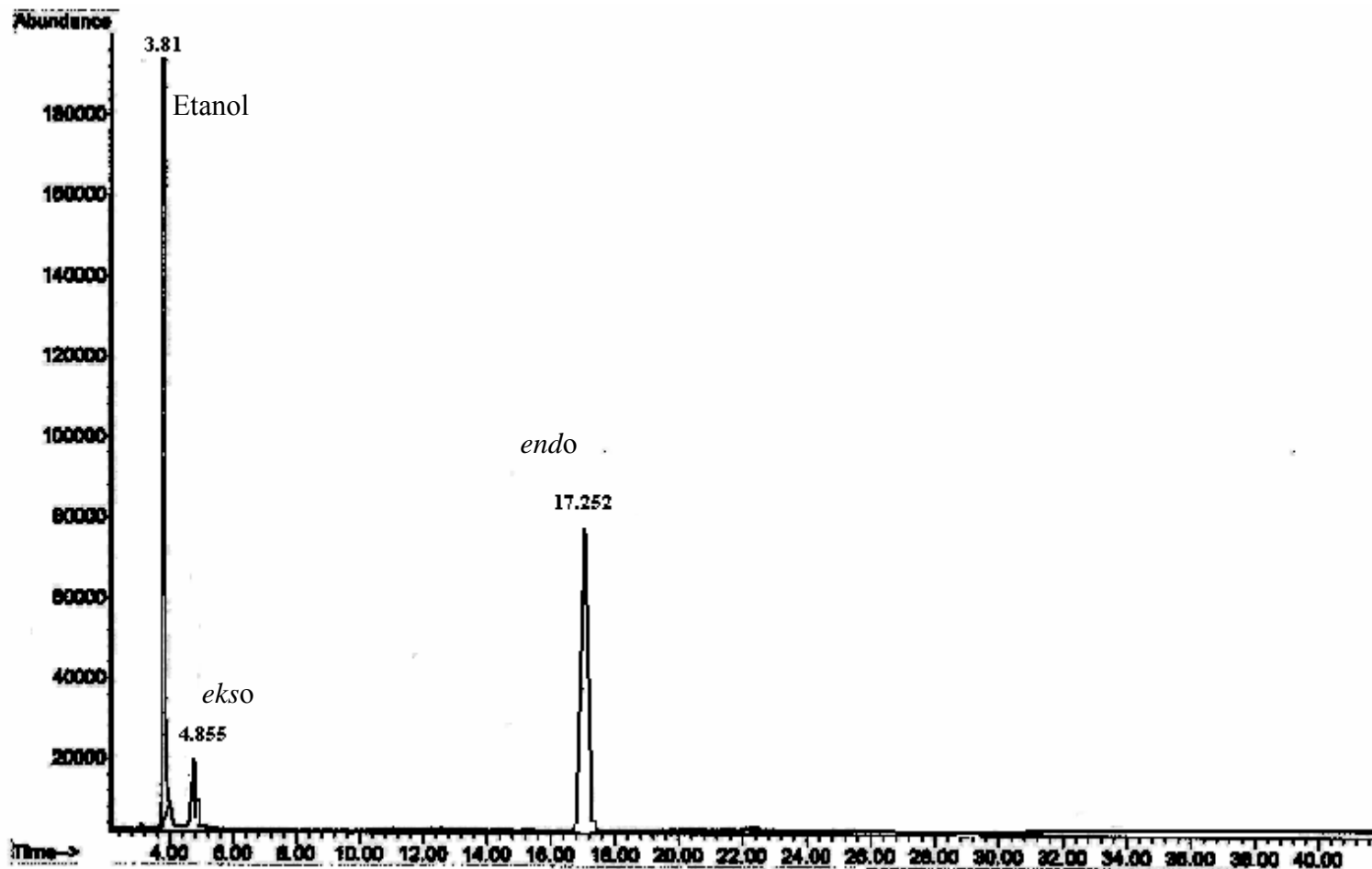
Lampiran 26: Spektrum RMN-¹H Garam *N*-metil-*N*-pentilpirolidinium Trifluorometanasulfonat (45)



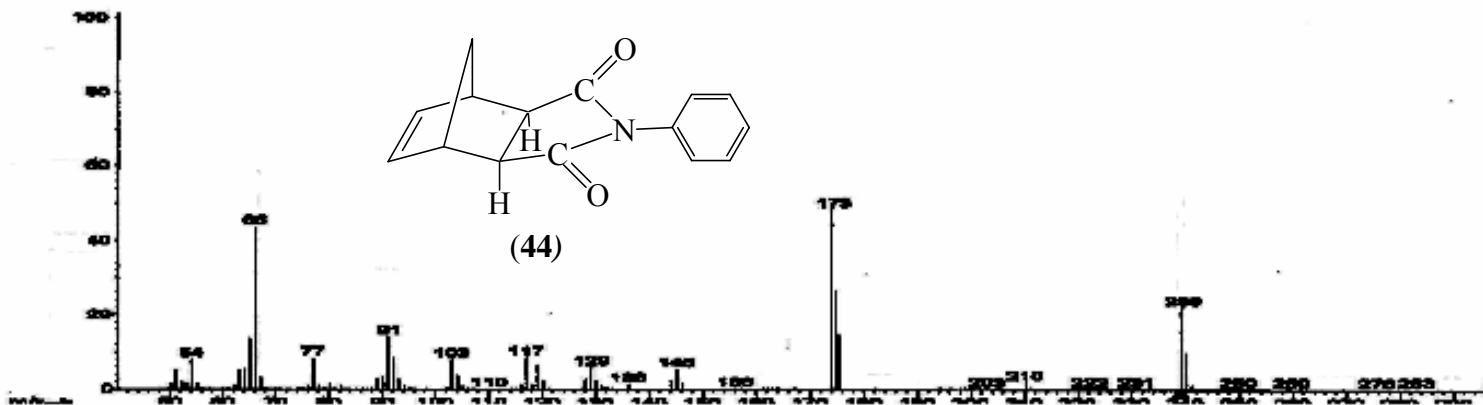
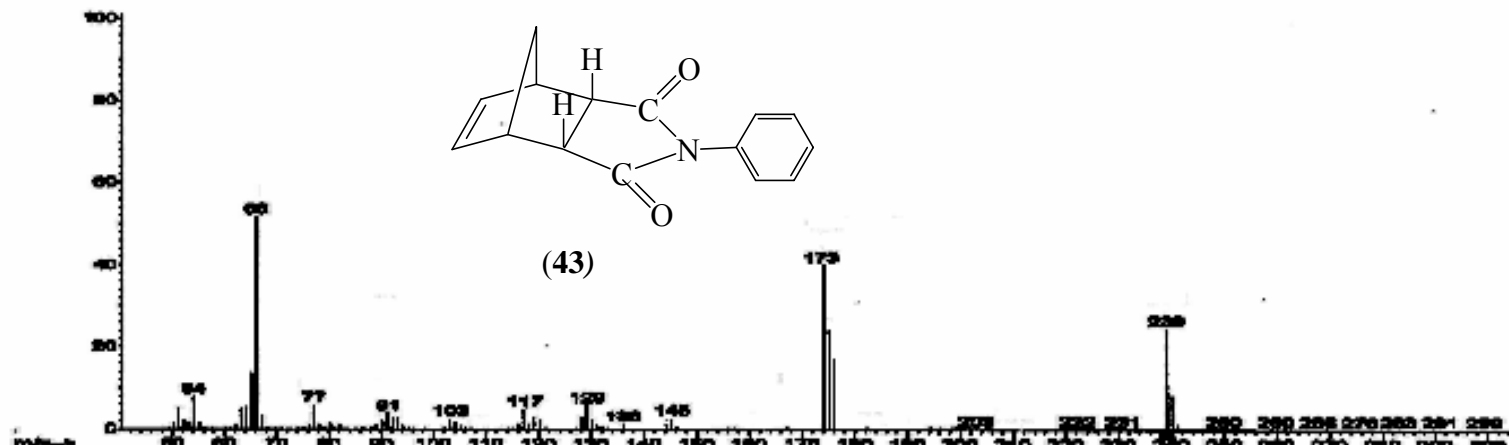
Lampiran 22: Spektroskopi IM Bagi Aduk *N-endo*-norbonena-5,6-dikarboksimida (43) (Sintesis Melalui Pemanasan Cecair Ionik [Mplim]BF₄ (29))



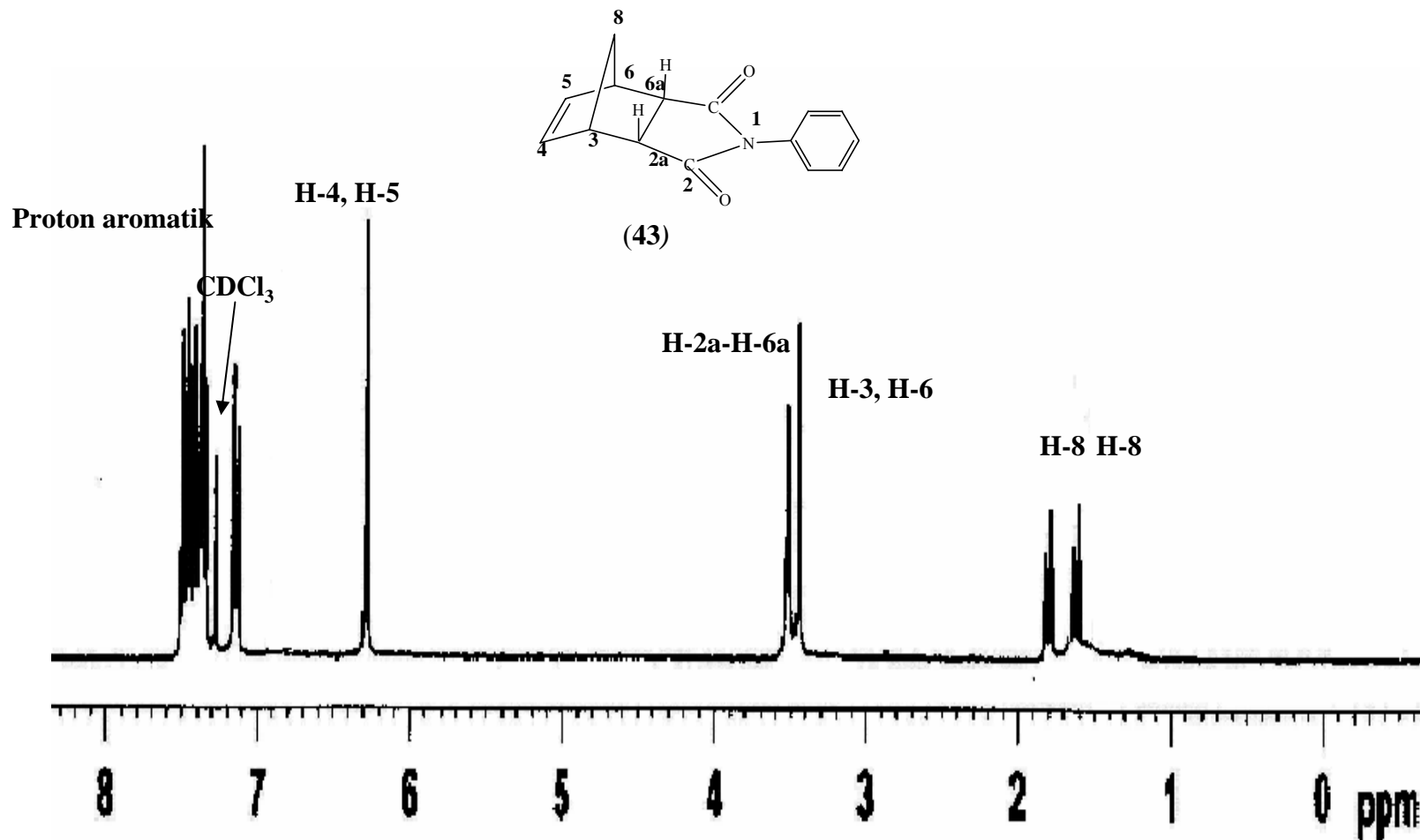
Lampiran 23: Spektroskopi RMN-¹H Bagi Aduk *N-endo*-norbonena-5,6-dikarboksimida (43) (Sintesis Melalui Pemanasan Cecair Ionik [Mplim]BF₄(29))



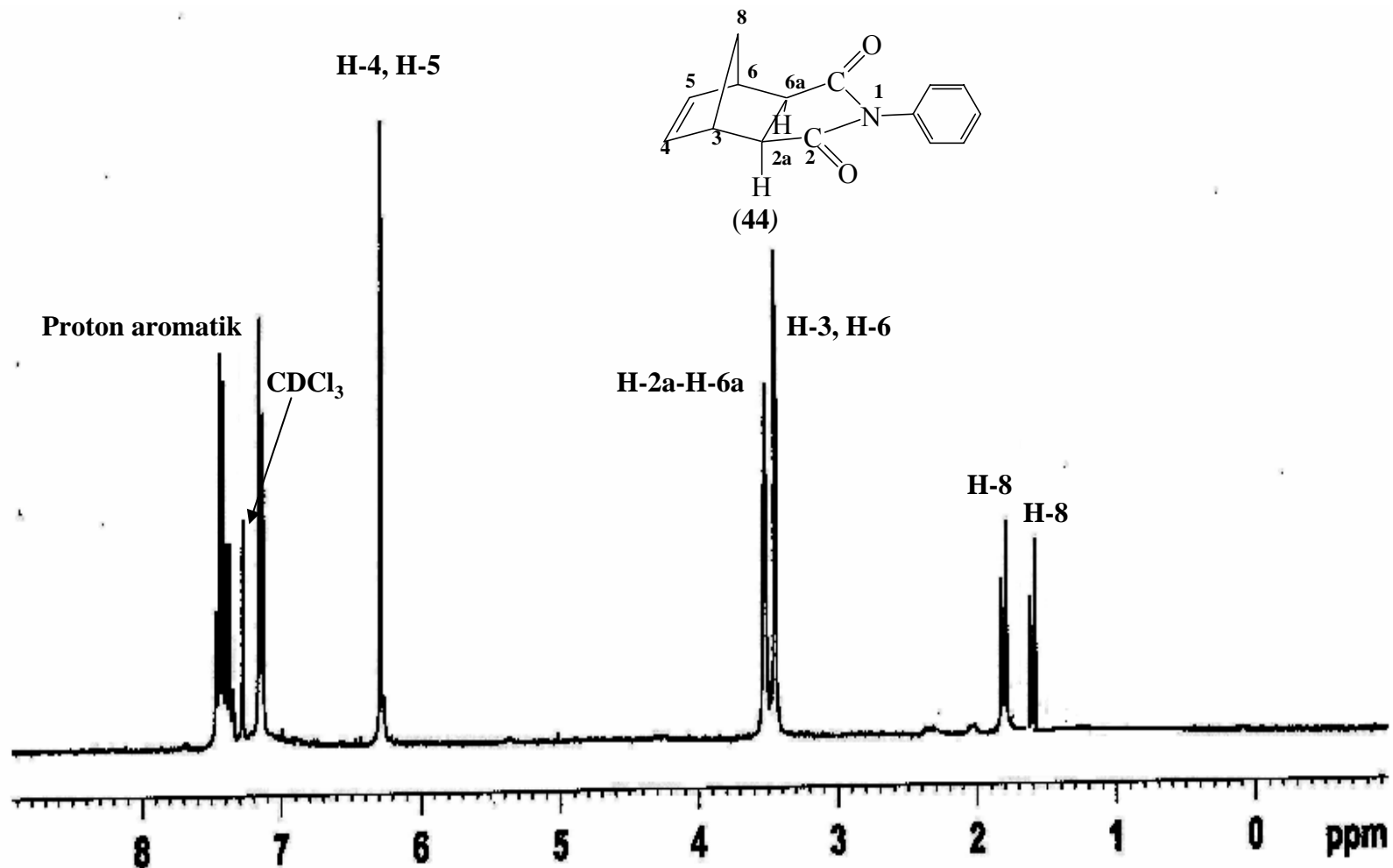
Lampiran 24: Kromotogram Bagi Aduk *N-endo*-norbonena-5,6-dikarboksimida (**43**) (Sintesis Melalui Pemanasan Cecair Ionik [Mpplim]BF₄ (**29**))



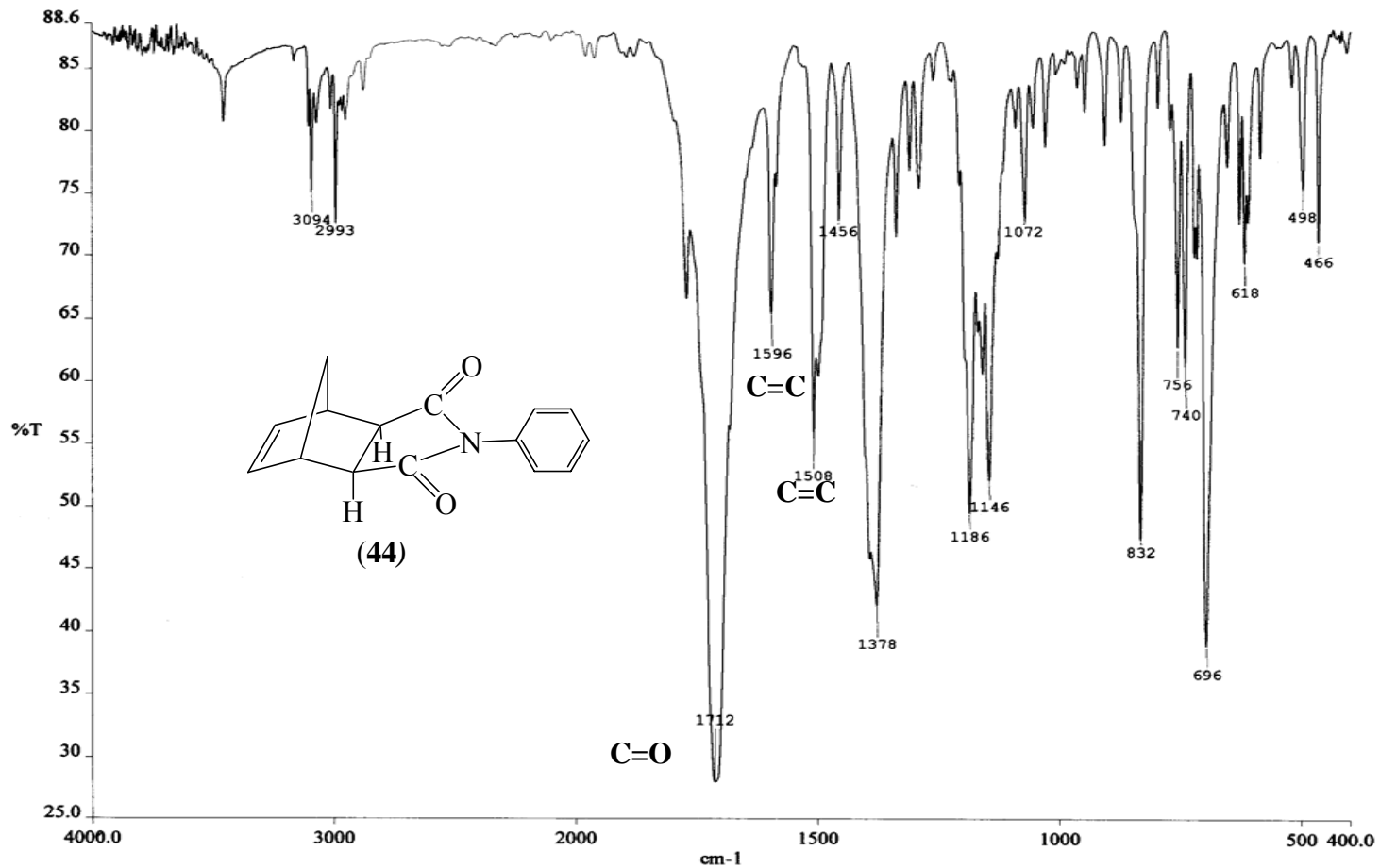
Lampiran 25: SJ Bagi *N-endo*-norbonena-5,6-dikarboksimida (43) Dan *N-ekso*-norbonena-5,6-dikarboksimida (44) (Sintesis Melalui Pemanasan Cecair Ionik [Mplim]BF₄(29))



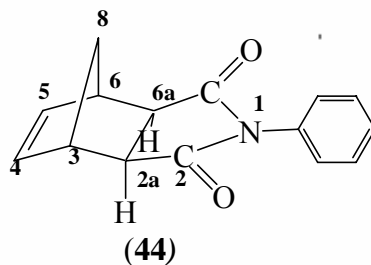
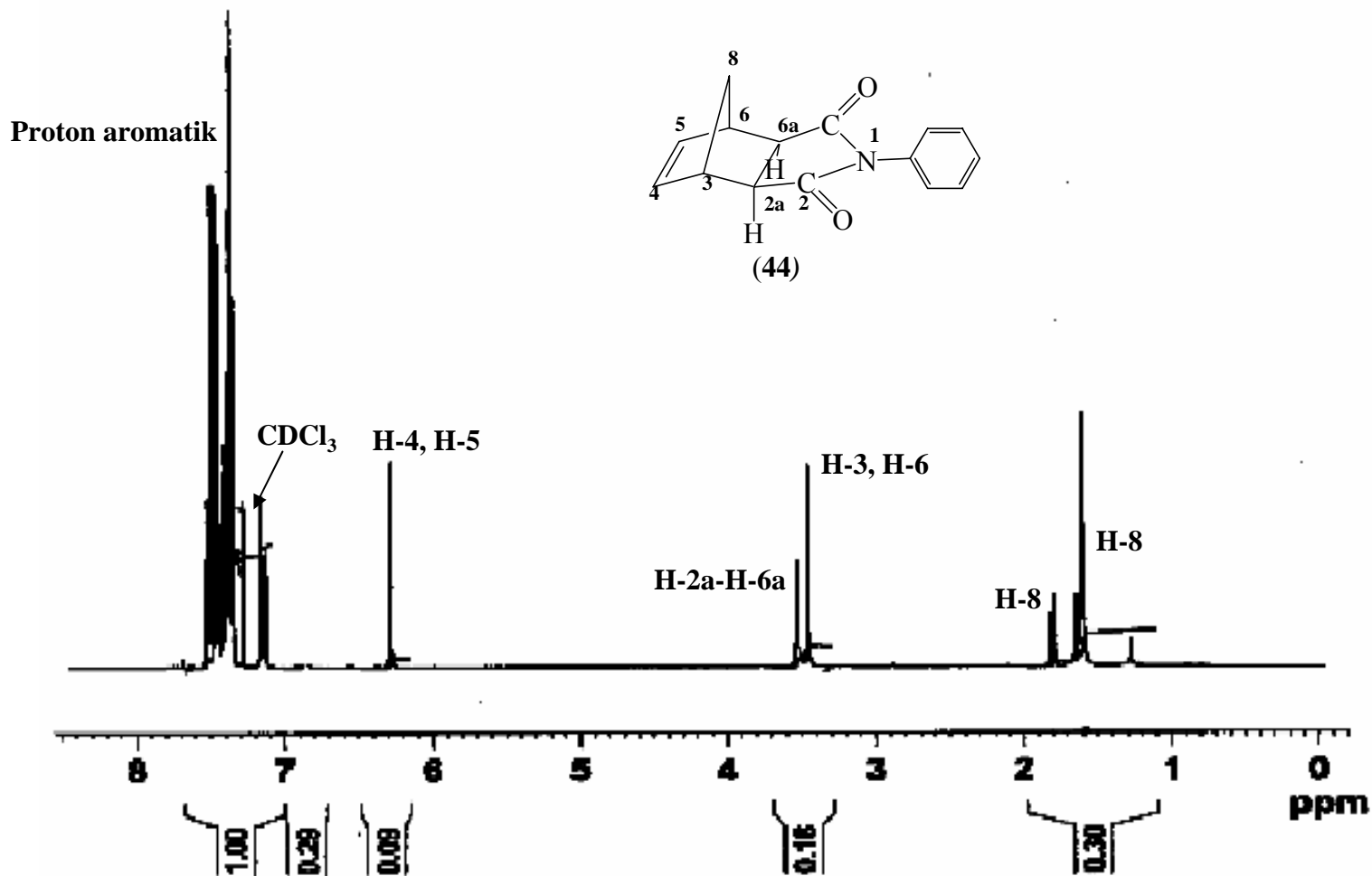
Lampiran 26: Spektroskopi RMN- ^1H Bagi *N*-endo-norbonena-5,6-dikarboksimida (**43**) (Sintesis Melalui Pemanasan Cecair Ionik $[\text{Mplim}]\text{BF}_4$ (**29**) Dan Pemisahan Melalui K.L.N Penyediaan)



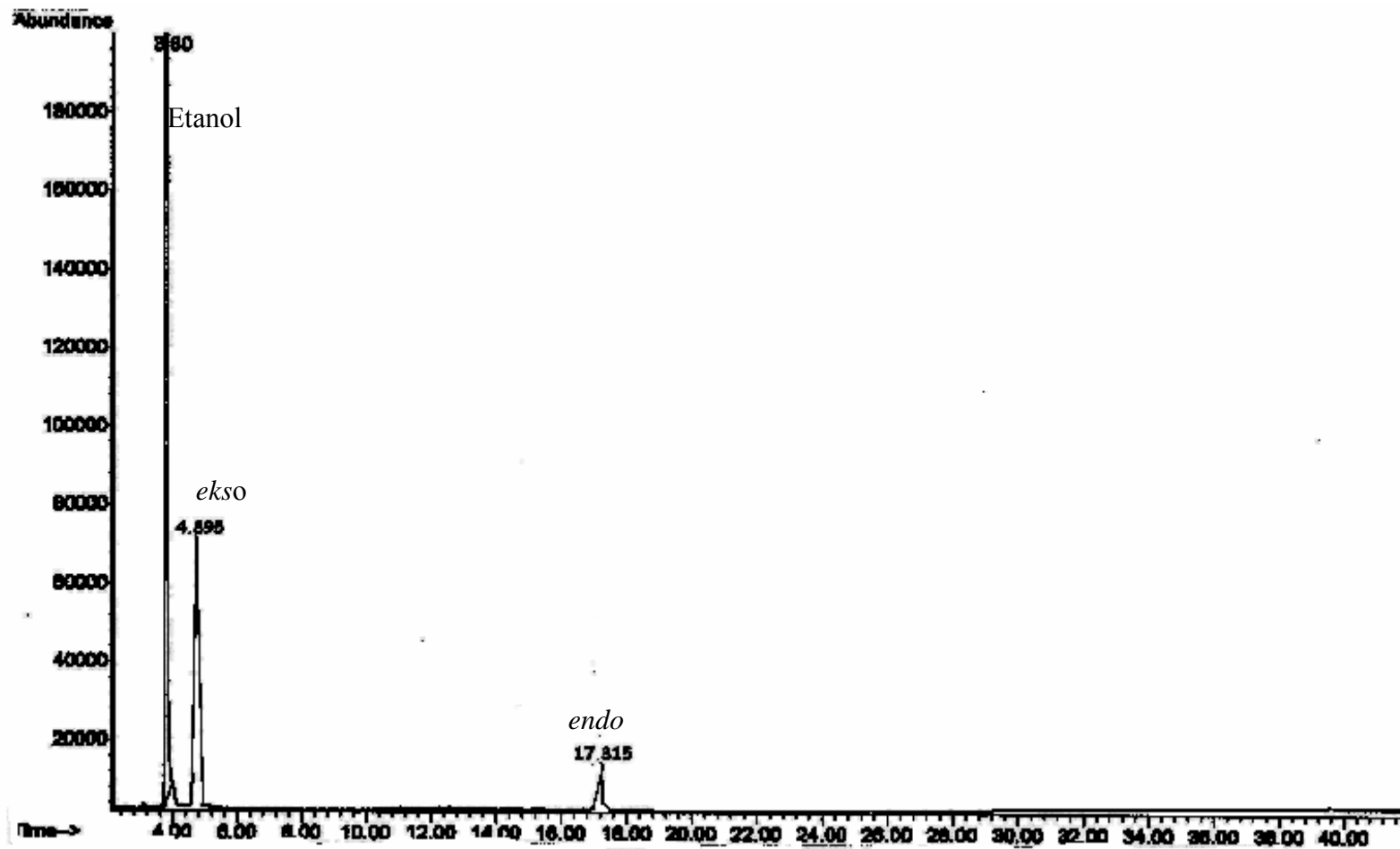
Lampiran 27: Spektroskopi RMN- ^1H Bagi *N*-ekso-norbonena-5,6-dikarboksimida (**44**) (Sintesis Melalui Pemanasan Cecair Ionik $[\text{Mpplim}]\text{BF}_4$ (**29**) Dan Pemisahan Melalui K.L.N Penyediaan)



