



SINTESIS SATU LANGKAH ARILASI *n*-BUTIL SILIKA DENGAN ARIL IODIDA

Aldes Lesbani*), Risfidian Mohadi, Eliza

Jurusan Kimia FMIPA Universitas Sriwijaya

Jl. Raya Palembang Prabumulih Km 32 Inderalaya Ogan Ilir 30662 Sumatera Selatan

Info Artikel

Sejarah Artikel:
Diterima April 2014
Disetujui April 2014
Dipublikasikan Mei 2014

Kata kunci:
n-butyl silika
aril iodida
arilasi

Abstrak

Telah disintesis tris(4-thioanisil)*n*-butyl silan (1) dan tris(5-metil 2-thiophen)*n*-butyl silan (2) melalui sintesis satu langkah dalam kondisi inert. Senyawa (1) dan (2) hasil sintesis diisolasi dengan kromatografi kolom menggunakan eluen etil asetat dan dikarakterisasi menggunakan kromatografi gas-spektrometer massa (GC-MS) dan spektrometer NMR ¹H dan ¹³C. Hasil penelitian menunjukkan bahwa senyawa (1) dan (2) hasil sintesis diperoleh sebanyak 25% dan 35%. Hasil pengukuran dengan GC-MS menunjukkan puncak ion molekul *m/z* untuk senyawa (1) sebesar 454 dan senyawa (2) sebesar 376. Spektrogram ¹H NMR senyawa (1) menunjukkan adanya delapan puncak proton ekuivalen dimana senyawa (2) mempunyai tujuh puncak proton ekuivalen. Pengukuran dengan ¹³C NMR menunjukkan baik senyawa (1) maupun (2) memiliki sembilan karbon ekuivalen. Spektrogram DEPT-135 bersesuaian dengan spektrogram ¹³C NMR dan menunjukkan keberadaan karbon metilen dari gugus alifatik. Secara keseluruhan hasil analisis menunjukkan senyawa (1) dan (2) sesuai dengan struktur senyawa yang diusulkan.

Abstract

Synthesis of tris(4-thioanisyl)*n*-butyl silane (1) and tris(5-methyl 2-thiophene)*n*-butyl silane (2) through one step synthesis in inert condition has been carried out. Product compound (1) and (2) was isolated using column chromatography with ethyl acetate as eluent and were characterized using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), ¹H and ¹³C NMR spectroscopy. The results showed that the yield of compound (1) and (2) is 25% and 35%, respectively. The measurement using GC-MS shows molecular ion peak at *m/z* 454 for compound (1) and 376 for compound (2). ¹H NMR spectrum for compound (1) gave eight proton equivalents where compound (2) gave seven proton equivalents. The analysis using ¹³C NMR showed that both compound (1) and (2) have nine carbon equivalents. DEPT-135 spectrum of compound (1) and (2) is appropriate with ¹³C NMR spectrum and shows the existence of methylene carbon from aliphatic chain. All results characterization showed that compound (1) and (2) are well agreed with propose structure.

Pendahuluan

Pengembangan senyawa-senyawa baru yang berguna bagi kehidupan seperti sintesis obat-obatan, sintesis kosmetika, sintesis parfum, maupun sintesis pestisida dan sintesis material baru terus dilakukan hingga dekade ini (Kagechika & Shudo, 2005; Daiss, *et.al.*; 2005). Salah satu teknik sintesis yang telah diterapkan untuk tujuan diatas adalah *coupling reaction* (Negishi; 2002). Teknik *coupling reaction* pada prinsipnya menggabungkan dua molekul menjadi molekul baru dengan sifat-sifat yang unik dan khas menggunakan katalis yang pada umumnya berasal dari logam-logam transisi (Malleron, *et.al.*; 1997). Salah satu *coupling reaction* yang menarik untuk terus dikembangkan adalah arilasi senyawa organologam dengan aril halida (Murata, *et.al.*; 2002). Berbagai macam aril halida telah diteliti untuk digunakan dalam *coupling reaction* dengan senyawa organologam (Yamanoi; 2005). Penggunaan aril iodida sebagai reaktan menunjukkan hasil yang lebih baik dalam *coupling reaction* dengan senyawa organologam bila dibandingkan dengan aril bromida maupun aril klorida (Yamanoi & Nishihara; 2006). Senyawa-senyawa organologam yang biasa diaplikasikan dalam *coupling reaction* yakni senyawa-senyawa organologam grup 14 seperti organosilika maupun organogermanium (Lesbani, *et.al.*; 2010).

