

TRIPEL ARILASI ORGANOSILIKA PRIMER DENGAN BEBERAPA ARIL IODIDA MENGGUNAKAN KATALIS PALADIUM

Aldes Lesbani^{1*} dan Risfidian Mohadi¹

¹Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Universitas Sriwijaya

ABSTRAK

Lesbani, A. dan R. Mohadi, 2012. Tripel Arilasi Organosilika Primer Dengan Beberapa Aril Iodida Menggunakan Katalis Paladium

Telah dilakukan tripel arilasi senyawa organosilika primer dengan beberapa aril iodida menggunakan katalis paladium dengan teknik reaksi kopling. Reaksi dilakukan dalam kondisi atmosfer argon dengan 4-diazabicyclo[2,2,2]octane sebagai basa dalam pelarut tetrahidrofuran. Senyawa hasil sintesis yakni tris(5-metil-2-thiopen)fenil silan (1), tris(4-N,N-dimetil anilin) fenil silan (2), dan tris(2-thiopen)fenil silan (3) berhasil disintesis walaupun memiliki persentase yield yang rendah yakni 27% untuk senyawa (1), 23% untuk senyawa (2) dan 17% untuk senyawa (3)

Kata kunci : tripel arilasi, organosilika, aril iodida, katalis paladium

ABSTRACT

Lesbani, A. and R. Mohadi, 2012. Triple arylation of primary organosilica with some aryl iodides using palladium as catalyst.

The triple arylation between primary organosilica and several aryl iodides have been carried out using palladium catalyst by coupling reaction. Reaction was conducted in argon atmospheric with 4-diazabicyclo[2,2,2]octane as a base in tetrahydrofuran as a solvent. The products, which were tris(5-metil-2-thiopen)fenil silan (1), tris(4-N,N-dimetil anilin) fenil silan (2), and tris(2-thiopen)fenil silan (3), were successfully synthesized although with low yield. The yields of (1), (2), and (3) are 27%, 23%, and 17% respectively.

Keywords : triple arylation, organosilica, aryl iodide, palladium catalyst

PENDAHULUAN

Reaksi kopling merupakan reaksi yang sangat berguna untuk menggabungkan dua molekul dengan keberadaan katalis (Tsuji, 2004). Pengembangan reaksi kopling sangat pesat seiring dengan perkembangan sintesis dalam industri farmasi, industri pertanian, maupun industri makanan guna mencari senyawa-senyawa baru yang potensial dengan sifat yang unik (Hegedus, 2002). Disamping itu reaksi kopling juga ditujukan bagi pengembangan sintesis senyawa dengan rute sintesis yang pendek dan waktu yang relatif singkat karena penggunaan katalis dalam reaksinya (Negishi, 2002).

Salah satu aplikasi yang telah dilaporkan oleh Lesbani dkk (2012) yakni aplikasi reaksi kopling dalam sintesis pestisida flusilazol. Pada sintesis pestisida flusilazol secara klasik diperlukan beberapa tahap reaksi untuk membentuk produk. Akan tetapi dengan pengaplikasian reaksi kopling maka sintesis pestisida flusilazol dapat disingkat dengan dua rute reaksi saja.

Salah satu kajian yang menarik untuk reaksi kopling adalah reaksi aril halida dengan dengan senyawa-senyawa organosilika yakni trialkoksisilan dalam membentuk senyawa-senyawa baru dengan sifat unik (Murata *et al.*, 2002; Murata *et al.*, 2007).

Berkenaan dengan hal ini maka Lesbani *et al.* (2010a) telah melaporkan senyawa bitiopen yang mengandung senyawa tris-(trimetilsilil)silan mempunyai sifat photoluminescence violet-biru yang unik dengan *quantum yield* sebesar 0,55 dalam keadaan *solid state*. Senyawa tersebut telah disintesis menggunakan reaksi kopling dengan katalis senyawa kompleks logam transisi.

Pada penelitian ini akan dikaji lebih lanjut reaksi kopling antara fenil silan yang merupakan senyawa organosilika primer dengan aril iodida menggunakan katalis palladium. Reaksi organosilika dan organogermanium dengan aril iodida telah dilaporkan keberhasilannya oleh Lesbani *et al.* (2010b). Akan tetapi arilasi yang dilakukan lebih difokuskan pada arilasi tunggal dan arilasi ganda. Hanya terdapat

sebelas organosilika primer dan empat organogermanium primer yang telah digunakan untuk tripel arilasi dengan aril iodida sehingga pada penelitian ini akan dilaporkan tambahan tiga reaksi tripel arilasi yang dilakukan dengan aril iodida yang berbeda-beda.

