

DAFTAR ISI

- AKTIVITAS ANTIBAKTERI *Eschericia coli* PADA MINYAK ATSIRI BATANG GENOAK (*Acorus calamus*) ASAL PULAU TIMOR** 1 – 8
(THE ANTI Eschericia coli STUDY OF GENOAK(Acorus calamus) OIL FROM TIMOR)
Sherlly M. F. Ledoh, Reiner I. Lerrick, Debora Ratu
- STUDI KINETIKA REAKSI ESTERIFIKASI ENZIMATIS ASAM MIRISTAT DENGAN OLEIL ALKOHOL** 9 – 19
(KINETICS STUDY OF ENZYMATIC ESTERIFICATION REACTION OF MYRISTIC ACID WITH OLEYL ALCOHOL)
Emmy Yuanita, Erin Ryantin Gunawan, Lely kurniawati, Siti Raudhatul Kamali
- PEMANFAATAN MEMBRAN NATA DE COCO SEBAGAI MEDIA FILTRASI UNTUK RECOVERI MINYAK JELANTAH** 20 – 30
(UTILIZATION OF NATA DE COCO MEMBRANE AS A FILTRATION MEDIUM FOR WASTED COOKING OIL RECOVERY)
Senny Widyaningsih dan Purwati
- SINTESIS DAN KARAKTERISASI GAMMA ALUMINA (γ -Al₂O₃) DARI KAOLIN ASAL TATAKAN, KALIMANTAN SELATAN BERDASARKAN VARIASI TEMPERATUR KALSINASI** 31 – 42
(SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION GAMMA ALUMINA (γ -Al₂O₃) FROM KAOLIN OF TATAKAN, SOUTH KALIMANTAN BASED ON TEMPERATURE VARIATION OF CALCINATION)
Utami Irawati, Sunardi, Suraida
- KARAKTERISASI SENYAWA FENOL DARI KAYU BATANG MORUS NIGRA** 43 – 48
(CHARACTERISATION OF A PHENOLIC COMPOUND FROM THE HEARTWOOD OF MORUS NIGRA)
Ferlinahayati, Euis Holisotan Hakim, Yana Maolana Syah dan Lia Dewi Juliawaty
- FOTODEGRADASI SIANIDA DALAM LIMBAH CAIR TAPIOKA** 49 – 57
(PHOTODEGRADATION OF CYANIDE IN TAPIOCA WASTE-WATERS)
Kapti Riyani, Tien Setyaningtyas

STUDI REAKSI KOPLING OKTADESILSILAN DENGAN ARIL IODIDA TERSUBSTITUSI PARA 58 – 65
(THE COUPLING REACTION STUDY OF OCTADECYLSILANE WITH ARYL IODIDE ON PARA SUBSTITUTION)

Aldes Lesbani, Risfidian Mohadi, Nurlisa Hidayati, Elfita

PEMANFAATAN KITOSAN DAN JAMUR LAPUK PUTIH (*Trametes versicolor*) UNTUK MENURUNKAN KEKERUHAN DAN WARNA PADA AIR GAMBUT SEBAGAI SUMBER AIR BERSIH ALTERNATIF 66 – 77
*(THE UTILIZATION OF CHITOSAN AND WHITE ROT FUNGUS (*Trametes versicolor*) FOR REDUCING THE COLOUR AND TURBIDITY OF PEAT WATER AS AN ALTERNATIVE SOURCE OF WATER SUPPLY)*

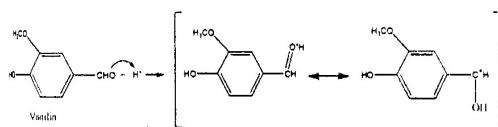
Karelius

EVALUASI PENGGUNAAN METILEN BIRU SEBAGAI MEDIATOR ELEKTRON PADA MICROBIAL FUEL CELL DENGAN BIOKATALIS *ACETOBACTER ACETI* 78 – 88
(THE EVALUATION OF METHYLENE BLUE AS ELECTRON MEDIATOR IN MICROBIAL FUEL CELL WITH ACETOBACTER ACETI BIOCATALYST)

Dani Permana, Hari R. Haryadi, Herlian E. Putra, Westy Juniaty, Saadah D. Rachman, Safri Ishmayana

FRAKSINASI EKSTRAK METANOL KULIT BATANG KETAPANG (*Terminalia catappa* Linn.) DAN UJI TOKSISITASNYA DENGAN METODE BSLT (*Brine Shrimp Lethality Test*) 89 – 100
*(FRACTIONATION EXTRACT METHANOL OF KETAPANG BARK (*Terminalia catappa* Linn.) AND TOXICITY TEST BY BSLT (*Brine Shrimp Lethality Test*))*

Moch. Chasani, Ruli Budi Fitriaji, Purwati



Keterangan Gambar Sampul: -

lihat artikel Moch. Chasani, dkk., halaman 89 – 100.