Sintesis pestisida golongan organosilika seperti pestisida flusilazol telah berhasil diaplikasikan dengan konsep reaksi ini (Lesbani, dkk; 2012). Disamping itu senyawa germol dan silol yang mempunyai sifat *luminescence* yang unik telah dikembangkan oleh Yabusaki, *et.al.* (2010). Sifat *luminescence* yang unik dari hasil arilasi aril halida dengan organosilika juga dilaporkan oleh Lesbani, *et.al.* (2010) yang menggunakan *bulky* organosilika sebagai reaktan yang menghasilkan senyawa dengan sifat *photoluminescence* biru-violet yang khas.

Berbagai variasi aril iodida dengan substituen maupun tanpa substituen membentuk variasi struktur telah berhasil disintesis satu langkah dengan *coupling reaction* (Lesbani & Mohadi; 2012). Senyawa organosilika juga telah divariasikan oleh Lesbani, dkk (2013) yang menghasilkan produk murni yang mudah disolasi dengan teknik kromatografi. Dalam rangka pencarian struktur senyawa baru yang beraneka ragam, maka pada penelitian ini digunakan *n*-butil silika sebagai senyawa organologam yang memiliki rantai alifatik yang diharapkan dapat bereaksi dengan aril iodida melalui teknik

coupling reaction dengan sintesis satu langkah. Senyawa yang terbentuk diisolasi dan dikarakterisasi untuk memperkaya struktur hasil arilasi aril iodida dengan senyawa organologam.

Metode Penelitian

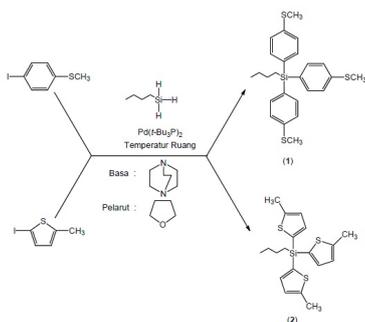
Peralatan utama yang digunakan dalam penelitian ini meliputi labu Schlenk 100 mL, pompa vakum, *rotary evaporator* dan peralatan analisis yang meliputi kromatografi gas-spektrometer massa (GC-MS) Shimadzu QP2010, NMR Jeol ^1H (500 MHz), ^{13}C (125 MHz) dan DEPT-135. Bahan-bahan kimia yang digunakan dalam penelitian ini digunakan langsung tanpa pemurnian lebih lanjut dari supplier meliputi *n*-butil silika (Aldrich), 4-iodida thioanisol (Aldrich), 2-metil 5-iodida thiophen (TCI), paladium tersier tributyl fosfin $[\text{Pd}(\text{P}t\text{Bu}_3)_2]$ (Aldrich), 1,4-diazabisiklo [2,2,2] oktan (DABCO) (Kanto), tetrahidrofuran (THF) (Kanto), gas argon, gas nitrogen, etil asetat, pelat kromatografi lapis tipis (KLT), dan silika gel (Merck).

