

# SINTESIS TRIS-(4-THIOANISIL)OKTILSILAN MELALUI REAKSI KOPLING

Aldes Lesbani<sup>1</sup>, Risfidian Mohadi<sup>1</sup>, Eliza<sup>1</sup> dan Elfita<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam  
Universitas Sriwijaya

## ABSTRAK

Lesbani dkk., 2013. Sintesis Tris-(4-thioanisil)oktilsilan Melalui Reaksi Kopling

Telah dilakukan sintesis tris-(4-thioanisil)oktilsilan (**1**) melalui reaksi kopling antara oktilsilan dengan 4-iodida thioanisol. Reaksi dilakukan menggunakan katalis paladium dalam kondisi atmosfer inert menggunakan pelarut tetrahidrofuran. Senyawa (**1**) diperoleh dalam bentuk cairan tak berwarna dengan rendemen 20% mempunyai tujuh puncak <sup>1</sup>H NMR, tigabelas puncak <sup>13</sup>C NMR dan memiliki nilai *m/z* 510.

**Kata kunci : sintesis, tris-(4-thioanisil)oktilsilan, reaksi kopling**

## ABSTRACT

Lesbani et al., 2013. Synthesis of tris-(4-thioanisyl)octylsilane by coupling reaction

Synthesis of tris-(4-thioanisyl)octylsilane (**1**) by coupling reaction between octylsilane and 4-iodo thioanisole has been done. Reaction was carried out using palladium as catalyst in inert condition and tetrahydrofuran as solvent. Compound (**1**) was obtained in colorless oil with the yield 20% has seven peaks of <sup>1</sup>H NMR, thirteen peaks of <sup>13</sup>C NMR and *m/z* 501.

**Keywords : synthesis, tris(4-thioanisyl)octylsilane, coupling reaction**

## PENDAHULUAN

Sintesis senyawa-senyawa baru untuk keperluan manusia terus dilakukan hingga saat ini yang meliputi sintesis obat-obatan, sintesis bahan pangan, sintesis parfum dan kosmetika maupun sintesis bahan-bahan pertanian (Yamakawa et al., 1990). Untuk melakukan sintesis senyawa-senyawa baru tersebut diperlukan suatu teknik sintesis yang efisien dengan rute sintesis yang pendek. Salah satu teknik sintesis senyawa-senyawa kimia yang terus dikembangkan adalah reaksi kopling (Negishi, 2002). Reaksi kopling merupakan reaksi penggabungan atom-atom terutama atom karbon (Hagedus, 2002). Pada reaksi kopling dipergunakan katalis untuk menggabungkan atom-atom karbon (Tsuji, 2004). Katalis yang umum dipergunakan yakni katalis dari logam transisi dan senyawanya (Suginome et al., 2000). Salah satu manfaat reaksi ini yakni sintesis obat-obatan yang mempunyai atom karbon kiral yang sulit untuk dilakukan dengan teknik reaksi substitusi biasa (Horn, 1995).

Salah satu reaksi kopling yang menarik untuk diteliti yakni reaksi antara organosilika dengan aril halida (Yamanoi, 2005). Reaksi ini dikatalis oleh senyawa logam transisi terutama paladium, platina, maupun rhodium (Yamanoi et al., 2006). Reaksi antara senyawa organologam grup 14 dengan aril

halida telah dikembangkan untuk tujuan sintesis obat-obatan (Kagechika et al, 2005), sintesis pestisida (Tacke et al., 1992), maupun sintesis material baru (Yabusaki et al., 2010).