BAHAN DAN METODE

Bahan dan Alat

Bahan-bahan yang dipergunakan dalam penelitian ini berkualitas *analytical grade* dan langsung dipergunakan tanpa pemurnian lebih lanjut yang meliputi 2-iodida thiopen, 4-iodida, N,N-dimetil anilin, 5-metil-2-iodothiopen, paladium tersier tributilfosfin, gas argon, tetrahidrofuran, 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octane (DABCO), pelat TLC silika, etil asetat, diklorometan, heptan, heksan, metanol, serta akuades.

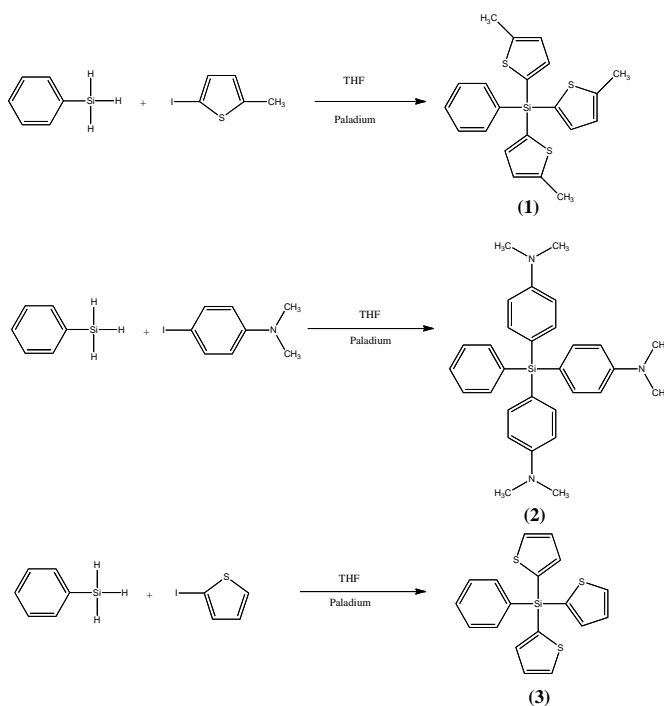
Alat-alat yang dipergunakan dalam penelitian ini meliputi seperangkat alat gelas kimia standar seperti beker gelas, pipet tetes dan gelas ukur. Peralatan sintesis meliputi labu Schlenk 50 mL, *syringe* 5 mL, 10 mL dan 25 mL, rotary evaporator, labu vakum dan pompa vakum. Peralatan analisis yang meliputi NMR Bruker 500 MHz untuk ^1H dan 125 MHz untuk ^{13}C dengan pelarut CDCl_3 , GC-MS Shimadzu serta *melting point* Fischer Jones.

Prosedur sintesis

Tripel arilasi fenil silan dengan aril iodida dilakukan dalam labu Schlenk yang dilengkapi pengaduk magnetik dengan kondisi atmosfer gas argon. Sebanyak 0,05 mmol katalis paladium, 5 mmol DABCO, dan 4 mmol aril iodida dimasukkan dalam labu Schlenk yang telah divakum selama 30 menit. Selanjutnya tetrahidrofuran sebanyak 3 mL dimasukkan kedalam labu dengan menggunakan *syringe* secara perlahan. Reaksi diaduk dengan pengaduk magnetik dan pembentukan produk dimonitoring menggunakan pelat TLC dalam interval waktu tertentu. Setelah pembentukan produk maka reaksi dihentikan dengan penambahan air 10 mL kedalam campuran reaksi. Larutan dipindahkan dalam corong pisah dan ditambahkan diklorometan yang dilanjutkan dengan proses ekstraksi. Proses pemisahan produk dilakukan setelah didapat ekstrak pekat melalui teknik kromatografi cair (*recycling chromatography*). Proses rekristalisasi dilakukan menggunakan pelarut metanol, heptan, atau heksan. Produk tripel arilasi dikarakterisasi menggunakan GC-MS, ^1H dan ^{13}C NMR serta penentuan titik didih.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Reaksi pembentukan antara fenil silan dengan beberapa aril iodida yang dikatalis oleh senyawa kompleks paladium dalam kondisi basa dapat dilihat pada reaksi pada Gambar 1.