Proses sintesis satu langkah arilasi *n*-butil silika dengan aril iodida menggunakan dua jenis aril iodida yakni 4-iodida thioanisol dan 2-metil 5-iodida thiophen. Proses sintesis diadopsi dari prosedur yang dilaporkan oleh Lesbani, *et.al.* (2010) dengan adanya sedikit modifikasi. Sebanyak 0,05 mmol katalis paladium dan 5 mmol DABCO dimasukkan dalam labu Schlenk 100 mL. Kemudian labu divakum selama 30 menit. Proses vakum dihentikan dan dilanjutkan dengan penambahan 3,5 mmol 4-iodida thioanisol atau 2-metil 5-iodida thiophen dan *n*-butil silika sebanyak 1 mmol. Reaksi dimulai dengan penambahan THF sebanyak 3 mL. Reaksi diaduk dengan pengaduk magnetik dalam kondisi *inert* menggunakan argon atau nitrogen. Reaksi dihentikan pada saat pembentukan produk yang ditandai dengan noda baru pada plat KLT. Produk murni didapat dari proses isolasi menggunakan kromatografi kolom silika dengan eluen etil asetat. Rendemen produk dihitung dari mol *n*-butil silika.

Produk hasil sintesis satu langkah dikarakterisasi dengan menggunakan kromatografi gas-spektrometer massa (GC-MS) menggunakan pelarut aseton serta identifikasi menggunakan spektrometer NMR ^1H dan ^{13}C . Sebagai pelarut untuk analisis menggunakan NMR digunakan kloroform (*d*-1). Selanjutnya dilakukan pengukuran menggunakan NMR DEPT-135 untuk identifikasi karbon-karbon dalam senyawa hasil sintesis.

Hasil dan Pembahasan

Sintesis satu langkah arilasi *n*-butil silika dengan aril iodida dilakukan dalam kondisi *inert* menggunakan gas argon atau gas nitrogen yang ditujukan untuk menghindari kontak dengan udara luar yang menyebabkan terjadinya reaksi oksidasi. Aril iodida yang digunakan dalam penelitian ini terdiri dari 4-iodida thioanisol dan 2-metil 5-iodida thiophen yang ditunjukkan dalam Gambar 1. Reaksi satu langkah digunakan dalam penelitian ini dikarenakan proses arilasi yang berlangsung merupakan reaksi bertahap dimana satu mol aril iodida membentuk reaksi dengan satu atom hidrogen yang ada pada *n*-butil silika. Reaksi keseluruhan terbentuk bila tiga mol aril iodida bereaksi dengan tiga hidrogen yang ada pada *n*-butil silika. Analog dengan *n*-butil silika yakni senyawa oktadesilsilan dengan rantai alifatik yang panjang yang berhasil disintesis dengan sintesis satu langkah (Lesbani, dkk; 2013).



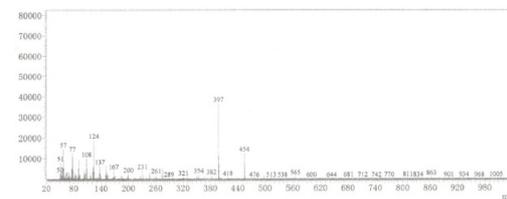
Gambar 1. Reaksi satu langkah arilasi *n*-butil silika dengan aril iodida

Pada Gambar 1 terlihat bahwa reaksi satu langkah dilakukan pada temperatur ruang menggunakan katalis kompleks paladium yakni paladium tersier tributil fosfin, basa yang berupa senyawa 1,4-diazabisiko[2,2,2]oktan, dan pelarut tetrahidrofuran. Penelitian sebelumnya dengan menggunakan organosilika yang berbeda menunjukkan bahwa reaksi analog seperti pada Gambar 1 harus dilakukan tanpa katalis dimana dengan ketidakberadaan katalis maka reaksi tidak dapat berlangsung (Yamanoi; 2005). Reaksi pada Gambar 1 dilakukan pada temperatur ruang dikarenakan reaktan yang merupakan *n*-butil silika dan aril iodida bersifat volatil dan sensitif terhadap temperatur sehingga reaktan ini disimpan dalam lemari es sebelum digunakan. Dalam reaksi yang ditunjukkan pada Gambar 1 terlihat bahwa adanya basa yang merupakan senyawa 1,4-diazabisiklo [2,2,2]oktan dan pelarut tetrahidrofuran yang tak kalah pentingnya untuk terjadinya reaksi satu langkah dengan katalis senyawa kompleks