Lesbani et al. (2010a) melaporkan bahwa reaksi kopling senyawa organologam grup 14 dengan aril halida menghasilkan senyawa baru sebagai material yang mempunyai sifat photoluminescence violet biru yang khas. Selanjutnya Lesbani et al. (2012a) telah mengaplikasikan konsep reaksi kopling pada senyawa organosilika dengan aril halida untuk sintesis pestisida dimana tahapan sintesis dapat diperpendek sehingga reaksi lebih efisien. Variasi aril halida yang digunakan memungkinkan pembentukan senyawa-senyawa baru yang memiliki sifat-sifat yang khas dapat dilakukan seperti yang dilakukan oleh Lesbani et al. (2012b). Beberapa aril halida mempunyai toleransi terhadap kondisi reaksi kopling sehingga reaksi dapat dilakukan dengan pembentukan rendemen yang tinggi (Lesbani et al., 2010b).

Pada penelitian ini akan dilakukan reaksi kopling antara oktilsilan yang merupakan organosilika primer dengan rantai karbon alifatik (C8) dengan 4-iodida thioanisol. Reaksi kopling oktilsilan dengan aril halida yakni 2-iodida thiophen telah dilakukan oleh Lesbani et al. (2010b) dengan rendemen produk yang

tinggi. Akan tetapi variasi aril halida yang digunakan pada penelitian tersebut belum dilaporkan sehingga penelitian ini akan menunjang informasi variasi aril halida yang digunakan.

## BAHAN DAN METODE

### Bahan dan Alat

Bahan baku yang digunakan dalam penelitian ini Bahan-bahan kimia yang dipergunakan dalam penelitian ini berkualitas p.a. yang langsung digunakan tanpa pemurnian ataupun melakukan khusus buatan Aldrich, Kanto Chemical Industry dan Merck yang meliputi oktilsilan, 4-iodida thioanisol, gas nitrogen, paladium tersier tributil fosfin, tetrahidrofur, 1,4-diazabisiklo[2,2,2]oktan, etil asetat, diklorometan, pelat TLC silika, silika gel, dan akuades.

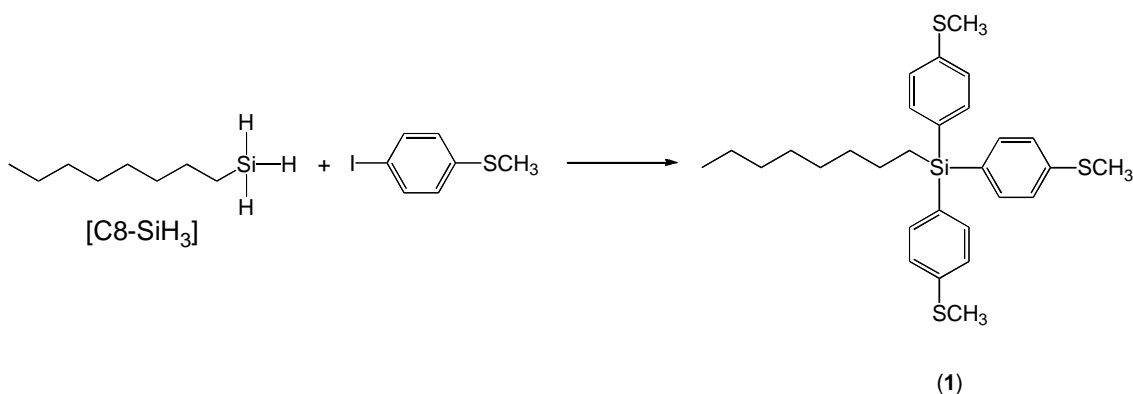
Alat-alat yang dipergunakan dalam penelitian ini meliputi seperangkat alat gelas kimia standar, labu Schlenk 100 mL, syringe 5 mL dan 10 mL, rotary evaporator, labu vakum, dan pompa vakum. Peralatan analisis meliputi NMR Jeol 500 MHz untuk  $^1\text{H}$  dan 125 MHz untuk  $^{13}\text{C}$  dengan pelarut yang digunakan yakni kloroform (D-1), dan GC-MS Shimadzu.