Gambar 1. Reaksi sintesis fenil silan dengan beberapa aril iodida

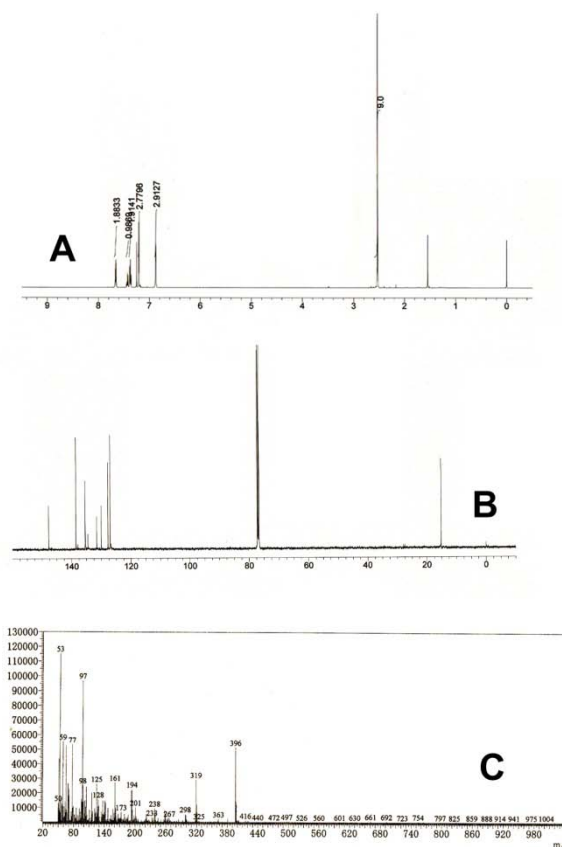
Reaksi pada Gambar 1 merupakan tipe reaksi kopling yang beberapa tahun terakhir ini terus dikembangkan (Denmark *et al.*, 2008; Nakao *et al.*, 2006). Reaksi kopling diatas dilakukan dalam pelarut tetrahidrofuran (THF). Pada penelitian awal reaksi diatas tanpa menggunakan katalis menyebabkan reaksi tak berlangsung walaupun waktu reaksi diperpanjang hingga 1 hari. Fungsi basa yakni senyawa 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octane (DABCO) berfungsi untuk mengikat hidrogen pada fenil silan yang merupakan senyawa organosilika primer dengan tiga atom hidrogen sehingga sebanyak lima mmol DABCO digunakan untuk mengikat hidrogen tersebut.

Pembentukan senyawa tris(5-metil-2-thiopen)fenil silan (**1**) dilakukan dengan prose's rekristalisasi menggunakan metanol dan didapatkan kristal putih dengan titik leleh sebesar 113,5-114,0 °C dengan persentase sintesis sebesar 27%. Senyawa tris(4-N,N-dimetil anilin) fenil silan (**2**) diperoleh melalui proses rekristalisasi menggunakan heksan untuk didapatkan kristal putih setelah proses pemisahan menggunakan kolom kromatografi silika. Titik leleh senyawa **2** lebih tinggi dari senyawa **1** yakni 195,0-196,0 °C. Demikian pula senyawa tris(2-thiopen)fenil silan (**3**) yang diperoleh dari rekristalisasi menggunakan heptan memiliki titik leleh sebesar 148,0-148,5 °C. Rendemen hasil sintesis senyawa **2** dan **3** yakni sebesar 23% dan 17%. Rendahnya rendeman hasil sintesis senyawa 1-3 disebabkan oleh karena proses kopling yang lebih kompleks bila dibanding dengan arilasi tunggal atau arilasi ganda seperti yang telah dilaporkan oleh Lesbani, *et.al* (2010a). Pada proses arilasi tunggal maupun arilasi ganda diperoleh rendemen yang relatif lebih banyak daripada tripel arilasi seperti pada senyawa 1-3.