Reaksi protonasi vanilin dalam larutan asam

**STUDI REAKSI KOPLING OKTADESILSILAN DENGAN ARIL IODIDA
TERSUBSTITUSI PARA**

**THE COUPLING REACTION STUDY OF OCTADECYLSILANE WITH
ARYL IODIDE ON PARA SUBSTITUTION**

Aldes Lesbani, Risfidian Mohadi, Nurlisa Hidayati, Elfita

Jurusan Kimia FMIPA Universitas Sriwijaya
e-mail : aldeslesbani@yahoo.com

ABSTRAK

Telah dilakukan reaksi kopling oktaadesilsilan dengan 4-iodida tioanisol dan 4-iodida anisol pada posisi para menggunakan katalis paladium dalam kondisi atmosfer argon/nitrogen menghasilkan senyawa tris-(4-tioanisil)-oktaadesilsilan (**1**) dan tris-(4-metoksifenil)-oktaadesilsilan (**2**)

Hasil penelitian ini diperoleh senyawa (**1**) berupa kristal putih dengan titik leleh 59,8-60,5 °C dan puncak ion molekul sebesar m/z 650. Sedangkan untuk senyawa (**2**) mempunyai titik leleh 53,5-54,0 °C dengan nilai m/z 602. Karakterisasi menggunakan ^1H dan ^{13}C NMR menghasilkan puncak-puncak pergeseran kimia yang menunjukkan senyawa (**1**) adalah tris-(4-tioanisil)-oktaadesilsilan dan senyawa (**2**) adalah tris-(4-metoksifenil)-oktaadesilsilan (**2**).

Kata kunci : reaksi kopling, oktaadesilsilan, aril iodida

ABSTRACT

Study coupling reaction of octadecylsilane with 4-iodo thioanisole and 4-iodo anisole on para position gave tris-(4-thioanisyl)-octadecylsilane (**1**) dan tris-(4-metoxyphenyl)-octadecylsilane (**2**) was carried out using palladium catalyst in argon/nitrogen atmosphere.

Compound (**1**) and (**2**) are white crystals with melting point 59.8-60.5 °C and molecular peak ion at m/z 650 for (**1**), then compound (**2**) has melting point 53.5-54.0 °C with m/z 602. Characterization using ^1H and ^{13}C NMR shows appropriate chemical shift for compound (**1**) and (**2**).

Keywords: coupling reaction, octadecylsilane, aryl iodide

PENDAHULUAN

Perkembangan reaksi-reaksi kimia dalam rangka sintesis molekul-molekul baru yang berguna bagi kehidupan manusia terus dilakukan hingga sekarang. Salah satu reaksi kimia

yang terus dikembangkan untuk tujuan ini adalah reaksi kopling (Hagedus, 2002). Reaksi kopling merupakan reaksi penggabungan dua molekul atau lebih membentuk molekul baru yang mempunyai sifat yang khas dengan menggunakan bantuan katalis (Tsuji,

(Tsuji, 2004, Negishi, 2002). Sifat yang khas dapat ditunjukkan dari struktur molekul hasil sintesis dan manfaatnya seperti untuk obat-obatan, pestisida, maupun bagi industri kosmetika dan parfum (Kagechika et.al, 2005). Dalam reaksi kopling dibutuhkan suatu katalis yang pada umumnya berasal dari logam-logam transisi atau senyawa-senyawa logam transisi yang merupakan senyawa kompleks (Trost et.al, 1982). Selain kegunaan reaksi kopling untuk tujuan diatas, reaksi kopling juga dikembangkan dalam rangka efisiensi sintesis dimana reaksi kopling dapat memperpendek rute sintesis suatu senyawa yang disebabkan oleh penggunaan katalis yang tepat dalam proses reaksinya (Malleron et.al, 1997).