### Prosedur Sintesis

Sebanyak 0,05 mmol katalis paladium tersier tributilfosfin dimasukkan kedalam labu Schlenk 100 mL yang diikuti penambahan 5 mmol 1,4-diazabisiklo[2,2,2]oktan. Labu Schlenk kemudian ditutup dengan *rubber septum* dan divakum selama 15 menit. Selanjutnya proses vakum dihentikan dan labu Schlenk ditutup rapat. Sebanyak 1 mmol oktilsilan 3 mmol 4-iodida thioanisol dan 3 mL tetrahidrofur dimasukkan kedalam labu Schlenk secara perlahan. Reaksi diaduk dengan pengaduk magnetik pada temperatur ruang dan tanpa pemanasan. Reaksi dimonitor dengan pelat TLC untuk melihat pembentukan produk. Setelah pembentukan produk maka campuran reaksi dihentikan dengan cara menambahkan akuades dan reaksi di ekstraksi menggunakan diklorometan sebanyak 15 mL. Proses pemisahan dilakukan pada ekstrak pekat dengan kromatografi menggunakan fasa diam silika dan etil asetat dipergunakan sebagai eluen. Produk yang diperoleh dikarakterisasi menggunakan GC-MS,  $^1\text{H}$  dan  $^{13}\text{C}$  NMR.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

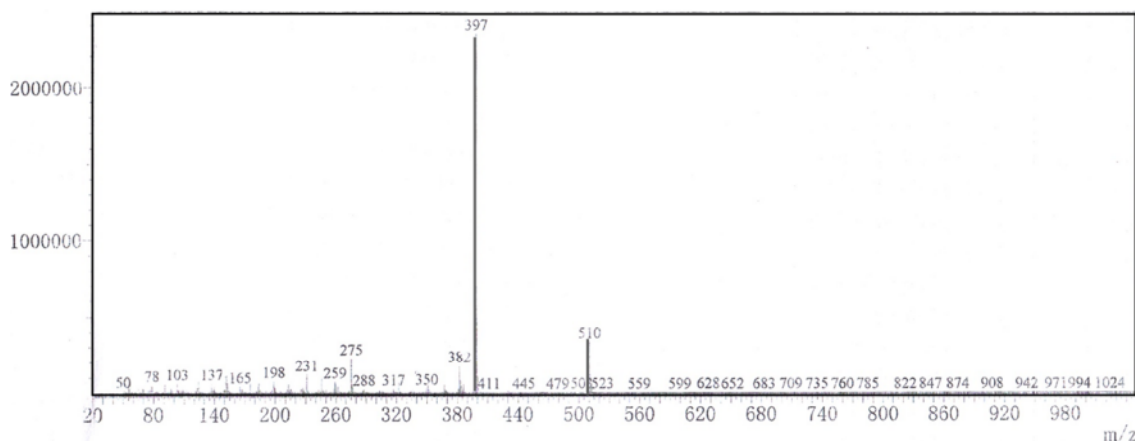
Sintesis senyawa tris-(4-thioanisil)oktilsilan (**1**) dilakukan dengan mereaksikan oktilsilan (C8-SiH<sub>3</sub>) dengan 4-iodida thioanisol dalam kondisi inert seperti yang disajikan pada Gambar 1.



**Gambar 1.** Sintesis senyawa tris-(4-thioanisil)oktilsilan

Hasil pemisahan senyawa (**1**) hasil sintesis diperoleh senyawa (**1**) berupa cairan tak berwarna. Selanjutnya cairan ini diidentifikasi dengan menggunakan kromatografi gas-spektrometri massa