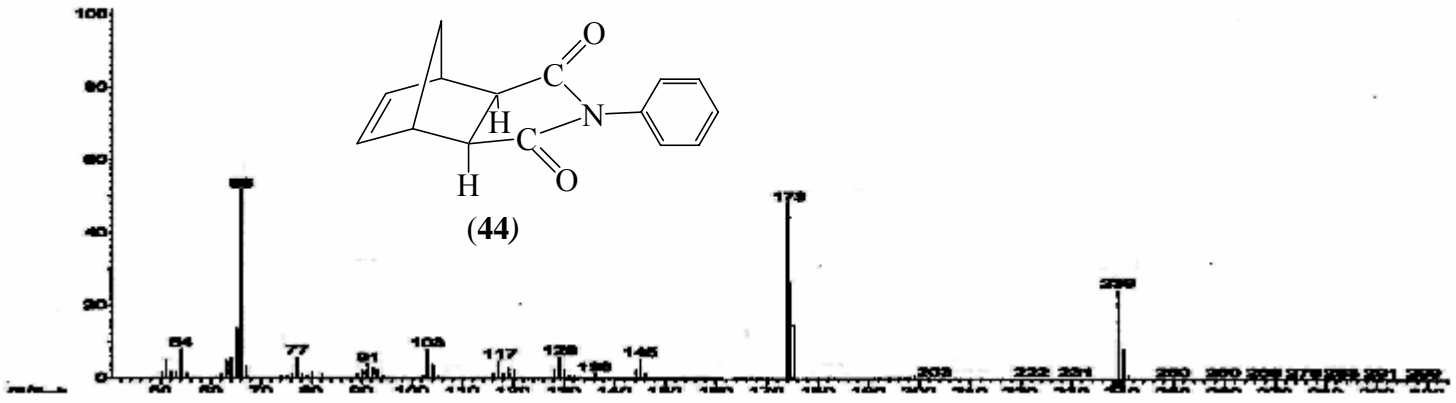
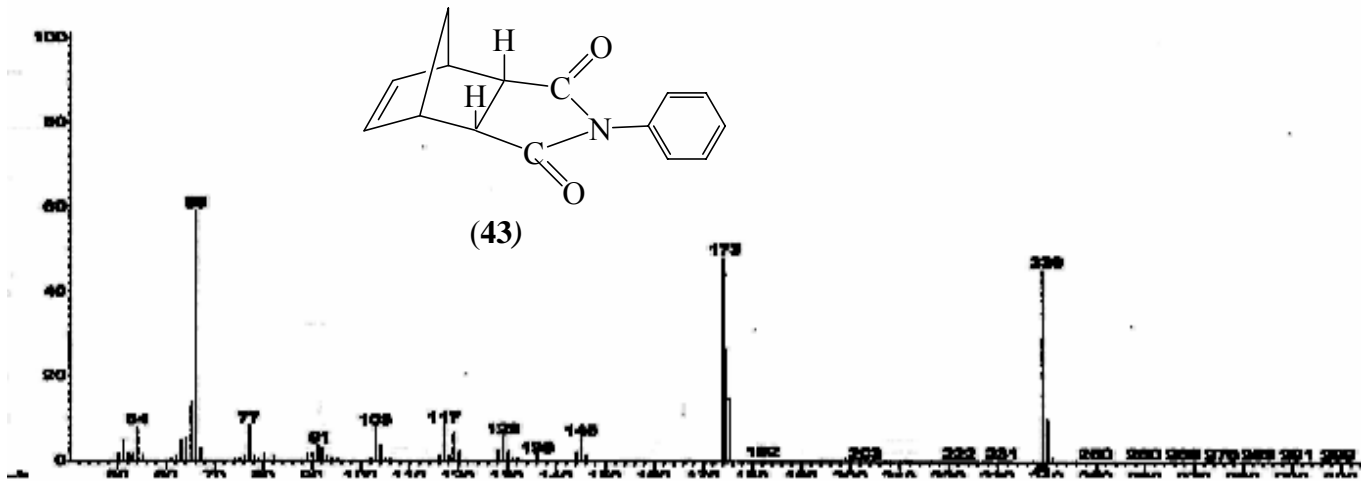
Lampiran 28: Spektroskopi IM Bagi Aduk *N*-ekso-norbonena-5,6-dikarboksimida (**44**) (Sintesis Tanpa Pemanasan Cecair Ionik [M_{pp}lim]BF₄ (**29**))



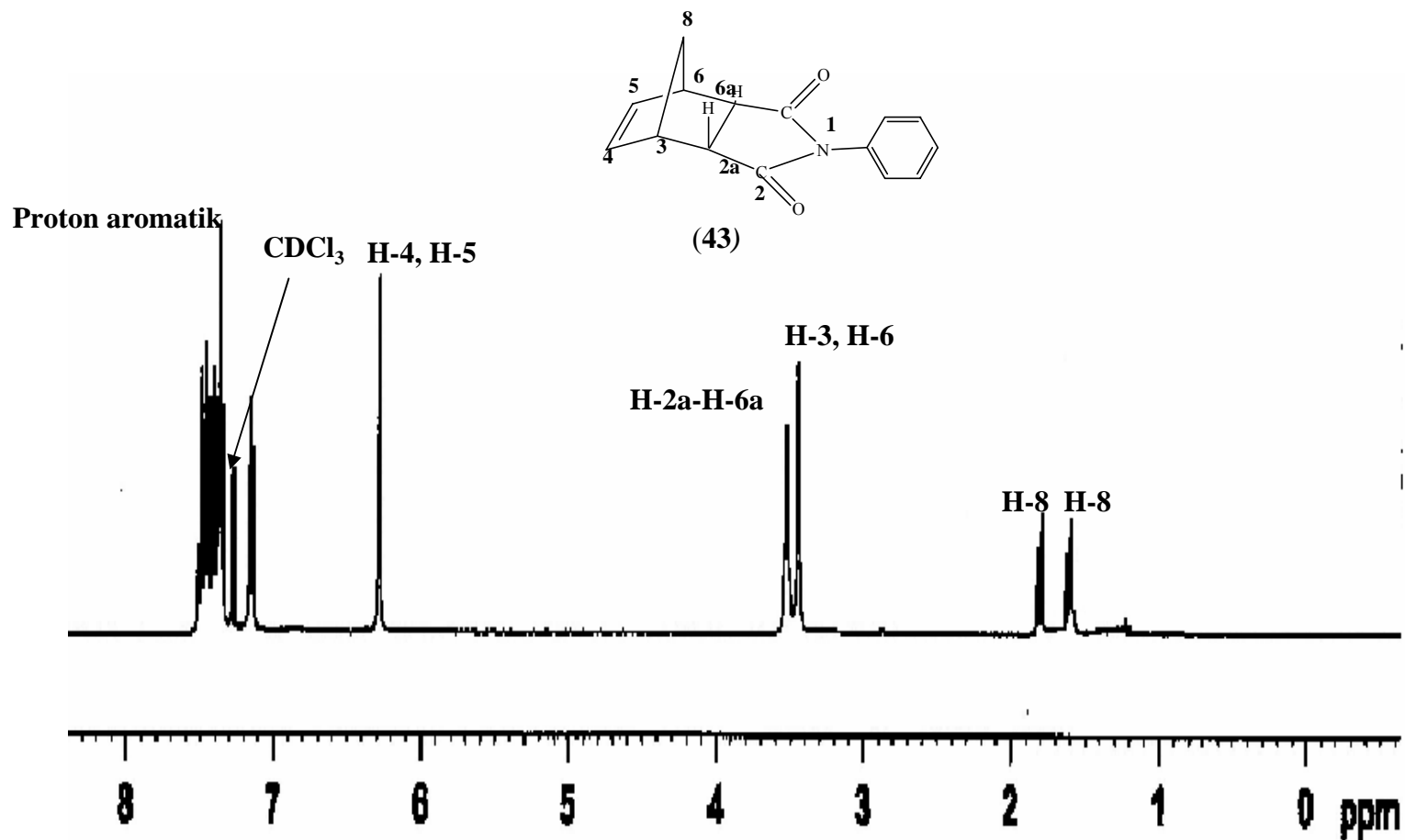
Lampiran 29: Spektroskopi RMN-¹H Bagi Aduk *N*-ekso-norbonena-5,6-dikarboksimida (44) (Sintesis Tanpa Pemanasan Cecair Ionik [Mplim]BF₄ (29))



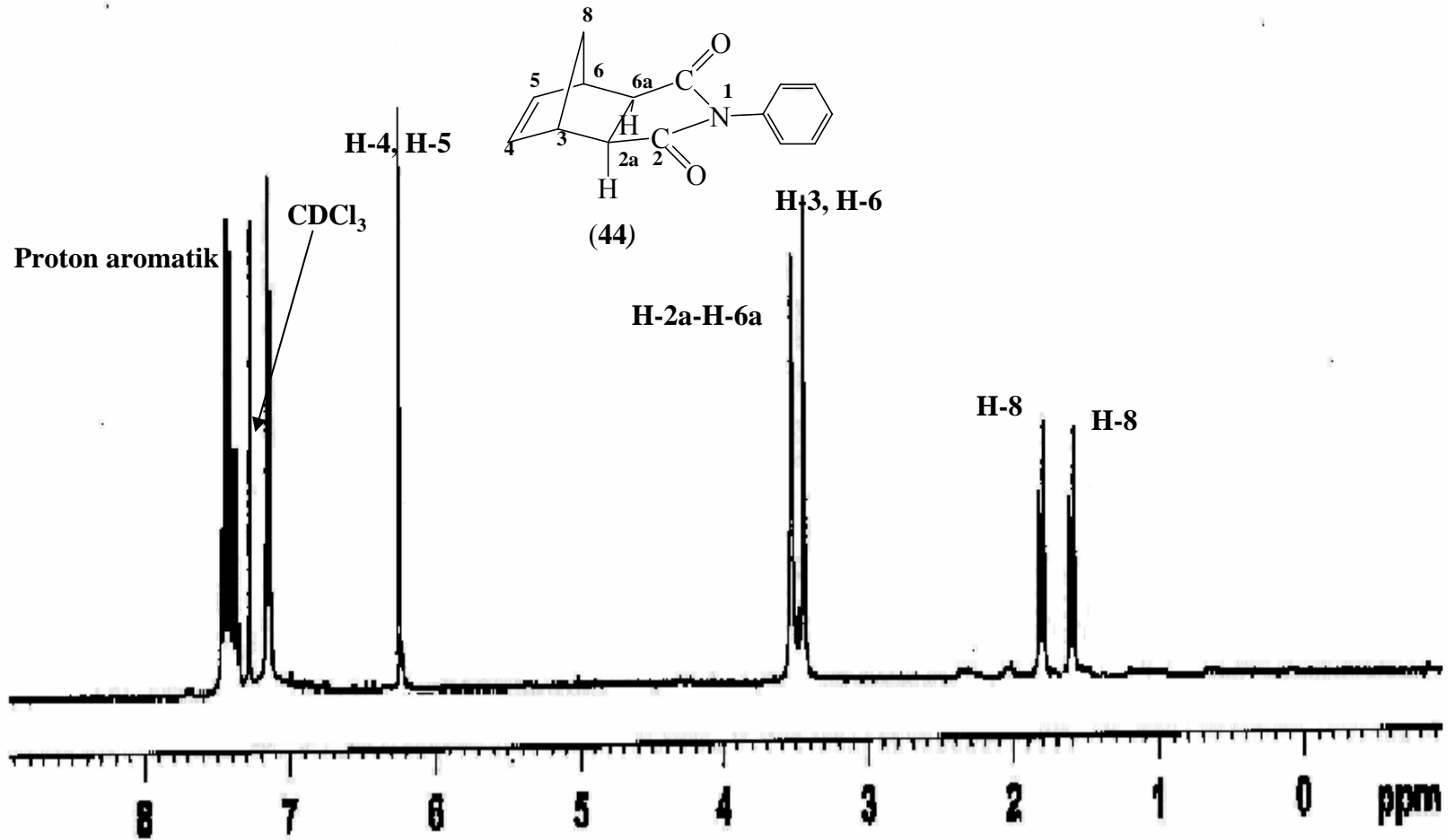
Lampiran 30: Kromotogram Bagi Aduk *N-ekso*-norbonena-5,6-dikarboksimida (**44**) (Sintesis Tanpa Pemanasan Cecair Ionik [Mpplim]BF₄ (**29**))



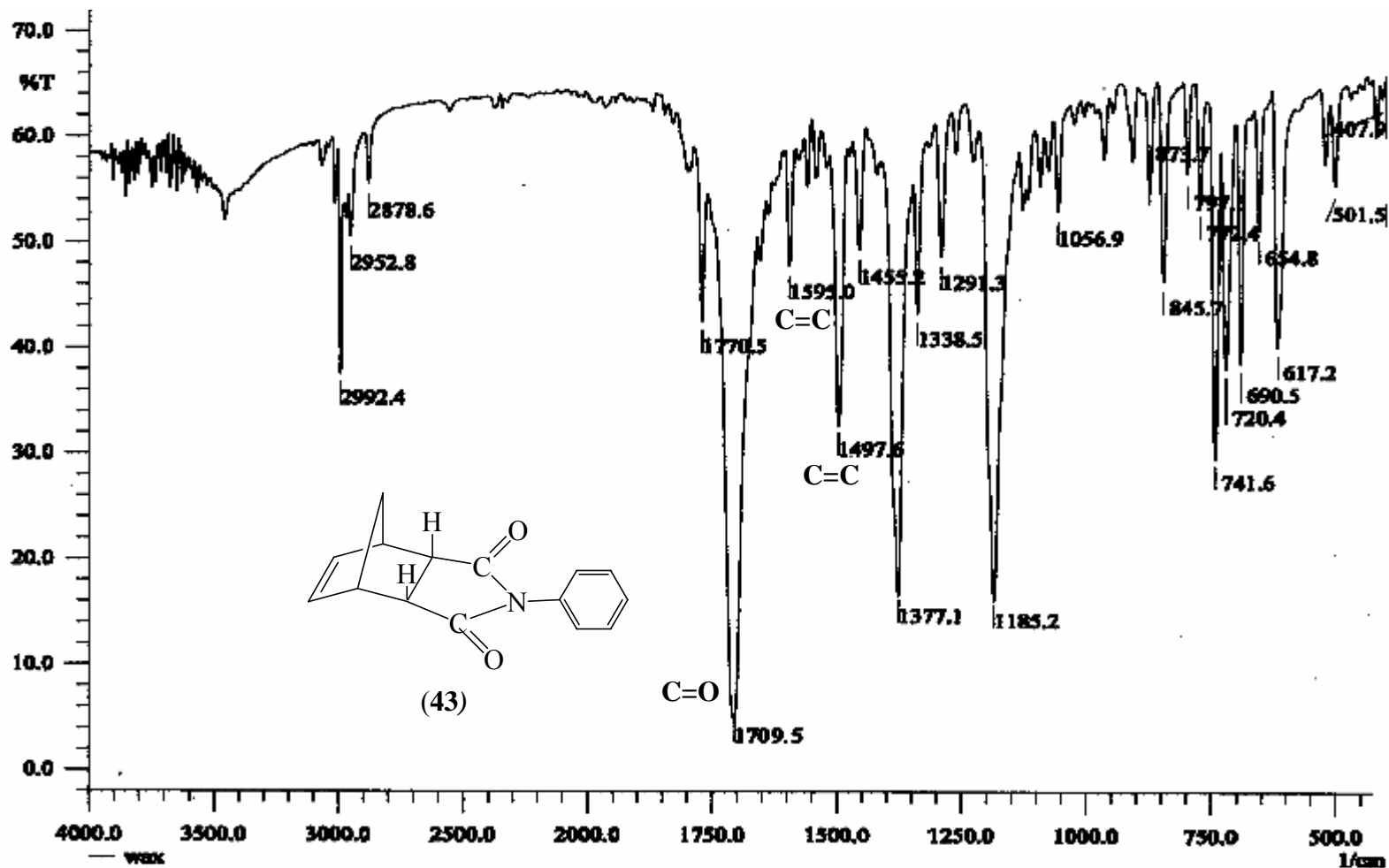
Lampiran 31: SJ Bagi *N-endo*-norbonena-5,6-dikarboksimida (43) Dan *N-ekso*-norbonena-5,6-dikarboksimida (44) (Sintesis Tanpa Pemanasan Cecair Ionik [Mpplim]BF₄ (29))



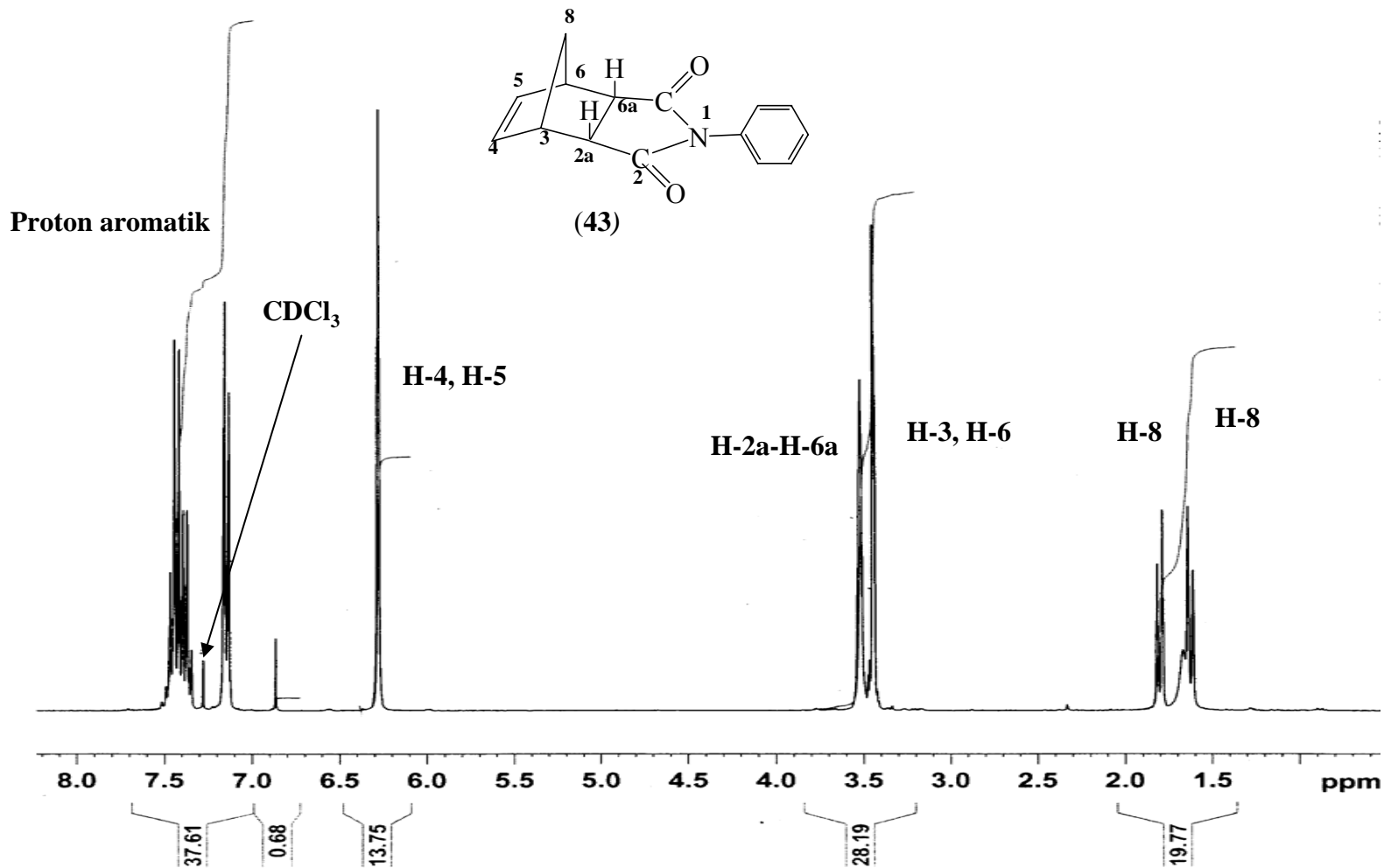
Lampiran 32: Spektroskopi RMN- ^1H Bagi *N-endo*-norbonena-5,6-dikarboksimida (43) (Sintesis Tanpa Pemanasan Cair Ionik $[\text{Mpplim}]\text{BF}_4$ (29) Dan Pemisahan Dengan K.L.N Penyediaan)



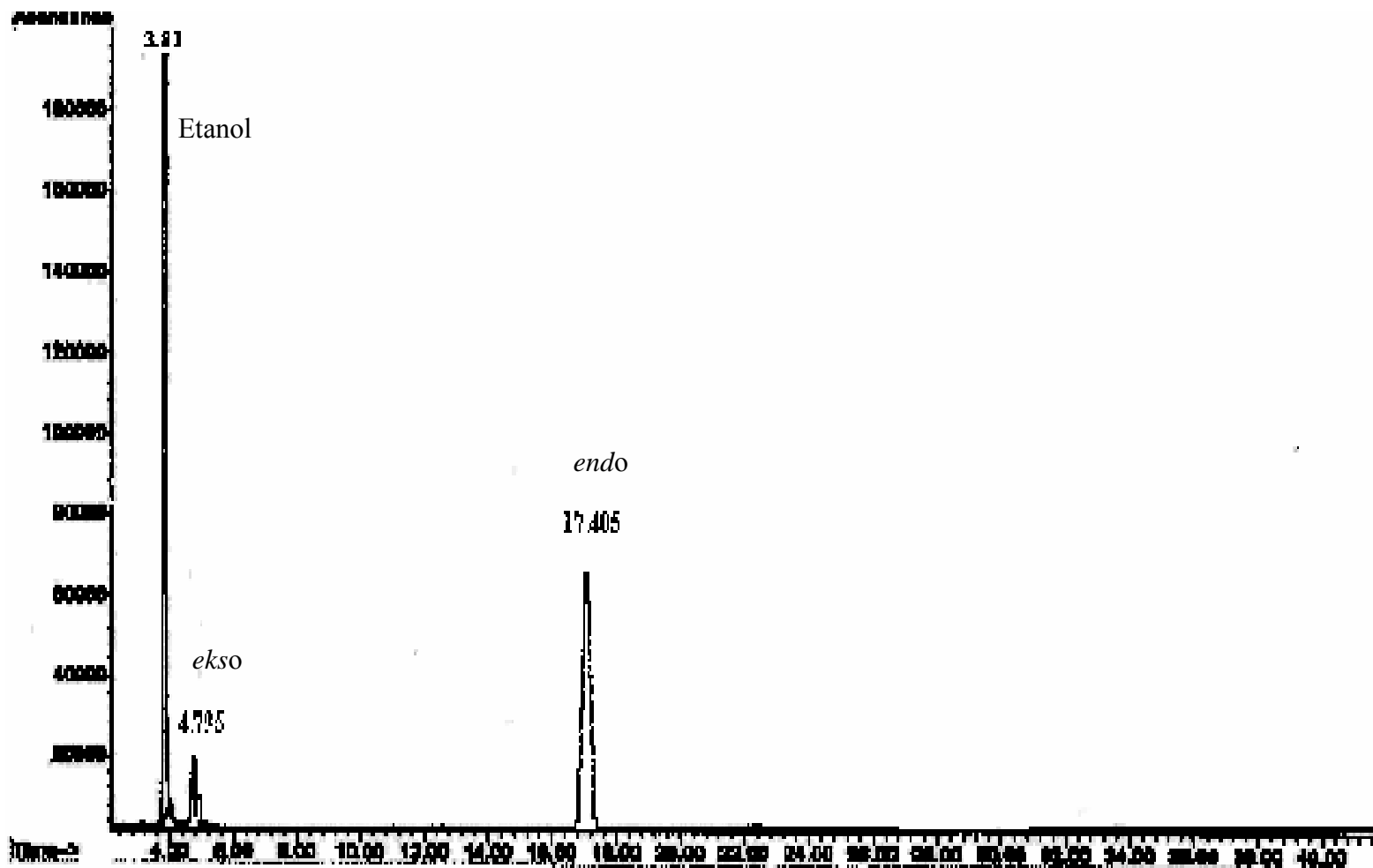
Lampiran 33: Spektroskopi RMN- ^1H Bagi *N*-ekso-norbonena-5,6-dikarboksimida (**44**) (Sintesis Tanpa Pemanasan Cecair Ionik $[\text{Mplim}]\text{BF}_4$ (**29**) Dan Pemisahan Dengan K.L.N. Penyediaan)



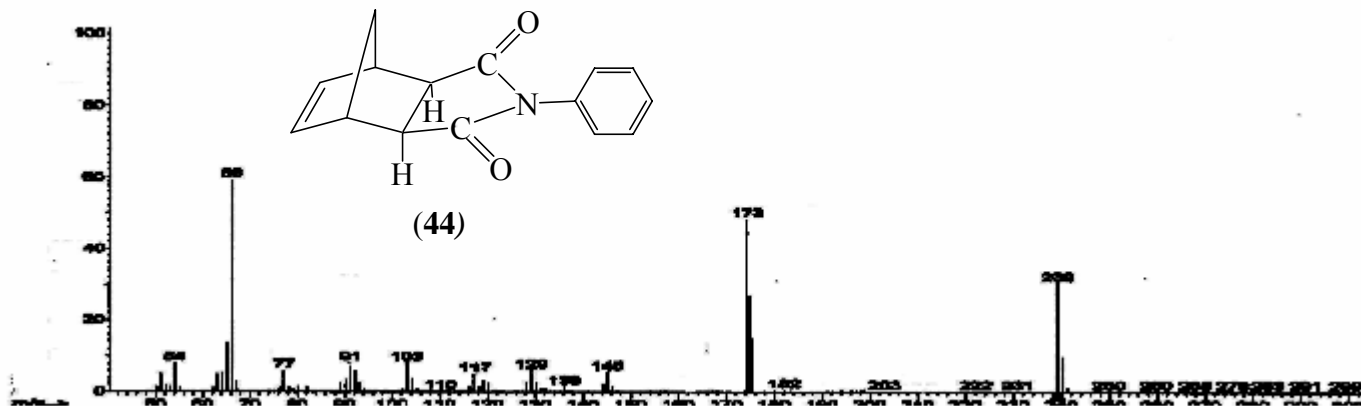
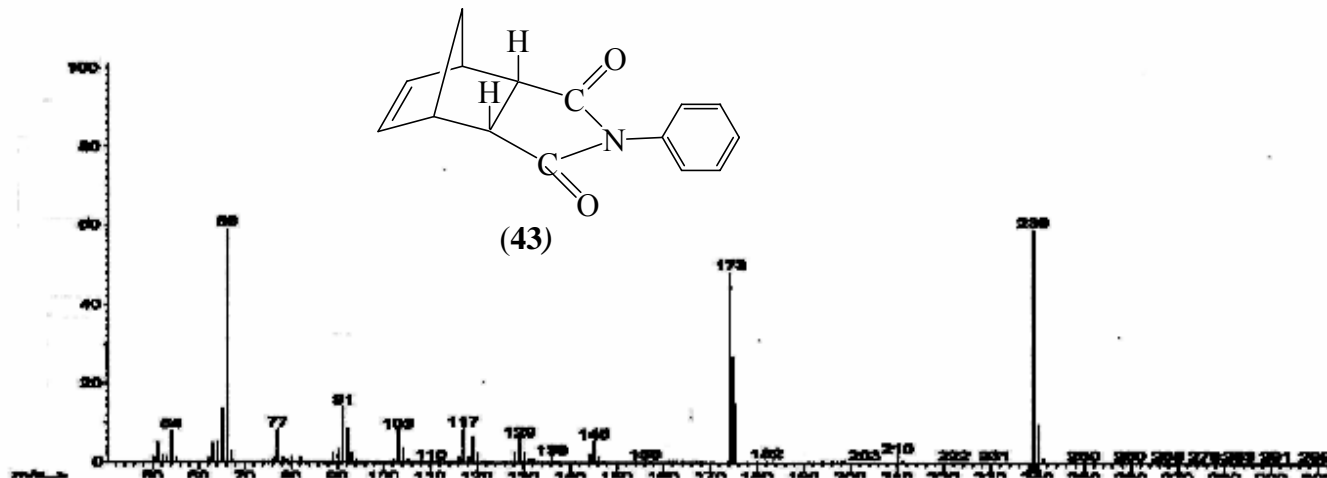
Lampiran 34: Spektroskopi IM Bagi Aduk *N*-endo-norbonena-5,6-dikarboksimida (43) (Sintesis Menggunakan Pelarut *p*-Xilen)