Reaksi kopling yang menarik untuk dipelajari seperti reaksi organologam grup 14 dengan aril halida (Gilman et.al, 1966). Reaksi ini banyak dikembangkan untuk tujuan sintesis molekul baru yang berguna untuk obat-obatan, kosmetika, pestisida, maupun sensor (Gross et.al, 1997). Lesbani dkk (2010a) telah melakukan sintesis senyawa tris(trimetilsilil)silan. Hasil analisis terhadap senyawa tris(trimetilsilil)silan diketahui bahwa senyawa ini mempunyai sifat *photoluminescence violet-blue* yang khas. Senyawa ini disintesis melalui reaksi kopling menggunakan katalis paladium antara organosilika dengan aril halida dengan kemurnian dan rendemen yang tinggi. Selanjutnya Lesbani dkk (2010b) melaporkan bahwa organologam grup 14 dapat dikopling dengan berbagai aril halida pada temperatur ruang dengan rendemen yang tinggi.

Salah satu contoh aplikasi reaksi kopling organologam grup 14 dengan aril halida telah dilaporkan oleh Lesbani dkk (2012). Organosilika yang merupakan senyawa organologam grup 14 direaksikan dengan aril halida menggunakan katalis paladium untuk menghasilkan senyawa flusilazol. Senyawa flusilazol merupakan senyawa yang banyak dipakai sebagai pestisida dan disintesis dalam beberapa tahap reaksi. Akan tetapi dengan reaksi kopling maka tahap reaksi dapat dipersingkat.

Pada penelitian ini akan dikaji lebih lanjut terhadap reaksi kopling dari berbagai aril halida dengan oktadesilsilan yang merupakan senyawa organologam grup 14. Penggunaan oktadesilsilan dalam reaksi kopling dilaporkan oleh Lesbani dkk (2010b) menggunakan dua aril halida yakni 2-iodo tiophen dan 3-iodo thiophen. Pada penelitian ini akan dilaporkan reaksi kopling antara oktadesilsilan dengan 4-iodida tioanisol dan 4-iodida anisol sebagai aril halida dengan katalis paladium.

METODOLOGI PENELITIAN

Alat dan Bahan

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

Bahan-bahan kimia yang dipergunakan dalam penelitian ini berkualitas *analytical grade* (p.a) buatan Merck, Aldrich, TCI dan Kanto Jepang dan dipergunakan langsung tanpa pemurnian lebih lanjut yang meliputi asetone, metanol, oktadesilsilan, 4-iodida anisol, 4-iodida tioanisol, tetrahidrofuran (THF), 1,4-diazabisiklo[2,2,2]oktan (DABCO), pelat kromatografi lapis tipis (KLT), silika gel, paladium tersier tributil fosfin, gas argon, gas nitrogen, dan akuades.

Prosedur Penelitian

Sintesis tris-(4-tioanisil)-oktadesilsilan (1) dan tris-(4-metoksifenil)-oktadesilsilan (2)

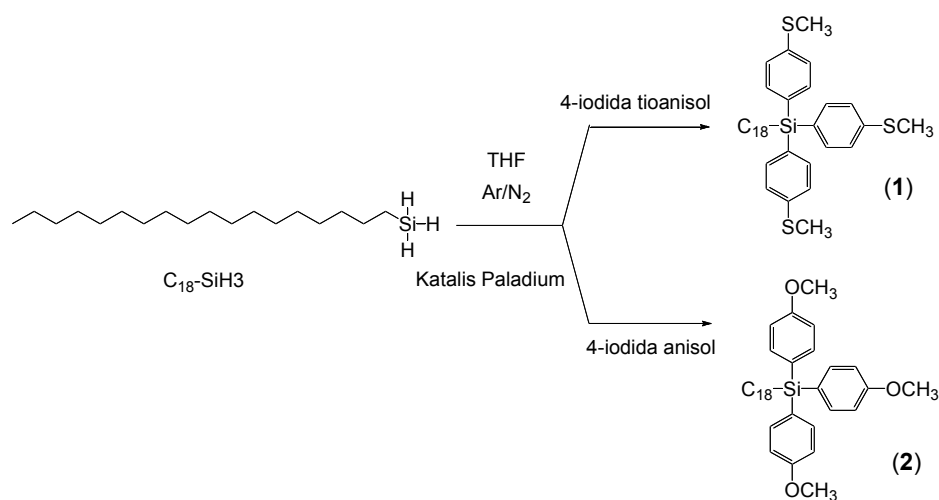
Studi reaksi kopling oktadesilsilan dengan aril iodida (4-iodida tioanisol atau 4-iodida anisol) dilakukan dalam labu *Schlenk* 50 mL yang dilengkapi dengan pengaduk magnetik dengan kondisi atmosfer argon atau nitrogen. Sebanyak 0,05 mmol paladium tersier tributil fosfin sebagai katalis, 1 mmol oktadesilsilan, 5 mmol DABCO sebagai basa, dan 4 mmol aril iodida dimasukkan dalam labu *Schlenk* yang telah divakum selama 30 menit. Selanjutnya tetrahidrofuran sebanyak 3 mL dimasukkan ke dalam labu dengan menggunakan *syringe* secara perlahan.