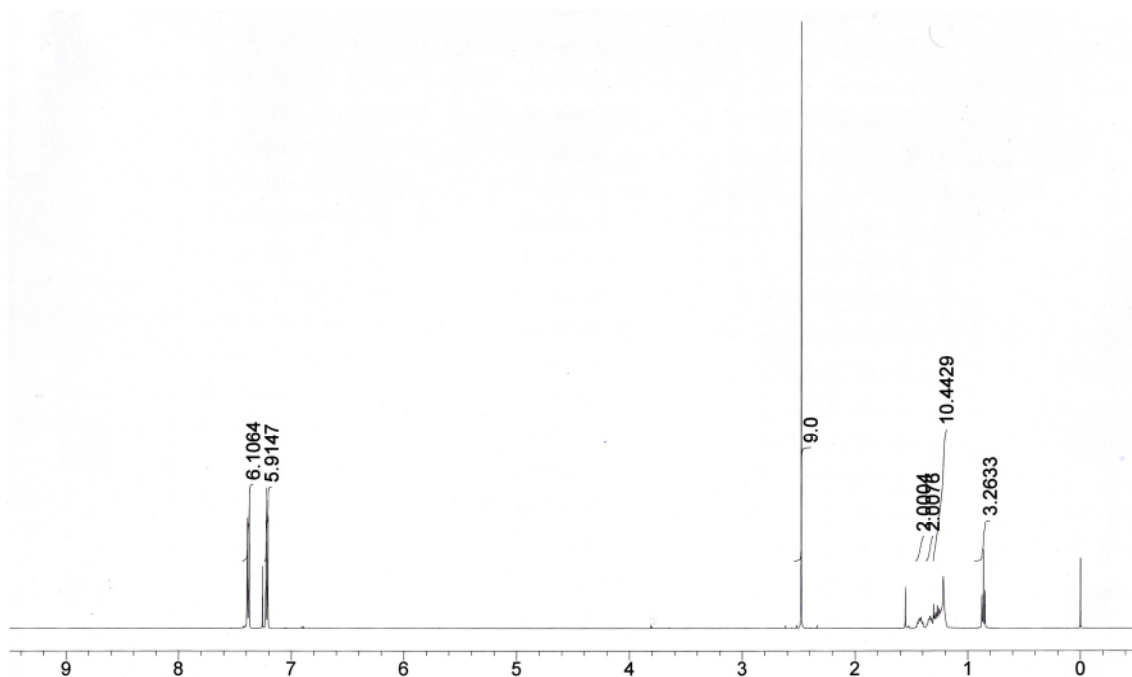
(GC-MS). Senyawa (**1**) yang berupa cairan langsung diukur dengan GC-MS tanpa penambahan pelarut. Pola fragmentasi senyawa (**1**) hasil pengukuran dengan GC-MS disajikan pada Gambar 2.



**Gambar 2.** Pola fragmentasi senyawa (1).

Dari pola fragmentasi pada Gambar 2 terlihat bahwa senyawa (1) mempunyai nilai  $m/z$  sebesar 510. Nilai ini bersesuaian dengan perhitungan berat molekul senyawa (1) secara teori dimana diperoleh nilai berat molekul sebesar 510 g/mol. Pola fragmentasi selanjutnya terlihat nilai  $m/z$  sebesar 397 dengan intensitas mendekati 100%. Nilai ini bersesuaian dengan fragmentasi atau hilangnya rantai

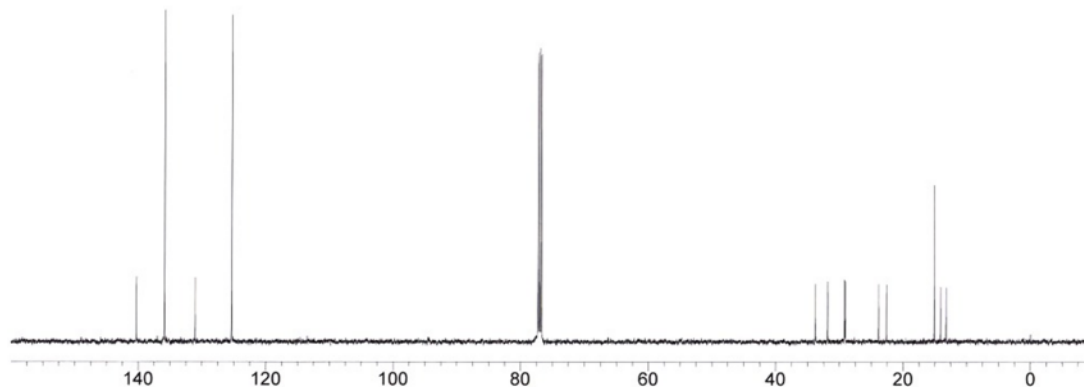
alifatik ( $C_8H_{17}$ ) yang merupakan rantai alifatik pada senyawa bahan dasar yakni oktilsilan. Hasil ini menunjukkan bahwa senyawa (1) telah berhasil disintesis. Selanjutnya dilakukan identifikasi dengan menggunakan  $^1H$  dan  $^{13}C$  NMR. Spektrum  $^1H$  NMR senyawa (1) hasil pengukuran dalam pelarut  $CDCl_3$  disajikan pada Gambar 3.



