

STUDI REAKSI SIKLOPENTILSILAN DENGAN 4-IODIDA THIOANISOL MENGUNAKAN KATALIS PALADIUM

Aldes Lesbani, Risfidian Mohadi, dan Elfita

*Staf Pengajar Jurusan Kimia FMIPA Universitas Sriwijaya
Kampus Inderalaya Km.32 Ogan Ilir Sumatera Selatan 30662
e-mail: aldeslesbani@yahoo.com*

ABSTRAK

Studi reaksi siklopentilsilan dengan 4-iodida thioanisol telah dilakukan menggunakan katalis paladium dengan kondisi argon pada temperatur ruang menggunakan tetrahidrofur sebagai pelarut.

Hasil penelitian menunjukkan bahwa produk reaksi adalah tris(4-thioanisil)siklopentilsilan (**1**) yang merupakan kristal putih hasil rekristalisasi menggunakan metanol dengan persentase 35%. Senyawa (**1**) mempunyai titik leleh 91,5-92,0 °C. Analisis dengan GC-MS diperoleh nilai m/z sebesar 466 dengan enam puncak proton ekuivalen dan delapan puncak karbon hasil pengukuran dengan ^1H dan ^{13}C NMR. Hasil analisis tersebut bersesuaian dengan senyawa (**1**).

Kata kunci: siklopentilsilan, 4-iodida thioanisol, paladium.

ABSTRACT

A study on cyclopentylsilane reaction in tetrahydrofuran with 4-iodo thioanisol has been carried out using palladium as catalyst under argon atmosphere at room temperature.

The results showed that the product was tris(4-thioanisyl)cyclopentylsilane (**1**) which was obtained from recrystallization using methanol with the yield 35%. The Compound (**1**) has a melting point of 91.5-92.0 °C. Analysis using GC-MS found m/z 466 with six equivalent protons and eight carbons peak obtained from ^1H and ^{13}C NMR.

Keywords: cyclopentylsilane, 4-iodo thioanisol, palladium

PENDAHULUAN

Sintesis senyawa-senyawa baru yang berguna bagi kehidupan manusia terus dikembangkan seperti sintesis obat-obatan, sintesis bahan pangan, sintesis pestisida maupun sintesis material baru dengan sifat khas (Clayden *et.al*, 2008). Dalam rangka sintesis senyawa-senyawa baru diperlukan suatu metoda sintesis yang efektif. Efektif diartikan seperti rute sintesis yang pendek, waktu reaksi yang singkat dengan persentase produk yang tinggi dan menggunakan reagen yang seminimum mungkin

(Trost *et.al*, 1982). Salah satu cara untuk memenuhi syarat diatas yakni menggunakan teknik reaksi kopling (Hegedus, 2002). reaksi kopling merupakan reaksi penggabungan rantai-rantai karbon yang dilakukan dengan menggunakan katalis (Tsuji, 2004). Katalis yang digunakan dalam reaksi kopling pada umumnya merupakan logam-logam transisi baik berupa senyawa garam-garam logam transisi blok d, logam blok f maupun senyawa-senyawa kompleks dari logam-logam tersebut (Negishi, 2002).

Salah satu reaksi kopling yang menarik untuk diteliti yakni reaksi antara organologam grup 14 yang meliputi organosilika, organogermanium, organotimah, dan organotimbal dengan aril halida yang merupakan bagian dari senyawa-senyawa grup 17 (Gilman *et.al*, 1966). Reaksi organo grup 14 dengan aril halida ini kebanyakan ditujukan bagi kepentingan sintesis obat-obatan, pestisida, serta material baru yang dapat digunakan untuk sensor, komponen-komponen elektronik, serta material lapis tipis (Gross *et.al*, 1997, Kagechika *et.al*, 2005). Lesbani *et.al* (2010a) telah melakukan reaksi kopling antara organosilika primer dengan beberapa aril halida yang menghasilkan rendemen yang tinggi. Aplikasi nyata dari senyawa hasil sintesis yang dilakukan Lesbani dkk yakni material baru yang mempunyai sifat photoluminescence biru-violet (Lesbani *et.al*, 2010b). Disamping itu Lesbani *et.al* (2012a) telah mengaplikasikan konsep reaksi kopling tersebut untuk sintesis pestisida seperti pestisida flusilazol yang mempunyai atom silika dalam strukturnya.

