

Sintesis Tris (Thiophen) *N*-butil Germanium melalui Reaksi Arilasi Senyawa Thiophen dengan *N*-butil Germanium

*Synthesis of Tris(thiophen)*n*-Butyl Germanium Through Arylation Reaction of Thiophene Compounds With *n*-Butyl Germanium*

Aldes Lesbani*, Risfidian Mohadi

Jurusan Kimia FMIPA Universitas Sriwijaya, Kampus Unsri Inderalaya
Jl Raya Palembang Prabumulih Km32 Ogan Ilir 30662, Sumatera Selatan

ABSTRAK

Telah dilakukan arilasi 2-iodida thiophen dan 3-iodida thiophen dengan *n*-butil germanium menggunakan katalis paladium kompleks dalam kondisi atmosfer argon. Produk hasil arilasi, yakni tris(2-thiophen)*n*-butil germanium (1) dan tris(3-thiophen)*n*-butil germanium (2) dikarakterisasi melalui pengukuran menggunakan GC-MS, ¹H dan ¹³C NMR. Hasil penelitian menunjukkan bahwa senyawa (1) dan (2) merupakan cairan bening dengan rendemen masing-masing sebesar 20% dan 25%. Baik senyawa (1) maupun (2) memiliki nilai *m/z* sebesar 380. Karakterisasi lanjutan menggunakan spektrometer ¹H NMR memberikan perbedaan jumlah puncak proton ekuivalen pada (1) dan (2), yakni 6 proton ekuivalen pada (1) dan 7 proton ekuivalen pada (2). Pengukuran menggunakan spektrometer ¹³C NMR memberikan 8 puncak karbon ekuivalen baik untuk senyawa (1) maupun senyawa (2).

Kata kunci: *n*-butil germanium, 2-thiophen, 3-thiophen

ABSTRACT

The arylation of 2-iodo thiophene and 3-iodo thiophen with *n*-butyl germanium using complex palladium as catalyst in argon atmospheric condition was carried out. Products of arylation were tris(2-thiophene)*n*-butyl germanium (1) and tris(3-thiophene)*n*-butyl germanium (2). Compounds (1) and (2) were characterized using GC-MS, ¹H and ¹³C NMR. The results showed that compounds (1) and (2) were colorless oil with the yield 20% and 25%, respectively. Both (1) and (2) have *m/z* 380. Measurement using ¹H NMR gave different peaks of proton equivalent between (1) and (2) while 6 equivalent protons in (1) and 7 equivalent protons in (2). The measurement using ¹³C NMR gave 8 equivalent carbons both for compound (1) and (2).

Key words: *n*-butyl germanium, 2-thiophene, 3-thiophene

PENDAHULUAN

Pengembangan senyawa-senyawa baru melalui reaksi kimia terus dikembangkan (Clayden *et al.*, 2008). Hal ini dikarenakan senyawa-senyawa baru tersebut diharapkan memiliki sifat-sifat unik sehingga dapat digunakan untuk keperluan manusia seperti obat-obatan, kosemetika, parfum, pestisida, bahan makanan,

industri bahan setengah jadi maupun industri siap pakai (Lednicer, 2009). Reaksi kimia yang digunakan untuk sintesis senyawa baru dapat dilakukan melalui reaksi oksidasi reduksi maupun reaksi asam basa (Jones, 2005). Akan tetapi reaksi oksidasi reduksi maupun reaksi asam basa tidak dapat diterapkan dalam rangka memperpanjang rantai karbon dalam sintesis organik.

* Alamat Korespondensi:
e-mail: aldeslesbani@yahoo.com

Untuk itu diterapkan reaksi penggabungan (*coupling*) yang dapat merangkai atom-atom karbon membentuk senyawa baru yang memiliki bobot molekul yang lebih besar dari reaktannya (Malleron *et al.*, 1997). Dalam reaksi *coupling* digunakan katalis untuk merangkai atom-atom karbon (Negishi, 2002). Katalis yang digunakan dapat berupa logam-logam baik logam golongan utama maupun transisi (Tsuji, 2004). Reaksi *coupling* yang sering dipelajari meliputi reaksi Suzuki *coupling*, reaksi Sonogashira *coupling* maupun reaksi Heck (Clayden *et al.*, 2008; Strotman, 2010).

