

---

## **SINTESIS <sup>131</sup>I-IODOBENZEN MELALUI REAKSI IODINASI BENZENDIAZONIUM KLORIDA**

**Anung Pujiyanto , M Subechi, Hotman Lubis**

### **ABSTRAK**

**SINTESIS <sup>131</sup>I-IODOBENZEN MELALUI REAKSI IODINASI BENZENDIAZONIUM KLORIDA.** Pengujian kebocoran pipa minyak dapat dilakukan dengan murah menggunakan iodobenzen bertanda <sup>131</sup>I. Penandaan iodobenzen dengan <sup>131</sup>I di dalam negeri dapat menghemat devisa negara, karena tidak perlu mengimpor <sup>131</sup>I-Iodobenzen dari luar negeri. <sup>131</sup>I-Iodobenzen dapat disintesis melalui reaksi iodinasi benzen dan diazotasi anilin. Telah dilakukan diazotasi anilin dengan NaNO<sub>2</sub> dalam HCl pekat, dan kemudian garam benzendiazonium yang dihasilkan diiodinasi dengan campuran KI dan NaI (+ Na<sup>131</sup>I) dan pemanasan selama 1 jam pada suhu 80<sup>0</sup>C. Iodobenzen yang terbentuk dari reaksi tersebut dimurnikan dengan cara destilasi uap. Analisis FTIR dan indeks bias pada hasil sintesis dingin iodobenzen menunjukkan hasil yang sama dengan FTIR dan indeks bias pada iodobenzen standar. Hasil penandaan <sup>131</sup>I-Iodobenzen menunjukkan rendemen hasil sebesar 32,2% dihitung dari radioaktivitas <sup>131</sup>I yang ditambahkan dan bereaksi dengan garam benzendiazonium.

Kata kunci : <sup>131</sup>I-Iodobenzen, Iodinasi

### **ABSTRACT**

**SYNTHESIS OF <sup>131</sup>I-IODOBENZENE BY IODINATION REACTION OF BENZENDIAZONIUM CHLORIDE.** The testing of oil pipe leakage can be carried out by mean of <sup>131</sup>I-Iodobenzene labelled compound. Labelling of iodobenzene with <sup>131</sup>I in Indonesia would save cost and importation of <sup>131</sup>I-Iodobenzene. Synthesis of <sup>131</sup>I-Iodobenzene through benzene iodination and aniline diazotation reaction has been carried out. The diazotation of aniline with NaNO<sub>2</sub> in concentrate HCl resulted benzenediazonium salt and then iodination using mixture of KI and NaI (+ Na<sup>131</sup>I) by heating at 80<sup>0</sup>C for one hour. The result of iodobenzene compound was purified by vapor distillation. Identification of iodobenzene was carried out by FTIR spectroscopy, refractive index and thin layer chromatography. The analysis of purified iodobenzene showed resemble data with iodobenzene standard. The yield of <sup>131</sup>I-Iodobenzene synthesis was 32.2% .

Key Word : <sup>131</sup>I-Iodobenzene, Iodination

## PENDAHULUAN

Sejalan dengan perkembangan teknologi, pemakaian radioisotop tidak hanya terbatas pada bidang kedokteran saja tetapi sudah berkembang pada bidang pertanian dan bidang industri. Dalam bidang industri penggunaan radioisotop semakin meluas diantaranya untuk menentukan lokasi dan besarnya kebocoran pipa minyak [1]. Iodobenzen bertanda  $^{131}\text{I}$  adalah satu senyawa bertanda yang dapat digunakan pada teknik perunut untuk menentukan kebocoran pipa minyak. Biaya pengujian kebocoran pipa minyak dengan  $^{131}\text{I}$ -Iodobenzen akan lebih murah bila BATAN bisa mensintesis  $^{131}\text{I}$ -Iodobenzen. Diharapkan dari keberhasilan sintesis  $^{131}\text{I}$ -Iodobenzen juga menghemat devisa negara karena tidak perlu impor  $^{131}\text{I}$ -Iodobenzen.