**Gambar 3.** Spektrum  $^1H$  NMR senyawa (1).

Pada spektrum  $^1H$  NMR seperti yang terlihat pada Gambar 3 terdapat tujuh puncak proton ekuivalen dari senyawa (1). Ketujuh puncak proton dan pergeseran kimia yang dimilikinya yakni  $\delta$  0.86 ppm (t, 3H,  $J = 7,1$  Hz), 1,28 ppm (m, 10H), 1,34 ppm (t, 2H,  $J = 6,5$  Hz), 1,42 ppm (q, 2H,  $J = 8,1$  Hz), 2,48 ppm (s, 9H), 7,21 ppm (d, 6H,  $J = 8,1$  Hz), 7,38 ppm

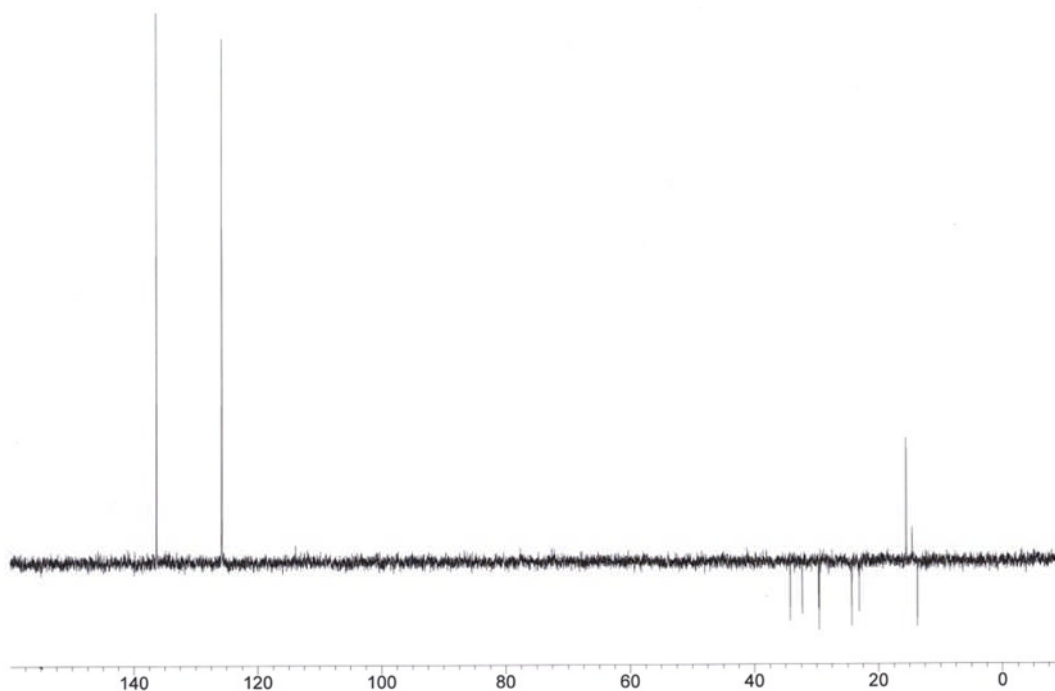
(d, 6H,  $J = 8,1$  Hz). Total jumlah proton yang dimiliki oleh senyawa (1) hasil sintesis hasil perhitungan yakni 38 buah. Jumlah ini bersesuaian dengan total jumlah proton yang terdapat pada senyawa (1) hasil sintesis (Clayden et.al, 2008). Selanjutnya pengukuran dengan menggunakan  $^{13}C$  NMR menghasilkan spektrum  $^{13}C$  NMR seperti yang tersaji pada Gambar 4.