Dari spektrum ^1H , ^{13}C NMR dan spektra massa senyawa **1** pada Gambar 2 terlihat bahwa spektrum ^1H NMR memiliki enam puncak yakni pada pergeseran kimia 2,53 ppm (s, 9H), 6,87 (q, 3H, $J = 1,0$ Hz), 7,20 ppm (d, 3H, $J = 3,2$ Hz), 7,36 (m, 2H), 7,43 ppm (m, 1H) dan 7,65 ppm (q, 2H, $J = 1,2$ Hz). Puncak-puncak proton ini total memiliki jumlah proton sebanyak 20 buah proton dan ini bersesuaian dengan struktur tris(5-metil-2-thiopen)fenil silan (**1**). Hal ini bersesuaian dengan hasil pengukuran ^{13}C NMR yakni adanya 9 buah puncak yang menunjukkan karbon-karbon dari senyawa **1** yakni pada pergeseran kimia 15,2 ppm (CH_3), 127,0 ppm (CH), 127,8 ppm (CH), 130,0 ppm (CH), 131,6 ppm (CH), 134,5 ppm (Cq), 135,4 ppm (Cq), 138,5 ppm (CH) dan 147,8 ppm (Cq). Hasil pengukuran menggunakan GC-MS senyawa **1** menunjukkan bahwa senyawa **1** memiliki m/z sebesar 396 yang cocok dengan hasil perhitungan berat molekul senyawa **1** (Solomons *et al.*, 2008).

Hasil pengukuran menggunakan ^1H NMR pada senyawa **2** menghasilkan lima puncak yakni pada pergeseran kimia 2,96 ppm (s, 18 H), 6,72 ppm (d, 6H, $J = 8,6$ Hz), 7,33 ppm (m, 3H), 7,43 ppm (d, 6H, $J = 8,6$ Hz) dan 7,58 ppm (q, 2H, $J = 6,4$ Hz). Puncak yang dihasilkan pada pengukuran ini memiliki ekivalensi dengan spektrum ^{13}C yang menghasilkan 9 puncak pada pergeseran kimia 40,1 ppm (CH_3), 111,7 ppm (CH), 120,8 ppm (Cq), 127,4 ppm (CH), 128,7 ppm (CH), 136,3 ppm (CH), 137,1 ppm (Cq), 137,4 ppm (CH), dan 150,9 ppm (Cq). Hasil pengukuran ini sangat mendukung keberadaan senyawa tris(4-N,N-dimetil anilin) fenil silan (**2**) dengan hasil pengukuran GC-MS menghasilkan m/z sebesar 465.

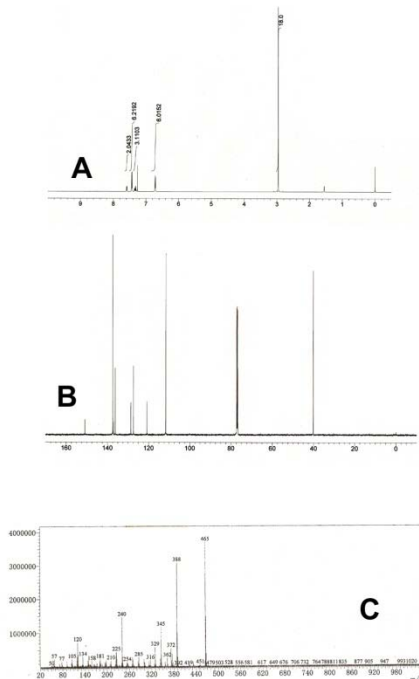
Senyawa tris(2-thiopen)fenil silan (**3**) hasil reaksi kopling 2-iodida thiopen dengan fenil silan dengan katalis senyawa kompleks palladium seperti yang tersaji pada Gambar 1 dan spektrum hasil pengukurannya disajikan pada Gambar 2 sangat bersesuaian dengan senyawa **3** yang diperoleh.



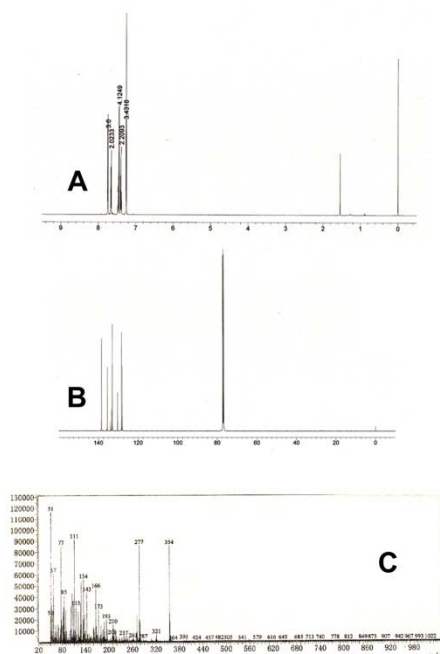
Gambar 2. Spektra ^1H NMR (A), ^{13}C NMR (B) dan spektra massa (C) senyawa (**1**).