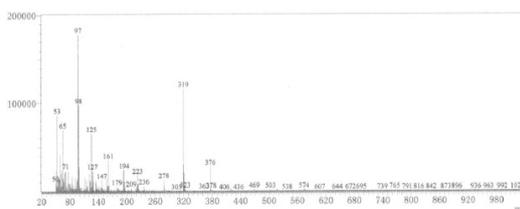
paladium. Peran basa ditujukan untuk menghilangkan tiga buah hidrogen yang terikat pada *n*-butil silika. Gugus hidrogen pada *n*-butil silika yang ditinggalkan kemudian disubstitusi dengan 4-iodida thioanisol dan 2-metil 5-iodida thiophen membentuk senyawa tris(4-thioanisil) *n*-butil silan (1) dan tris(5-metil 2-thiophen)*n*-butil silan (2). Penggunaan tetrahidrofuran ditujukan bagi perannya sebagai solvent dalam reaksi arilasi pada Gambar 1 (Atkins, *et.al.*; 2006).

Senyawa (1) dan (2) hasil sintesis dengan satu langkah diisolasi dengan teknik kromatografi menggunakan fase diam silika dan etil asetat sebagai eluent. Senyawa (1) dan (2) hasil isolasi diperoleh dalam bentuk cairan tak berwarna yang dikarakterisasi dengan menggunakan kromatografi gas-spektrometer massa (GC-MS) dan spektrometer NMR ^1H dan ^{13}C (Solomons & Fryhle; 2008).

Hasil analisis senyawa (1) dan (2) dengan GC-MS menunjukkan hanya terdapat satu puncak kromatogram yang menunjukkan bahwa baik senyawa (1) maupun senyawa (2) diperoleh dalam keadaan murni. Spektra massa senyawa (1) dan (2) disajikan pada Gambar 2 dan 3. Pada Gambar 2 dan 3 terlihat bahwa puncak ion molekul hasil arilasi memiliki nilai m/z untuk senyawa (1) sebesar 454 dan senyawa (2) sebesar 376. Hasil perhitungan secara teoritis terhadap bobot molekul senyawa (1) dan (2) dengan menggunakan bobot masing-masing atom tanpa meninjau pola fragmentasi baik untuk senyawa (1) dan (2) maka didapat nilai 454 untuk senyawa (1) dan 376 untuk senyawa (2). Hal ini mengindikasikan bahwa senyawa (1) dan (2) yang terbentuk dari sintesis arilasi satu langkah sesuai dengan perkiraan struktur yang terjadi pada Gambar 1.

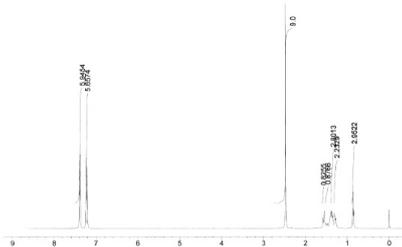


Gambar 2. Spektra massa senyawa (1)

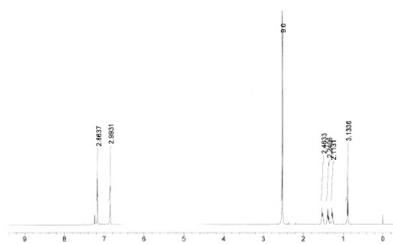


Gambar 3. Spektra massa senyawa (2)

Selanjutnya senyawa (1) dan (2) dianalisis dengan menggunakan spektroskopi ^1H NMR seperti yang tersaji pada Gambar 4 dan 5.