Gambar 4. Spektrum <sup>13</sup>C NMR senyawa (1).

Spektrum <sup>13</sup>C NMR senyawa (1) hasil sintesis memiliki total puncak karbon ekivalen sebanyak tigabelas buah. Sebaran ketigabelas karbon tersebut yakni δ 13,3 ppm (CH<sub>2</sub>), 14,1 ppm (CH<sub>3</sub>), 15,1 ppm (CH<sub>3</sub>), 22,7 ppm (CH<sub>2</sub>), 23,9 ppm (CH<sub>2</sub>), 29,1 ppm (CH<sub>2</sub>), 29,2 ppm (CH<sub>2</sub>), 31,9 ppm (CH<sub>2</sub>), 33,8 ppm (CH<sub>2</sub>), 125,4 ppm (CH), 131,1 ppm (Cq), 135,9 ppm (CH), 140,3 ppm (Cq). Senyawa (1) hasil sintesis

memiliki rantai alifatik (C8) sehingga dalam senyawa (1) terdapat karbon -CH<sub>3</sub> (metil), -CH<sub>2</sub>- (metilen), -CH- (metin) dan -C- (karbon kuartener) (Solomons et.al, 2008). Untuk menentukan karbon-karbon primer, sekunder, tersier dan kuartener tersebut maka dilakukan pengukuran dengan menggunakan DEPT-135. Spektrum karbon DEPT-135 tersaji pada Gambar 5.



Gambar 5. Spektrum karbon DEPT-135 senyawa (1).

Karbon-karbon sekunder pada spektrum DEPT 135 terlihat memiliki puncak mengarah kearah bawah dari *baseline* pergeseran kimia seperti terlihat pada Gambar 4. Karbon-karbon tersebut yakni 13,3 ppm (CH<sub>2</sub>), 22,7 ppm (CH<sub>2</sub>), 23,9 ppm (CH<sub>2</sub>), 29,1 ppm (CH<sub>2</sub>), 29,2 ppm (CH<sub>2</sub>), 31,9 ppm (CH<sub>2</sub>), 33,8 ppm

(CH<sub>2</sub>). Puncak karbon-karbon tersier tampak muncul dengan intensitas yang tinggi yakni pada perseseran kimia 125,4 ppm (CH), dan 135,9 ppm (CH). Puncak karbon-karbon kuartener seperti yang terlihat pada spektrum <sup>13</sup>C NMR pada Gambar 3 tidak muncul pada pengukuran menggunakan karbon DEPT-135 yakni

pada pergeseran kimia 131,1 ppm (Cq), dan 140,3 ppm (Cq). Karbon primer (-CH<sub>3</sub>) tampak pada spektrum karbon DEPT 135 dengan intensitas yang rendah dengan puncak mengarah keatas yakni pada pergeseran kimia 14,1 ppm (CH<sub>3</sub>), dan 15,1 ppm (CH<sub>3</sub>). Dari hasil keseluruhan pengukuran dengan spektrometer NMR dapat dipastikan bahwa senyawa (**1**) dapat disintesis dengan reaksi kopling antara oktilsilan dengan 4-iodida anisol.

## KESIMPULAN

Senyawa tris-(4-thioanisil)oktilsilan (**1**) hasil sintesis oktilsilan dengan 4-iodida thioanisil mempunyai wujud cairan tak berwarna dengan rendemen sebesar 20%. Hasil analisis dengan <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C NMR dan GC-MS menunjukkan bahwa senyawa (**1**) hasil sintesis melalui reaksi kopling mempunyai kemurnian yang tinggi.