Pembuatan  $^{131}\text{I}$ -Iodobenzen dari iradiasi iodobenzen didalam reaktor sulit dilaksanakan karena iodobenzen murni mempunyai titik didih  $187^{\circ}\text{C}$  [2]. Bila iodobenzen murni diiradiasi pada posisi CIP di  $\text{P}_2\text{TRR}$  yang mempunyai suhu  $300^{\circ}\text{C}$ , akan menguap. Pembuatan  $^{131}\text{I}$ -Iodobenzen dari iodinasi benzen sukar dilakukan karena benzen merupakan senyawa siklik dengan 6 atom karbon dalam cincin aromatis. Masing-masing atom karbon terhibridisasi  $\text{sp}^2$  dan mempunyai enam orbital p yang tidak terhibridisasi, dan mengakibatkan tiga ikatan rangkap yang terdelokasi memberikan muatan listrik negatif di sekitar atom-atom karbon yang melindungi benzen dari serangan gugus nukleofil [3]. Dengan demikian bila digunakan  $\text{I}^-$  atau  $^{131}\text{I}^-$  sebagai gugus nukleofil pada proses iodinasi benzen, maka tidak akan dihasilkan iodobenzen bertanda  $^{131}\text{I}$ . Cara lain yang dapat dilaksanakan dalam sintesis  $^{131}\text{I}$ -Iodobenzen adalah dengan pendekatan iodinasi garam benzendiazonium klorida ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+\text{Cl}^-$ ) yang dihasilkan dari diazotasi anilin ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ) dengan natrium nitrit ( $\text{NaNO}_2$ ) dalam larutan HCl pekat. Garam benzendiazonium klorida yang terbentuk mempunyai reaktifitas yang tinggi disebabkan kemampuan lepas gugus  $-\text{N}\equiv\text{N}-$  yang berbentuk  $\text{N}_2$ . Kemampuan lepas gugus  $-\text{N}\equiv\text{N}-$  dari garam benzendiazonium klorida memudahkan pertukaran nukleofil  $\text{Cl}^-$  dengan Nukleofil  $\text{I}^-$  yang berasal dari campuran KI dan NaI atau campuran KI dan  $\text{Na}^{131}\text{I}$ . Iodobenzen yang dihasilkan kemudian dimurnikan dengan destilasi uap. Sintesis  $^{131}\text{I}$ -Iodobenzen dari iodinasi garam benzendiazonium klorida mempunyai keuntungan yaitu digunakannya nukleofil  $\text{I}^-$  yang berasal dari KI dan nukleofil gugus  $^{131}\text{I}^-$  yang berasal dari  $\text{Na}^{131}\text{I}$ .

Pada penelitian ini dilakukan sintesis iodobenzen "dingin" (tanpa  $^{131}\text{I}$ ) dengan cara iodinasi garam benzendiazonium klorida menggunakan campuran KI dan NaI, kemudian dilanjutkan sintesis  $^{131}\text{I}$ -Iodobenzen "panas" dengan iodinasi garam benzendiazonium klorida menggunakan campuran KI dan  $\text{Na}^{131}\text{I}$ . Diharapkan dari penelitian ini dapat diperoleh kondisi penandaan  $^{131}\text{I}$ -Iodobenzen yang optimum menggunakan  $\text{Na}^{131}\text{I}$  dengan rendemen hasil yang tinggi.

---

## BAHAN DAN TATA KERJA

### Bahan

Zat kimia yang dipakai dengan tingkat kemurnian p.a. buatan Merck diantaranya Anilin ( $C_6H_5NH_2$ ), natrium nitrit ( $NaNO_2$ ), asam klorida (HCl), kalium iodida (KI), kalsium klorida ( $CaCl_2$ ), sedangkan natrium iodida bertanda I-131 ( $Na^{131}I$ ) diperoleh dari PT Batan Teknologi, larutan natrium hidroksida 10%, kertas pH universal, metanol, kertas Whatman I, *glasswool*. Alat-alat yang digunakan diantaranya satu set alat refluks, dan satu set alat destilasi basah, termometer, *hotplate*, alat destilasi uap, Refraktometer Sabata model wiya-1s, Spektrofotometer IR Jasco model FT/IR 400-600, dose calibrator AtomLab, radiokromatografi *scanner* merk bioscan.