Reaksi diaduk dengan pengaduk magnetik dan pembentukan produk dimonitoring menggunakan pelat kromatografi lapis tipis (KLT) dalam interval waktu tertentu. Setelah pembentukan produk maka reaksi dihentikan dengan penambahan air 10 mL ke dalam campuran reaksi. Larutan dipindahkan dalam corong pisah dan ditambahkan diklorometan yang dilanjutkan dengan proses ekstraksi. Proses pemisahan produk dilakukan setelah didapat ekstrak pekat melalui kromatografi kolom untuk didapatkan kristal murni. Proses rekristalisasi dilakukan menggunakan pelarut metanol untuk senyawa (1) dan asetone untuk senyawa (2) dengan cara melarutkan kristal menggunakan pelarut dan dipanaskan. Kristal murni diperoleh setelah proses

pendinginan. Produk reaksi kopling dikarakterisasi menggunakan GC-MS, ^1H , ^{13}C NMR serta penentuan titik leleh.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Reaksi kopling oktadesilsilan dengan 4-iodida tioanisol maupun dengan 4-iodida anisol dengan katalis paladium tersaji pada Skema 1.



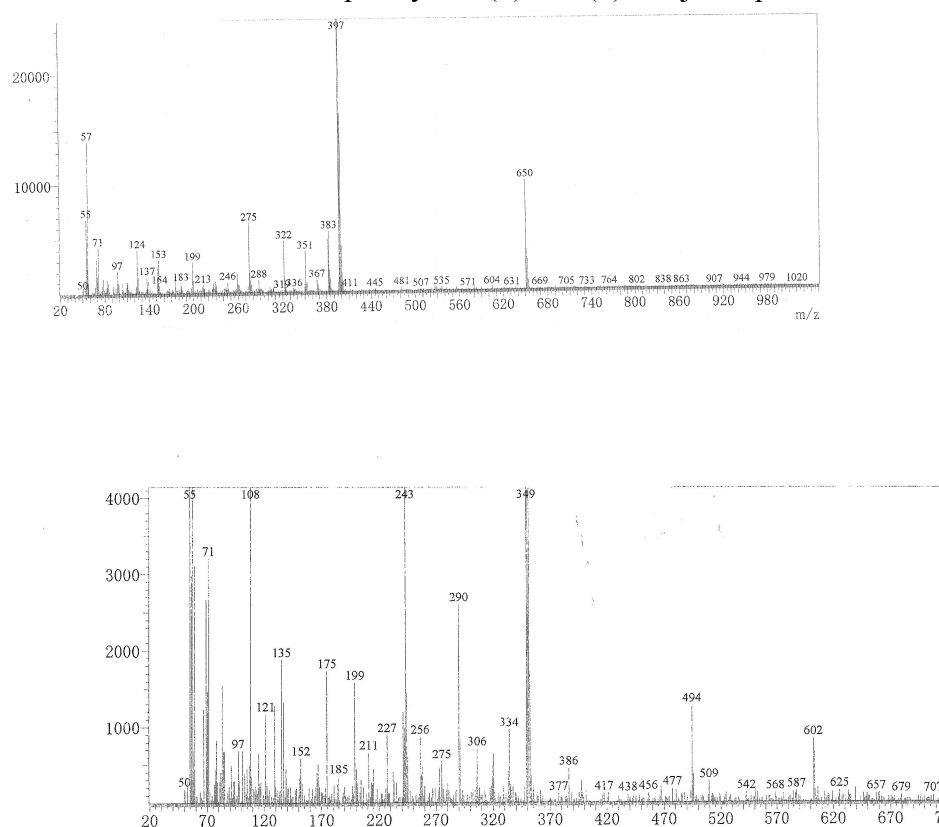
Skema 1. Reaksi kopling oktadesilsilan dengan aril iodida.