Pada penelitian ini akan dikaji lebih lanjut variasi aril halida yang digunakan pada reaksi kopling dengan organosilika primer menggunakan katalis paladium. Lesbani *et.al* (2012b) telah melaporkan variasi aril halida yakni 2-iodida thiopen, 4-iodida-N,N-dimetil anilin dan 5-metil iodo thiophen dimana rendemen yang dihasilkan rendah bila dibandingkan dengan yang dilakukan sebelumnya. Variasi aril halida yang digunakan dalam penelitian ini yakni 4-iodida thioanisol yang memiliki atom sulfur yang terikat pada gugus metil dengan organosilika primer yakni siklopentilsilan. Produk hasil reaksi diidentifikasi melalui penentuan titik leleh, karakterisasi menggunakan kromatografi gas-spektrometri massa, ^1H NMR dan ^{13}C NMR..

MATERI DAN METODE

Bahan

Bahan-bahan kimia yang dipergunakan dalam penelitian ini berkualitas *analytical grade* buatan Merck, TCI, Aldrich dan Kanto Chemical

Industry dan dipergunakan langsung tanpa pemurnian yang meliputi silkopentilsilan, thioanisil, tetrahidrofuran, paladium tersier tributilfosfin, 1,4-diazabisiklo[2,2,2]oktan, aseton, gas argon, pelat KLT silika, metanol, diklorometan, etilasetat, dan akuades.

Peralatan

Alat-alat yang dipergunakan dalam penelitian ini yakni labu Schlenk 50 mL, *syringe* 5 mL dan 10 mL, statif dan klem, pompa vakum, *rotary evaporator*, *melting point apparatus*, spektrometer ^1H dan ^{13}C NMR Jeol, kromatografi gas-spektrometer massa Shimadzu 3201 QP. Untuk analisis dengan ^1H dan ^{13}C NMR menggunakan pelarut CDCl_3 dan diukur pada frekuensi 500 MHz untuk ^1H dan 125 MHz untuk ^{13}C .