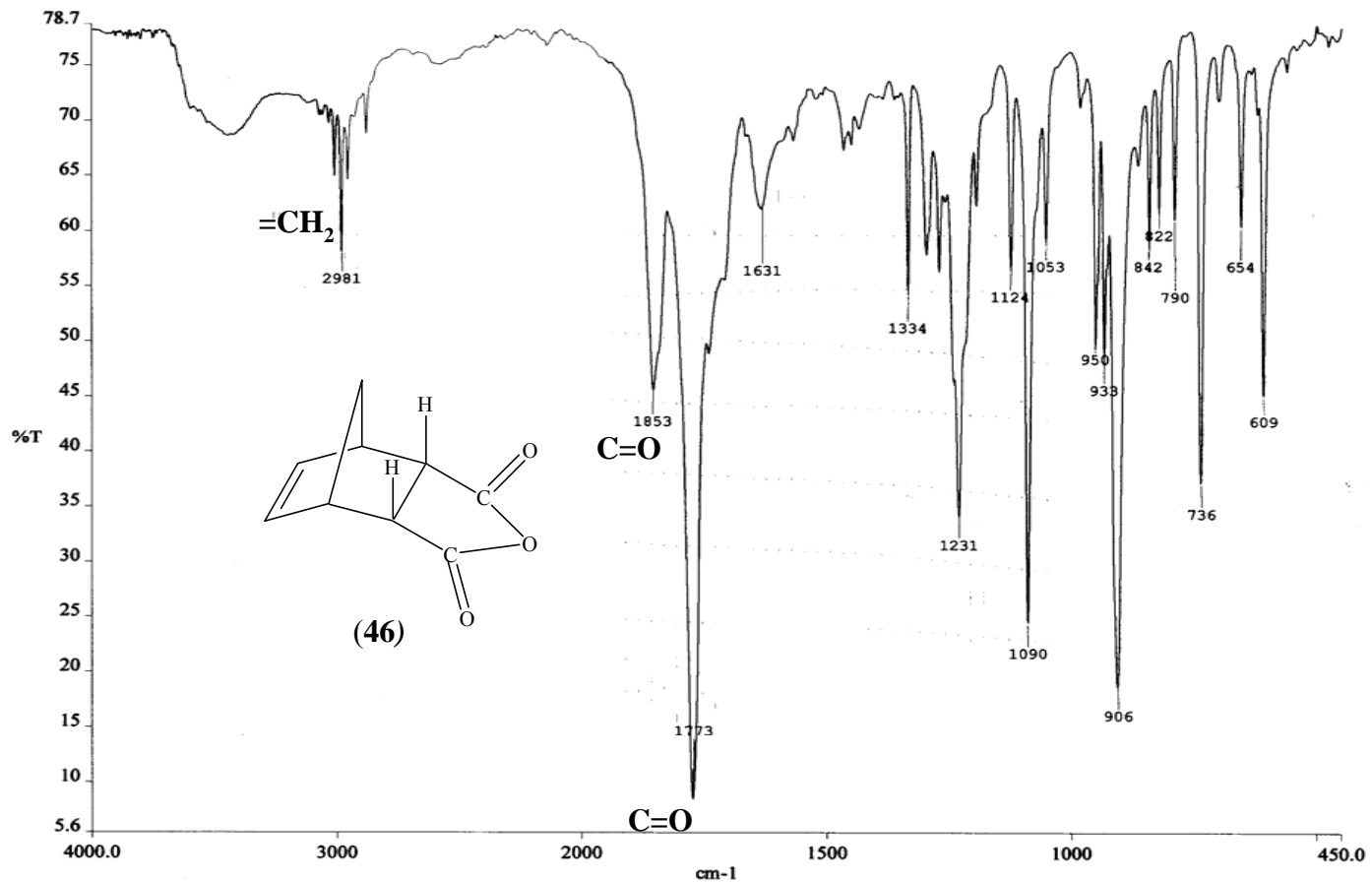
Lampiran 35: Spektroskopi RMN-¹H Bagi Aduk *N-endo*-norbonena-5,6-dikarboksimida (43) (Sintesis Menggunakan Pelarut *p*-Xilen)



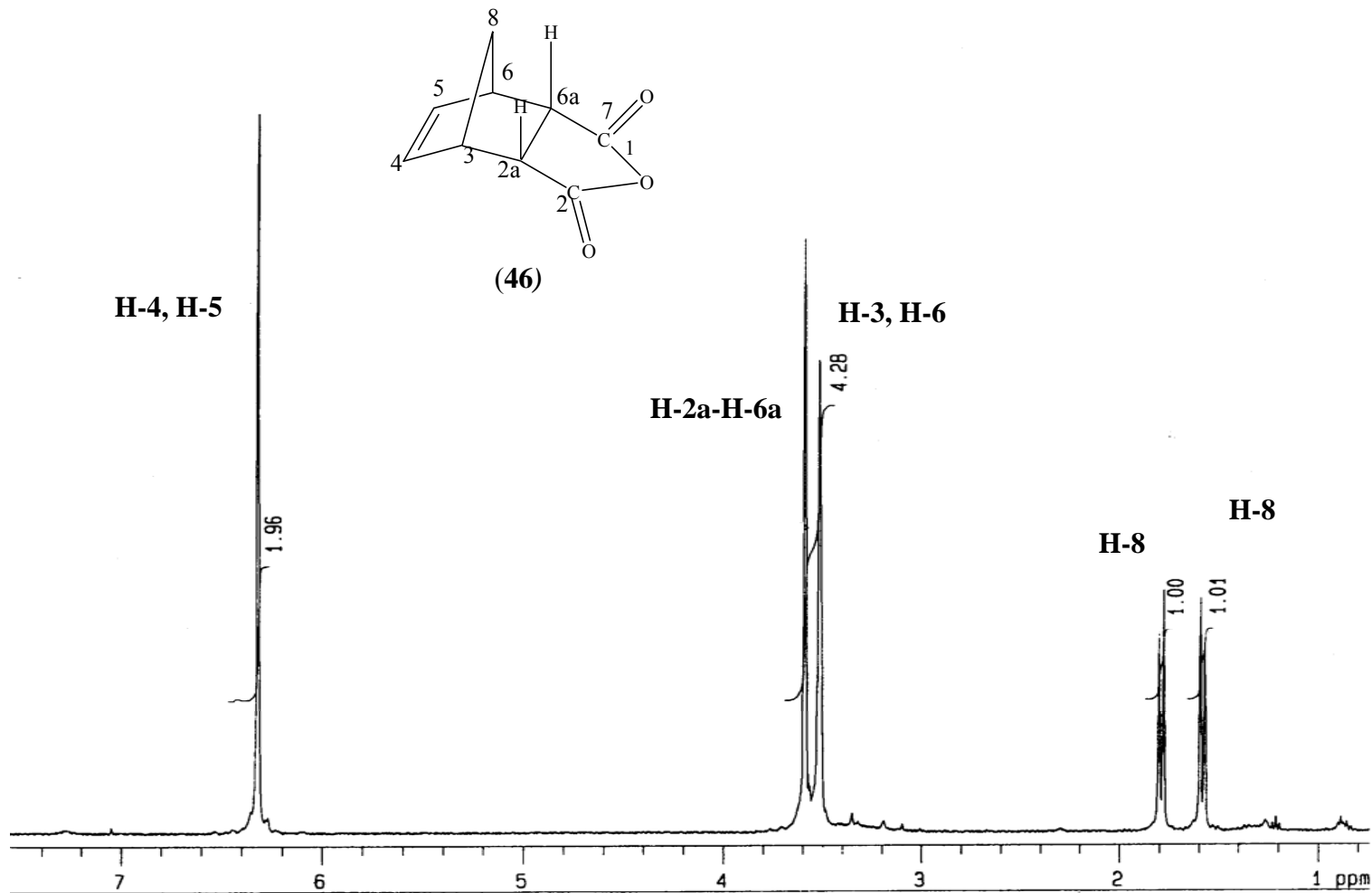
Lampiran 36: Kromotogram Bagi Aduk *N-endo*-norbonena-5,6-dikarboksimida (**43**) (Sintesis Menggunakan Pelarut *p*-Xilen)



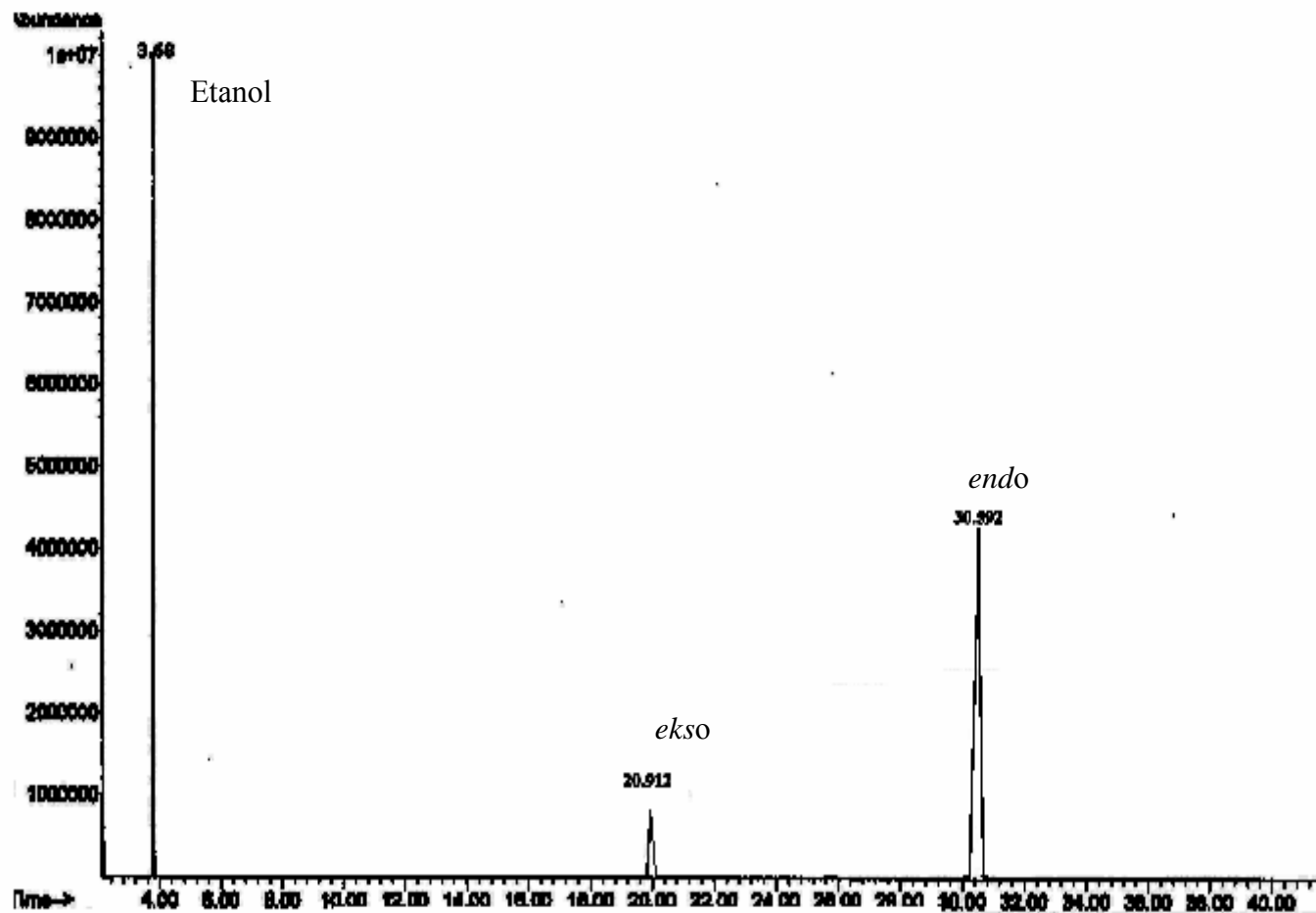
Lampiran 37: SJ Bagi *N-endo*-norbonena-5,6-dikarboksimida (43) Dan *N-ekso*-norbonena-5,6-dikarboksimida (44) (Sintesis Menggunakan Pelarut *p*-Xilen)



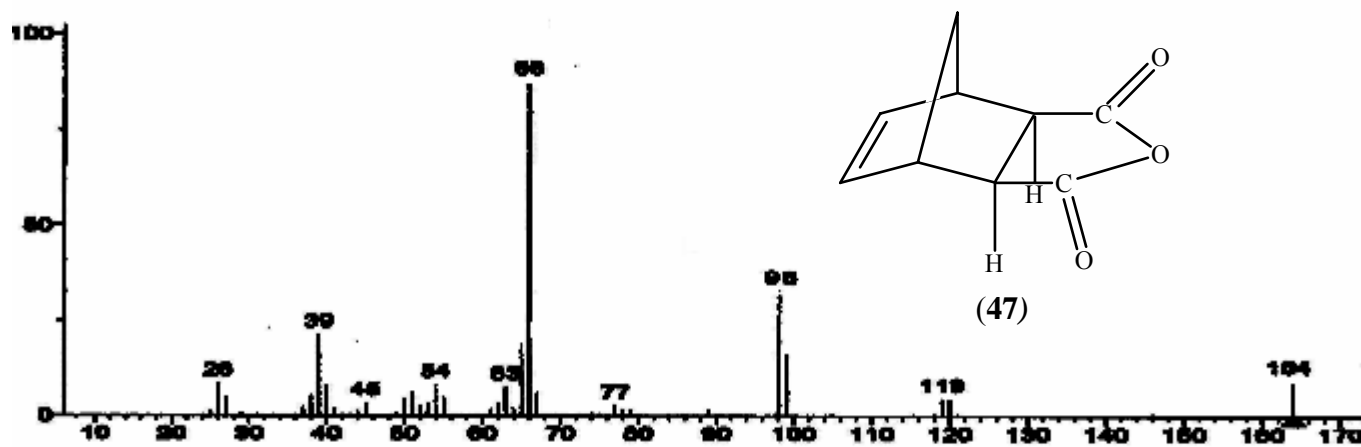
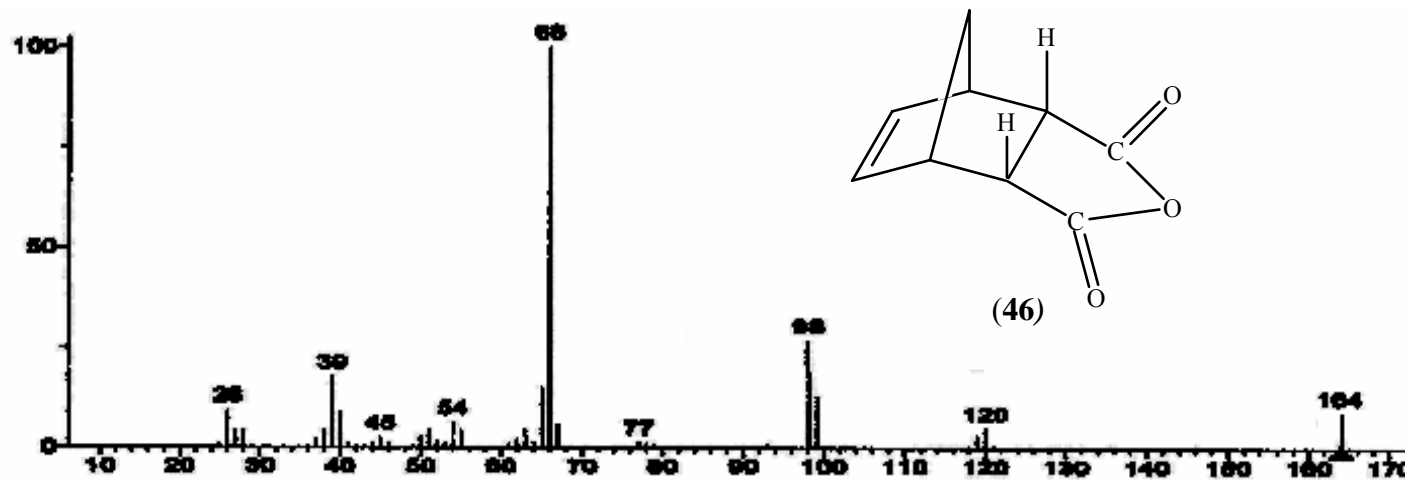
Lampiran 38: Spektroskopi IM Bagi Aduk *cis*-norbornena-5,6-*endo*-dikarboksilik Anhidrida (46) (Sintesis Melalui Pemanasan Cecair Ionik [Mpplim]BF₄ (29))



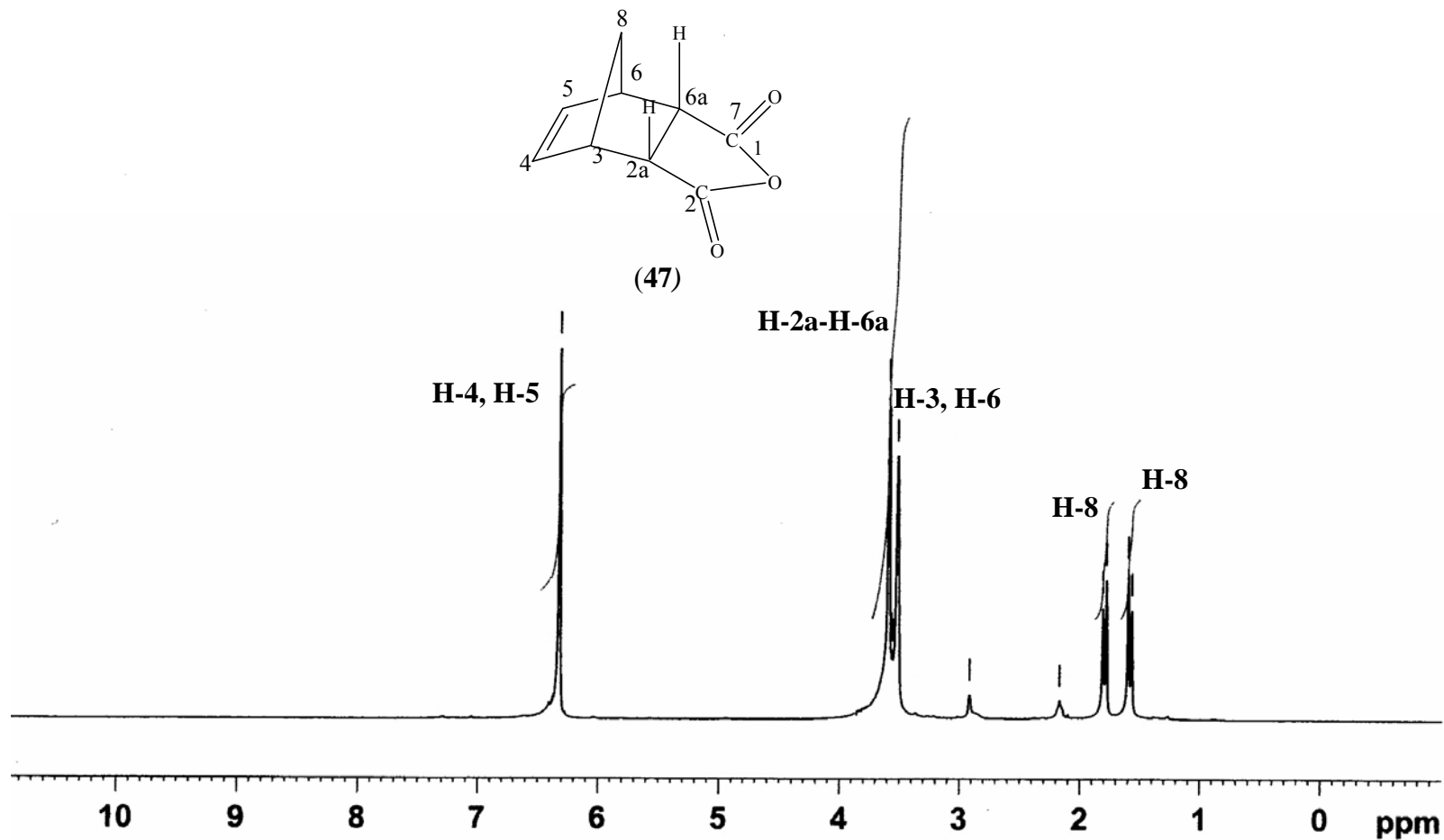
Lampiran 39: Spektroskopi RMN- ^1H Bagi Aduk *cis*-norbornena-5,6-*endo*-dikarboksilik Anhidrida (**46**) (Sintesis Melalui Pemanasan Cecair Ionik $[\text{Mpplim}]\text{BF}_4$ (**29**))



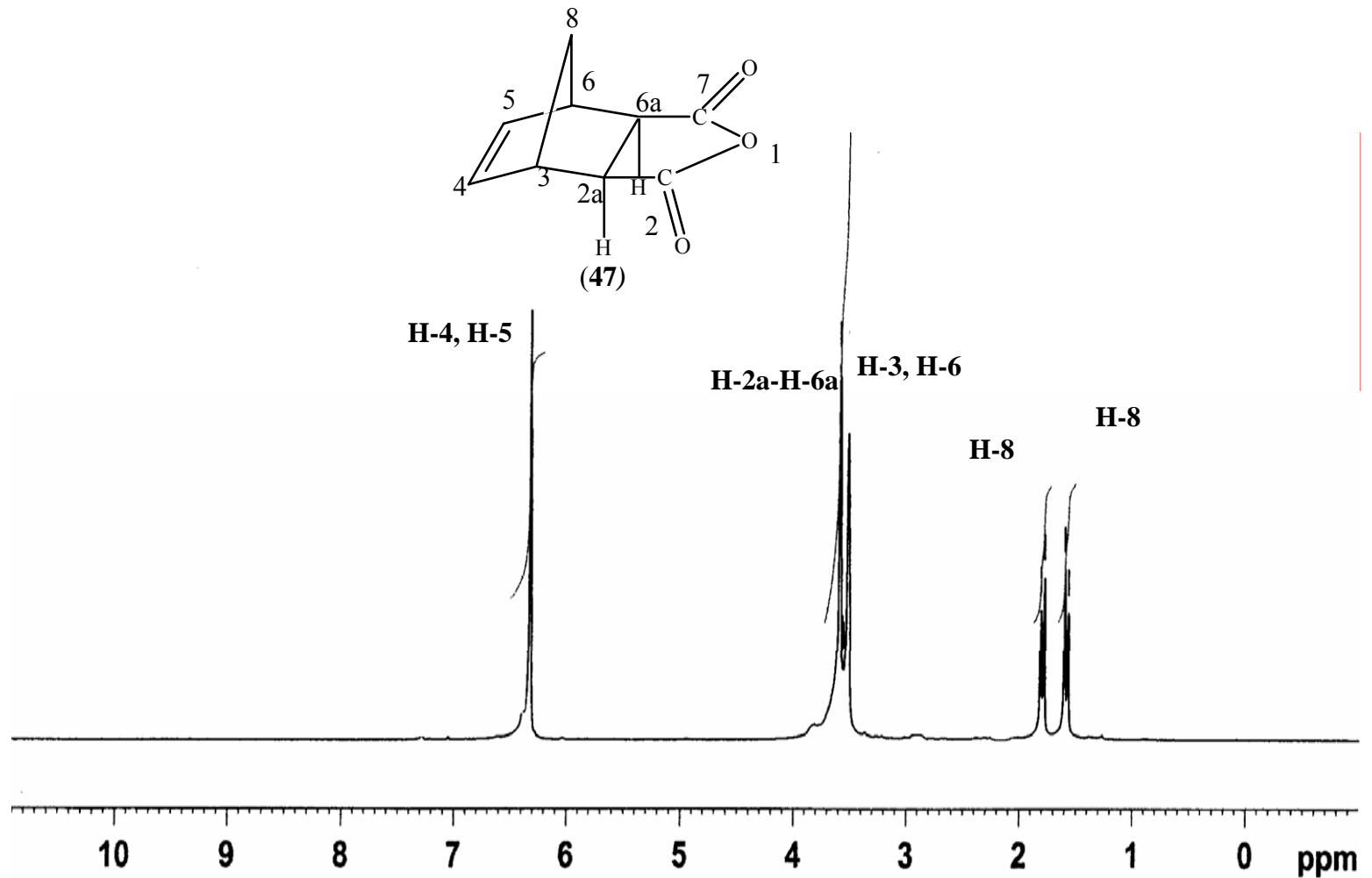
Lampiran 40: Kromotogram Bagi Aduk *cis*-norbornena-5,6-*endo*-dikarboksilik Anhidrida (**46**) (Sintesis Melalui Pemanasan Cecair Ionik [M_{pp}lim]BF₄ (**29**))



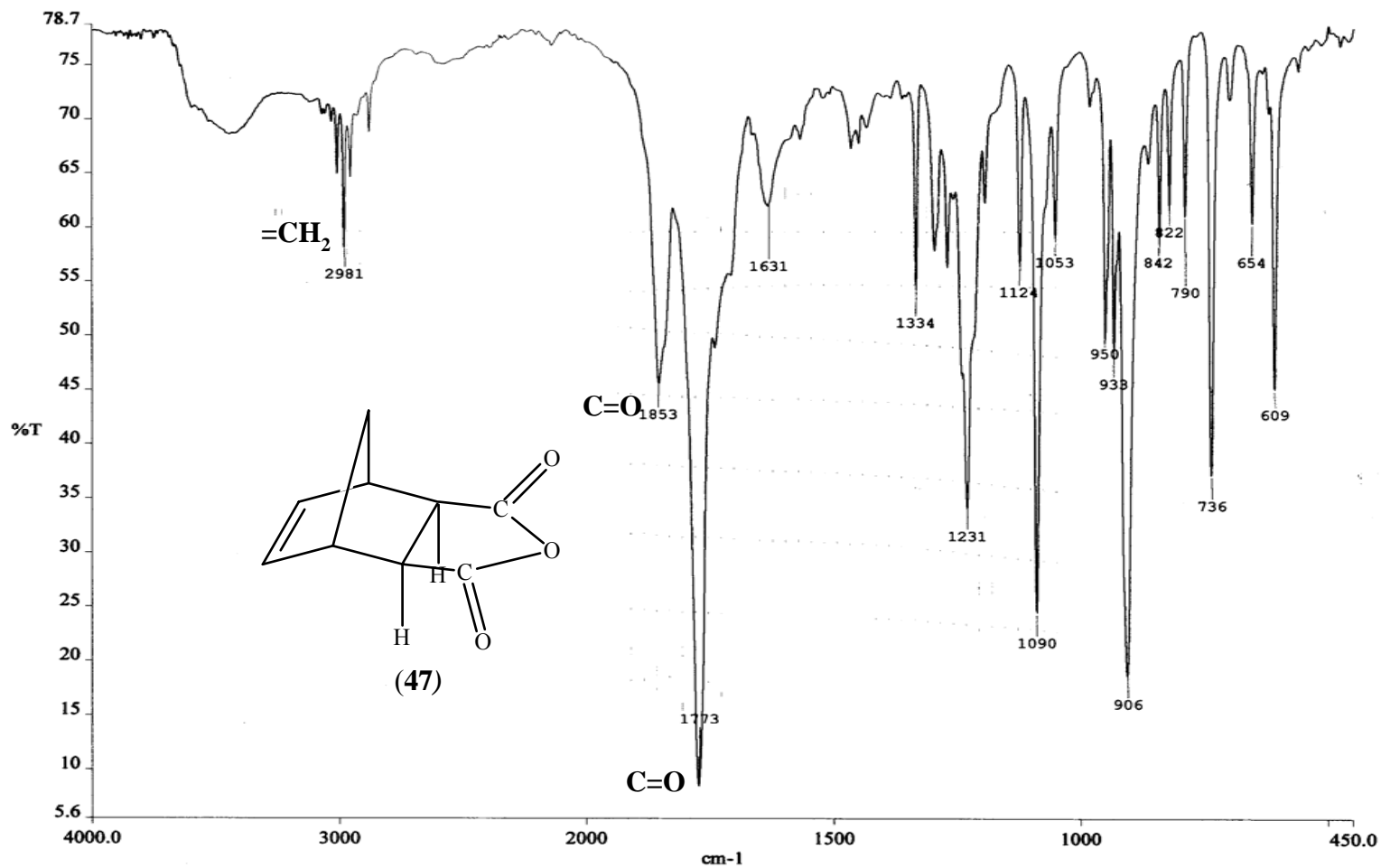
Lampiran 41: SJ Bagi *cis*-norbornena-5,6-*endo*-dikarboksilik Anhidrida (46) Dan *cis*-norbornena-5,6-*exo*-dikarboksilik Anhidrida (47) (Sintesis Melalui Pemanasan Cecair Ionik [Mpplim]BF₄ (29))



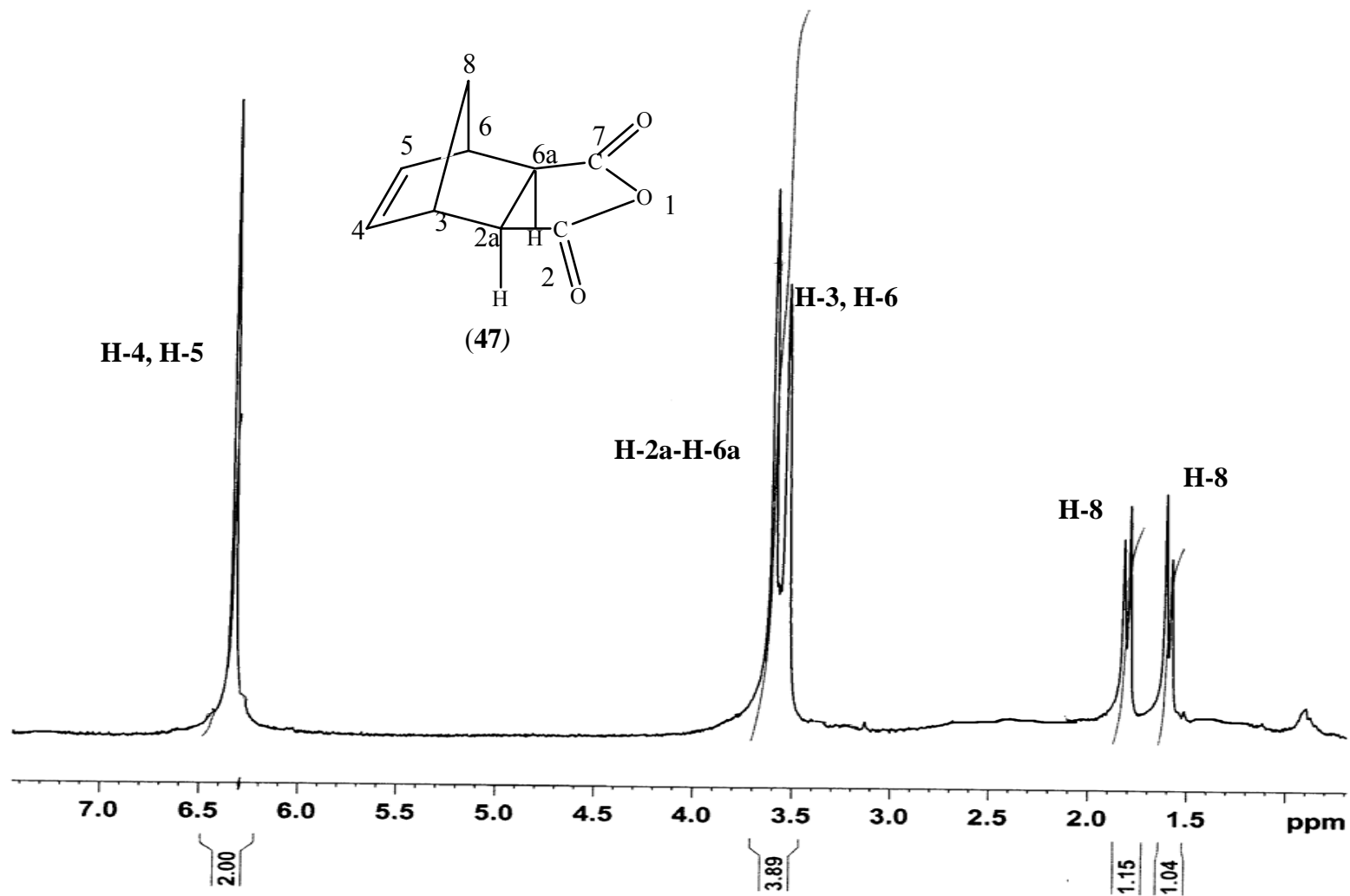
Lampiran 42: Spektroskopi RMN- ^1H Bagi *cis*-norbornena-5,6-*endo*-dikarboksilik Anhidrida (46) (Sintesis Melalui Pemanasan Cecair Ionik $[\text{Mpplim}]\text{BF}_4$ (29) Dan Pemisahan Melalui K.L.N Penyediaan)