Oktadesilsilan merupakan organosilika primer dengan tiga atom hidrogen yang terikat didalamnya. Ketiga atom hidrogen tersebut digantikan oleh senyawa aril melalui substitusi dengan reaksi kopling menggunakan paladium sebagai katalis. Reaksi ini ditujukan untuk mencari keragaman senyawa organosilika. Organosilika merupakan salah satu senyawa organologam yang penting bagi industri, kesehatan, dan rumah tangga (Daiss et.al, 2005).

Pada reaksi kopling seperti yang tersaji pada Skema 1 diatas, senyawa hasil reaksi kopling yakni senyawa (1) dan senyawa (2) merupakan kristal putih yang diperoleh dari proses pemisahan menggunakan kromatografi kolom silika. Kristal yang diperoleh direkristalisasi menggunakan metanol untuk senyawa (1) dan asetonitril untuk senyawa (2). Kristal hasil rekristalisasi ditimbang dan didapat rendemen untuk senyawa (1) sebesar 20% dan senyawa (2) sebesar 39%. Rendemen hasil sintesis senyawa (1) dan (2) pada reaksi kopling ini sangat rendah bila dibandingkan dengan reaksi kopling yang telah dilakukan oleh Lesbani et.al (2010b). Murata et.al (2002) melaporkan bahwa

reaksi kopling antara trietoksisilan dan aril halida menghasilkan rendemen yang tinggi. Produk reaksi kopling seperti yang tersaji pada Skema 1 mempunyai rendemen yang rendah dapat dipahami karena oktadesilsilan yang memiliki rantai karbon yang panjang (C-18) sehingga substitusi aril halida sedikit mendapat halangan ruang (*steric factor*) walaupun aril iodida yang digunakan memiliki substituent pada posisi para (Solomons et.al, 2008). Produk (1) dan (2) ditentukan titik lelehnya menggunakan *melting point* dan diperoleh titik leleh senyawa (1) sebesar 59,8-60,5 °C dan senyawa (2) sebesar 53,5-54,0 °C.

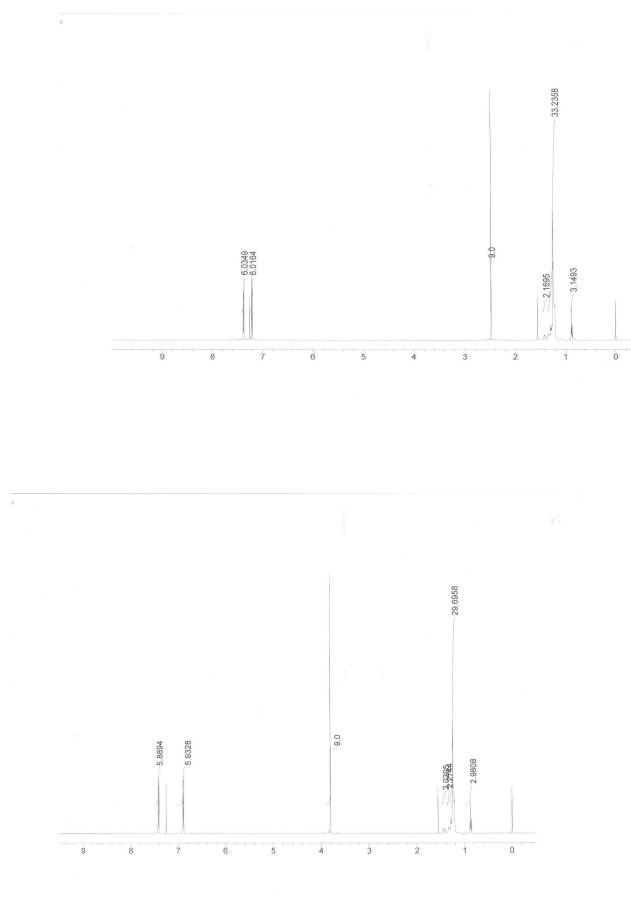
Senyawa (1) dan (2) hasil reaksi kopling selanjutnya dikarakterisasi menggunakan gas kromatografi-spektrometer massa (GC-MS), spektrometer NMR ^1H dan ^{13}C . Hasil analisis GC-MS terhadap senyawa (1) dan (2) disajikan pada Gambar 1.