### Tata Kerja

#### Pembentukan garam benzendiazonium klorida [4]

- Sejumlah 4,9 mL aniline dipipet dan dimasukkan ke dalam labu 250 mL lalu ditambahkan 13,75 mL HCl pekat dan perlahan-lahan 13,75 mL air bebas mineral.
- Ke dalam campuran tersebut dimasukan termometer, kemudian dilakukan pendinginan sampai sekitar  $5^{\circ}C$  dengan es batu dan garam dapur di sekitar labu.
- Setelah itu sejumlah 18,75 mL larutan  $NaNO_2$  21,3% ditambahkan tetes demi tetes sambil dilakukan pengadukan. Selama proses penambahan  $NaNO_2$  suhu larutan harus dipertahankan dibawah  $10^{\circ}C$ . Campuran diaduk selama 10 menit untuk menghilangkan kelebihan natrium nitrit. Seluruh larutan garam benzendiazonium klorida hasil sintesis digunakan untuk tahap iodinasi benzendiazonium klorida.

#### Iodinasi benzendiazonium klorida dengan $I^-$ "dingin"[4]

- Ke dalam labu 250 mL yang berisi garam benzendiazonium klorida hasil sintesis ditambahkan 9 mL larutan kalium iodida 90% dan 1 mL larutan NaI 0,05 N. Campuran dipanaskan pada suhu  $80^{\circ}C$  selama 1 jam, kemudian didinginkan, lalu campuran diatur pHnya sampai pH 7 menggunakan larutan NaOH 10%. Seluruh iodobenzene yang terbentuk dimurnikan dengan destilasi uap.

- Larutan iodobenzen hasil sintesis dipindahkan ke dalam alat destilasi uap dan didestilasi uap sampai warna kuning dari larutan iodobenzen hilang (1 jam). Hasil destilasi ditampung dalam labu Erlenmeyer, dan dipindahkan ke dalam corong pemisah. Setelah dibiarkan selama 1 jam, lapisan bagian bawah (iodobenzen) dipindahkan ke dalam tabung reaksi dan ditambahkan 1 gram  $\text{CaCl}_2$  untuk menyerap sisa air.
- Hasil yang telah kering disaring menggunakan *glasswool* kemudian iodobenzen diidentifikasi menggunakan refraktometer dan spektrofotometer FTIR.

#### **Iodinasi benzendiazonium klorida dengan $^{131}\text{I}^-$ "panas".**

- Ke dalam labu 250 mL yang berisi garam benzendiazonium klorida hasil sintesis ditambahkan 9 mL larutan kalium iodida 90% dan 1 mL larutan  $\text{Na}^{131}\text{I}$ . Campuran dipanaskan pada suhu  $80^\circ\text{C}$  selama 1 jam, kemudian didinginkan, lalu campuran diatur pHnya sampai pH 7 menggunakan larutan  $\text{NaOH}$  10%. Seluruh iodobenzen yang terbentuk dimurnikan dengan destilasi uap.
- Larutan  $^{131}\text{I}$ -Iodobenzen hasil sintesis dipindahkan ke dalam alat destilasi uap dan didestilasi uap sampai warna kuning dari larutan iodobenzen hilang (1 jam). Hasil destilasi ditampung dalam labu Erlenmeyer, dan dipindahkan ke dalam corong pemisah. Setelah dibiarkan selama 1 jam, lapisan bagian bawah (iodobenzen) dipindahkan ke dalam tabung reaksi dan ditambahkan 1 gram  $\text{CaCl}_2$  untuk menyerap sisa air.
- Hasil yang telah kering disaring menggunakan *glasswool* kemudian hasil  $^{131}\text{I}$ -Iodobenzen diukur radioaktivitasnya menggunakan *dose calibrator* dan *gamma counter*. Rendemen hasil iodinasi dihitung dari radioaktivitas awal  $\text{Na}^{131}\text{I}$  yang ditambahkan.

#### **Karakterisasi Iodobenzen Hasil Sintesis Menggunakan FTIR**

Iodobenzen hasil sintesis dipipet 25  $\mu\text{L}$  dan dimasukkan ke dalam kuvet yang terbuat dari kalium bromida dengan diameter 0,05 mm. Lalu diperiksa dengan spektrofotometer FTIR untuk mengidentifikasikan gugus fungsional. Pemeriksaan FTIR yang sama dilakukan untuk anilin standar dan iodobenzen standar.