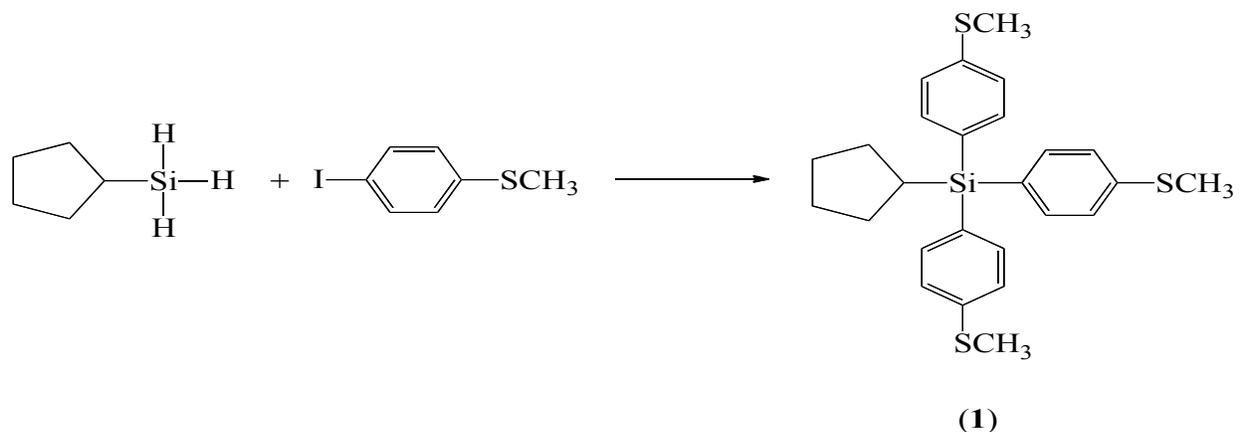
Cara Kerja

Sebanyak 5 mmol 1,4-diazabicyclo[2,2,2]-oktan dan 0,05 mmol paladium tersier tributilfosfin dimasukkan kedalam labu Schlenk ukuran 50 mL dan divakum selama 15 menit. Selanjutnya proses vakum dihentikan dan dimasukkan kedalam labu Schlenk tersebut 1 mmol siklopentilsilan, 3 mmol 4-iodida thioanisol dan 3 mL tetrahidrofuran melalui *syringe* ukuran 5 mL secara perlahan. Reaksi dilakukan pada suhu ruang tanpa pemanasan selama 3 hari. Reaksi dihentikan dengan cara penambahan 10 mL akuades kedalam campuran. Kemudian campuran dipindahkan kedalam corong pisah dan dilakukan ekstraksi menggunakan diklorometan sebanyak 15 mL. Proses pemisahan produk dilakukan setelah didapat ekstrak pekat melalui teknik kromatografi menggunakan fasa diam silika dan eluen etil asetat. Proses rekristalisasi dilakukan menggunakan pelarut metanol. Produk reaksi kopling kemudian dikarakterisasi dikarakterisasi melalui penentuan titik leleh, pengukuran dengan GC-MS, ^1H dan ^{13}C NMR.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Studi reaksi siklopentilsilan dengan 4-iodida thioanisol menggunakan katalis paladium

membentuk senyawa **(1)** dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Reaksi silkopentilsilan dengan 4-iodida thioanisol

Pada Gambar 1 diatas terlihat bahwa tiga mol senyawa 4-iodida thioanisol dibutuhkan untuk membentuk senyawa **(1)** dengan silkopentilsilan. Reaksi diatas merupakan reaksi tripel arilasi dimana bila tidak menggunakan katalis maka reaksi akan membentuk satu persatu melalui reaksi substitusi 4-iodida thioanisol menjadi senyawa **(1)** (Solomons et.al, 2008). Dengan menggunakan katalis paladium tahap pertahap tersebut diabaikan karena reaksi silkopentilsilan dengan 4-iodida thioanisol dapat langsung beraksi membentuk senyawa **(1)**.

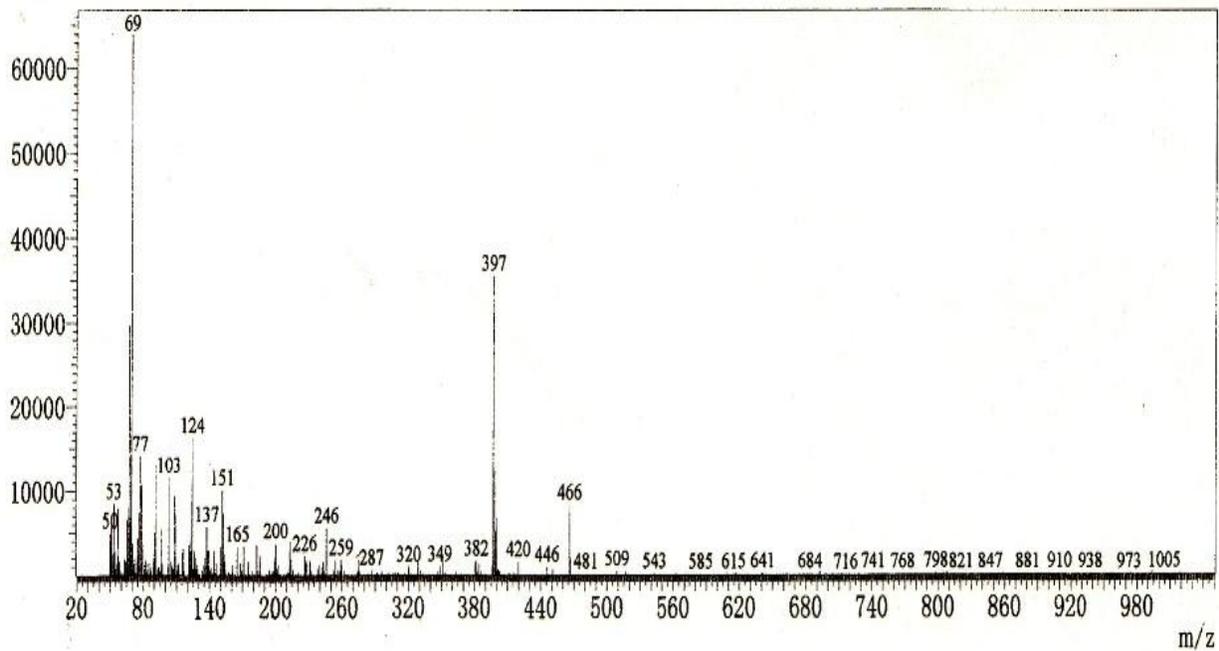
Senyawa **(1)** hasil reaksi diperoleh berupa kristal putih yang direkristalisasi menggunakan metanol yang kemudian diperoleh senyawa **(1)** sebanyak 35%. Kristal putih yang diperoleh ditentukan titik lelehnya menggunakan *melting point apparatus* dan diperoleh titik leleh senyawa **(1)** sebesar 91,5-92,0 °C. Dengan selisih titik leleh yang diperoleh dari hasil pengukuran dapat dipastikan bahwa senyawa **(1)** memiliki kemurnian yang tinggi yang selanjutnya dianalisis dengan GC-MS. Senyawa **(1)** dilarutkan dalam aseton untuk diukur dengan GC-MS. Hasil pengukuran GC-MS terhadap senyawa **(1)** dapat dilihat pada Gambar 2.