## DAFTAR PUSTAKA

- Clayden, Greeves, Warren, Wothers, 2008, Organic Chemistry, Oxford University Press, Oxford, UK.
- Hegedus. L. S, 2002, Organometallics in Synthesis, Chichester: Wiley.
- Horn. K. A, 1995, Regio-and Stereochemical Aspects of the Palladium-Catalyzed reactions of Silanes, Chemical Reviews, 95, 1317-1350.
- Kagechika. H, Shudo. K, 2005, Synthetic Retinoids: Recent Developments Concerning Structure and Clinical Utility, Journal of Medicinal Chemistry, 48, 19, 5875-5883.
- Lesbani. A, Kondo. H, Yamanoi. Y, Nishihara. N, 2012a, Sintesis Pestisida Flusilazol, Jurnal Kimia FMIPA Universitas Udayana, 6, 1-7.
- Lesbani. A, Mohadi. R, 2012b, Tripel Arilasi Organosilika Primer Dengan Beberapa Aril Iodida Menggunakan Katalis Paladium, *Chemistry Progress*, Universitas Sam Ratulangi, 5,2, 66-69.
- Lesbani. A, Kondo. H, Sato J. I, Yamanoi. Y, Nishihara. H, 2010a, Facile Synthesis of Hypersilylated Aromatic Compounds by Palladium-Mediated Arylation Reaction, Chemical Communications, 46, 7784-7786.
- Lesbani. A, Kondo. H, Yabusaki. Y, Nakai. M, Yamanoi. Y, Nishihara. H, 2010b, Integrated Palladium-Catalyzed Arylation of Heavier Group 14 Hydrides, Chemistry A European Journal, 16, 13519-13527.
- Negishi. E, 2002, Organopalladium Chemistry, New York: Wiley-Interscience.
- Solomons. T.W.G, Fryhle. C.B, 2008, Organic Chemistry 9th Edition, John Wiley & Sons, Inc, USA.
- Suginome. M, Ito. Y, 2000, Transition-metal-Catalyzed Additions of Silicon-Silicon and Silicon-Heteroatom Bonds to Unsaturated Organic Molecules, Chemical Reviews, 100, 3221-3256.
- Tacke. R, Becker. B, Berg. D, Brandes. W, Dutzmann. S, Schaller. K, 1992, Bis(4-fluorophenyl)methyl(1H-2,3,4-triazol-1-yl-methyl)-germane, A Germanium Analogue of The Agricultural Fungicide Flusilazole: Synthesis and Biol, Journal of Organometallic Chemistry, 438, 45-5
- Tsuji. J, 2004, Palladium Reagents and Catalyst, Chichester: Wiley.
- Yabusaki. Y, Ohshima. N, Kondo. H, Kusamoto. T, Yamanoi. Y, Nishihara. H, 2010, Versatile Synthesis of Blue Luminescent Siloles and Germoles and Hydrogen-Bond-Assisted Color Alteration, Chemistry A European Journal, 16, 5581-5585.
- Yamakawa. T, Kagechika. H, Kawachi. E, Hashimoto. Y, Shudo. K, 1990, Retinobenzoid acids.5. Retinoidal Activities of Compounds Having a Trimethylsilyl or Trimethylgermyl group(s) in Human Promyelocytic Leukemia Cells HL-60, Journal of Medicinal Chemistry, 33, 1430-1437.
- Yamanoi. Y, 2005, Palladium-Catalyzed Silylations of Hydrosilanes with Aryl Halides Using Bulky Alkyl Phosphine, Journal of Organic Chemistry, 70, 9607-9609.
- Yamanoi. Y, Nishihara. H, 2006, Rhodium-catalyzed Silylation of Ortho-Functionalized Aryl Halides with Hydrosilanes, Tetrahedron Letters, 47, 7157-7161.