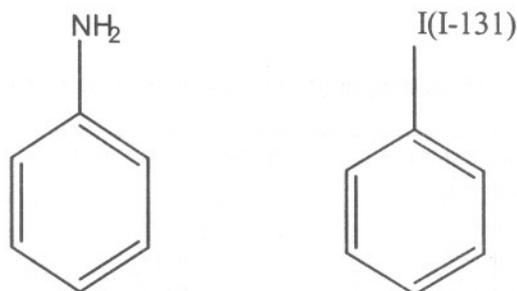
### Karakterisasi Iodobenzen Hasil Sintesis Menggunakan Refraktometer

Iodobenzen hasil sintesis dipipet 10  $\mu\text{L}$  dan dimasukkan ke dalam alat refraktometer, dan dianalisis untuk menentukan indeks bias ( $n$ ). Pemeriksaan indeks bias ( $n$ ) yang sama untuk dilakukan anilin standar dan iodobenzen standar. Hasil karakterisasi FT-IR dan refraktif indeks pada iodobenzen hasil sintesis dibandingkan dengan hasil dari anilin dan iodobenzen standar.

### Karakterisasi $^{131}\text{I}$ -iodobenzen Hasil sintesis menggunakan Kromatografi Kertas

Sejumlah 10  $\mu\text{L}$   $^{131}\text{I}$ -Iodobenzen hasil sintesis ditotolkan pada kertas Whatman No .1 (1 X 10 cm), lalu kertas dimasukkan ke dalam bejana yang telah berisi fase gerak methanol 85%. Setelah fase gerak naik sampai batas atas, kertas diangkat dan dikeringkan di udara luar. Penyebaran radioaktivitas sepanjang kertas kemudian dideteksi dan diukur dengan alat Bioscan. Sebagai pembanding dilakukan pemeriksaan kromatografi dengan 10  $\mu\text{L}$  larutan  $\text{Na}^{131}\text{I}$  seperti diatas. Hasil analisis digunakan untuk menentukan kemurnian radiokimia  $^{131}\text{I}$ -Iodobenzen hasil sintesis.

### HASIL DAN PEMBAHASAN



**Gambar 1.** Struktur molekul anilin dan iodobenzen

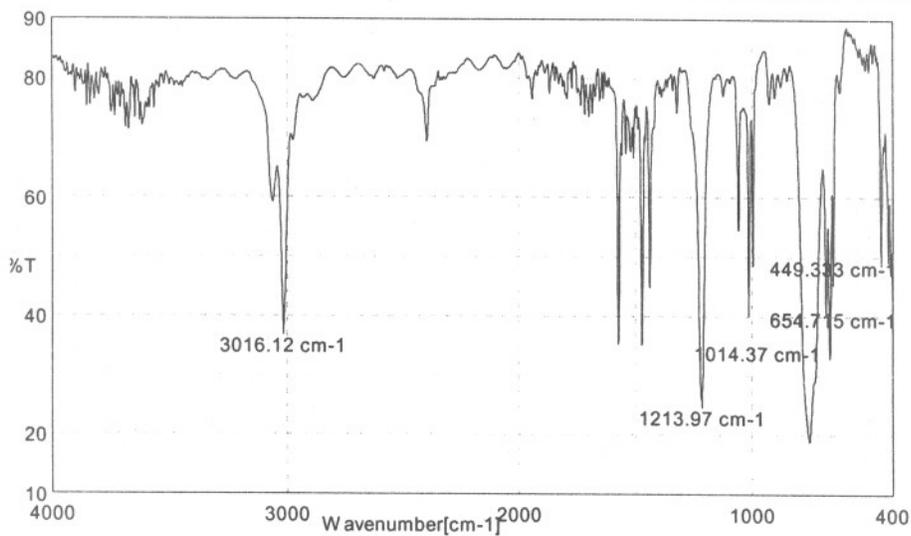
Menyimak struktur molekul dalam Gambar 1 dan dari analisis spektrum IR iodobenzen yang dihasilkan dari iodinasi benzendiazonium klorida menggunakan campuran KI dan NaI ditunjukkan bahwa pola spectrum iodobenzen (Gambar 2) berbeda dari pola spektrum IR anilin (Gambar 3). Dengan membandingkan spektrum IR