Pada Gambar 2 terlihat bahwa senyawa **(1)** memiliki m/z sebesar 466. Hasil perhitungan bobot molekul senyawa **(1)** hasil sintesis

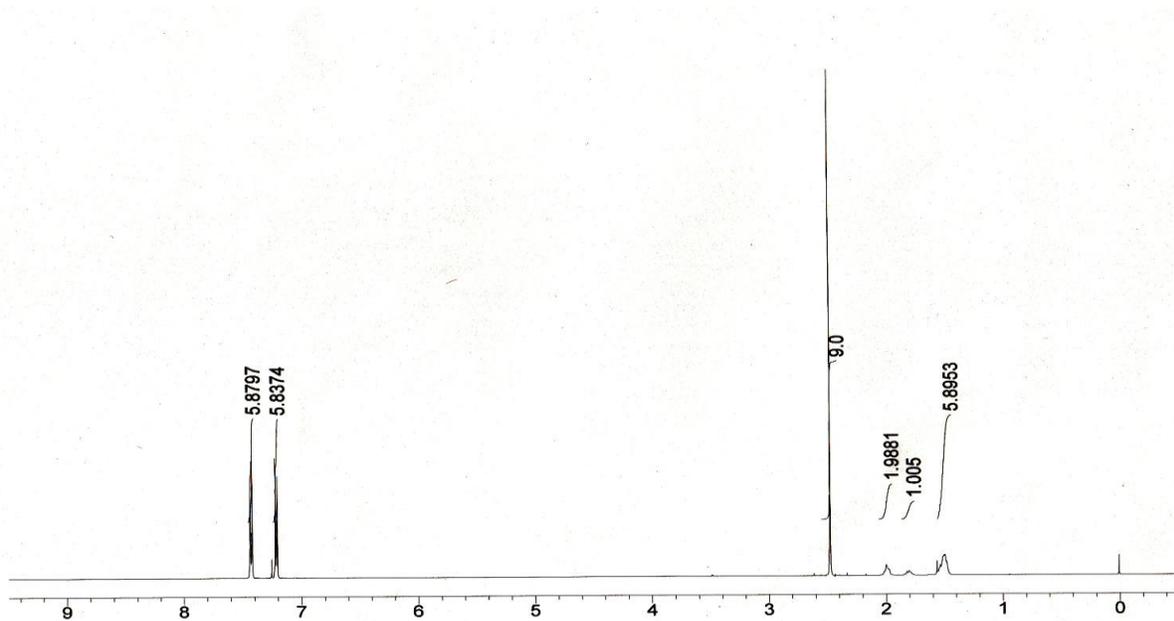
diperoleh nilai sebesar 466 g/mol. Hal ini bersesuaian dengan pola GC-MS yang dihasilkan. Bila dilihat pola fragmentasi senyawa **(1)** seperti yang tersaji pada Gambar 2 terlihat bahwa fragmentasi utama terjadi pada gugus siklopentil (C_5H_9) dimana terbentuk fragmen dengan m/z sebesar 397 (Clayden et.al, 2008). Selanjutnya dilakukan pengukuran dengan menggunakan 1H dan ^{13}C NMR dengan data yang tersaji pada Gambar 3 dan 4.