Gambar 1. Spektra massa senyawa (1) (atas) dan (2) (bawah).

Dari spektra massa senyawa (1) dan (2) seperti yang tersaji pada Gambar 1 terlihat bahwa senyawa (1) memiliki puncak ion molekul pada m/z 650 dan senyawa (2) pada m/z 602. Puncak ion molekul yang terukur pada senyawa (1) dan (2) tersebut

sesuai dengan bobot molekul yang dimiliki oleh senyawa **(1)** dan **(2)** sesuai dengan struktur pada Skema 1 diatas. Fragmentasi molekul senyawa **(1)** dan **(2)** memiliki pola yang berbeda walaupun struktur yang dimilikinya mempunyai kemiripan yang hanya dibedakan oleh gugus metoksi dan gugus tioanisol. Selanjutnya dilakukan karakterisasi terhadap senyawa **(1)** dan **(2)** menggunakan ^1H dan ^{13}C NMR menggunakan pelarut CDCl_3 . Spektrum ^1H dan ^{13}C NMR senyawa **(1)** dan **(2)** disajikan pada Gambar 2 dan 3.

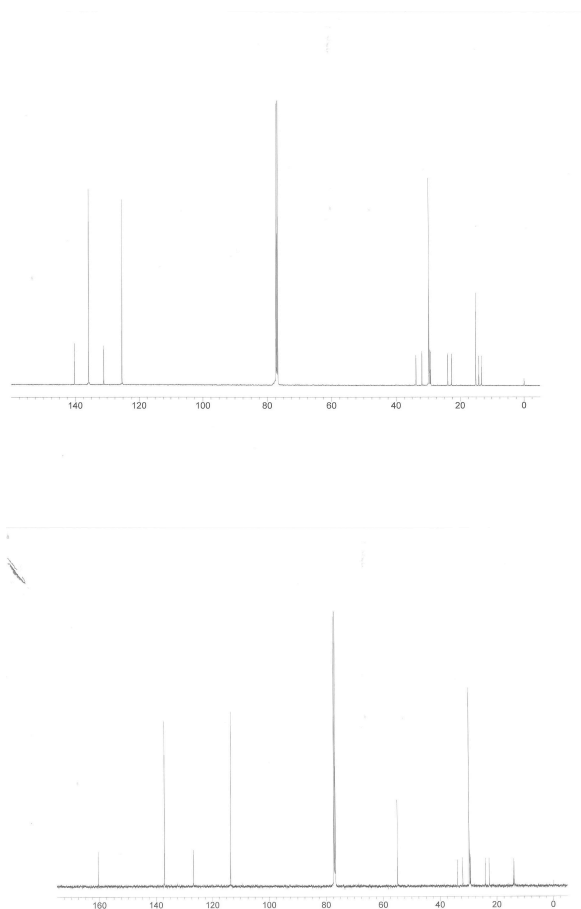


Gambar 2. Spektrum ^1H NMR 500 MHz senyawa **(1)** (atas) dan **(2)** (bawah) dengan pelarut CDCl_3 .

Pada Skema 1 terlihat bahwa senyawa **(1)** dan **(2)** memiliki total jumlah proton yang sama yakni 59 buah. Sebaran proton tersebut yakni 38 buah proton pada rantai alifatik, 12 buah proton pada cincin aromatik dan 9 buah proton pada substituen aromatik. Pada Gambar 2 yang menunjukkan spektrum ^1H NMR senyawa **(1)** dan **(2)**

terlihat bahwa terdapat total proton masing masing berjumlah 59 buah. Hal ini bersesuaian dengan jumlah proton yang terdapat pada struktur senyawa (1) dan (2). Masing-masing sebaran proton tersebut yakni δ 0,88 ppm (t, 3H, $J = 7,0$ Hz), 1,28 ppm (m, 33H), 1,41 ppm (m, 2H), 2,48 ppm (s, 9H), 7,22 ppm (d, 6H, $J = 8,1$ Hz), 7,38 ppm (d, 6H, $J = 8,1$ Hz) untuk senyawa (1) dan δ 0,88 ppm (t, 3H, $J = 7,0$ Hz), 1,28 ppm (m, 33H), 1,43 ppm (m, 2H), 3,81 ppm (s, 9H), 6,89 ppm (d, 6H, $J = 8,6$ Hz), 7,41 ppm (d, 6H, $J = 8,6$ Hz) untuk senyawa (2). Sebaran proton pada senyawa (1) dan (2) terlihat memiliki kemiripan pada rentang pergeseran kimia 0-2 ppm dan 6-8 ppm. Daerah tersebut identik dengan sebaran proton pada gugus alifatik dan aromatik (Clayde et.al, 2008). Sedangkan proton pada substituent aromatik yakni $-\text{OCH}_3$ dan $-\text{SCH}_3$ memiliki pergeseran kimia yang sedikit berbeda yakni 2,48 ppm untuk $-\text{SCH}_3$ dan 3,81 ppm untuk $-\text{OCH}_3$. Fenomena ini mirip dengan perbedaan pola fragmentasi dari senyawa (1) dan (2).