Gambar 4. Spektra ^1H NMR senyawa (1)

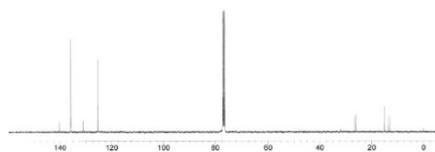


Gambar 5. Spektra ^1H NMR senyawa (2)

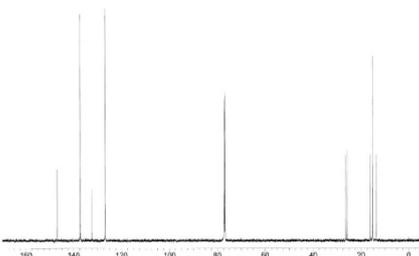
Pada Gambar 3 terdapat adanya delapan puncak proton ekuivalen dengan sebaran pada pergeseran kimia (δ) 0,86 (t, 3H, $J = 6,8$ Hz), 1,30 (t, 2H, $J = 7,7$ Hz), 1,37 (q, 2H, $J = 7,09$ Hz), 1,49 (d, 1H, $J = 14,4$ Hz), 1,56 (s, 1H), 2,48 (s, 9H), 7,21 (d, 6H, $J = 7,8$ Hz), 7,39 (d, 6H, $J = 7,8$ Hz). Kedelapan puncak proton ekuivalen tersebut berasal dari satu jenis proton dari gugus thioanisil dengan sembilan buah proton, dua jenis proton dari gugus aromatik yang terikat thioanisil dengan total duabelas proton, satu jenis proton metil dari gugus alifatik dengan total tiga proton, satu jenis proton metilen dari gugus alifatik dengan total dua proton, satu jenis proton metilen dari gugus alifatik yang juga mempunyai total dua proton, dan dua jenis proton metilen dengan total dua proton yang merupakan gugus alifatik pada *n*-butil silika. Dari data spektrum ^1H tersebut diyakini bahwa senyawa (1) sesuai dengan prediksi struktur pada Gambar 1.

Hal yang sama juga dijumpai untuk spektra ^1H NMR senyawa (2) seperti tersaji pada Gambar 5. Pada Gambar 5 terdapat tujuh puncak proton ekuivalen pada senyawa (2) hasil sintesis dengan sebaran proton pada pergeseran kimia (δ) 0,88 (t, 3H, $J = 7,3$ Hz), 1,27 (q, 2H, $J = 4,4$ Hz), 1,38 (m, 2H), 1,51 (q, 2H, $J = 7,7$ Hz), 2,52 (s, 9H), 6,85 (d, 3H, $J = 2,2$ Hz), 7,17 (d, 3H, $J = 3,4$ Hz). Ketujuh proton ekuivalen ini berasal dari satu jenis proton metil terikat gugus thiophen dengan total sembilan proton, dua jenis proton pada gugus thiophen dengan total

enam proton, satu gugus metil dari rantai alifatik dengan tiga proton, tiga jenis proton metilen pada rantai alifatik dengan total enam proton. Secara keseluruhan terlihat bahwa struktur senyawa (2) bersesuaian dengan struktur senyawa (2) pada Gambar 1. Selanjutnya dilakukan analisis dengan menggunakan spektroskopi ^{13}C NMR pada senyawa (1) dan (2) seperti yang tersaji pada Gambar 6 dan 7.



Gambar 6. Spektrum ^{13}C NMR senyawa (1)

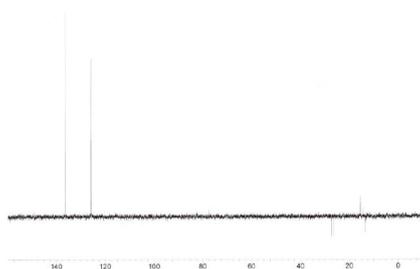


Gambar 7. Spektrum ^{13}C NMR senyawa (2)