iodobenzen hasil sintesis dengan spektrum IR anilin terlihat bahwa anilin menyerap sinar infra merah (IR) dengan dua puncak kembar pada  $3483,78\text{ cm}^{-1}$  dan  $3373,85\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan ikatan N-H dan serapan infra merah pada  $1617,98$  menunjukkan ikatan C-N, sedangkan iodobenzen hasil sintesis tidak menunjukkan serapan pada  $3483,78\text{ cm}^{-1}$  dan  $3373,85\text{ cm}^{-1}$  (sebagai gugus N-H). Di sisi lain iodobenzen sintesis menyerap sinar infra merah (IR) pada  $1213,97\text{ cm}^{-1}$  dan  $1014,37\text{ cm}^{-1}$  yang menunjukkan ikatan C-I. Namun demikian spektrum IR kedua senyawa tersebut mempunyai kesamaan serapan pada  $3015 - 3020\text{ cm}^{-1}$  dengan adanya ikatan C-H aromatik. Gambar 2 dan Gambar 4 menunjukkan pola penyerapan spektrum IR yang sama.

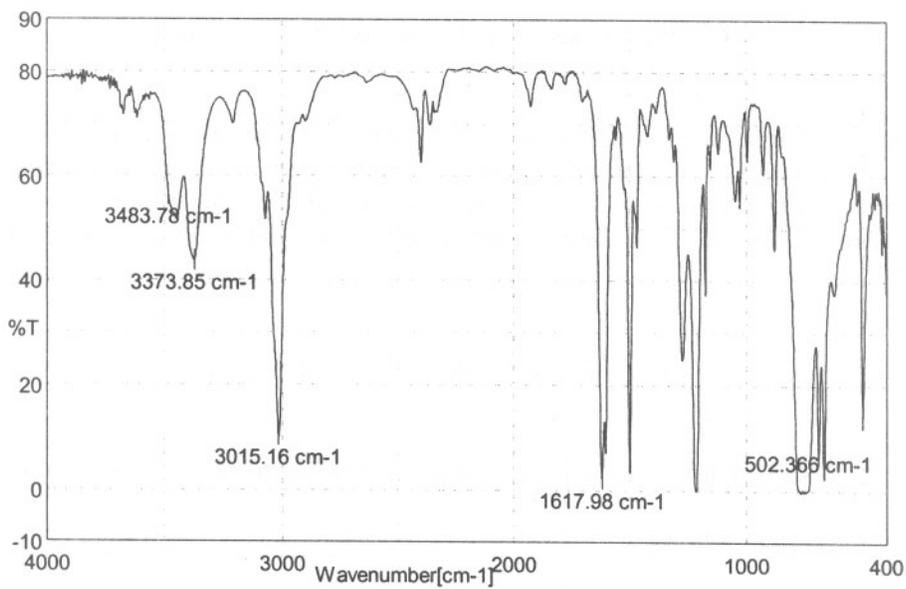
Selain dengan spektrum IR iodobenzen, hasil sintesis dapat karakterisasi dengan analisis indeks bias. Analisis indeks bias iodobenzen hasil sintesis dan iodobenzen standar ditunjukkan pada Tabel 1. Seperti yang terlihat pada Tabel 1, nilai rata-rata indeks bias iodobenzen hasil sintesis adalah 1,6175, sedangkan indeks bias anilin dan iodobenzen standar adalah 1,5819 dan 1,6173. Hasil pengukuran nilai indeks bias hasil sintesis dan iodobenzen standar memberikan nilai yang sama. Dari hasil karakterisasi iodobenzen hasil sintesis dengan metode FTIR dan penetapan indeks refraksi serta perbandingannya dengan karakterisasi iodobenzen standar dan anilin standar, dapat disimpulkan bahwa hasil iodinasi benzendiazonium klorida dengan campuran KI dan NaI menghasilkan senyawa iodobenzen. Terjadinya iodobenzen dapat dijelaskan dari benzendiazonium klorida yang mempunyai reaktifitas yang tinggi, dengan kemampuan lepasnya gugus  $-N\equiv N-$  dan terbentuk gas  $N_2$ . Kemampuan lepasnya gugus  $-N\equiv N-$  dari benzen diazonium klorida dapat memudahkan pertukaran gugus nukleofil, yang dalam hal ini gugs nukleofil I<sup>-</sup> yang berasal dari campuran KI dan NaI dengan gugus nukleofil Cl<sup>-</sup> yang berasal dari benzendiazonium klorida.