Spektrum ^1H NMR senyawa **3** menghasilkan lima puncak pada pergeseran kimia 7,26 ppm (t, 3H, $J = 3,2$ Hz), 7,39 ppm (m, 2H), 7,44 ppm (m, 4H), 7,66 ppm (q, 2H, $J = 1,5$ Hz), 7,74 ppm (q, 3H, $J = 0,9$ Hz) dengan spectrum ^{13}C NMR menghasilkan 8 puncak pada pergeseran kimia 128,0 ppm (CH), 128,4 ppm

(CH), 130,0 ppm (CH), 133,0 ppm (CH), 133,3 ppm (CH), 133,9 ppm (Cq), 135,5 ppm (CH) dan 138,4 ppm (Cq). Pengukuran menggunakan GC-MS senyawa 3 juga memperkuat hasil bahwa senyawa 3 berhasil disintesis dengan reaksi kopling dimana menghasilkan m/z sebesar 354.



Gambar 3. Spektra ^1H NMR (A), ^{13}C NMR (B) dan spektra massa (C) senyawa (2).



Gambar 4. Spektra ^1H NMR (A), ^{13}C NMR (B) dan spektra massa (C) senyawa (3)

Senyawa 1-3 yang berhasil disintesis dengan teknik reaksi kopling diatas sangat berguna bagi pencarian senyawa senyawa baru yang penting bagi

kehidupan seperti yang telah dilaporkan oleh Lesbani dkk (2012) dan Lesbani *et al.* (2010b).

KESIMPULAN

Senyawa hasil arilasi yakni tris(5-metil-2-thiopen)fenil silan (1), tris(4-N,N-dimetil anilin) fenil silan (2), dan tris(2-thiopen)fenil silan (3) dapat disintesis dengan mudah menggunakan teknik reaksi kopling antara fenil silan dengan aril iodida. Walaupun persentase produk yang didapat tidak terlalu besar namun reaksi ini dapat menjadi pemula bagi sintesis produk-produk berguna seperti obat-obatan dan bahan makanan.

DAFTAR PUSTAKA

- Tsuji, J. 2004. Palladium Reagents and Catalyst. Chichester: Wiley.
- Hegedus, L. S. 2002. Organometallics in Synthesis. Chichester: Wiley.
- Negishi, E. 2002. Organopalladium Chemistry. New York: Wiley-Interscience.
- Lesbani, A., Kondo, H., Yamanoi, Y., Nishihara, N. 2012. Sintesis Pestisida Flusilazol. *Jurnal Kimia FMIPA Universitas Udayana*, 6, 1-7.
- 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 Letters*, 4,11, 1843-1845.
- Murata, M., Yamasaki, H., Ueta, T., Nagata, M., Ishikura, M., Watanabe, S., Masuda, Y. 2007. Synthesis of Aryltriethoxysilanes Via Rhodium(I)-Catalyzed Cross-Coupling of Aryl Electrophiles With Triethoxysilane. *Tetrahedron*, 63, 19, 4087-4098.
- Lesbani, A., Kondo, H., Sato, J., Yamanoi, Y., Nishihara, N. 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, N. 2010b. Integrated Palladium-Catalyzed Arylation of Heavier Group 14 Hydrides. *Chemistry A European Journal*, 16, 13519-13527.
- Denmark, S.E., Regens, C.S. 2008. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organosilanols and Their Salts: Practical Alternatives to Boron-and Tin-Based Methods. *Accounts of Chemical Research*, 41, 11, 1486-1499.
- Nakao, Y., Sahoo, A.K., Imanaka, H., Yada, A., Hiyama, T. 2006. Alkenyl- and Aryl[2-(hydroxymethyl)phenyl]-dimethylsilanes: Tetraorganosilanes for the Practical Cross-Coupling Reaction. *Pure and Applied Chemistry*, 78, 2, 435-440.
- Solomons. T.W.G, Fryhle. C.B, 2008, Organic Chemistry 9th Edition, John Wiley & Sons, Inc, USA.