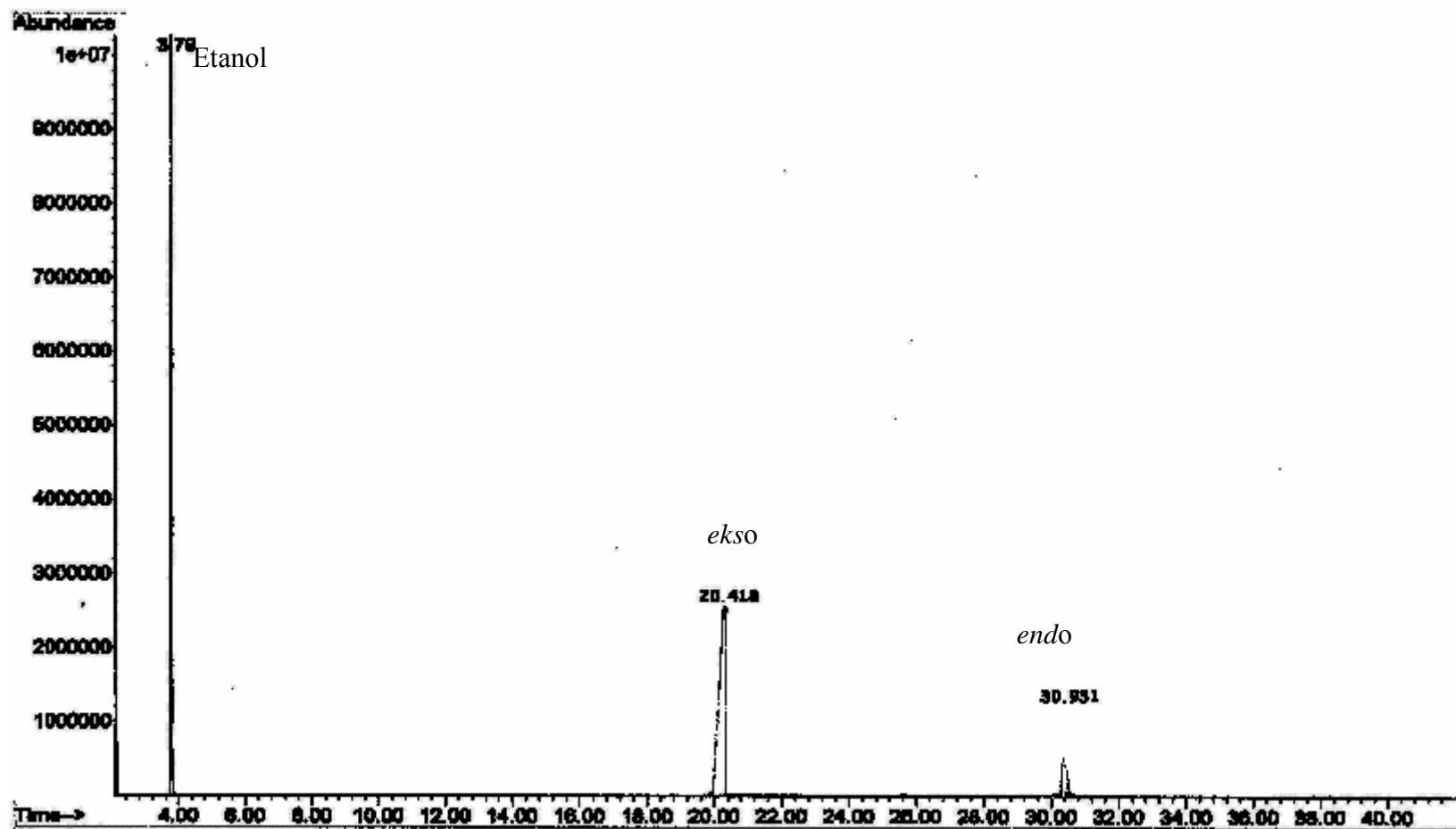
Lampiran 43: Spektroskopi RMN- ^1H Bagi *cis*-norbornena-5,6-*ekso*-dikarboksilik Anhidrida (**47**) (Sintesis Melalui Pemanasan Cecair Ionik $[\text{Mpplim}]\text{BF}_4$ (**29**) Dan Pemisahan Melalui K.L.N Penyediaan)



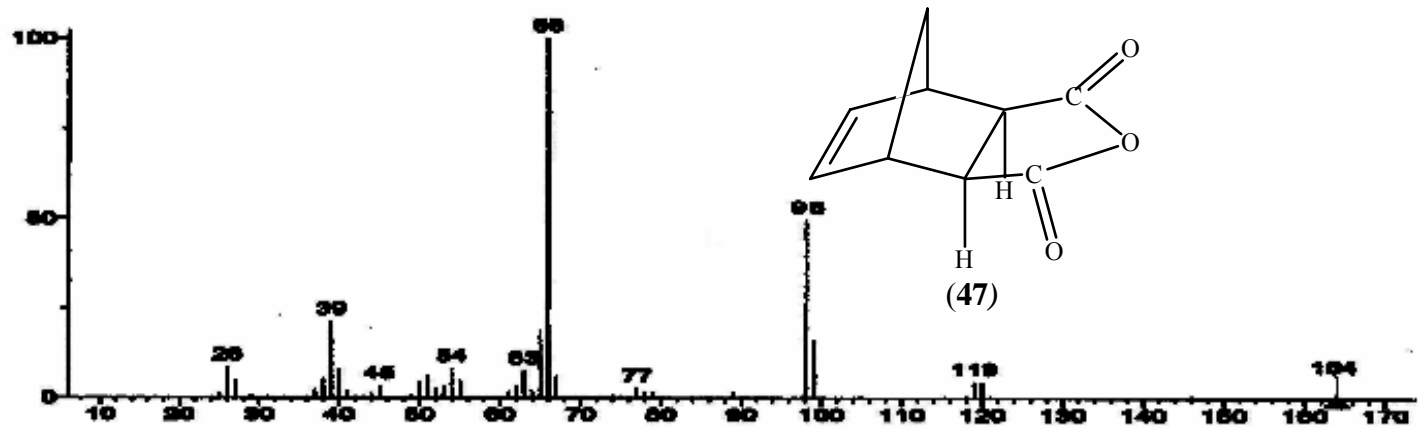
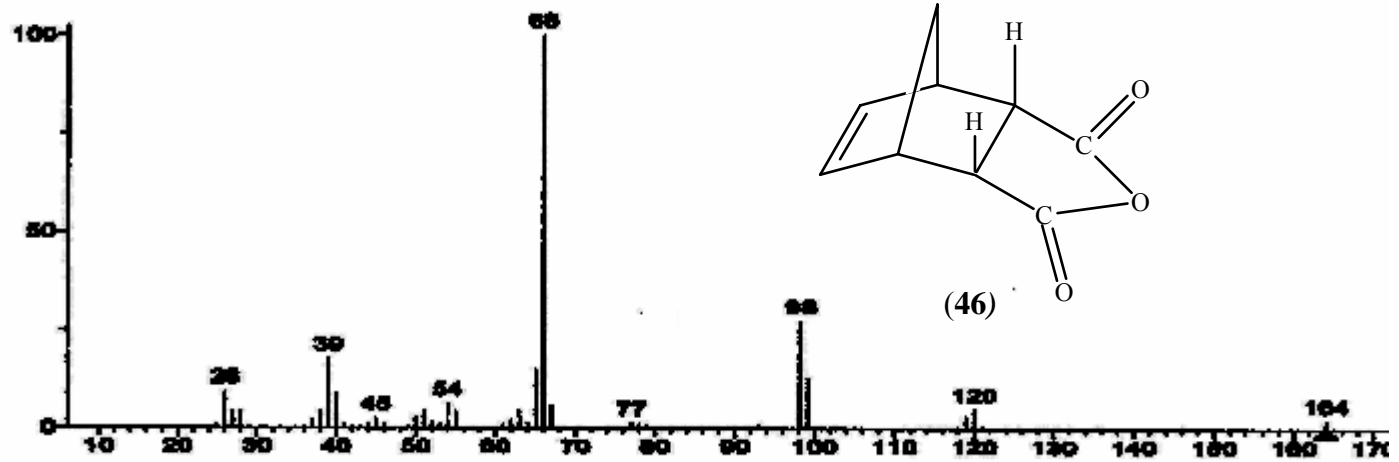
Lampiran 44: Spektroskopi IM Bagi Aduk *cis*-norbornena-5,6-*ekso*-dikarboksilik Anhidrida (47) (Sintesis Tanpa Pemanasan Cecair Ionik [Mpplim]BF₄ (29))



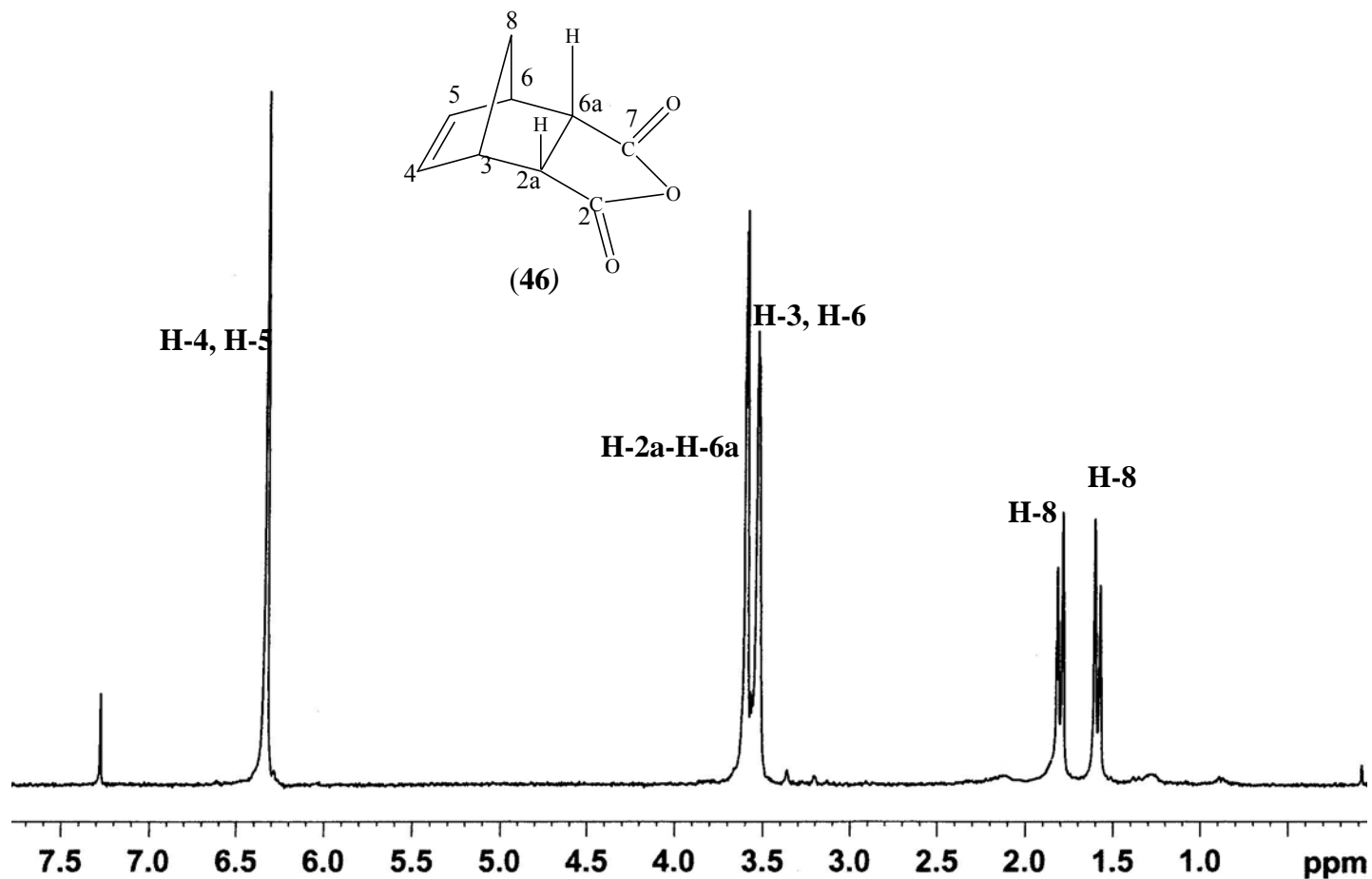
Lampiran 45: Spektroskopi RMN- ^1H Bagi Aduk *cis*-norbornena-5,6-*ekso*-dikarboksilik Anhidrida (**47**) (Sintesis Tanpa Pemanasan Cecair Ionik [Mplim] BF_4 (**29**))



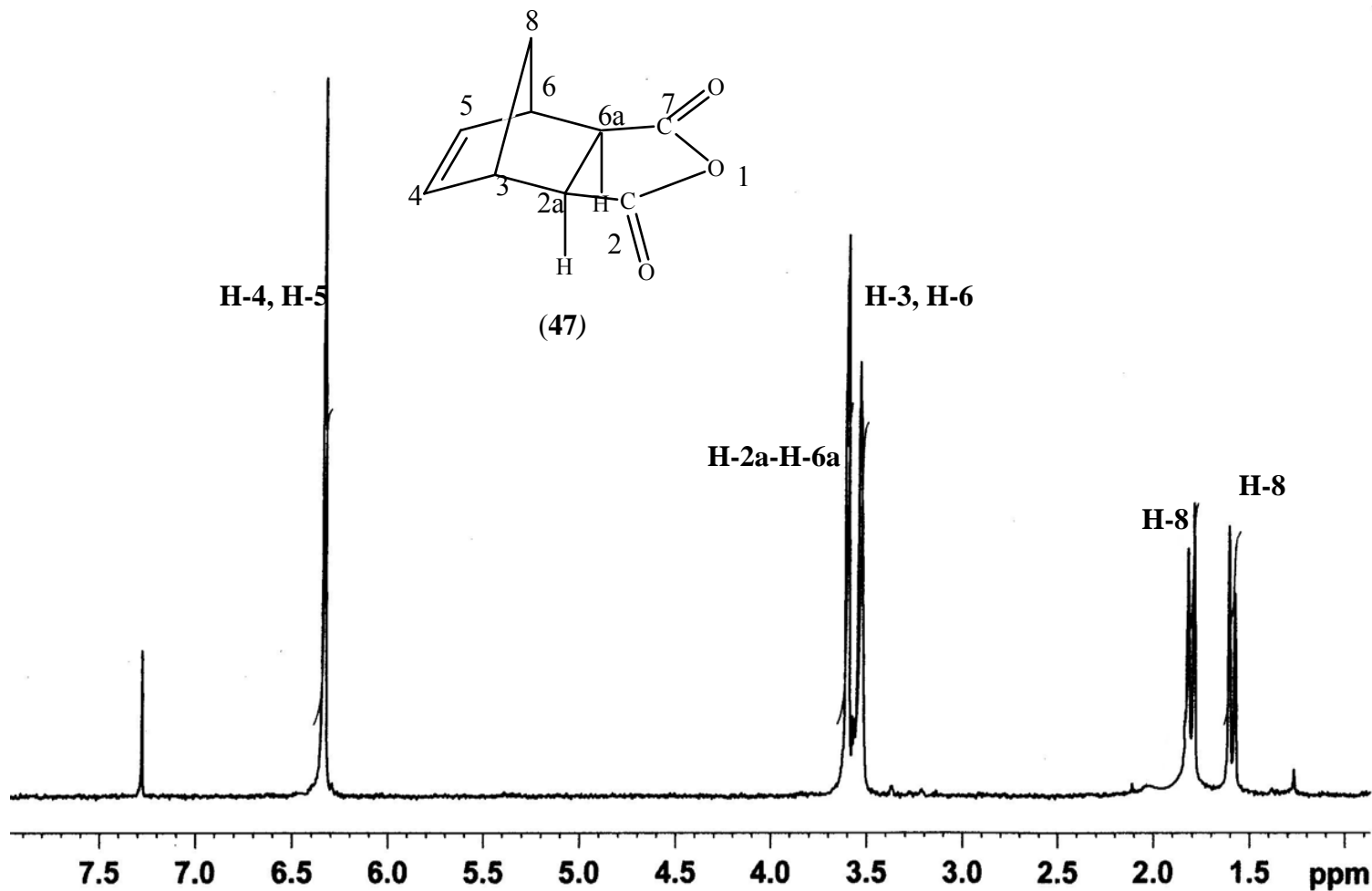
Lampiran 46: Kromotogram Bagi Aduk *cis*-norbornena-5,6-*ekso*-dikarboksilik Anhidrida (47) (Sintesis Tanpa Pemanasan Cecair Ionik [Mplim]BF₄ (29))



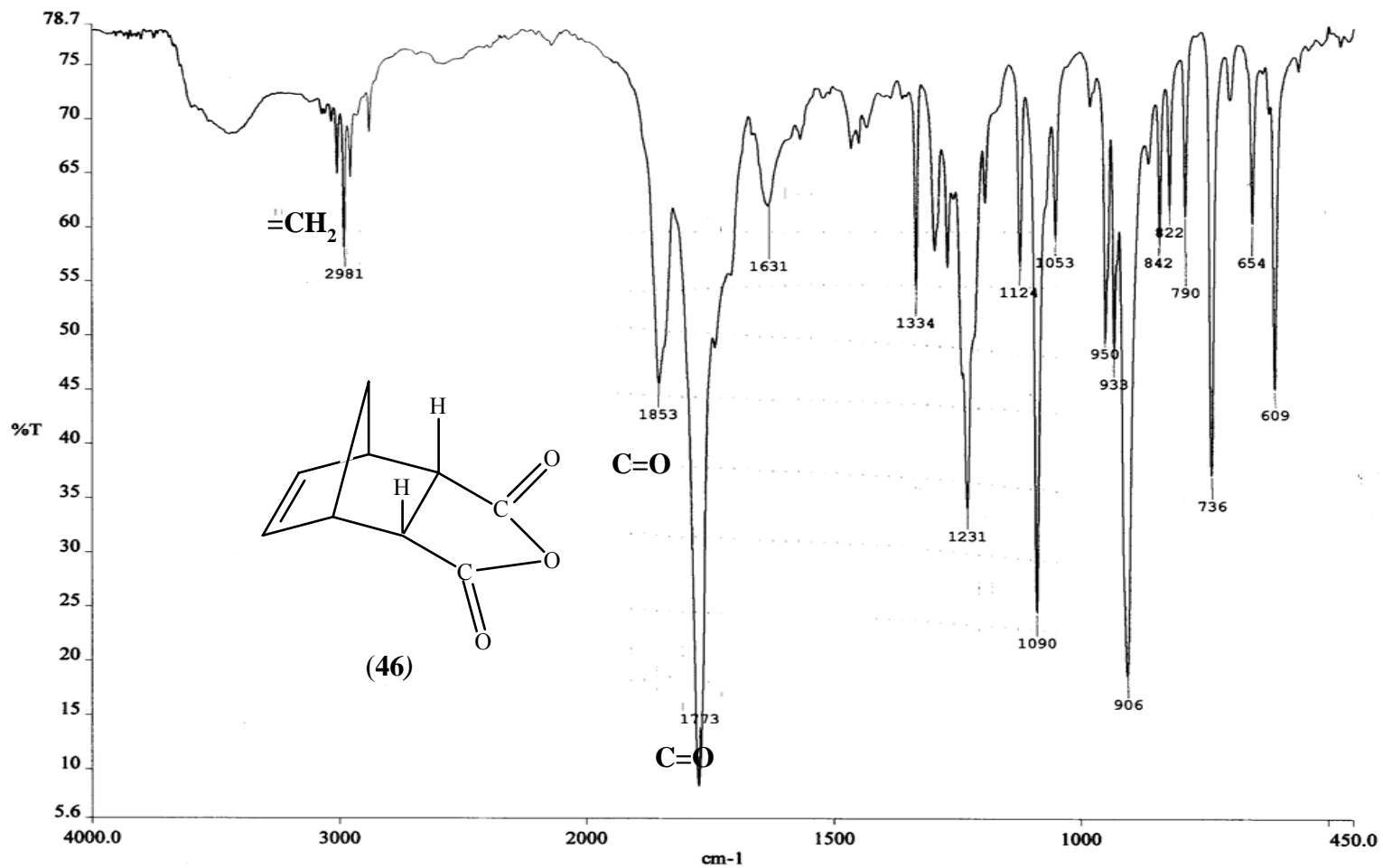
Lampiran 47: SJ Bagi *cis*-norbornena-5,6-*endo*-dikarboksilik Anhidrida (46) Dan *cis*-norbornena-5,6-*exo*-dikarboksilik Anhidrida (47) (Sintesis Tanpa Pemanasan Cecair Ionik [Mplim]BF₄ (29))



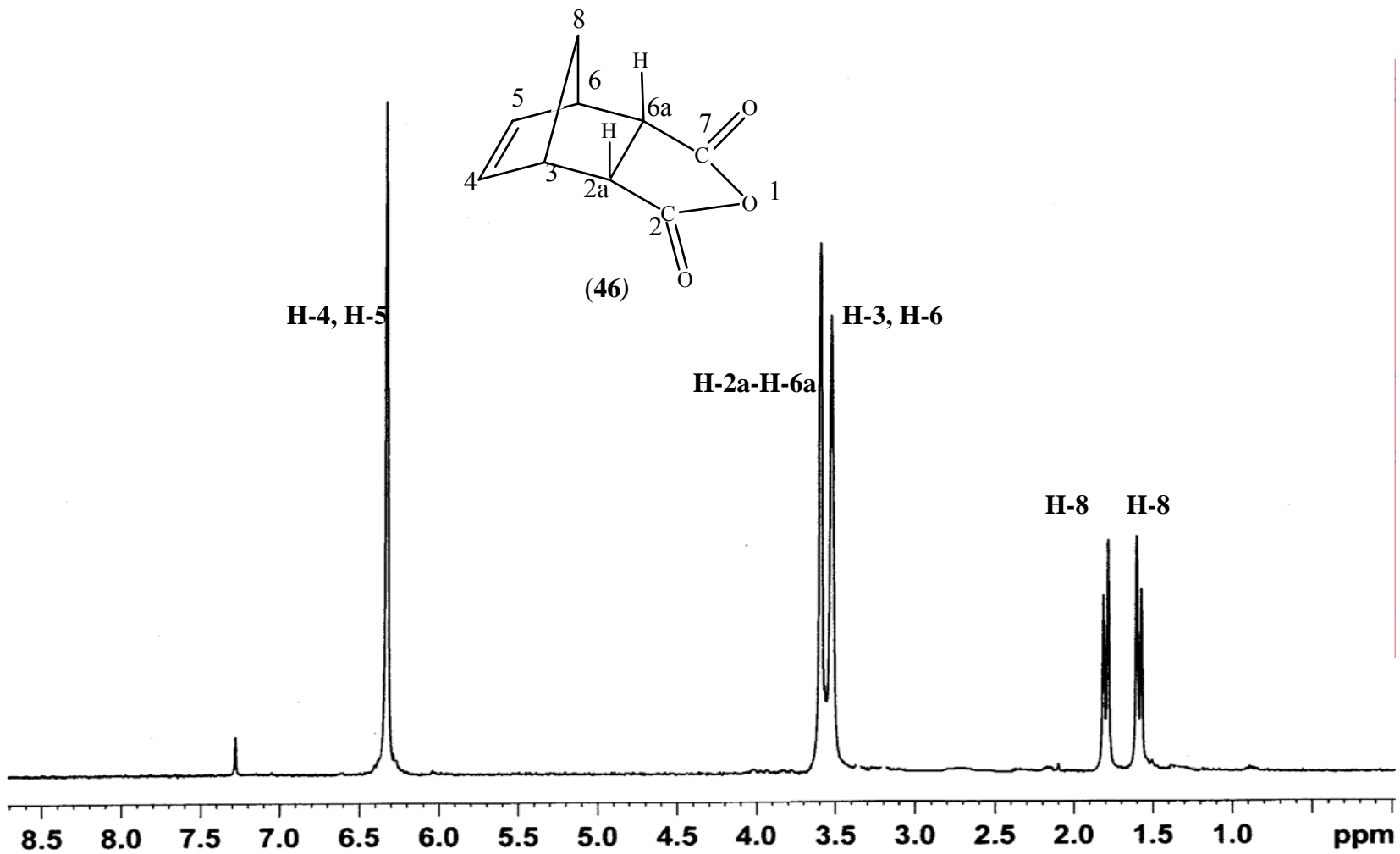
Lampiran 48: Spektroskopi RMN- ^1H Bagi *cis*-norbornena-5,6-*endo*-dikarboksilik Anhidrida (**46**) (Sintesis Tanpa Pemanasan Cecair Ionik $[\text{Mpplim}]\text{BF}_4$ (**29**) Dan Pemisahan Melalui K.L.N penyediaan)



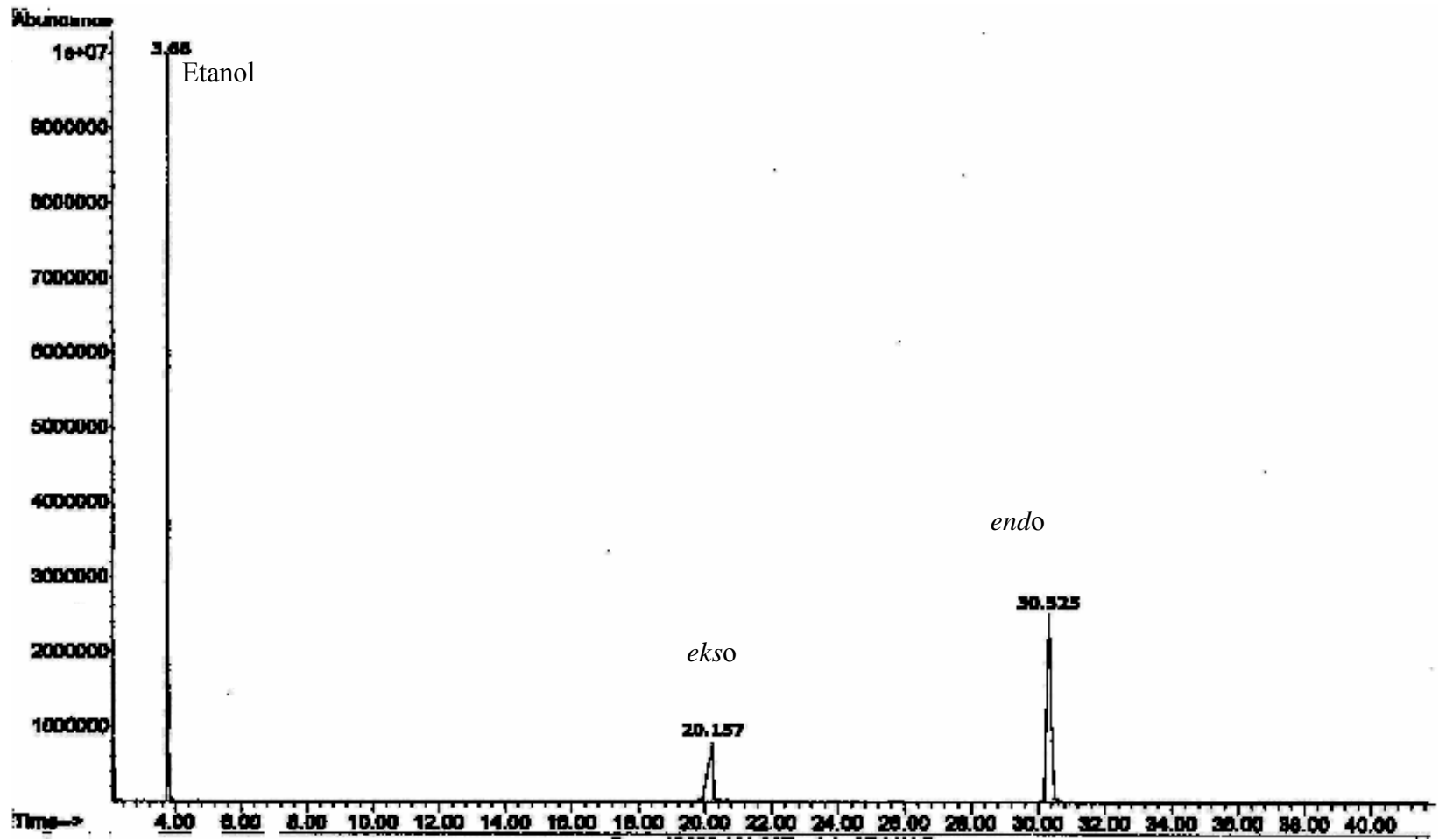
Lampiran 49: Spektroskopi RMN- ^1H Bagi *cis*-norbornena-5,6-*ekso*-dikarboksilik Anhidrida (**47**) (Sintesis Tanpa Pemanasan Cecair Ionik $[\text{Mpplim}]\text{BF}_4$ (**29**) Dan Pemisahan Melalui K.L.N Penyediaan)