**Tabel 1.** Hasil pengukuran indeks bias (n) dengan refraktometer

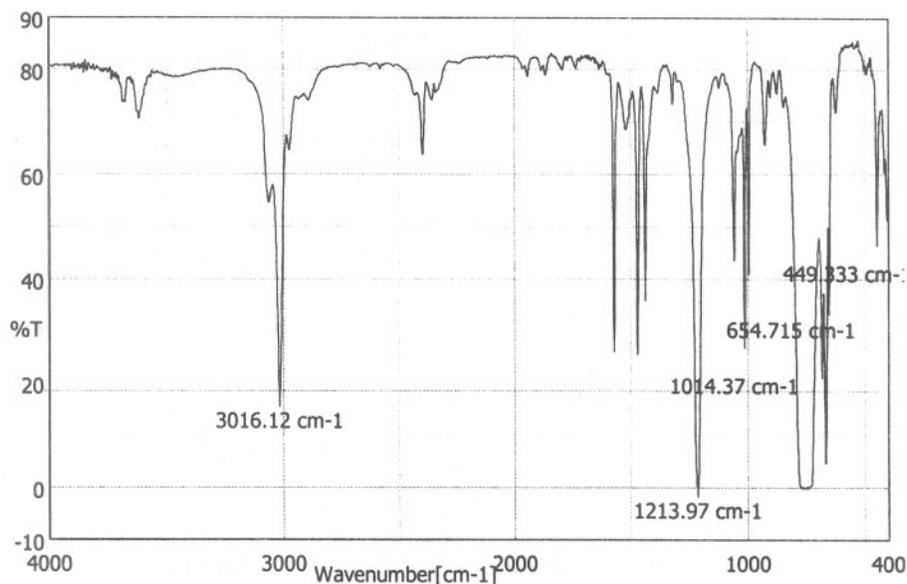
Proses	n iodobenzen sintesis	n iodobenzen murni	n Aniline
I	1,6163	1,6170	1,5816
II	1,6165	1,6165	1,5823
III	1,6170	1,6180	1,5820
IV	1,6188	1,6188	1,5817
Rata <sup>2</sup>	1,6172	1,6175	1,5819



Gambar 2. spektrum IR iodobenzen hasil sintesis



Gambar 3. spektrum IR dari anilin



**Gambar 4.** spektrum IR dari iodobenzen standar

Sintesis  $^{131}\text{I}$ -iodobenzen melalui iodinasi dengan  $^{131}\text{I}^-$  yang berasal dari (KI 90% dan  $\text{Na}^{131}\text{I}$ ) menghasilkan rendemen sintesis  $^{131}\text{I}$  iodobenzen yang dihitung berdasarkan persamaan : radioaktivitas total  $^{131}\text{I}$ -iodobenzen hasil sintesis dibagi radioaktivitas  $\text{Na}^{131}\text{I}$  yang ditambahkan kali 100%. Rendemen sintesis  $^{131}\text{I}$  - Iodobenzen dapat dilihat pada Tabel 2

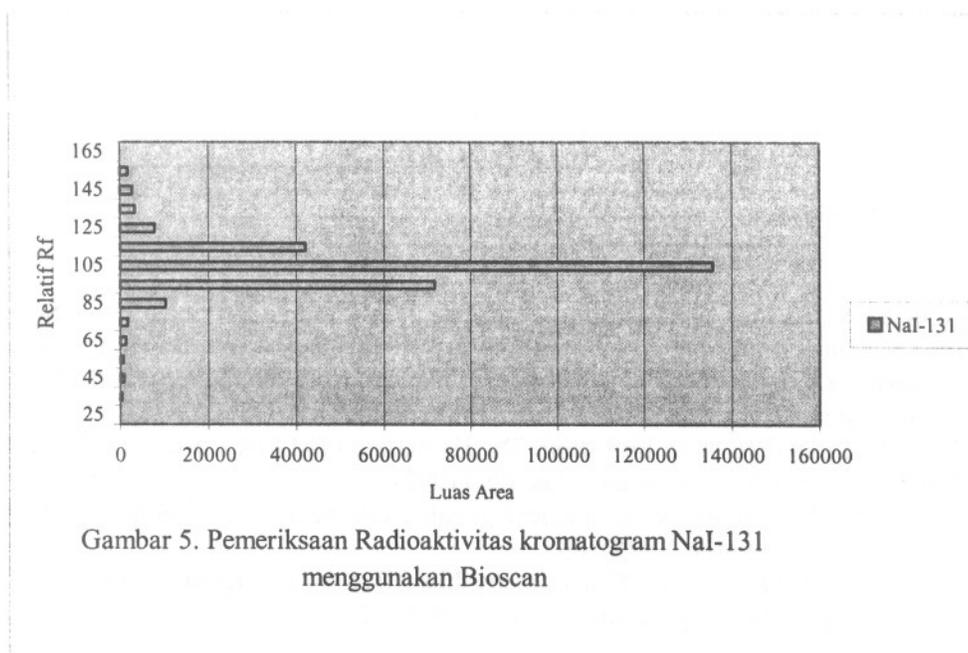
**Tabel 2.** Hasil sintesis  $^{131}\text{I}$  - Iodobenzen