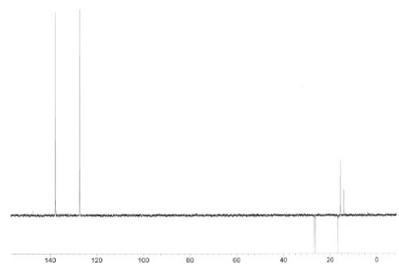
Pada Gambar 6 dan 7 terlihat bahwa baik senyawa (1) maupun (2) memiliki sembilan buah puncak karbon ekuivalen dengan sebaran masing masing pada senyawa (1) yakni pada pergeseran kimia (δ) 13,0 (CH_2), 13,7 (CH_3), 15,1 (CH_3), 26,1 (CH_2), 26,7 (CH_2), 125,4 (CH), 131,0 (Cq), 135,9 (CH), 140,3 (Cq) sedangkan untuk senyawa (2) dengan sebaran pada pergeseran kimia 13,7 (CH_3), 12,5 (CH_3), 16,2 (CH_2), 25,9 (CH_2), 26,4 (CH_2), 130,0 (CH), 132,4 (Cq), 137,4 (CH), 147,0 (Cq). Kesembilan karbon ekuivalen pada struktur senyawa (1) dan (2) seperti yang tersaji pada Gambar 6 dan 7 terdiri dari empat jenis karbon alifatik pada rantai *n*-butil, empat jenis karbon pada gugus thiophen ataupun gugus thioanisil, serta satu jenis gugus metil yang terikat baik pada gugus thiophen maupun thioanisil. Hasil analisis terhadap spektrum ^{13}C NMR senyawa (1) dan (2) ini bersesuaian dengan spektrum DEPT-135 (Clayden, *et.al.*; 2008) seperti yang tersaji pada Gambar 8 dan 9.

Senyawa (1) dan (2) yang memiliki karbon-karbon metilen dari rantai alifatik muncul sebagai puncak yang mengarah ke bawah dan puncak karbon-karbon kuartener tak muncul pada pengukuran dengan DEPT-135. Pada Gambar 8 untuk senyawa (1) terdapat tiga puncak yang mengarah ke bawah yakni puncak metilen pada pergeseran kimia (δ) 13,0 (CH_2),

26,1 (CH₂), 26,7 (CH₂) dan puncak karbon pada pergeseran kimia (δ) 131,0 (Cq), 140,3 (Cq) tak muncul. Untuk senyawa (2) seperti pada Gambar 9 terlihat bahwa puncak metilen pada pergeseran kimia (δ) 16,2 (CH₂), 25,9 (CH₂), 26,4 (CH₂) mengarah pada posisi puncak kebawah dan puncak karbon kuartener pada pergeseran kimia (δ) 132,4 (Cq), dan 147,0 (Cq) tak muncul pada pengukuran. Secara keseluruhan data analisis baik GC-MS, ¹H NMR, ¹³C NMR serta DEPT-135 terhadap senyawa (1) dan (2) hasil sintesis menunjukkan kesesuaian produk hasil arilasi satu langkah antara aril halida dengan *n*-butil silika.



Gambar 8. Spektrum DEPT-135 untuk senyawa (1)



Gambar 9. Spektrum DEPT-135 untuk senyawa (2)

Simpulan

Senyawa tris(4-thioanisil)*n*-butil silan (1) dan tris(5-metil 2-thiophen)*n*-butil silan (2) telah berhasil disintesis dengan reaksi satu langkah menggunakan katalis paladium menghasilkan rendemen sebesar 25% untuk (1) dan 35% untuk (2). Senyawa (1) dan (2) memiliki puncak ion molekul sebesar *m/z* 454 untuk (1) dan 376 untuk (2). Hasil karakterisasi dengan ¹H NMR menunjukkan adanya delapan puncak proton untuk (1) dan tujuh puncak proton untuk (2) dengan puncak yang sama untuk ¹³C NMR yakni sebanyak sembilan puncak karbon ekuivalen.

Ucapan Terima kasih

Disampaikan kepada Prof. Hiroshi Nishihara dan Dr. Yoshinori Yamanoi, The University of Tokyo atas izin pengukuran dengan NMR dan GC-MS.