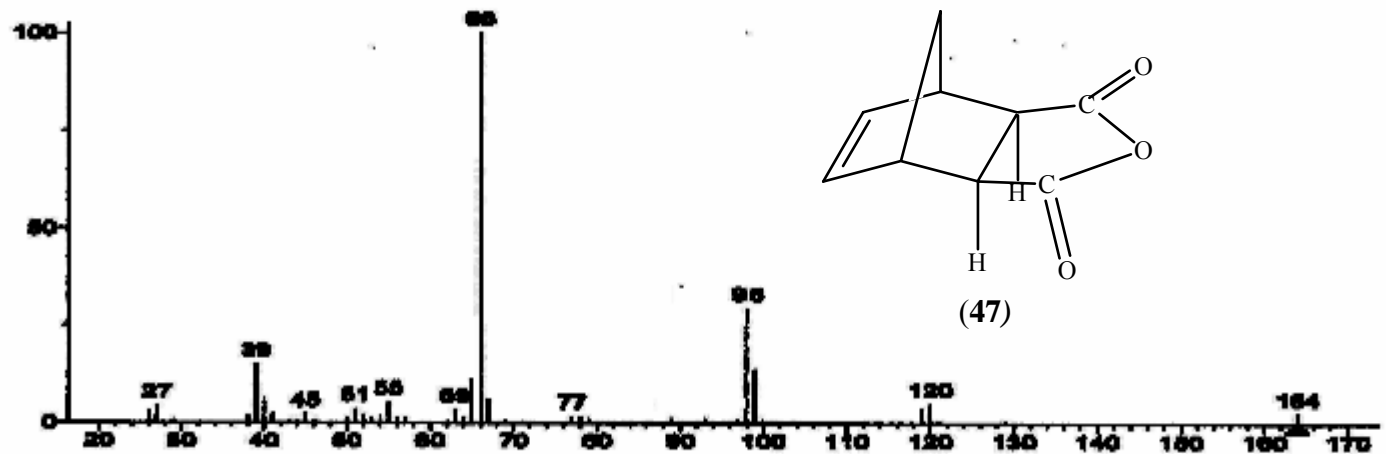
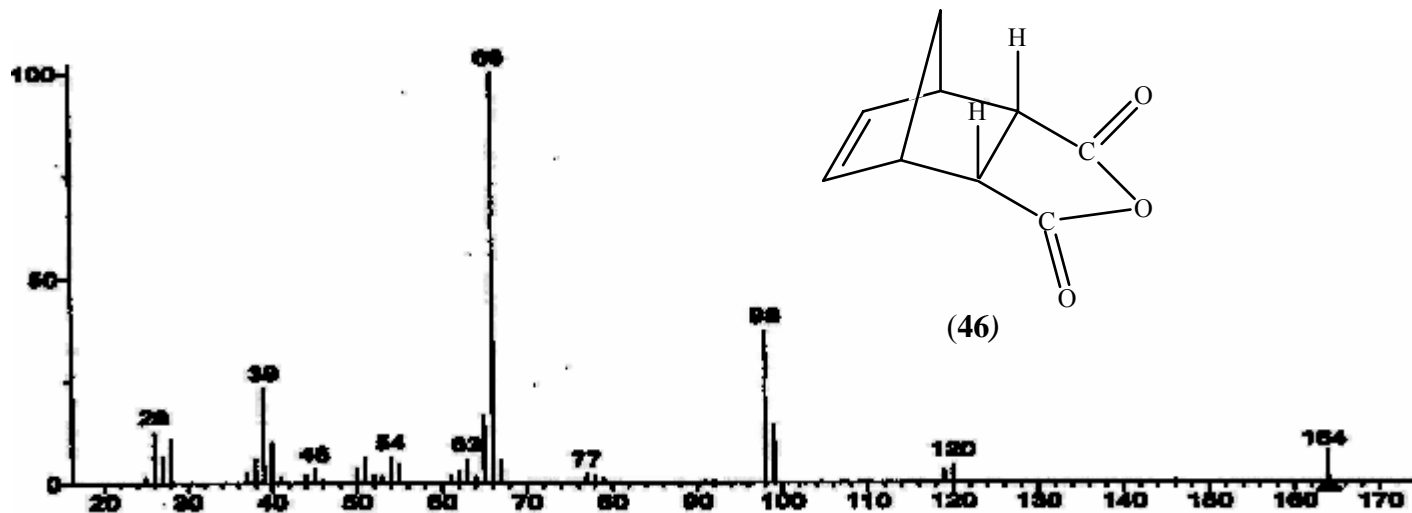
Lampiran 50: Spektroskopi IM Bagi Aduk *cis*-norbornena-5,6-*endo*-dikarboksilik Anhidrida (46) (Sintesis Menggunakan Pelarut Etil Asetat)



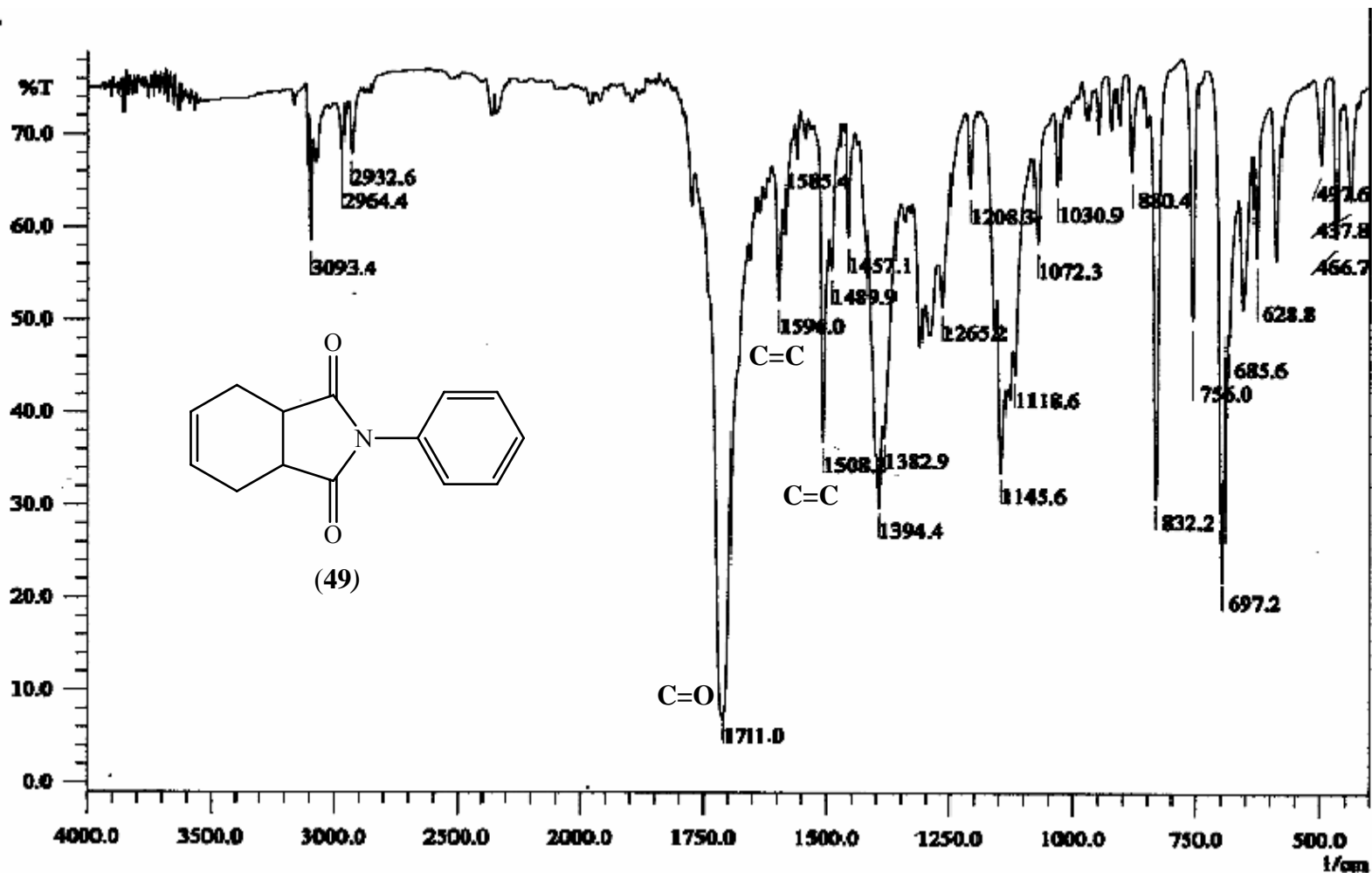
Lampiran 51: Spektroskopi RMN- ^1H Bagi Aduk *cis*-norbornena-5,6-*endo*-dikarboksilik Anhidrida (46) (Sintesis Menggunakan Pelarut Etil Asetat)



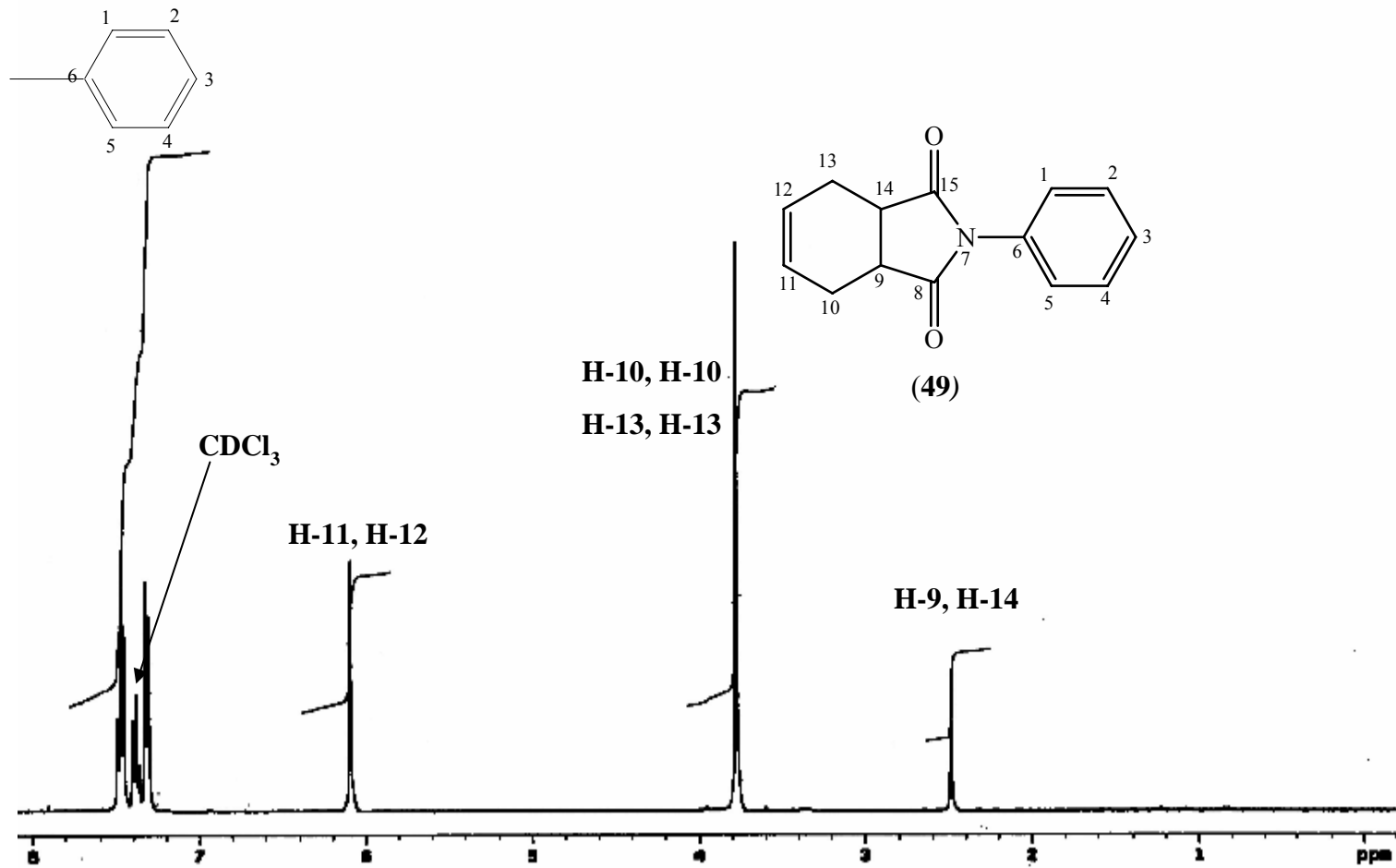
Lampiran 52: Kromotogram Bagi Aduk *cis*-norbornena-5,6-*endo*-dikarboksilik Anhidrida (46) (Sintesis Menggunakan Pelarut Etil Asetat)



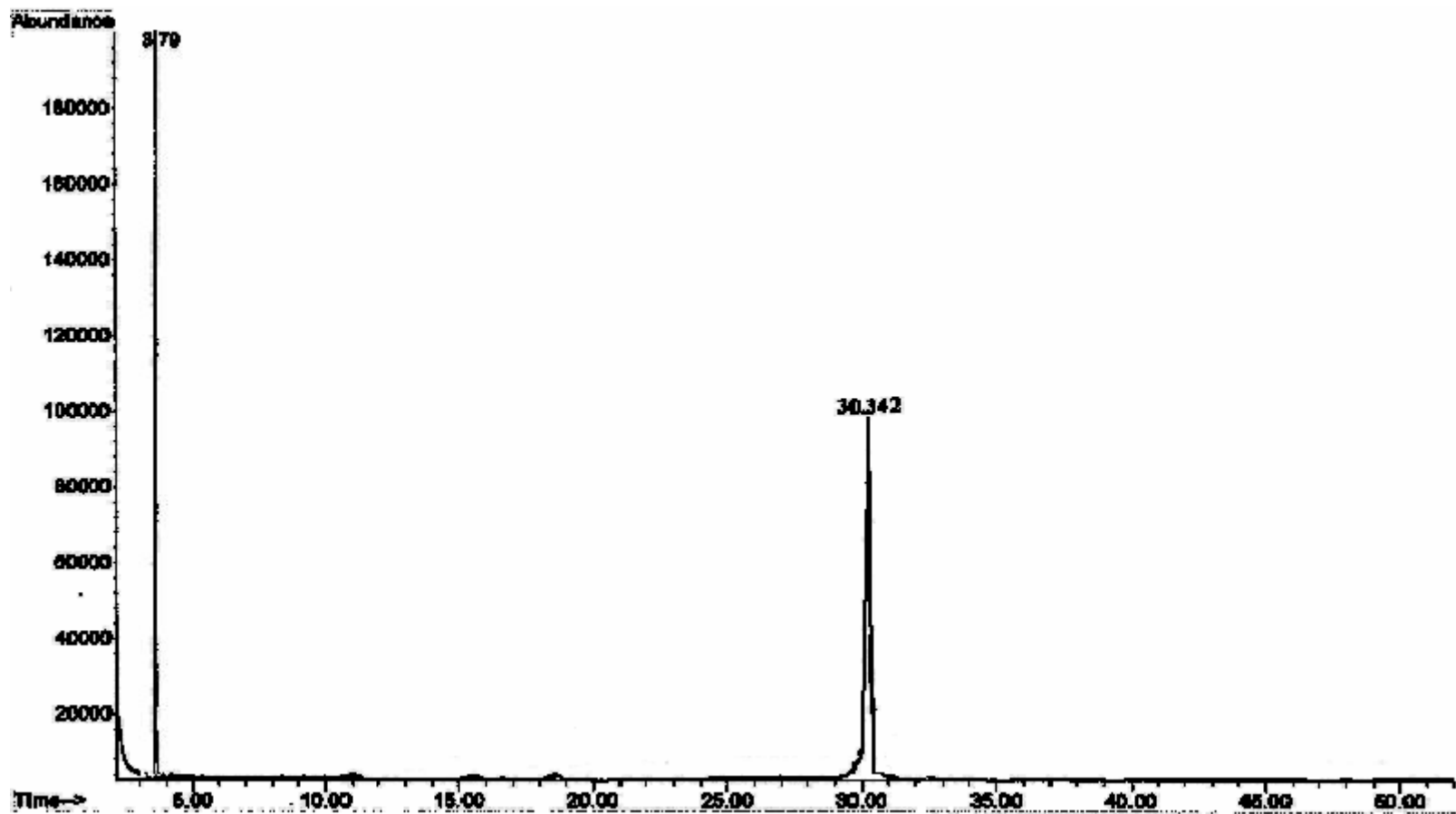
Lampiran53: SJ Bagi *cis*-norbornena-5,6-*endo*-dikarboksilik Anhidrida (46) Dan *cis*-norbornena-5,6-*ekso*-dikarboksilik Anhidrida (47) (Sintesis Menggunakan Pelarut Etil Asetat)



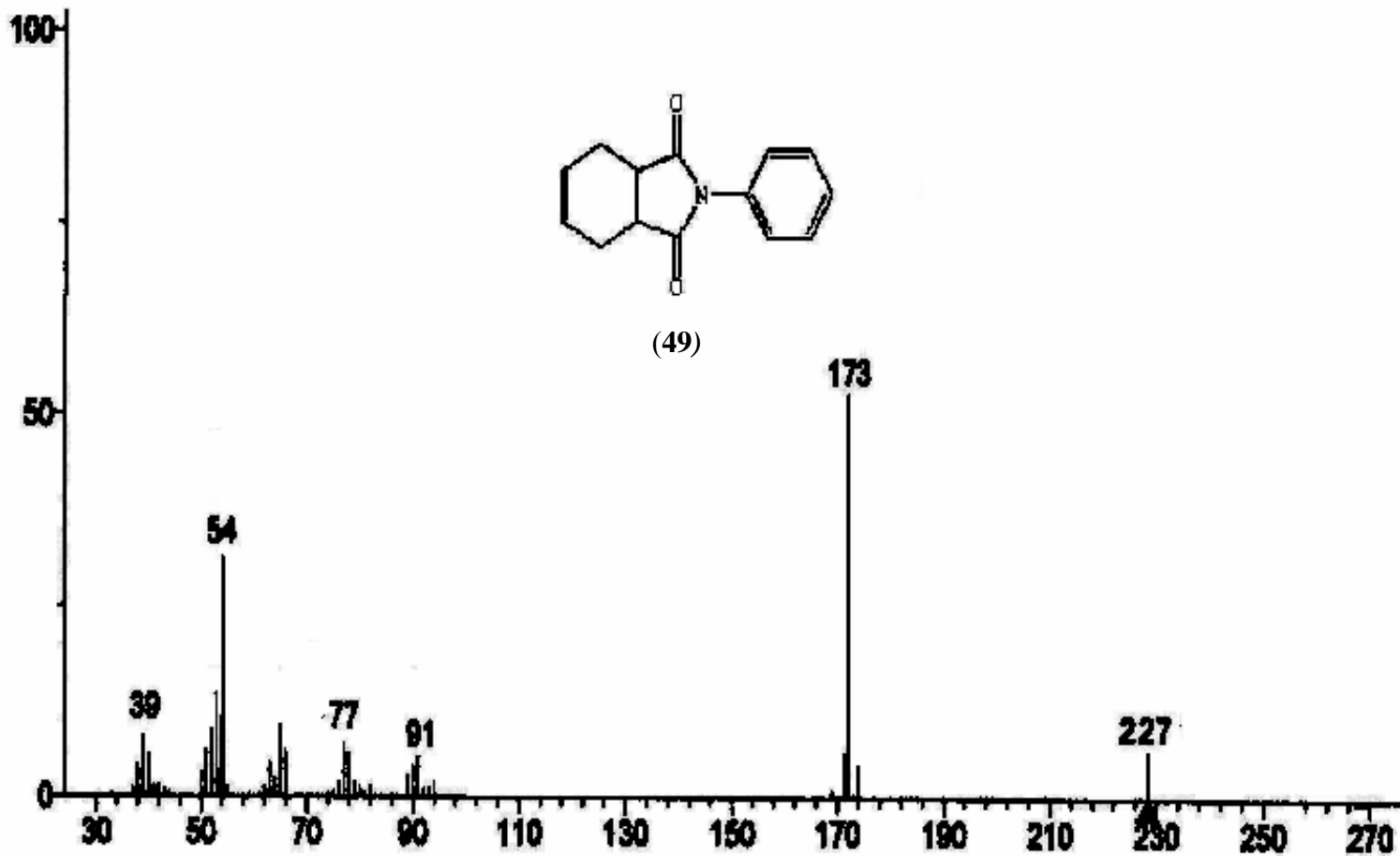
Lampiran 54: Spektroskopi IM Bagi *N*-fenil-4-sikloheksen-1,2-dikarboksimida (49) (Sintesis Melalui Pemanasan Cecair Ionik [Mpplim]BF₄ (29))



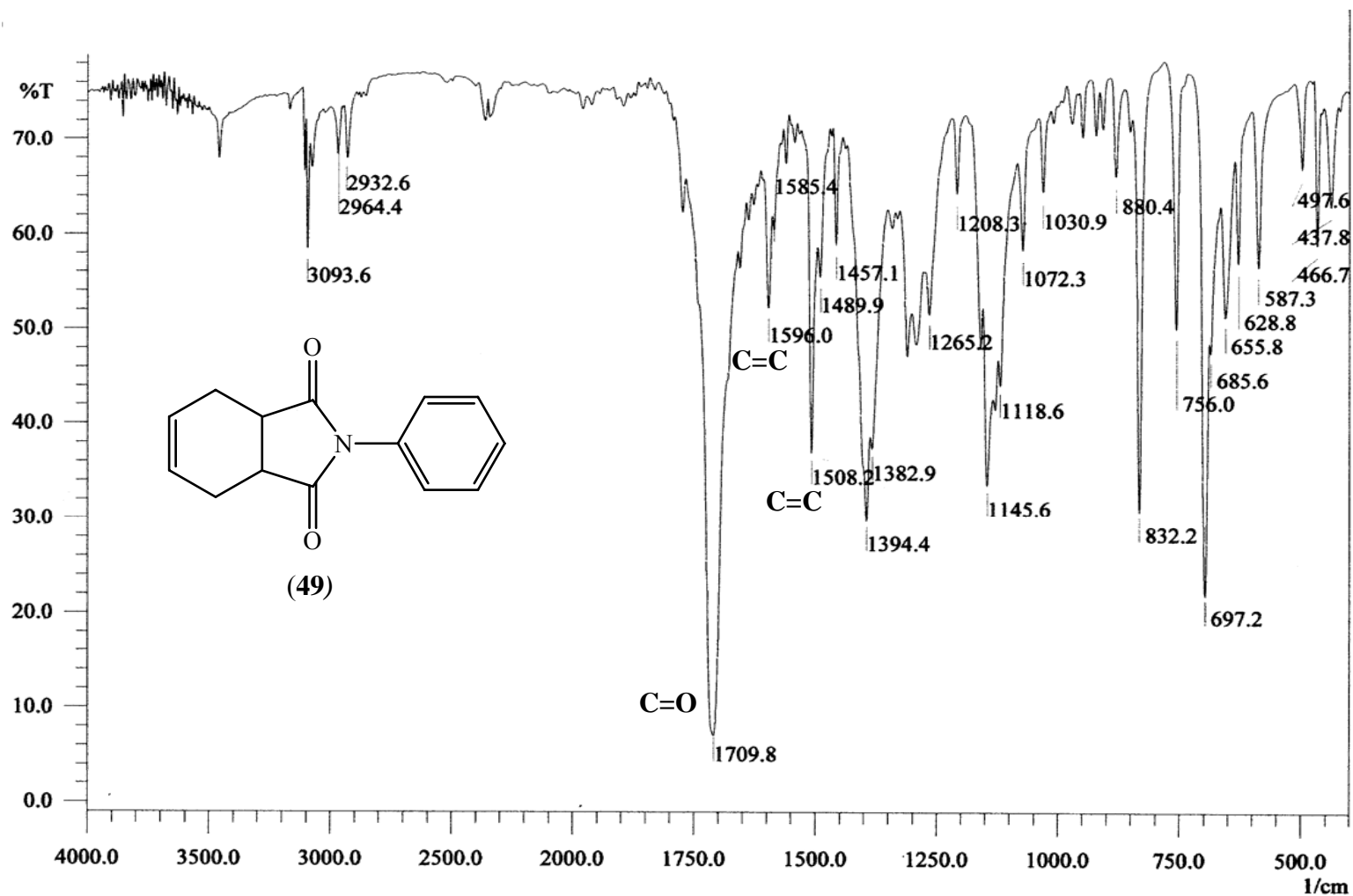
Lampiran 55: Spektroskopi RMN- ^1H Bagi *N*-fenil-4-sikloheksen-1,2-dikarboksimida (**49**) (Sintesis Melalui Pemanasan Cecair Ionik $[\text{Mpplim}]\text{BF}_4$ (**29**))



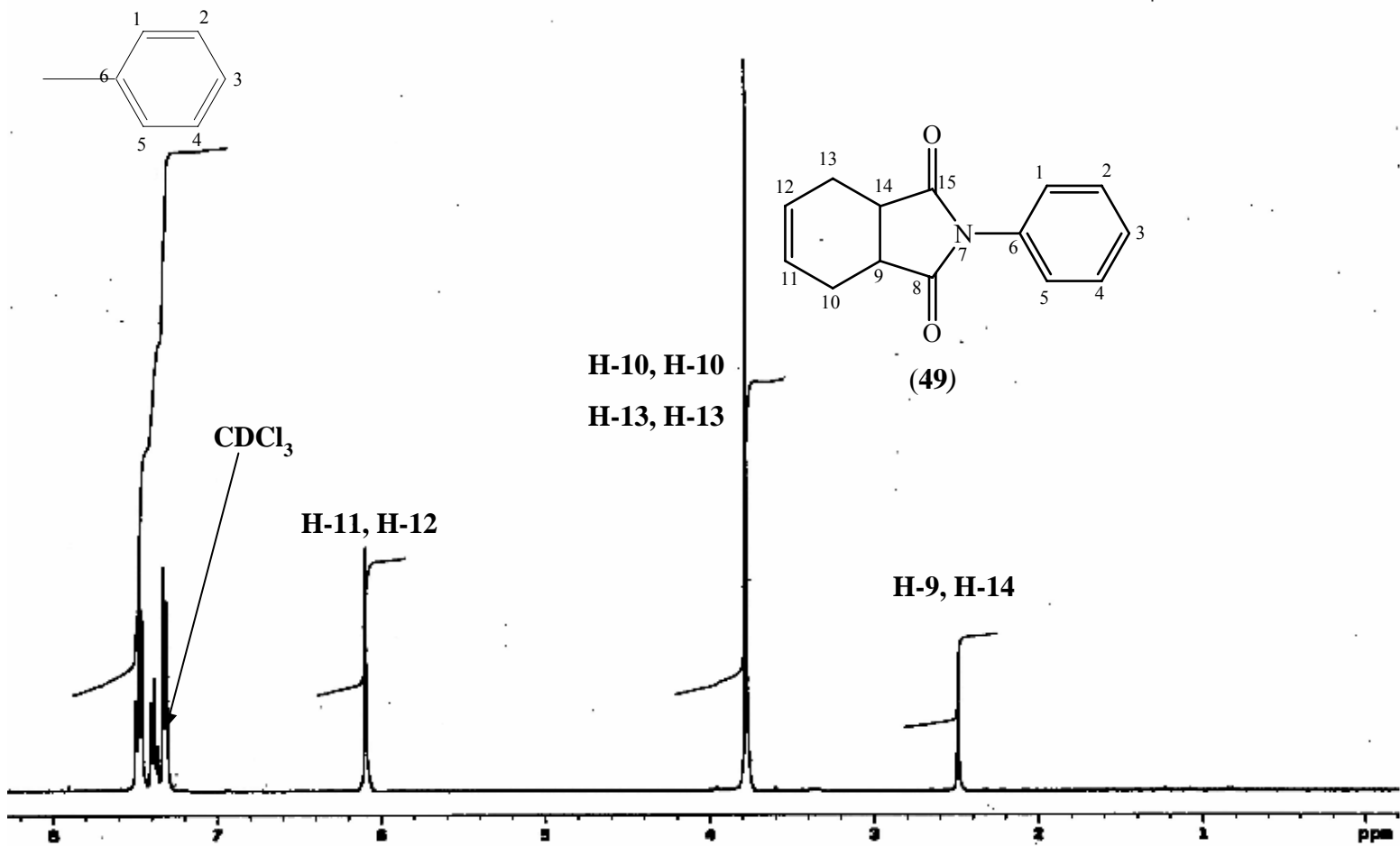
Lampiran 56: Kromotogram Bagi *N*-fenil-4-sikloheksen-1,2-dikarboksimida (**49**) (Sintesis Melalui Pemanasan Cecair Ionik [Mpplim]BF₄ (**29**))