Proses	Radioaktivitas awal	Radioaktivitas hasil destilasi	Rendemen (%)
I	21,873 mCi	3,92 mCi	17,93
II	11,83	5,18 mCi	46,56

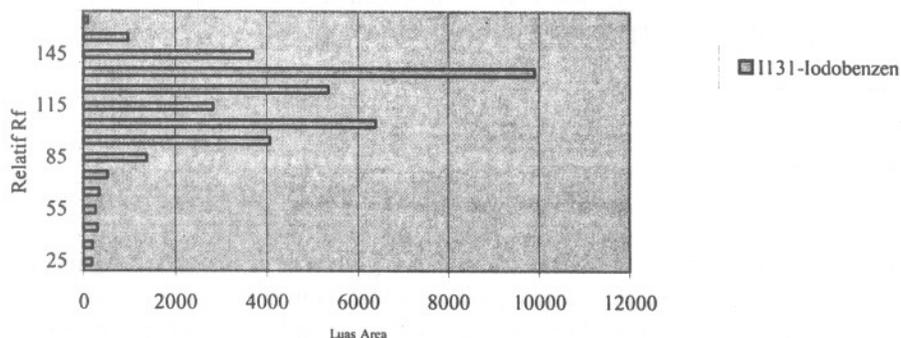
Dari Tabel 2 terlihat bahwa rendemen sintesis  $^{131}\text{I}$  - Iodobenzen yang dihasilkan melalui iodinasi benzendiazonium klorida menggunakan bahan baku campuran KI- $\text{Na}^{131}\text{I}$  diperoleh di bawah rendemen yang diharapkan (berkisar 80%). Berdasarkan pemeriksaan radiokimia menggunakan Bioscan dapat dilihat (Gambar 5 dan 6) bahwa  $^{131}\text{I}$  - Iodobenzen belum sempurna pemurniannya.

## KESIMPULAN

Proses sintesis  $^{131}\text{I}$  - Iodobenzen dengan cara diazotasi senyawaan anilin menjadi benzendiazonium, kemudian garam reaksi benzendiazonium yang terbentuk dengan campuran kalium iodida dan natrium iodida bertanda  $\text{Na}^{131}\text{I}$  dapat berjalan dalam waktu singkat dan sederhana, namun efisiensi reaksi dan efisiensi pemurnian dengan destilasi uap masih perlu ditingkatkan agar diperoleh rendemen sintesis dan kemurnian  $^{131}\text{I}$  - Iodobenzen yang tinggi .



Gambar 5. Pemeriksaan Radioaktivitas kromatogram NaI-131 menggunakan Bioscan



Gambar 6. Pemeriksaan radioaktivitas kromatogram I-131 Iodobenzen menggunakan bioscan

## DAFTAR PUSTAKA

1. I. IDRIS, W. DJAYA SUDARMA, "Pembuatan Metil Iodida Bertanda  $^{131}\text{I}$ ", Seminar Pendayagunaan Reaktor Nuklir Untuk Kesejahteraan Masyarakat, Bandung (1990).
2. W. MARTHA, et al., "The Merck Index an Encyclopedia of Chemical and Drugs, 9<sup>th</sup> edition, Merck & Co., Inc. New Jersey (1976) 663.
3. R. J. FESSENDEN, J. S. FESSENDEN, H. PUJA ATMAJA, "Kimia Organik Jilid Pertama", edisi ketiga, Erlangga, Jakarta, (1992) 488.
4. A. I. VOGEL, "Textbook of Practical Organic Chemistry", 4<sup>th</sup> edition. Longman group limited, London (1978) 695.
5. R.M. SILVERSTEIN, et al, "Spectrometry Identification of Organic Compounds", 3<sup>rd</sup> edition John Willey & Sons, Inc., London (1978) 83-117.