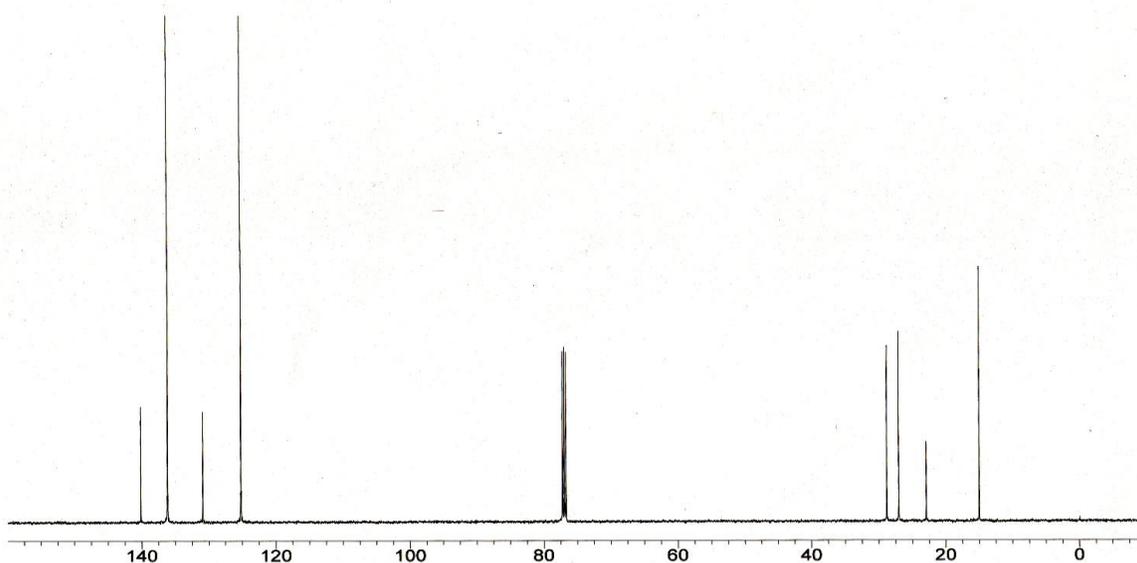
Pada Gambar 3 terlihat bahwa terdapat enam puncak proton ekuivalen pada senyawa **(1)** hasil sintesis. Keenam puncak proton tersebut memiliki pergeseran kimia (δ) pada 1,50 ppm (m, 6H), 1,81 ppm (m, 1H), 1,98 ppm (m, 2H), 2,48 ppm (s, 9H), 7,21 ppm (d, 6H, $J = 8,3$ Hz), 7,42 ppm (d, 6H, $J = 8,3$ Hz). Bila dilihat struktur senyawa **(1)** hasil sintesis seperti yang tersaji pada Skema 1 teramati bahwa terdapat tigapuluh proton pada senyawa **(1)** dengan sebaran ekuivalen yakni sembilan proton metil pada gugus anisil (a), enam proton pada gugus fenil (b), enam proton pada gugus fenil (c), satu proton pada gugus siklopentil (d), dua proton pada gugus siklopentil (e) dan enam proton pada gugus siklopentil (f), sehingga secara keseluruhan terukur enam puncak proton ekuivalen hasil pengukuran dengan 1H NMR. Hal ini menunjukkan bahwa senyawa **(1)** telah berhasil disintesis dengan kemurnian yang

tinggi. Selanjutnya dilakukan pengukuran dengan menggunakan ^{13}C NMR untuk konfirmasi tambahan terhadap senyawa (1).

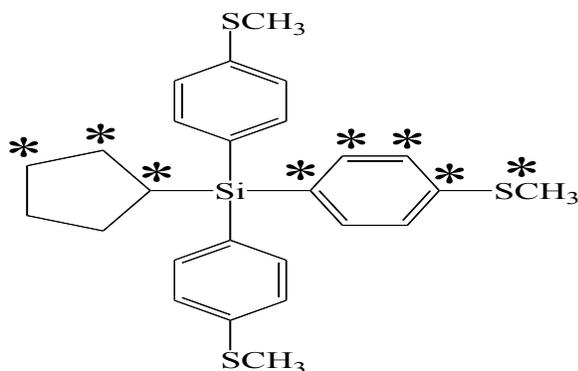


Gambar 2. Pola fragmentasi massa senyawa (1) hasil pengukuran menggunakan GC-MS



Gambar 3. Spektra ^1H NMR senyawa (1).Gambar 4. Spektra ^{13}C NMR senyawa (1).