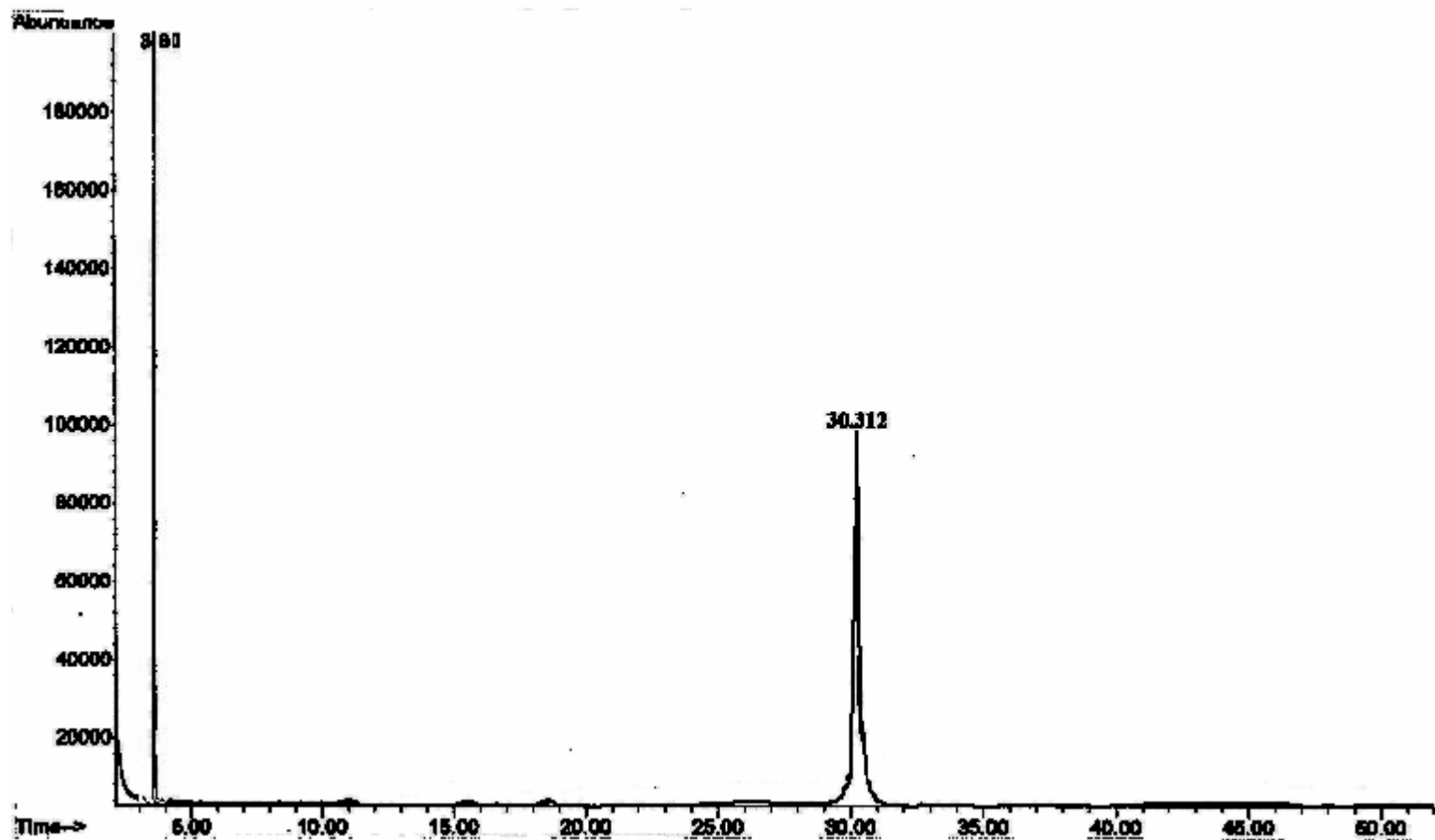
Lampiran 57: SJ Bagi *N*-fenil-4-sikloheksen-1,2-dikarboksimida (49) (Sintesis Melalui Pemanasan Cecair Ionik [Mpplim]BF₄ (29))



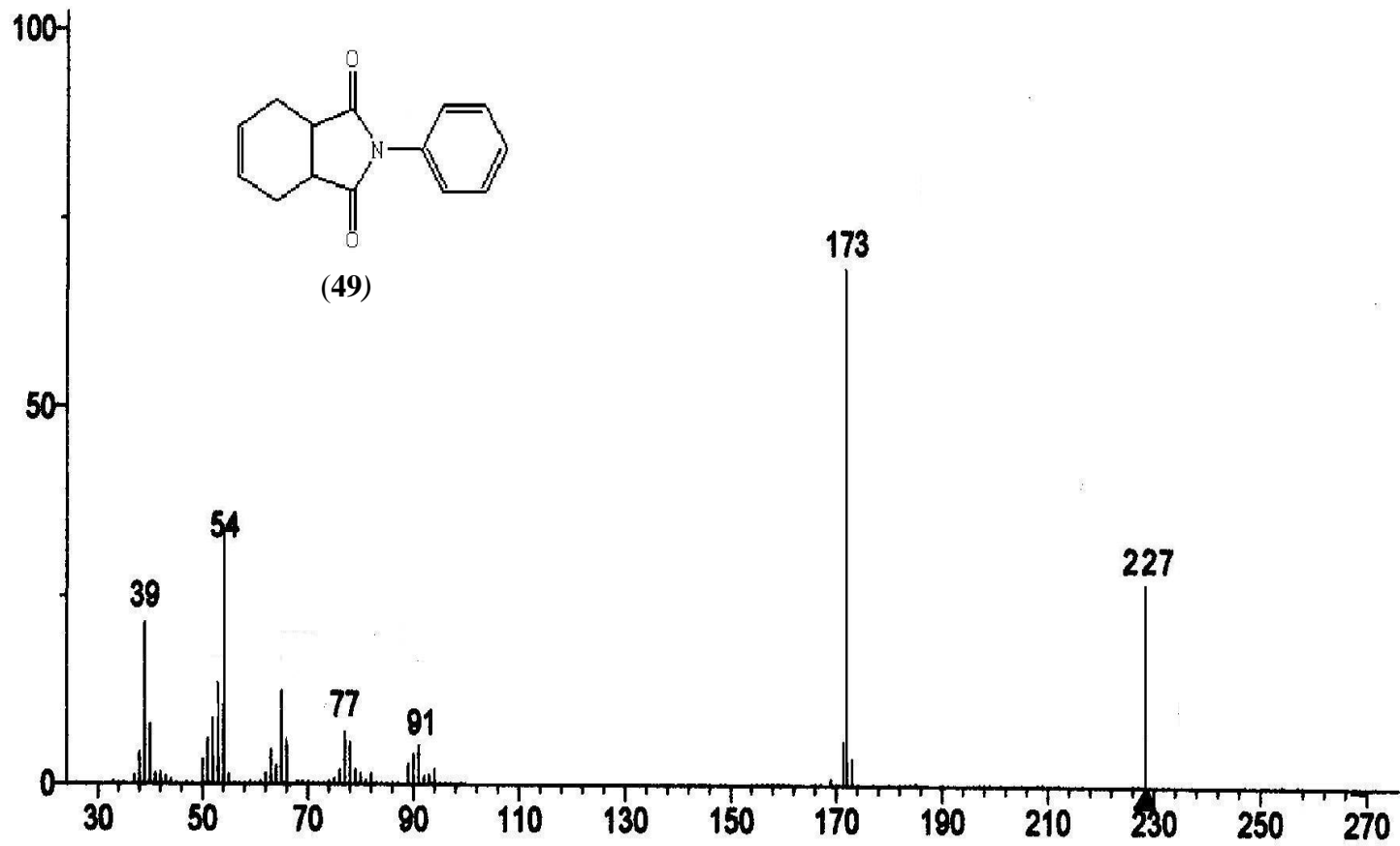
Lampiran 58: Spektroskopi IM Bagi *N*-fenil-4-sihloheksen-1,2-dikarboksimida (49) (Sintesis Tanpa Pemanasan Cecair Ionik [Mplim]BF₄ (29))



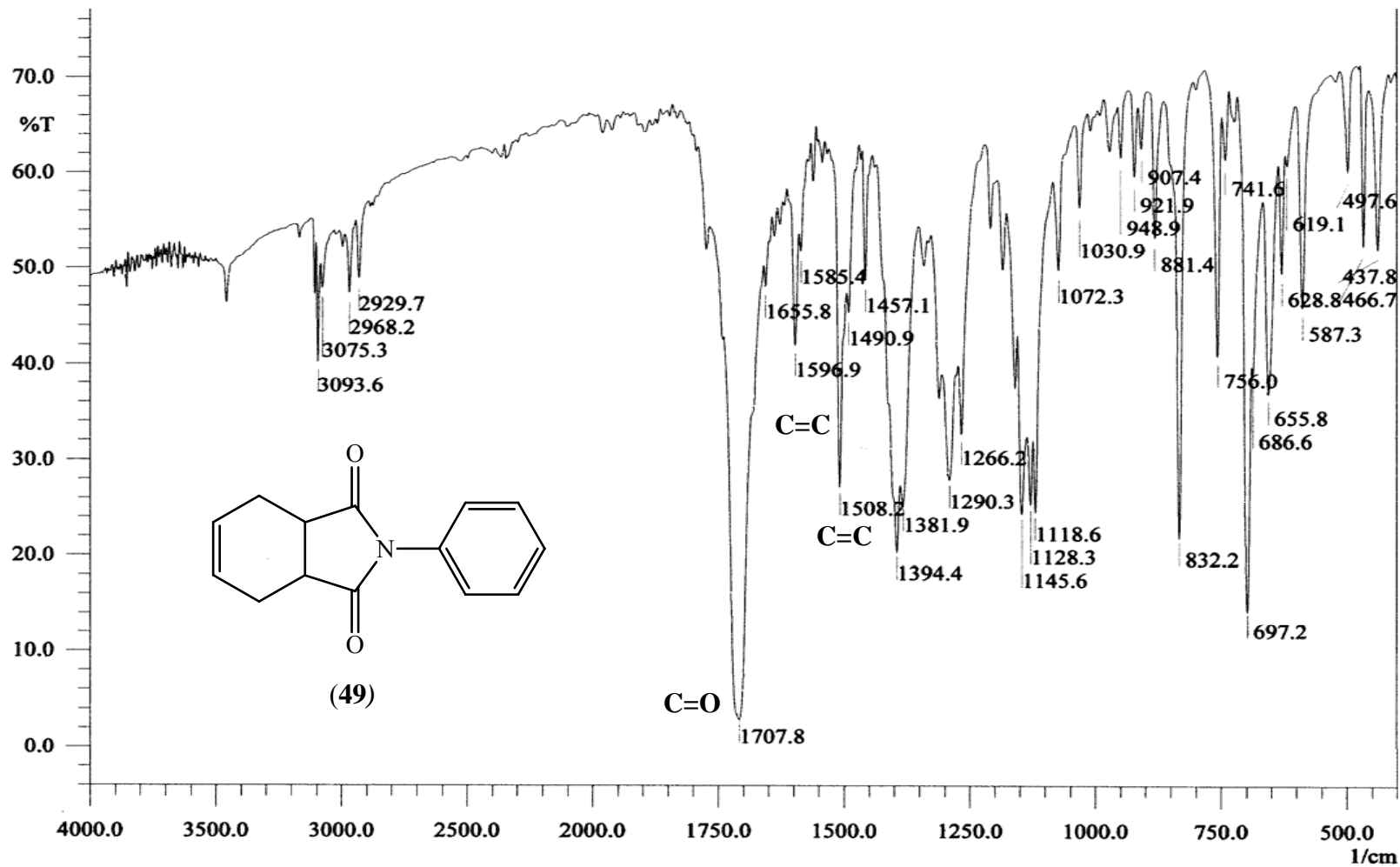
Lampiran 59: Spektroskopi RMN- ^1H Bagi *N*-fenil-4-sikloheksen-1,2-dikarboksimida (**49**) (Sintesis Tanpa Pemanasan Cecair Ionik $[\text{Mplim}]\text{BF}_4$ (**29**))



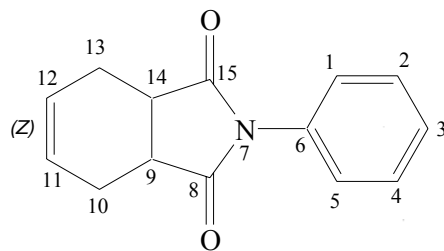
Lampiran 60: Kromotogram Bagi *N*-fenil-4-sikloheksen-1,2-dikarboksimida (**49**)(Sintesis Tanpa Pemanasan Cecair Ionik [Mpplim]BF₄ (**29**))



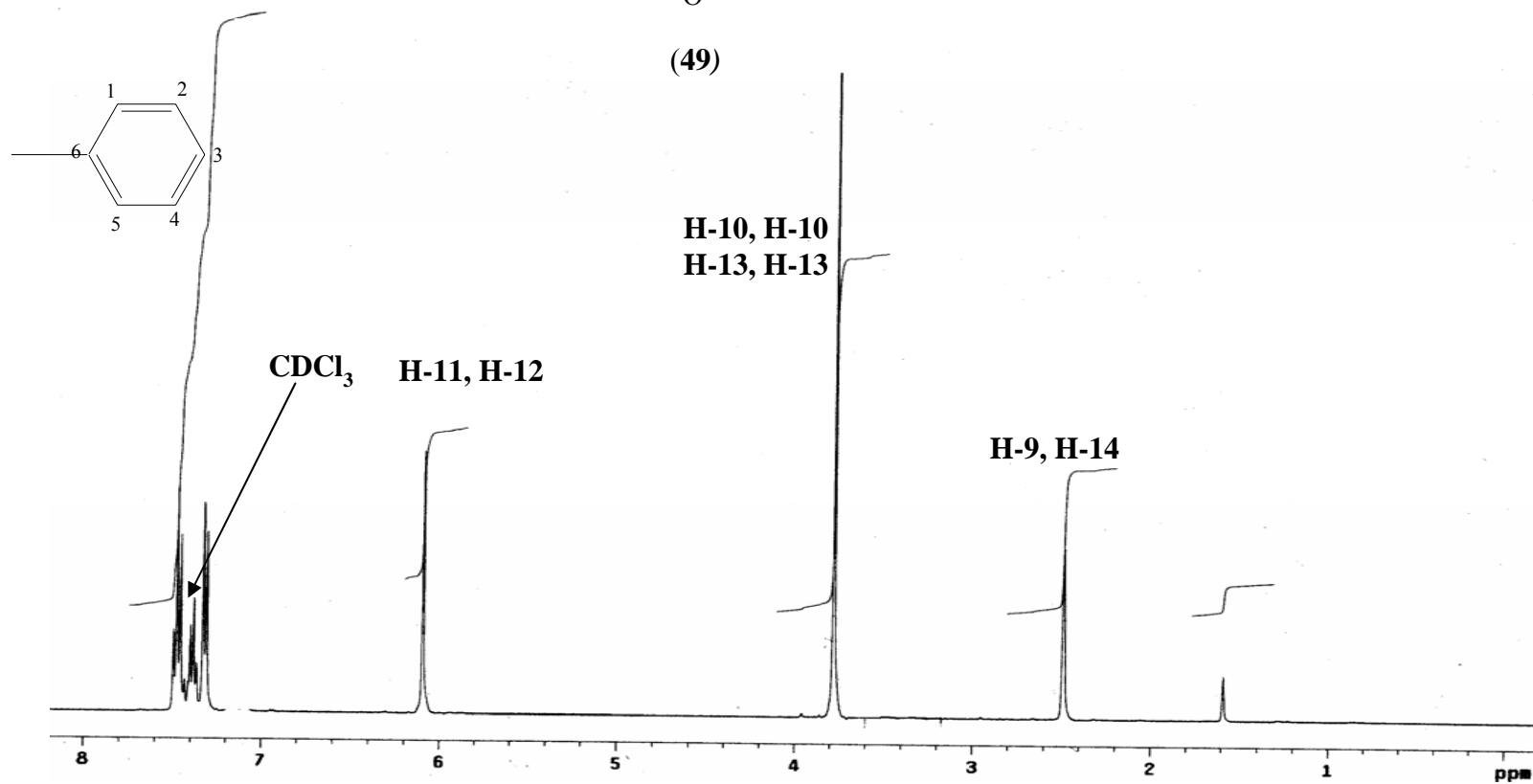
Lampiran 61: SJ Bagi *N*-fenil-4-sikloheksen-1,2-dikarboksimida (49) (Sintesis Tanpa Pemanasan Cecair Ionik [Mpplim]BF₄ (29)



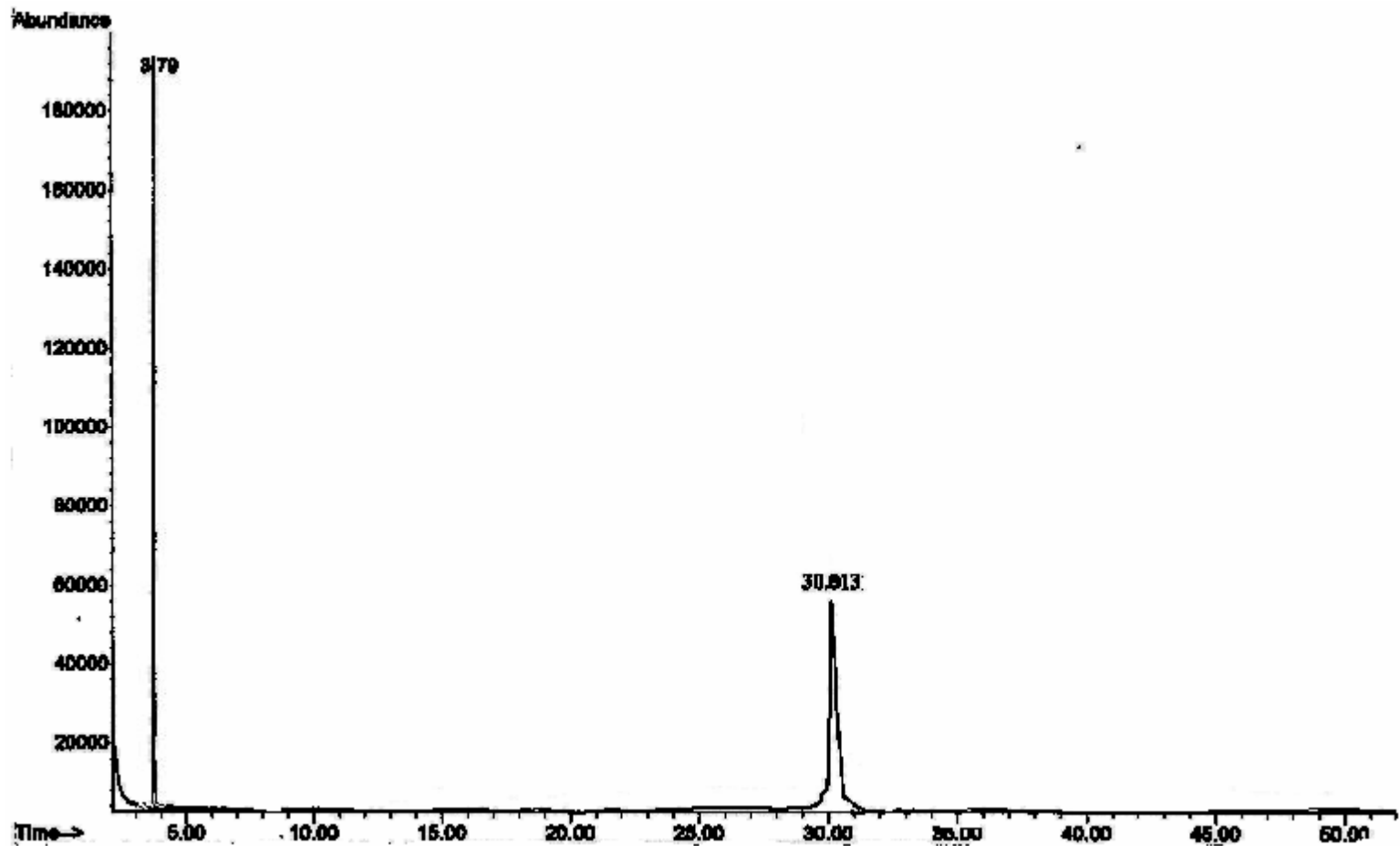
Lampiran 62: Spektroskopi IM *N*-fenil-4-sikloheksen-1,2-dikarboksimida (49) (Sintesis Menggunakan Pelarut *p*-Xilen)



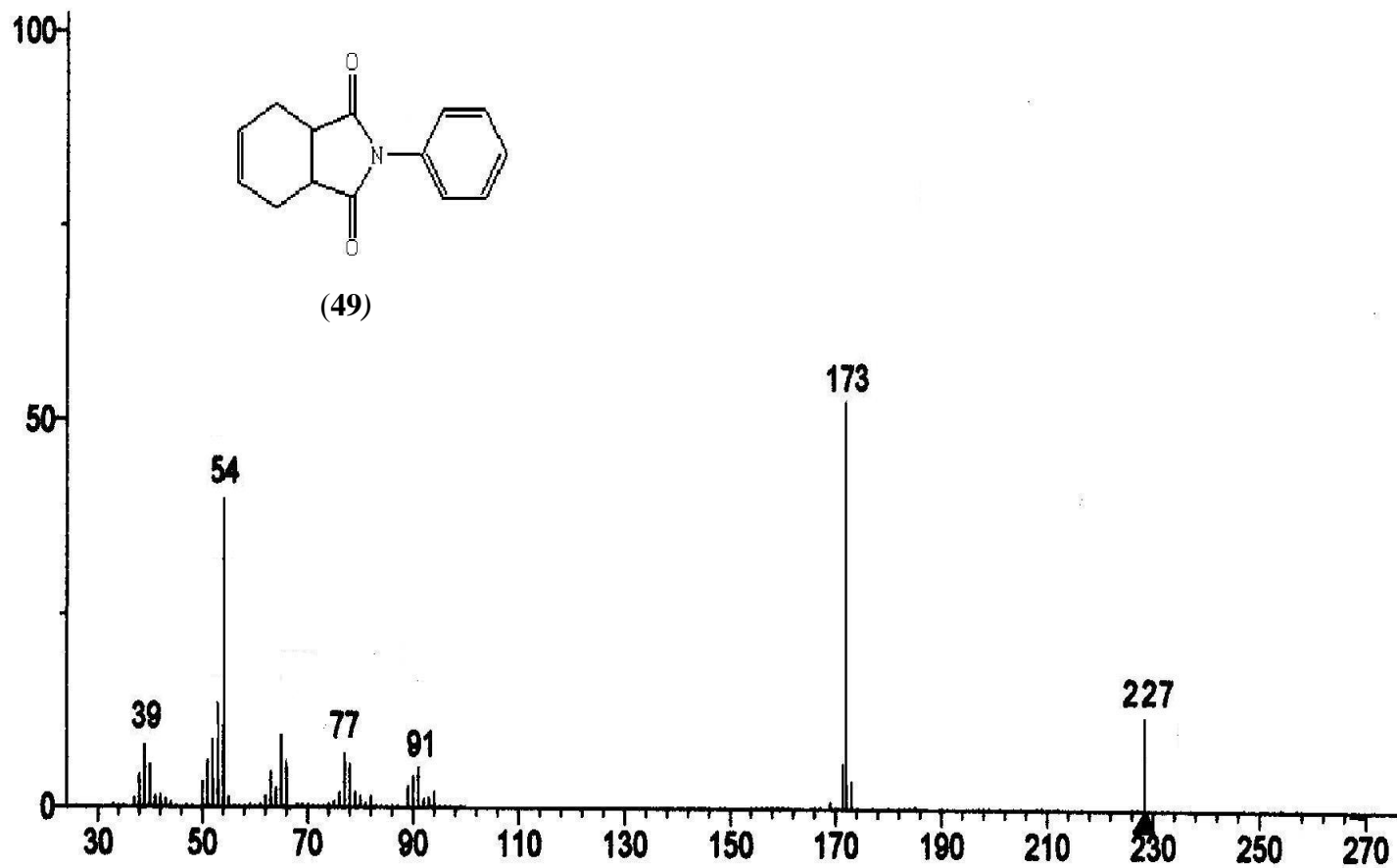
(49)



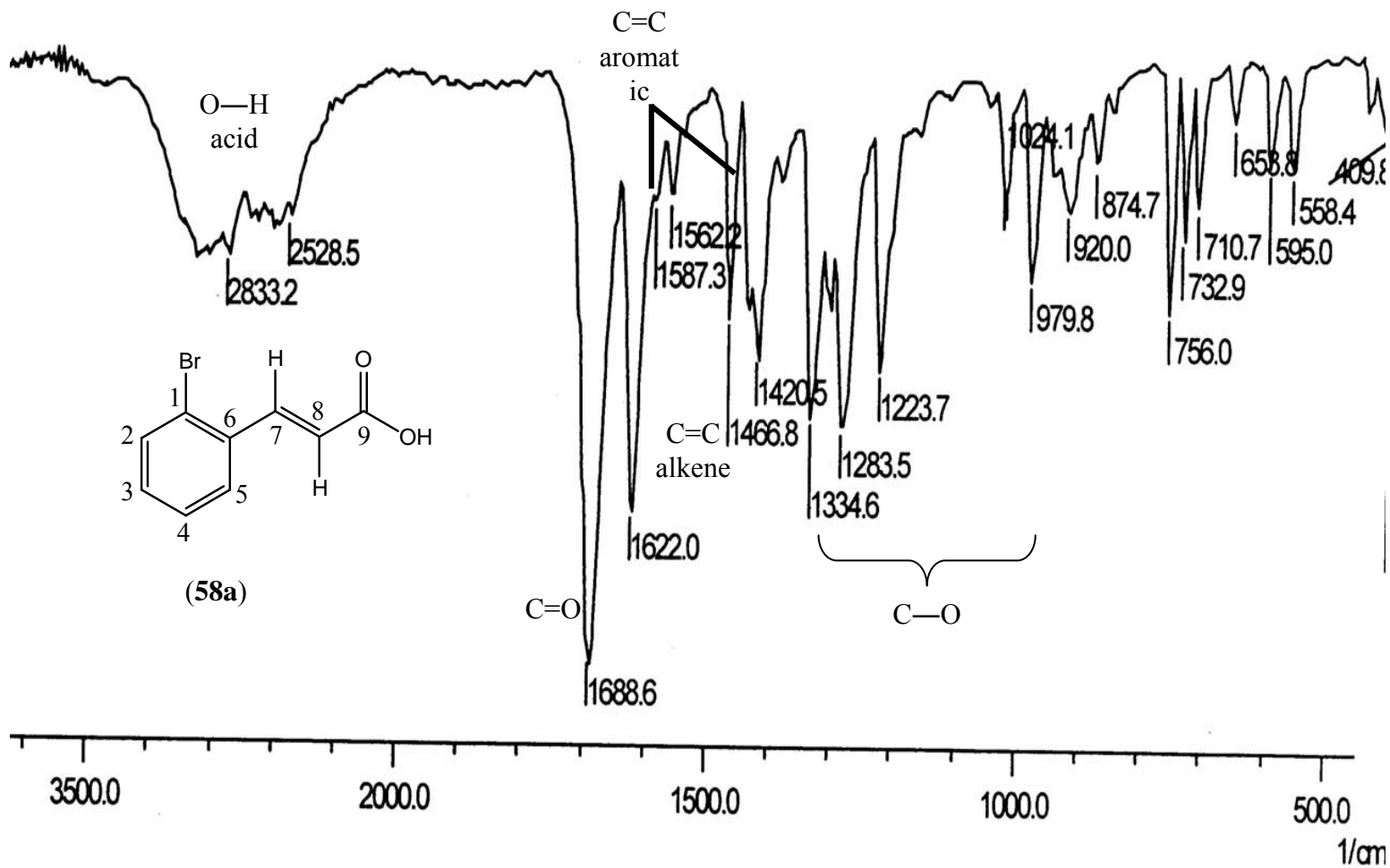
Lampiran 63: Spektroskopi RMN-¹H Bagi *N*-fenil-4-sikloheksen-1,2-dikarboksimida (49) (Sintesis Menggunakan Pelarut *p*-Xilen)