Pada spektrum ^{13}C NMR seperti yang tersaji pada Gambar 3 terlihat bahwa senyawa (1) memiliki puncak pada pergeseran kimia δ 13,2 ppm (CH_3), 14,1 ppm (CH_2), 15,1 ppm (CH_3), 22,7 ppm (CH_2), 23,9 ppm (CH_2), 29,0 ppm (CH_2), 29,4 ppm (CH_2), 29,6 ppm (CH_2), 30,0 ppm (CH_2), 31,9 ppm (CH_2), 33,8 ppm (CH_2), 125,3 ppm (CH), 131,0 ppm (Cq), 136,2 ppm (CH), dan 140,3 ppm (Cq). Senyawa (2) memiliki puncak pada pergeseran kimia δ 13,8 ppm (CH_3), 14,1 ppm (CH_2), 22,7 ppm (CH_2), 24,0 ppm (CH_2), 29,2 ppm (CH_2), 29,4 ppm (CH_2), 29,6 ppm (CH_2), 29,7 ppm (CH_2), 31,9 ppm (CH_2), 33,9 ppm (CH_2), 55,0 ppm (CH_3), 113,5 ppm (CH), 126,9 ppm (Cq), 137,0 ppm (CH), dan 160,5 ppm (Cq). Secara keseluruhan baik senyawa (1) maupun senyawa (2) memiliki 15 puncak pada spektrum ^{13}C NMR dengan jumlah 2 puncak CH_3 , 9 puncak CH_2 , 2 puncak CH dan 2 puncak Cq. Perbedaan tampak pada pergeseran kimia $-\text{CH}_3$ yang diakibatkan $-\text{CH}_3$ yang terikat pada S pada senyawa (1) serta O pada senyawa (2). Dari hasil pengukuran menggunakan ^1H dan ^{13}C NMR dapat dipastikan bahwa senyawa (1) dan (2) telah berhasil disintesis dengan reaksi kopling menggunakan katalis paladium.



Gambar 3. Spektrum ^{13}C NMR 125 MHz senyawa (1) (atas) dan (2) (bawah) dengan pelarut CDCl_3 .

KESIMPULAN

Senyawa tris-(4-tioanisil)-oktadesilsilan (1) dan tris-(4-metoksifenil)-oktadesilsilan (2) dapat disintesis dari reaksi kopling oktadesilsilan dengan 4-iodida tioanisol dan 4-iodida anisol menggunakan katalis paladium. Senyawa (1) dan (2) merupakan kristal putih memiliki kemurnian yang tinggi yang ditunjukkan dari data GC-MS, ^1H dan ^{13}C NMR. tris-(4-tioanisil)-oktadesilsilan (1) memiliki rendemen sebesar 20% dan tris-(4-metoksifenil)-oktadesilsilan (2) sebesar 39%.

DAFTAR PUSTAKA

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.
- Gilman. H, Harrell. R. L, 1966, Highly Branched-Chain Methylhalo Polysilanes, *Journal of Organometallic Chemistry*, 5, 199-200.
- Gross. T, Kempe. R, 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*, Chichester: Wiley.
- 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, 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.
- Lesbani. A, Kondo. H, Yamanoi. Y, Nishihara. N, 2012, Sintesis Pestisida Flusilazol, *Jurnal Kimia FMIPA Universitas Udayana*, 6, 1-7.
- 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 Letters*, 4,11, 1843-1845.
- 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.
- Trost. B. M, Verhoeven. T. R, 1982, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon, Oxford, UK.

Tsui. J, 2004, Palladium Reagents and Catalyst, Chichester: Wiley.