Spektra ^{13}C NMR senyawa (1) seperti yang tersaji pada Gambar 4 menunjukkan adanya delapan puncak karbon-karbon ekivalen pada senyawa (1) hasil sintesis. Sebaran karbon-karbon ekivalen tersebut tersaji pada Gambar 5.



Gambar 5. Sebaran karbon-karbon ekivalen dalam senyawa (1). Karbon-karbon ekivalen dinyatakan

dengan tanda *

Delapan puncak karbon-karbon seperti yang tersaji pada Gambar 5 yakni pada pergeseran kimia (δ) 15,0 ppm (CH_3), 22,9 ppm (CH_2), 27,1 ppm (CH), 28,8 ppm (CH_2), 125,2 ppm (CH), 130,9 ppm (C_q), 136,2 ppm (CH), 140,2 ppm (C_q). Secara keseluruhan dari hasil pengukuran diketahui bahwa senyawa (1) dapat disintesis dari siklopentilsilan dengan 4-iodida thioanisol dengan produk yang memiliki kemurnian yang tinggi.

SIMPULAN

Reaksi antara silikopentilsilan dengan 4-iodida thioanisol menggunakan katalis paladium menghasilkan produk tris(4-thioanisil)siklopentilsilan (1) dengan persentase sebesar 35%, titik leleh sebesar 91,5-92,0 $^{\circ}\text{C}$,

berat molekul 466, dan mempunyai enam proton ekuivalen serta delapan karbon ekuivalen didalam strukturnya.

DAFTAR PUSTAKA

- Clayden, Greeves, Warren, and Wothers, 2008, *Organic Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, UK
- Gilman, H. and Harrell, R. L., 1966, Highly Branched-Chain Methylhalo Polysilanes, *Journal of Organometallic Chemistry*, 5 : 199-200
- Gross, T, Kempe, R, and Oehme, H., 1997, 1,2-Di(hypersilyl)-ethylene-The Unexpected Result of The Reaction of Tris(trimethylsilyl)silyllithium With Formic Acid Methyl Ester, *Journal of Organometallic Chemistry*, 534 : 229-231
- Hegedus, L. S., 2002. *Organometallics in Synthesis*, Wiley, Chichester
- Kagechika, H. and Shudo, K., 2005, Synthetic Retinoids: Recent Developments Concerning Structure and Clinical Utility, *Journal of Medicinal Chemistry*, 48 (19) : 5875-5883
- Lesbani, A., Kondo, H., Yabusaki, Y., Nakai, M., Yamanoi, Y., and Nishihara, H., 2010a, Integrated Palladium-Catalyzed Arylation of Heavier Group 14 Hydrides, *Chemistry A European Journal*, 16 : 13519-13527
- Lesbani, A., Kondo, H., Sato, J. I., Yamanoi, Y., and Nishihara, H., 2010b, Facile Synthesis of Hypersilylated Aromatic Compounds by Palladium-Mediated Arylation Reaction, *Chemical Communications*, 46 : 7784-7786
- Lesbani, A., Kondo, H., Yamanoi, Y., dan Nishihara, H., 2012a, Sintesis Pestisida Flusilazol. *Jurnal Kimia*, 6 : 1-7
- Lesbani, A. dan Mohadi, R., 2012b, Tripel Arilasi Organosilika Primer Dengan Beberapa Aril Iodida Menggunakan Katalis Paladium, *Chemistry Progress*, 5 (2) : 66-69
- Negishi, E., 2002, *Organopalladium Chemistry*, Wiley-Interscience, New York
- Solomons, T. W. G. and Fryhle, C. B., 2008, *Organic Chemistry* 9th Edition. John Wiley & Sons, Inc: USA
- Trost, B. M., Verhoeven, T. R., 1982, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon, Oxford, UK.
- Tsuji, J., 2004, *Palladium Reagents and Catalyst*, Wiley, Chichester