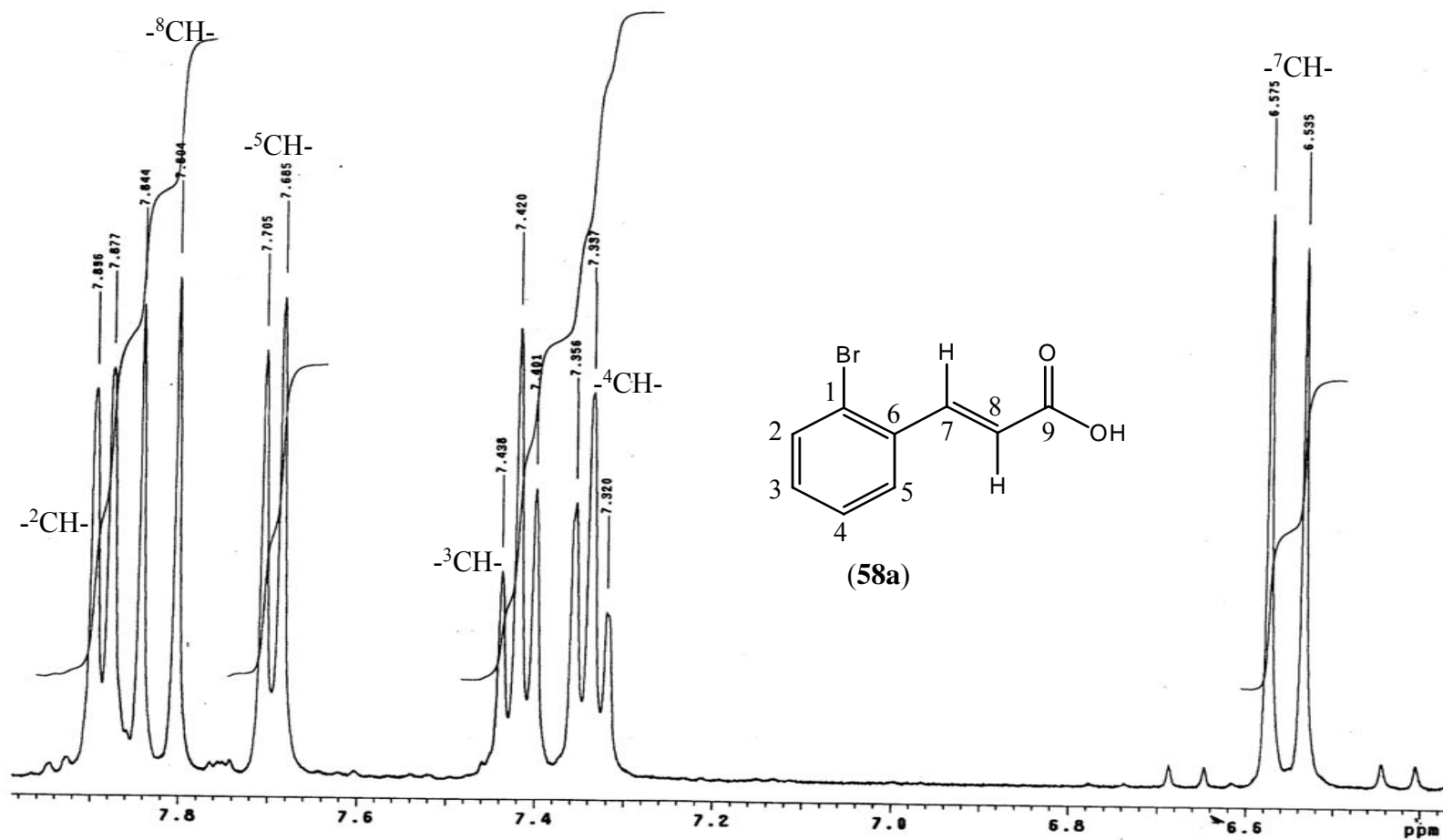
Lampiran 64: Kromotogram Bagi *N*-fenil-4-sikloheksen-1,2-dikarboksimida (**49**) (Sintesis Menggunakan Pelarut *p*-Xilen)



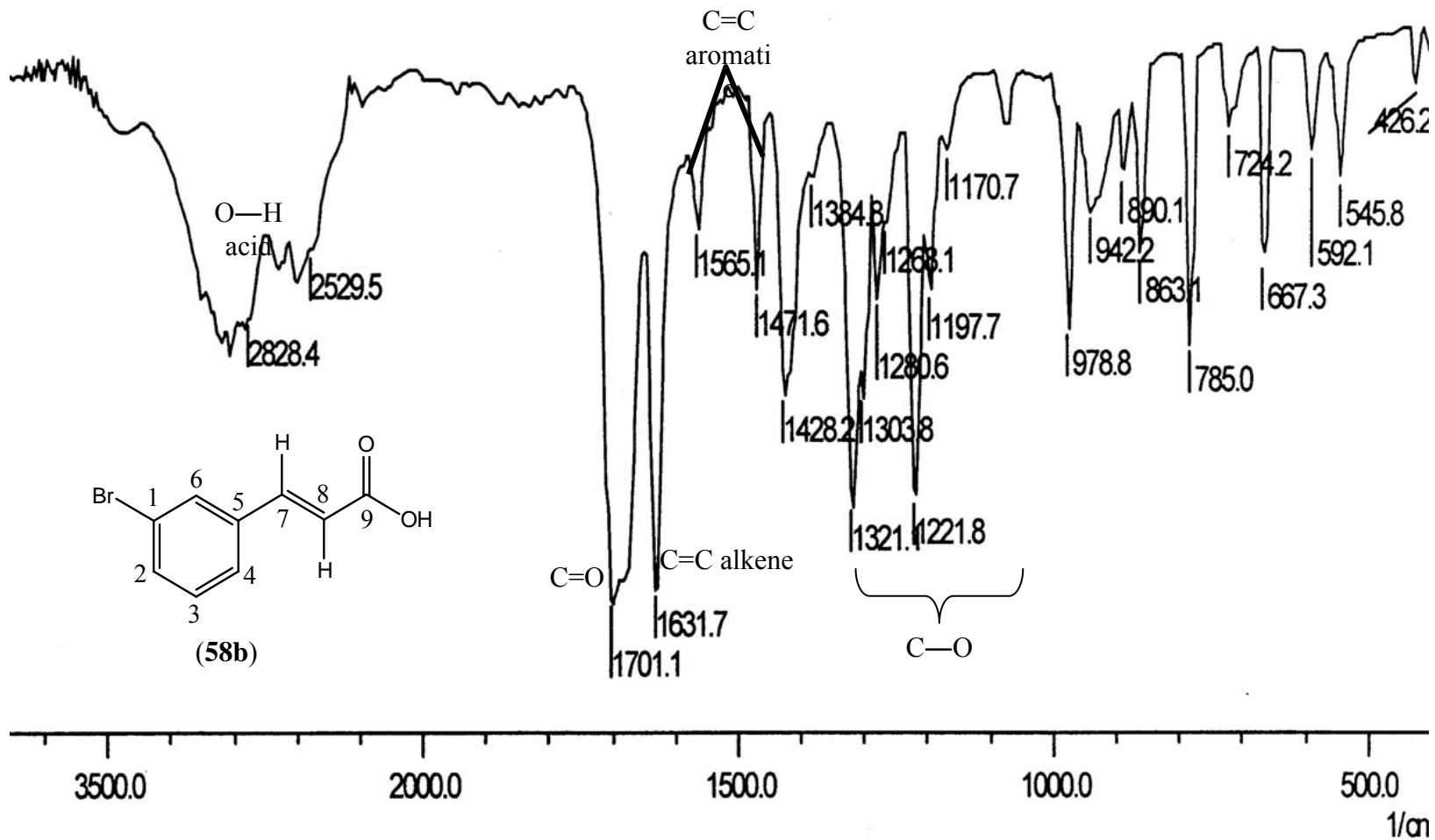
Lampiran 65: SJ Bagi *N*-fenil-4-sikloheksen-1,2-dikarboksimida (49) (Sintesis Menggunakan Pelarut *p*-Xilen)



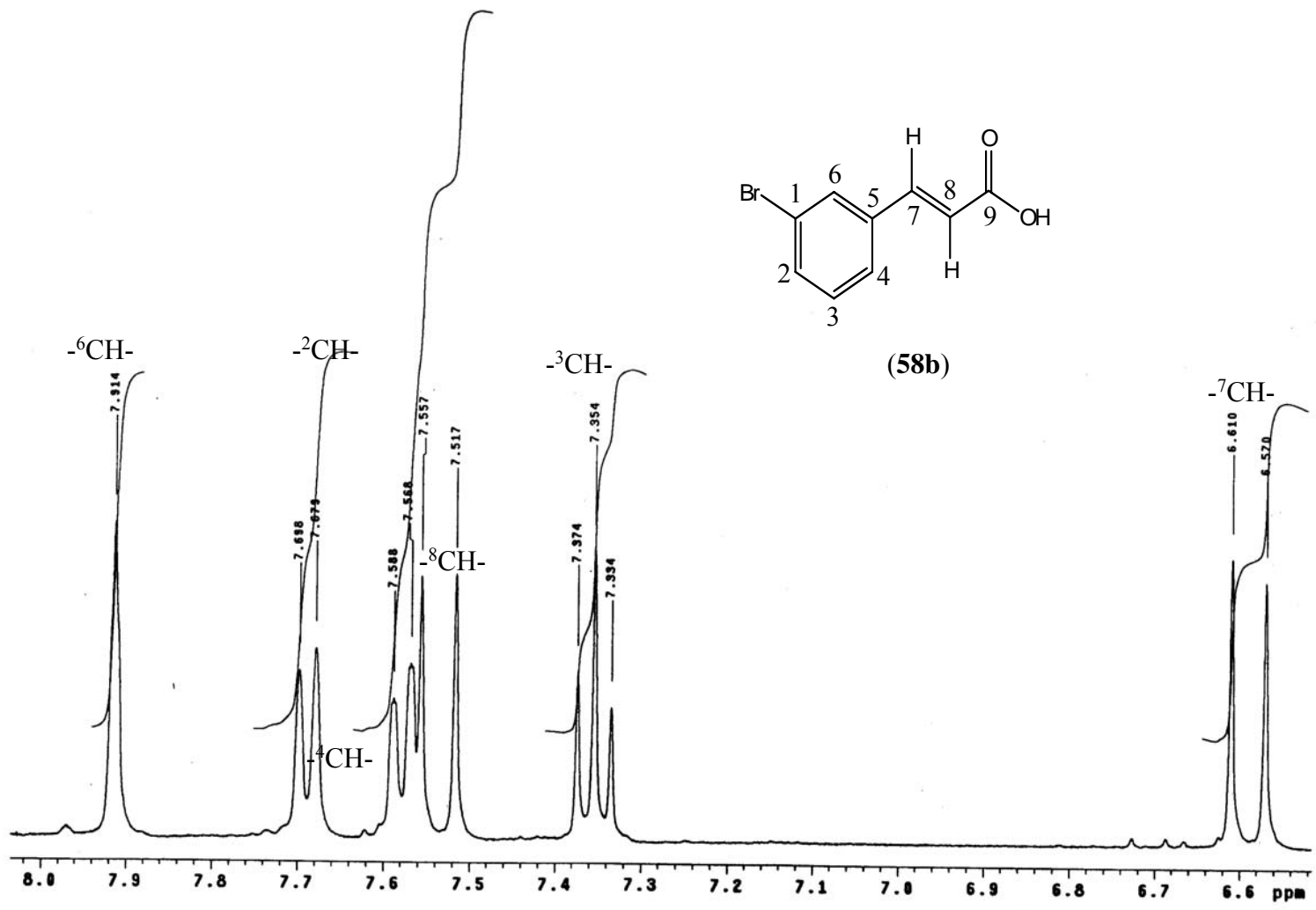
Lampiran 71: Spektrum IM Asid *o*-bromosinnamik (**58a**) (Sintesis Dalam [Bmplim]CF₃SO₂)



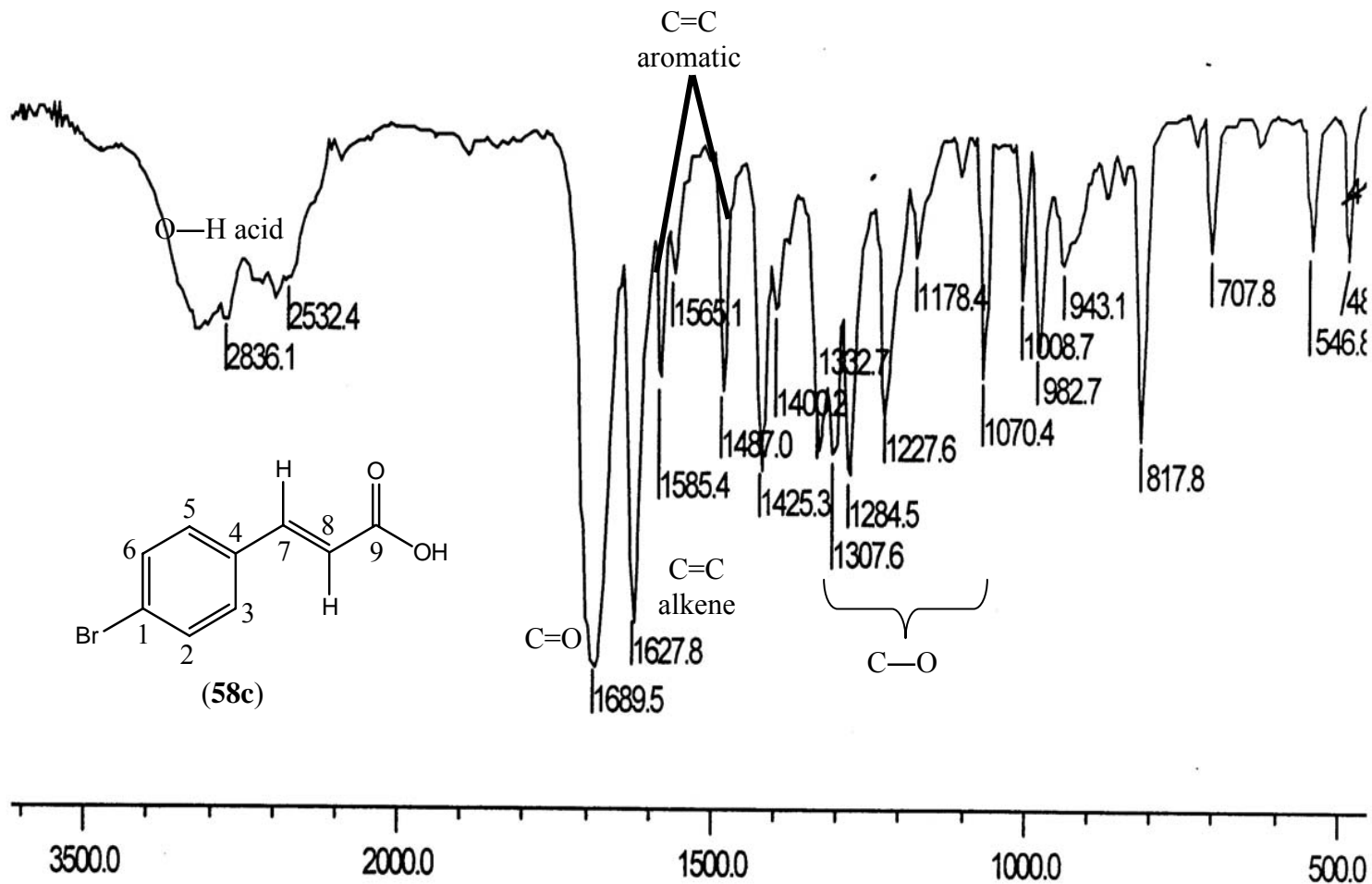
Lampiran 72: Spektrum RMN- ^1H Asid *o*-bromosinnamik (58a) (Sintesis Dalam $[\text{Bmplim}]\text{CF}_3\text{SO}_3$)



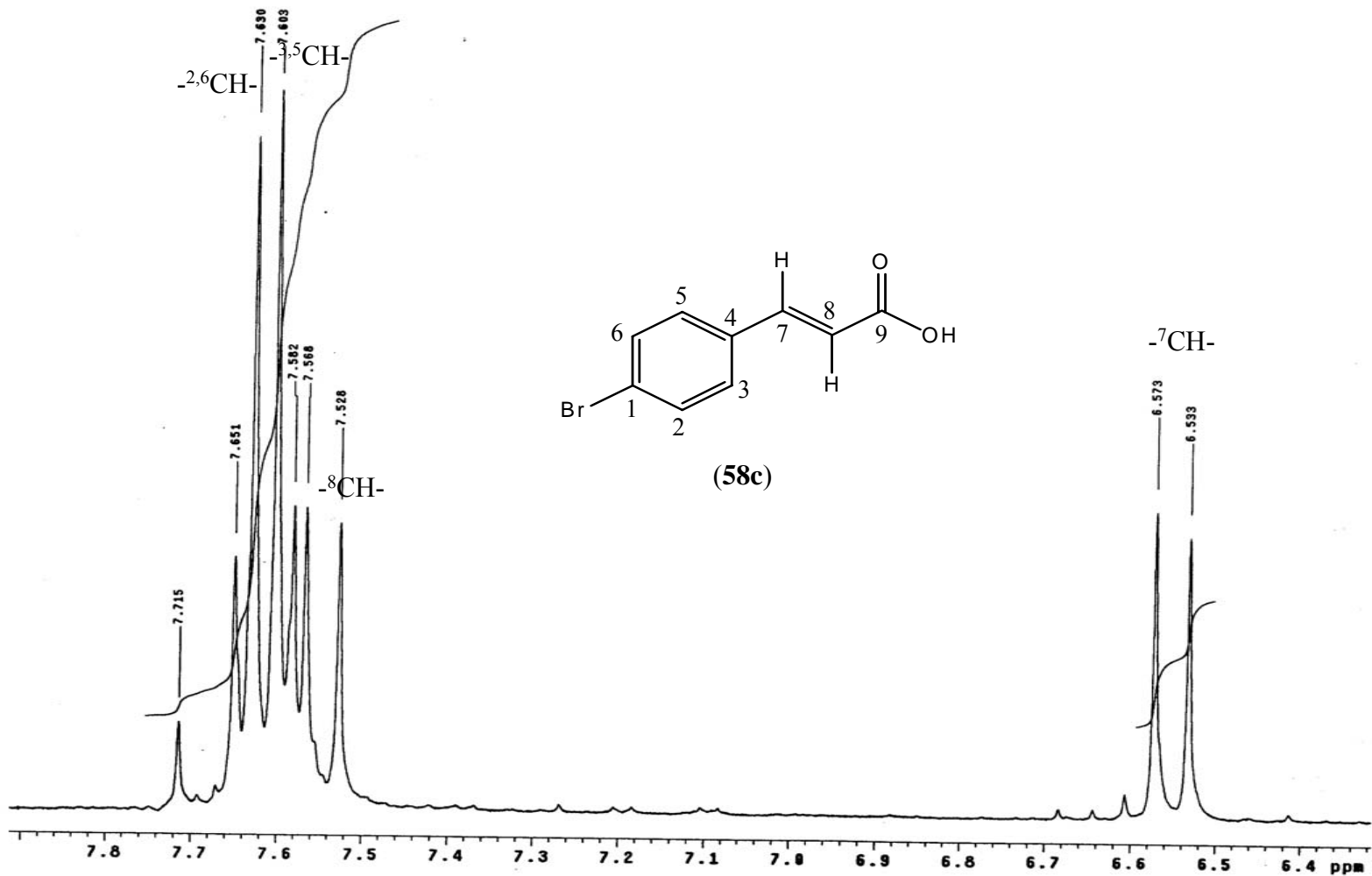
Lampiran 73: Spektrum IM Asid *m*-bromosinamik (**58b**) (Sintesis Dalam $[\text{Bmplim}]\text{CF}_3\text{SO}_2$)



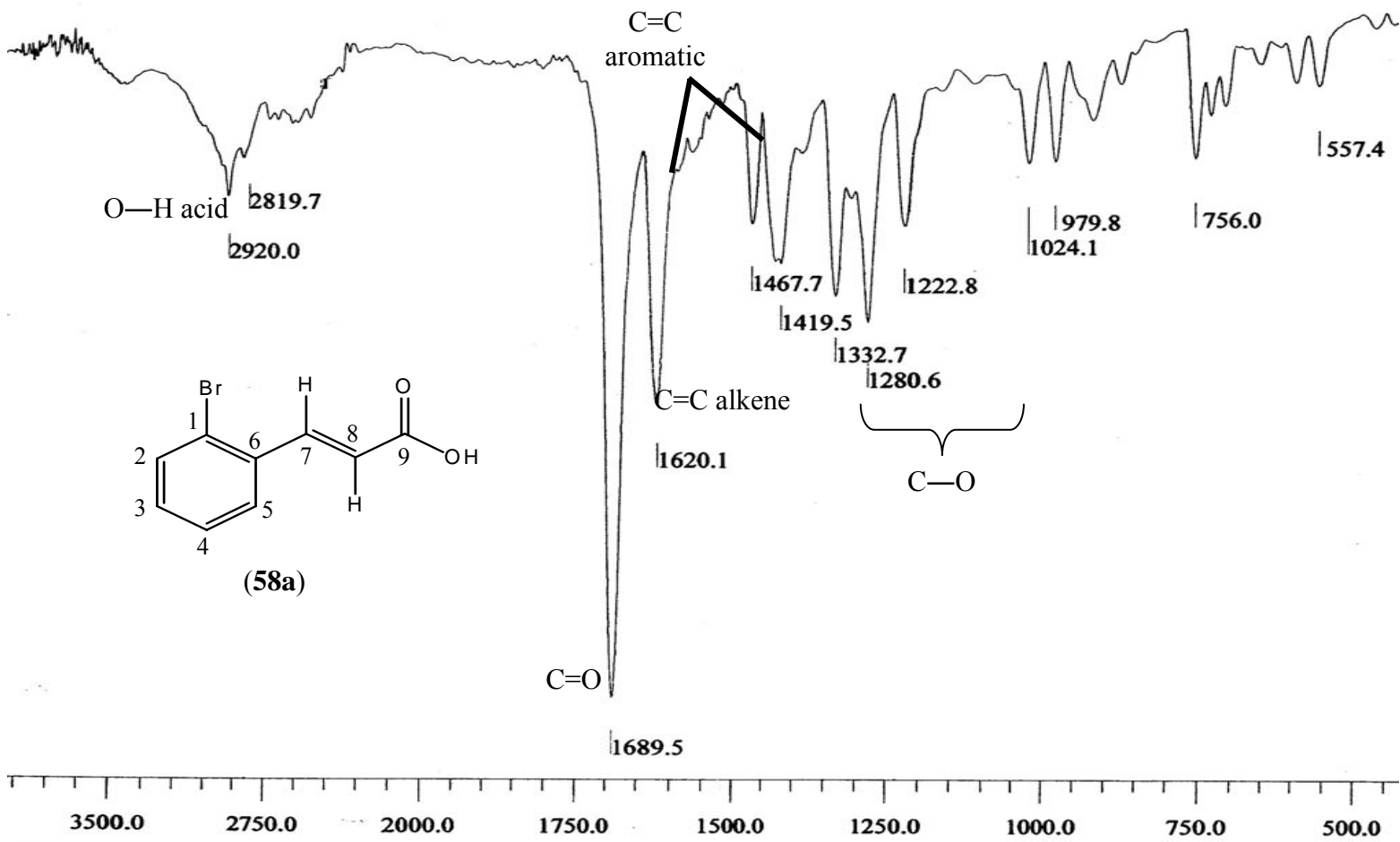
Lampiran 74: Spektrum RMN-¹H Asid *m*-bromosinnamik (**58b**) (Sintesis Dalam [Bmplim]CF₃SO₃)



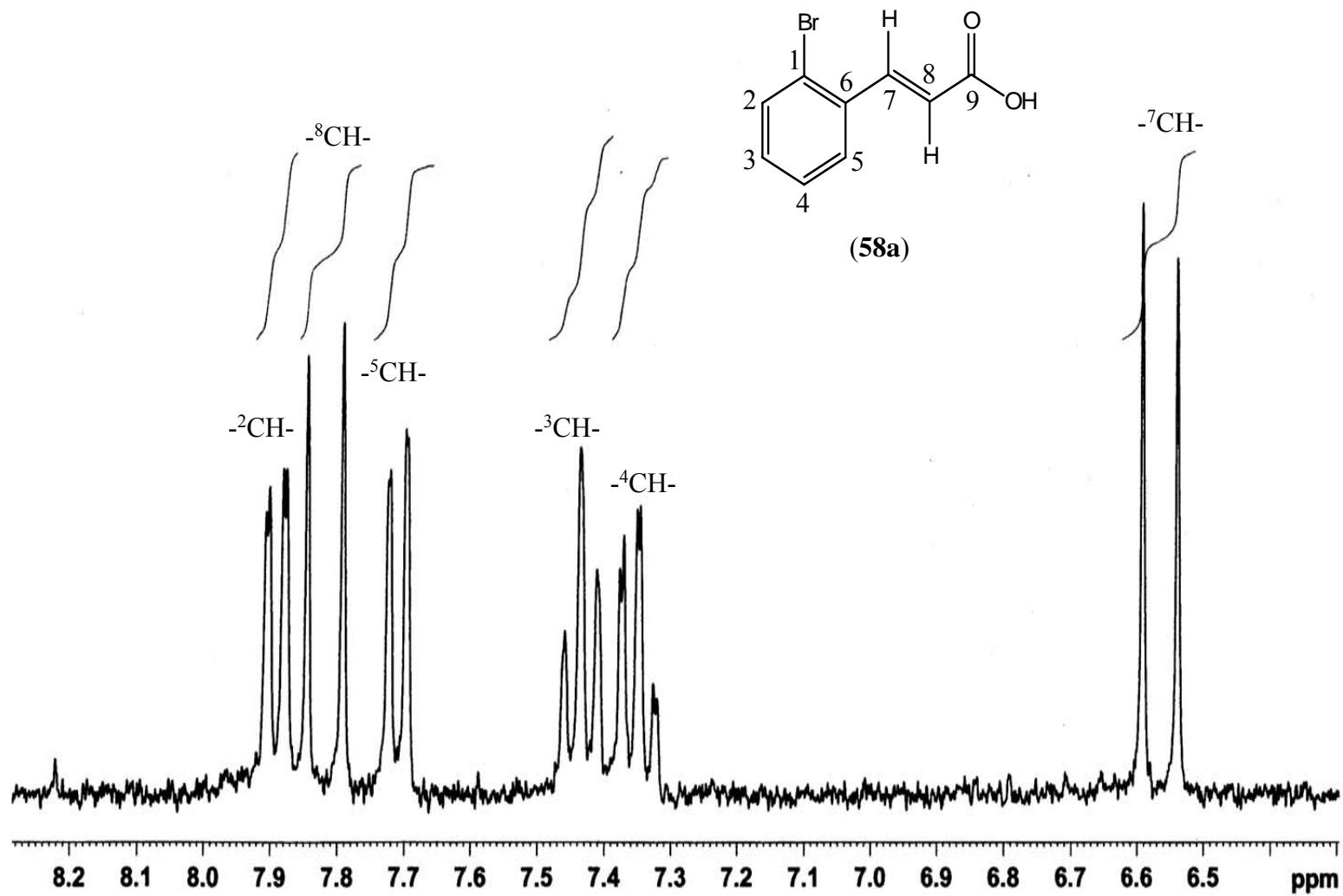
Lampiran 75: Spektrum IM Asid *p*-bromosinnamik (58c) (Sintesis Dalam [Bmplim]CF₃SO₂)



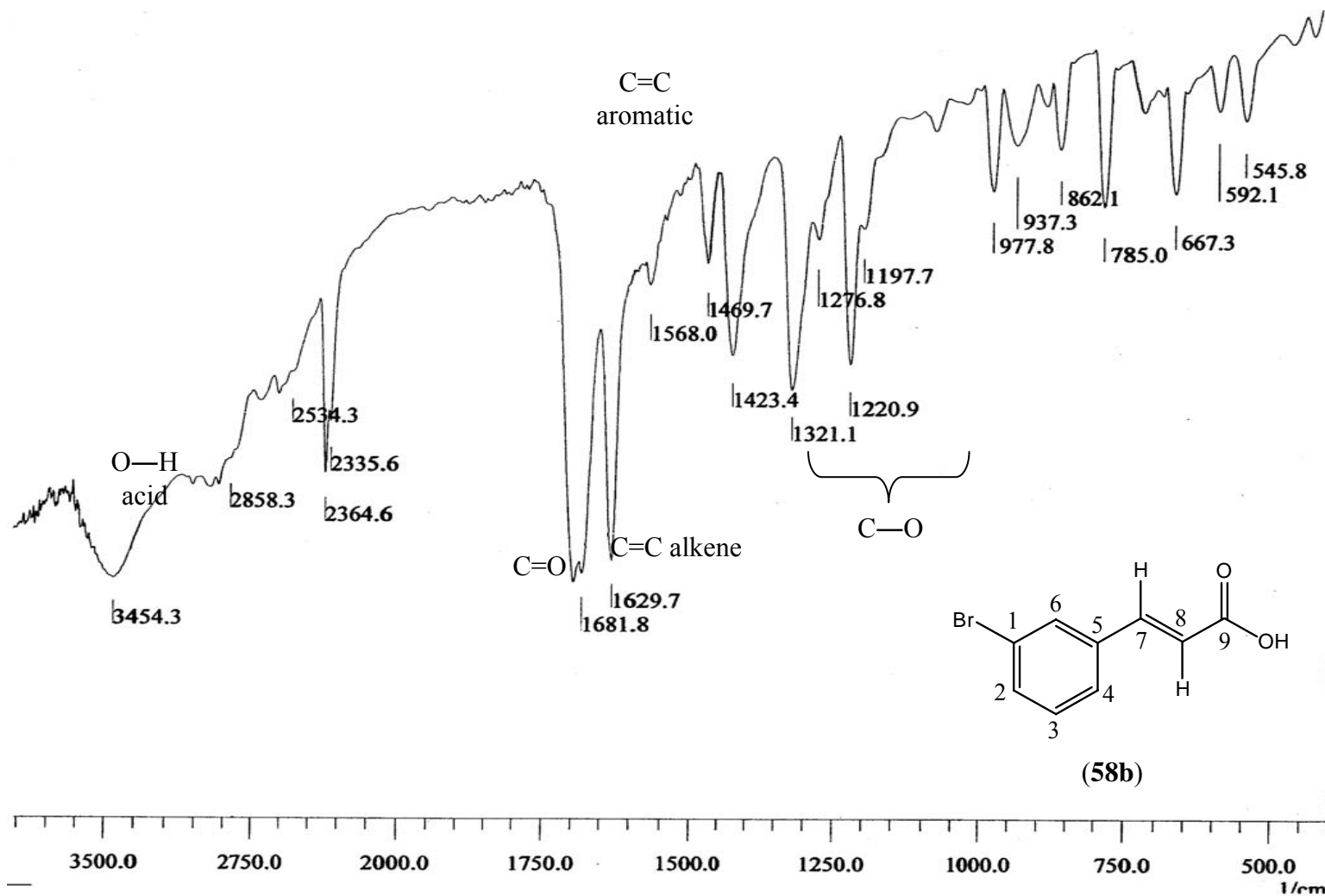
Lampiran 76: Spektrum RMN- ^1H Asid *p*-bromosinamik (**58c**) (Sintesis Dalam $[\text{Bmplim}]\text{CF}_3\text{SO}_3$)