Daftar Pustaka

- Atkins. P., Overton. T., Rourke. J., Weller. M., Armstrong. F. 2006. *Inorganic Chemistry* 4th Ed. Oxford University Press. UK
- Clayden., Greeves., Warren & Wothers. 2008. *Organic Chemistry*. Oxford University Press. Oxford. UK
- Daiss. J.O., Burschka. C., Mills. J.S., Montana. J.G., Showell. G.A., Fleming. I., Gaudon. C., Ivanona. D., Gronemeyer. H., Tacke. R. 2005. Synthesis, Crystal Structure Analysis, and Pharmacological Characterization of Disila-bexarotene, a Disila-Analogue of the RXR-Selective Retinoid Agonist Bexarotene. *Organometallics*. 24. 3192-3199
- Kagechika. H., Shudo. K., 2005. Synthetic Retinoids: Recent Developments Concerning Structure and Clinical Utility. *Journal of Medicinal Chemistry*. 48. 19. 5875-5883
- Lesbani. A., Mohadi. R., Hidayati. N., Elfita. 2011. Studi Reaksi Kopling Oktadesilsilan Dengan Aril Iodida Tersubstitusi Para. *Jurnal Molekul*. 8.1. 58-65
- Lesbani. A., Mohadi. R. 2012. Tripel Arilasi Organosilika Primer dengan Beberapa Aril Iodida Menggunakan Katalis Paladium. *Chemistry Progress*. Universitas Sam Ratulangi. 5.2. 66-69
- Lesbani, A., Mohadi. R., Eliza. 2013. Sintesis Tris(4-metoksifenil)tolilsilan dengan Teknik Reaksi Kopling Menggunakan Katalis Paladium Tersier Tributyl Fosfin. *Jurnal Valensi*. 3.1. 71-75
- Lesbani. A., Kondo. H., Yamanoi. Y., Nishihara. N. 2012. Sintesis Pestisida Flusilazol. *Jurnal Kimia*. FMIPA Universitas Udayana. 6. 1-7
- Lesbani. A., Kondo. H., Yabusaki. Y., Nakai. M., Yamanoi. Y., Nishihara. N. 2010. Integrated Palladium-Catalyzed Arylation of Heavier Group 14 Hydrides. *Chem. Eur. J*. 16. 13519-13527
- Lesbani. A., Kondo. H., Sato J.I., Yamanoi. Y., Nishihara. H. 2010. Facile Synthesis of Hypersilylated Aromatic Compounds by Palladium-Mediated Arylation Reaction. *Chem. Commun*. 46. 7784-7786
- Malleron. J., Fiaud. J., Legros. J. 1997. *Handbook of Palladium-Catalyzed Organic Reactions*. Academic Press. San Diego
- Murata. M., Ishikura. M., Nagata. M., Watanabe. S., Masuda. Y. 2002. Rhodium(I)-Catalyzed Silylation of Aryl Halides With Triethoxysilane: Practical Synthetic Route to Aryltriethoxysilanes. *Organic. Lett*. 4.11. 1843-1845
- Negishi. E. 2002. *Organopalladium Chemistry*. New York. Wiley-Interscience
- Solomons. T.W.G., Fryhle. C.B. 2008. *Organic Chemistry* 9th Ed. John Wiley&Sons, USA

- Yabusaki. Y., Ohshima. N., Kondo. H., Kusamoto. T., Yamanoi. Y., Nishihara. N. 2010. Versatile Synthesis of Blue Luminescent Siloles and Germoles and Hydrogen-Bond-Assisted Color Alteration. *Chem. Eur. J.* 16. 5581-5585
- Yamanoi. Y. 2005. Palladium-catalyzed Silylation of Hydrosilanes with Aryl Halides Using Bulky Alkyl Phosphine. *J. Org. Chem.* 70. 9607-9609
- Yamanoi. Y., Nishihara. N. 2006. Rhodium-catalyzed Silylation of Ortho-Functionalized Aryl Halides With Hydrosilanes. *Tetrahedron. Lett.* 47. 7157-7161