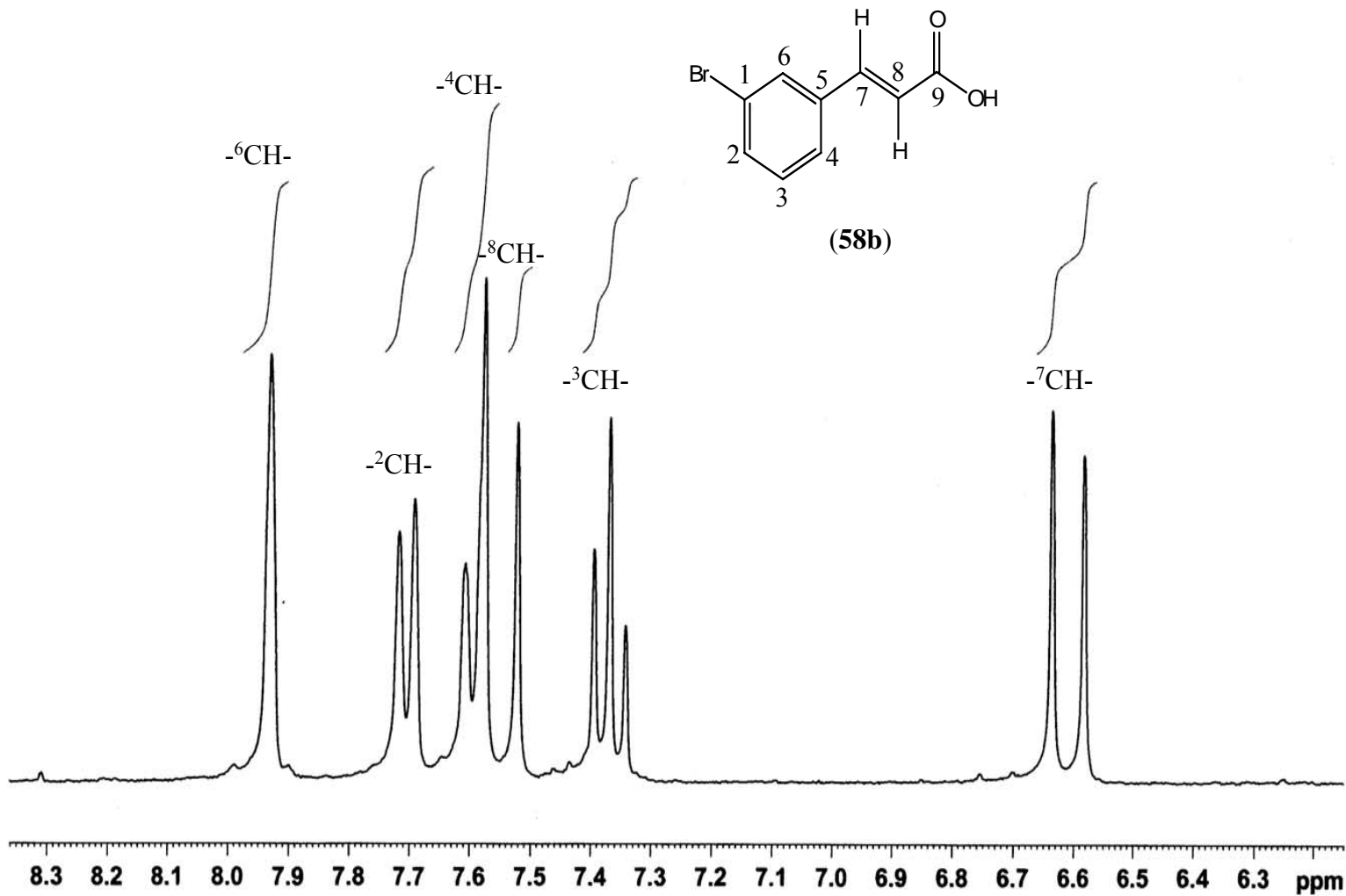
Lampiran 77: Spektrum IM Asid *o*-bromosinnamik (**58a**) (Sintesis Dalam Asetonitril)



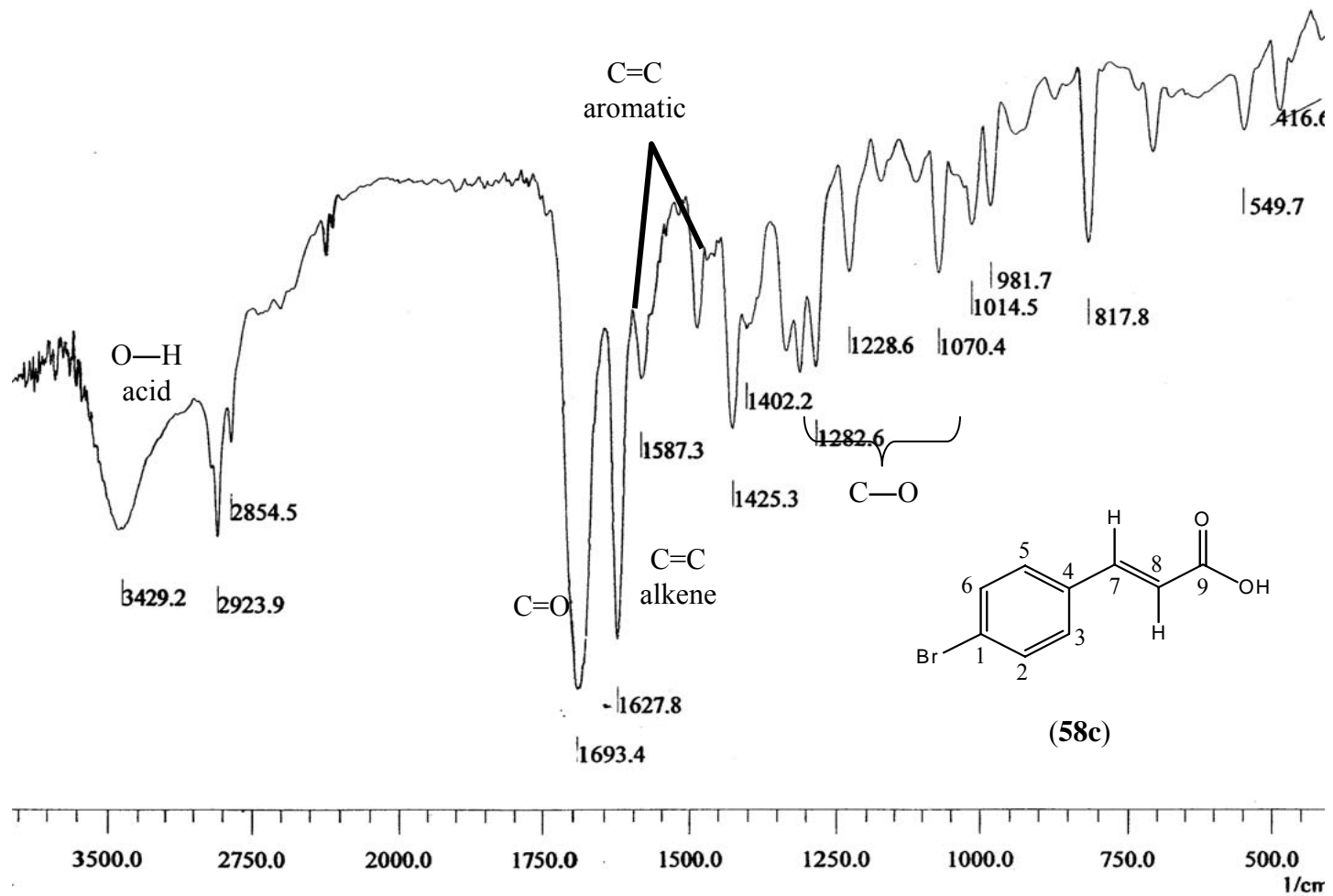
Lampiran 78: Spektrum RMN- ^1H Asid *o*-bromosinnamik (58a) (Sintesis Dalam Asetonitril)



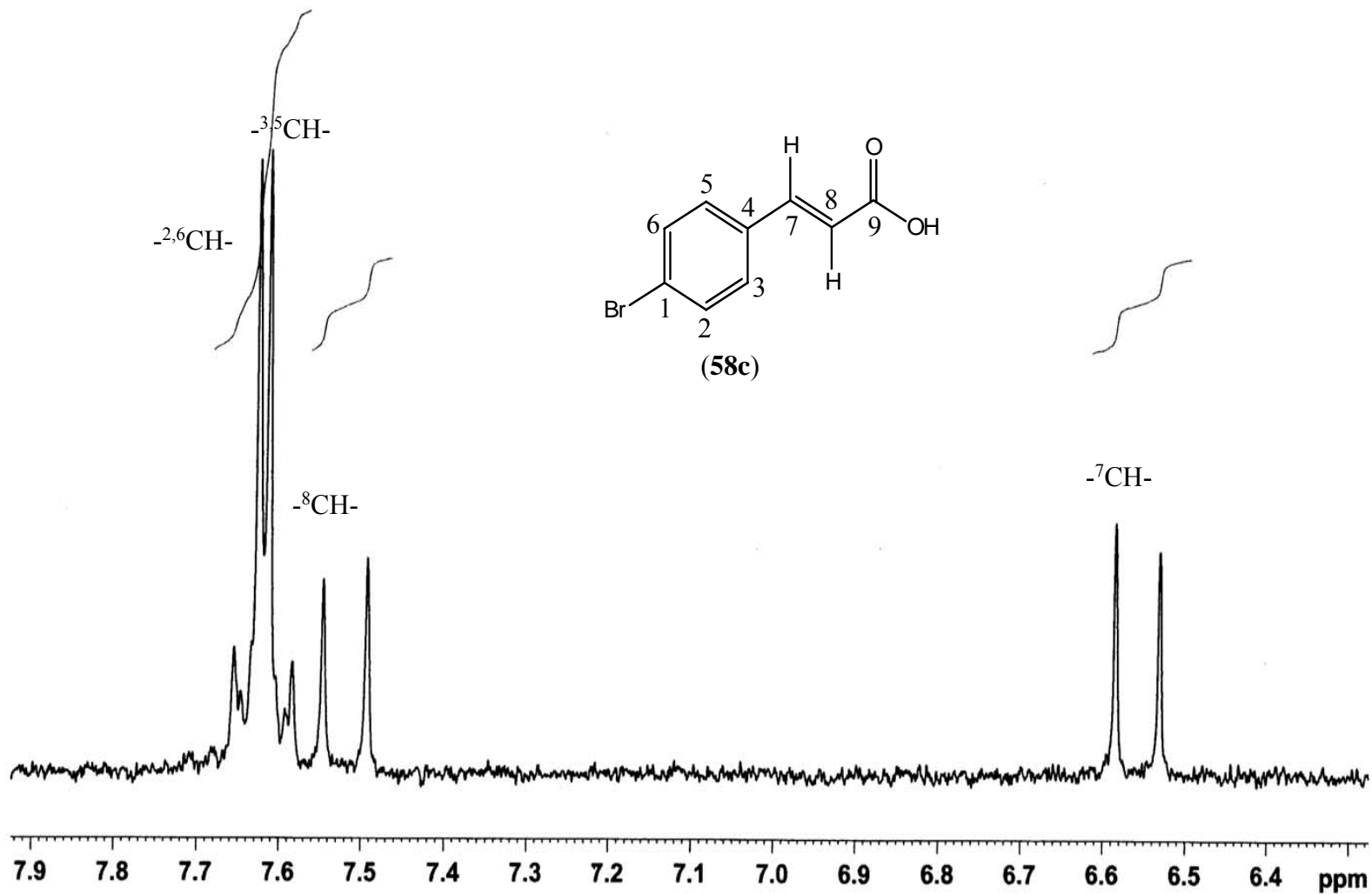
Lampiran 79: Spektrum IM Asid *m*-bromosinamik (**58b**) (Sintesis Dalam Asetonitril)



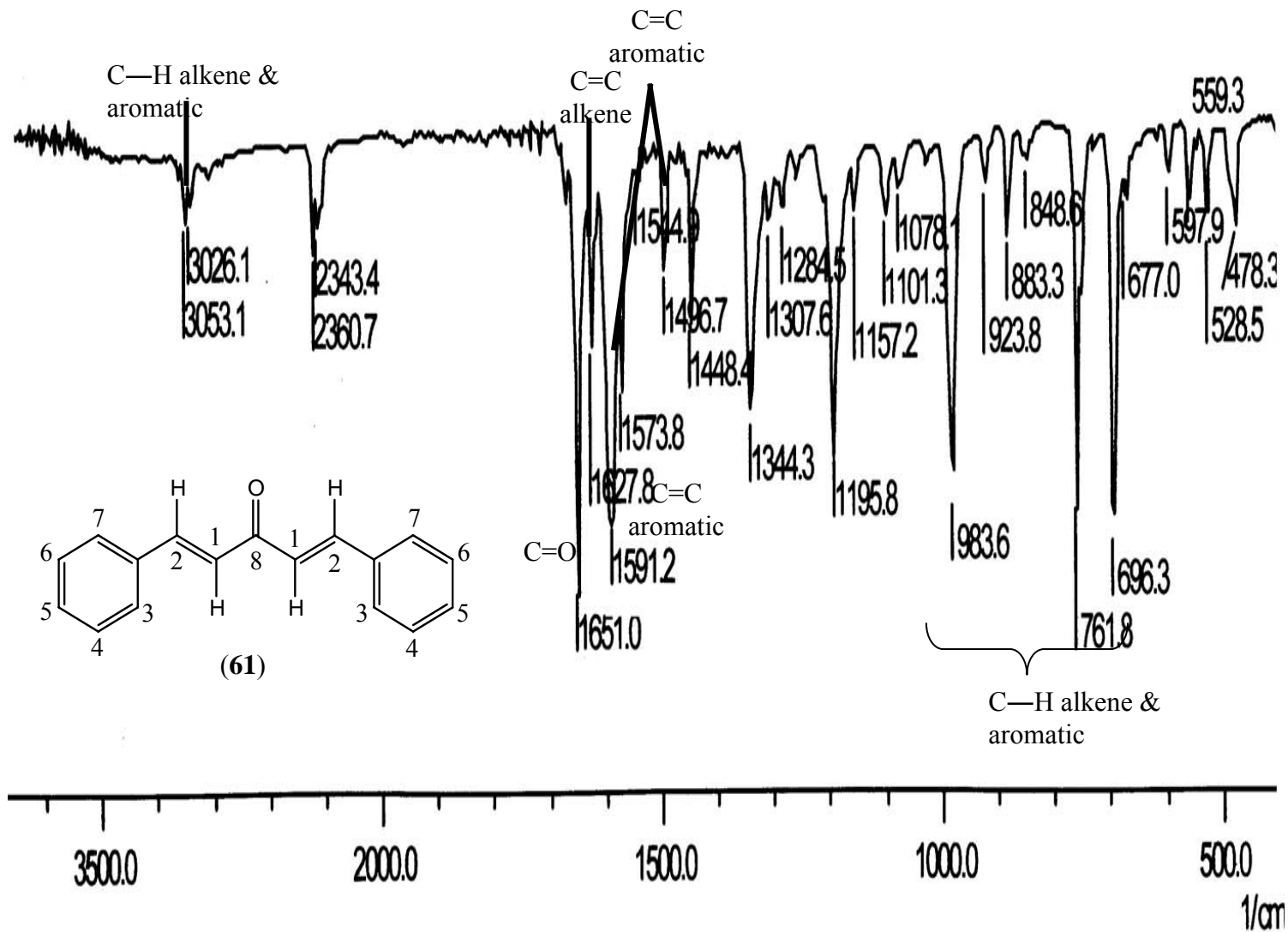
Lampiran 80: Spektrum RMN- ^1H Asid *m*-bromosinnamik (**58b**) (Sintesis Dalam Asetonitril)



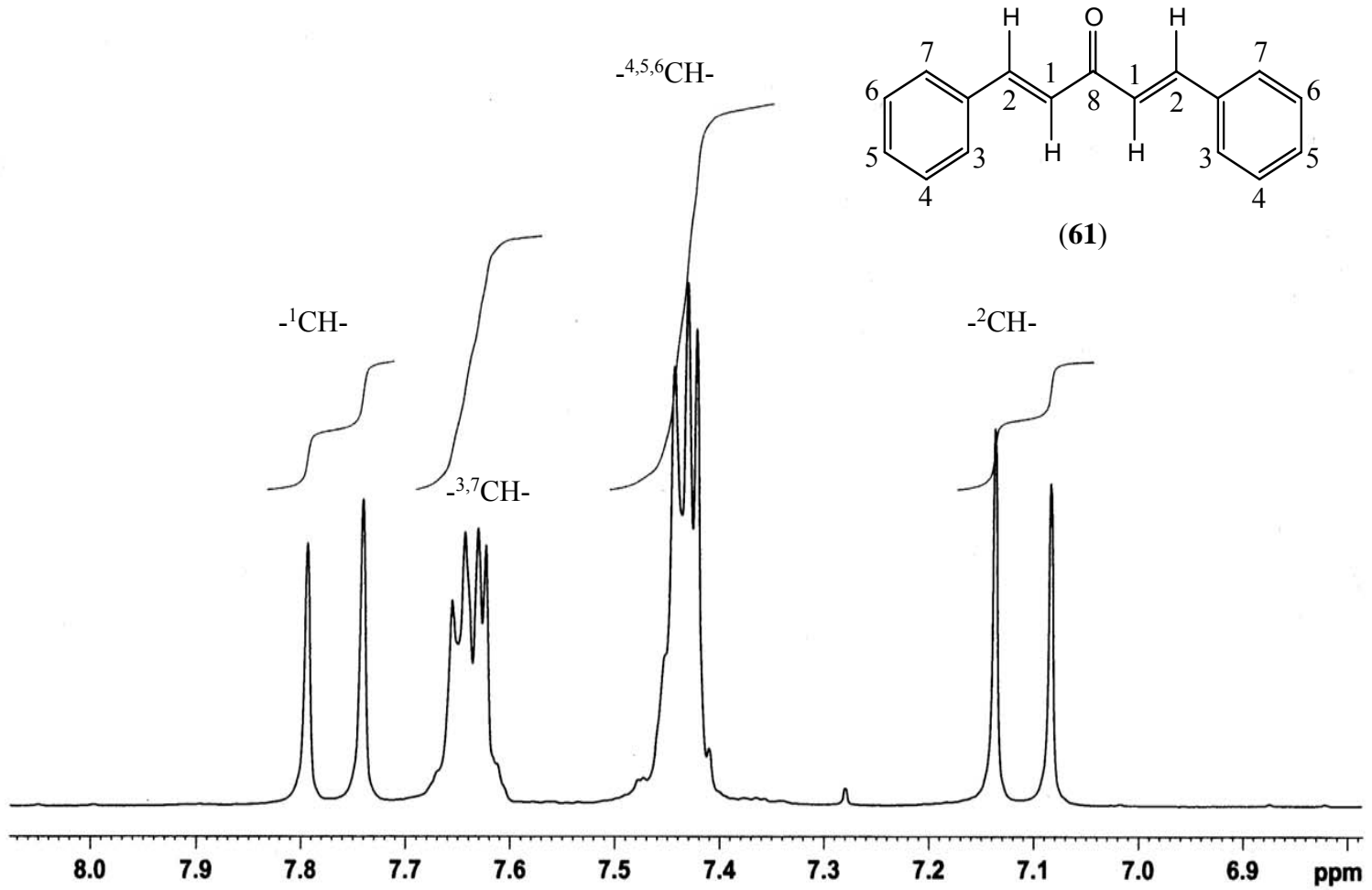
Lampiran 81: Spektrum IM Asid *p*-bromosinnamik (**58c**) (Sintesis Dalam Asetonitriil)



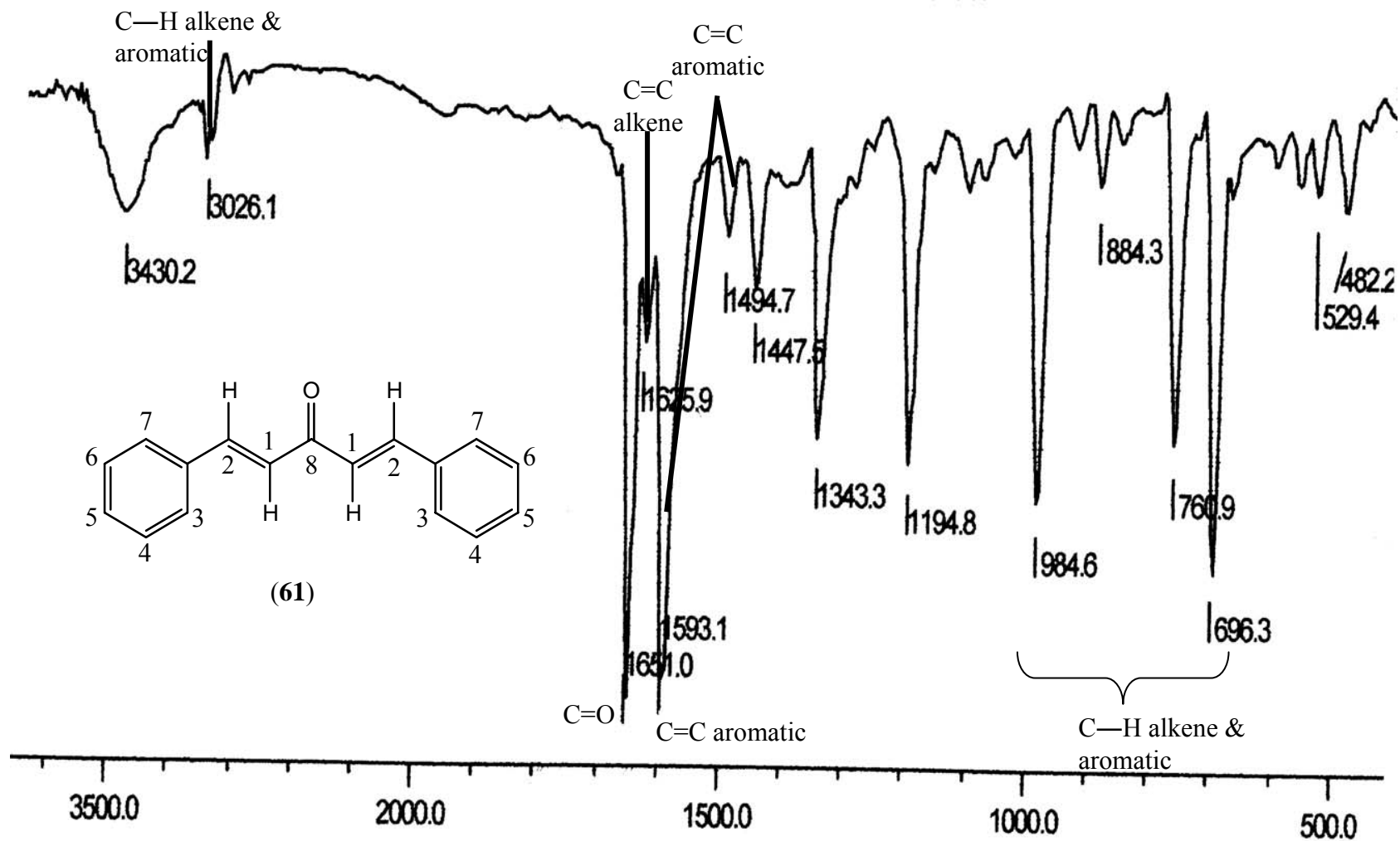
Lampiran 82: Spektrum RMN- ^1H Asid *p*-bromosinnamik (**58c**) (Sintesis Dalam Asetonitril)



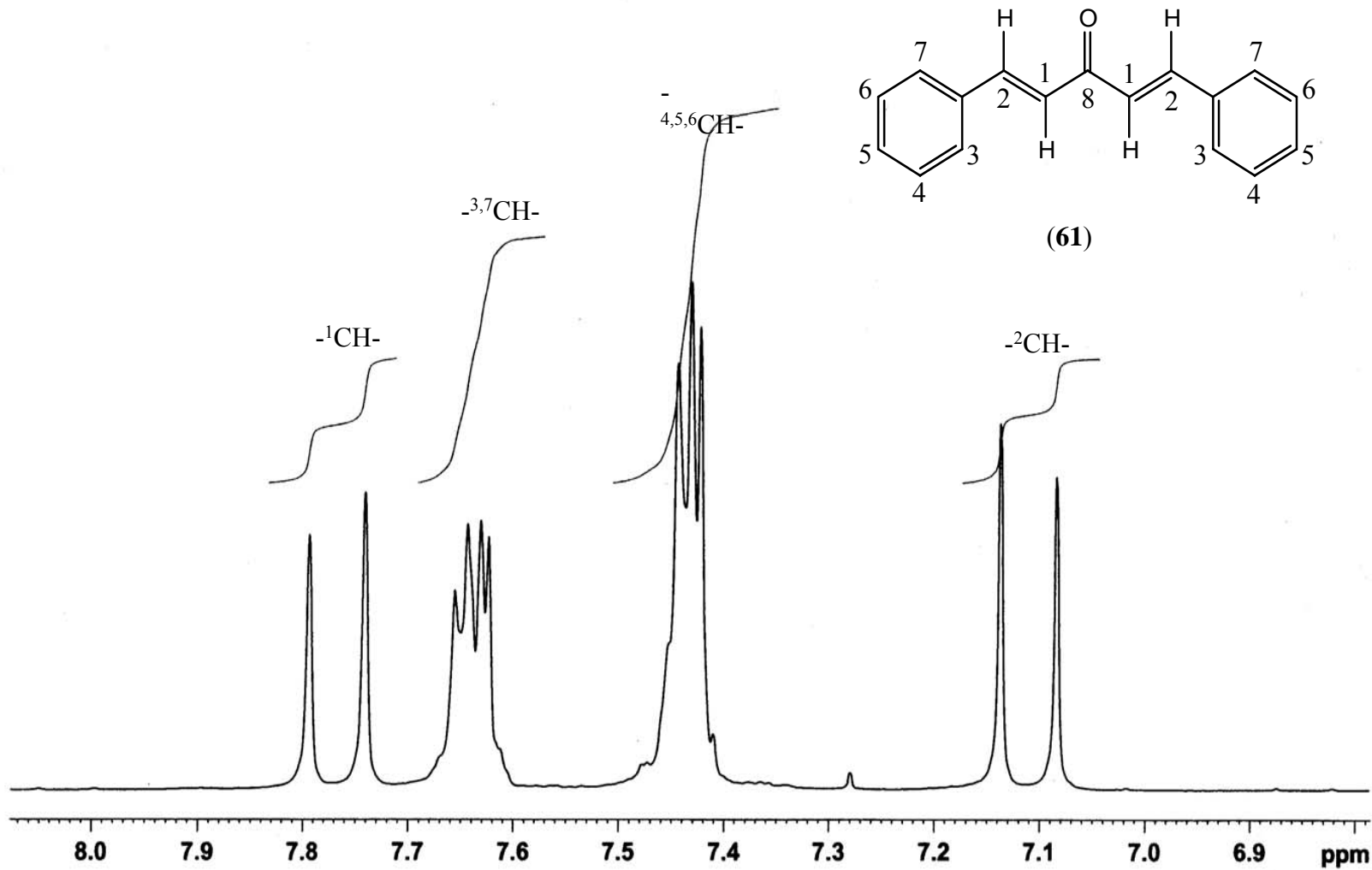
Lampiran 83: Spektrum IM 1,5-difenil-1,4-pentadien-3-on (61) (Sintesis Dengan Bermangkinkan Bes NaOH/Etanol)



Lampiran 84: Spektrum RMN- ^1H 1,5-difenil-1,4-pentadien-3-on (**61**) (Sintesis Dengan Bermangkinkan Bes NaOH /Etanol)



Lampiran 85: Spektrum IM 1,5-difenil-1,4-pentadien-3-on (**61**) (Sintesis Dengan Bermangkinkan Bes NaOH / [Bmplim]CF₃SO₃)



Lampiran 86: Spektrum RMN- ^1H 1,5-difenil-1,4-pentadien-3-on (61) (Sintesis Dengan Bermangkinkan Bes NaOH/[Bmplim] CF_3SO_3)