Salah satu pengembangan reaksi *coupling* selain reaksi Suzuki, reaksi Sonogashira serta reaksi Heck adalah reaksi arilasi. Reaksi arilasi merupakan reaksi penggabungan gugus aril dengan gugus organik lainnya menggunakan katalis logam transisi (Yamanoi, 2005). Reaksi ini telah diterapkan dalam sintesis turunan pestisida (Lesbani dkk., 2012) maupun obat-obatan (Daiss *et al.*, 2005). Lesbani *et al.* (2010a) melaporkan bahwa berbagai reaksi arilasi telah dilakukan menggunakan organosilika dan organogermanium. Beberapa aril halida telah digunakan membentuk produk arilasi yang tinggi. Akan tetapi beberapa aril halida juga tidak dapat membentuk produk karena beberapa faktor seperti halangan sterik maupun kondisi reaksi yang harus dioptimasi. Lesbani *et al.* (2010b) melaporkan penggunaan organosilika dengan ukuran yang besar seperti senyawa hipersilika dapat menghasilkan produk yang mempunyai sifat-sifat yang unik seperti mempunyai *photoluminescence* yang khas dengan warna yang spesifik. Yabusaki *et al.* (2010) melaporkan bahwa silol dan germol yang disintesis dengan proses arilasi memberikan produk yang memiliki *blue luminescent* yang khas. Oleh karena itu, pengembangan reaksi arilasi sangat menarik untuk terus dikembangkan guna mencari sifat unik yang dimiliki oleh senyawa baru hasil sintesis.

Pada penelitian ini dilaporkan arilasi *n*-butil germanium dengan senyawa thiophen. Lesbani *et al.* (2010a) melaporkan bahwa *n*-butil germanium telah berhasil diarilasi dengan 4-iodida anisol walaupun menghasilkan rendemen yang sangat kecil, yakni sebesar 20%. Hal ini memberikan peluang bagi proses arilasi menggunakan aril halida lainnya seperti senyawa thiophen. Diharapkan senyawa-senyawa iodida thiophen dapat menghasilkan produk arilasi sehingga lingkup aril halida dalam proses arilasi dapat beragam. Senyawa thiophen yang digunakan dalam penelitian ini, yakni 2-iodida thiophen dan 3-iodida thiophen yang akan diarilasi dengan *n*-butil germanium.

METODE PENELITIAN

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini meliputi peralatan gelas kimia standard dan peralatan sintesis menggunakan labu Schlenk 100 ml. Untuk peralatan analisis meliputi kromatografi gas-spektrometer massa (GC-MS) Shimadzu 3210, spektroskopi ^1H dan ^{13}C NMR Jeol dengan frekuensi 500 MHz untuk ^1H dan 125 MHz untuk ^{13}C .

Bahan-bahan kimia yang digunakan dalam penelitian ini meliputi 2-iodida thiophen (TCI, 99,9%), 3-iodida thiophen (TCI, 99,9%), *n*-butil germanium (Aldrich, 99%), paladium tersier tributil fosfin (Aldrich, 99%), dan diazabisiklo[2,2,2]oktan (Kanto, 99%), tetrahidrofuran (Kanto, 99%). Bahan-bahan kimia ini langsung dipergunakan tanpa perlakuan khusus terlebih dahulu kecuali tetrahidrofuran. Tetrahidrofuran didistilasi menggunakan peralatan distilasi dengan ditambah logam natrium serta benzofenon. Hasil distilasi ditampung dalam wadah gelas yang berisi *molecular sieve* sambil dialiri gas nitrogen.

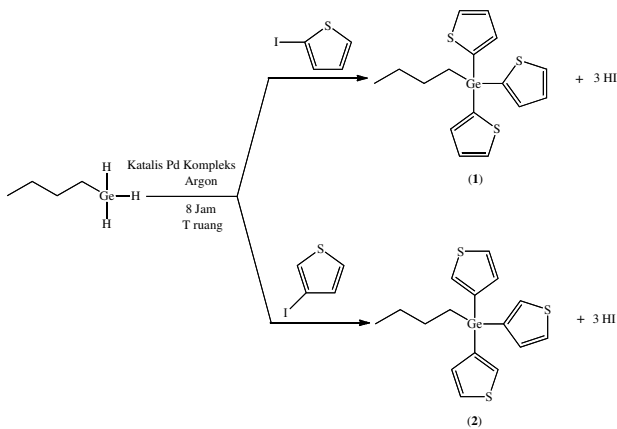
Proses arilasi dilakukan dalam labu Schlenk 100 ml yang dilengkapi dengan pengaduk magnetik (Lesbani *et al.*, 2010a) Labu Schlenk dievakuasi selama 30 menit dengan vakum. Setelah itu ditambahkan secara berturut-turut 0,05 mmol paladium tersier tributil fosfin, 0,4 mmol diazabisiklo[2,2,2]oktan, 1 mmol *n*-butil germanium dan 3 mmol senyawa thiophen (2-iodida thiophen atau 3-iodida thiophen). Setelah semua bercampur lalu dimasukkan melalui *syringe* sebanyak 5 ml tetrahidrofuran. Reaksi dilakukan pada temperatur ruang sambil dialiri gas argon menggunakan balon udara. Reaksi dimonitor dalam interval 3–5 jam menggunakan kromatografi lapis tipis untuk melihat pembentukan produk. Reaksi dihentikan jika pada pelat kromatografi menunjukkan adanya produk. Pada reaksi ini produk terbentuk pada hari ke delapan. Reaksi dihentikan dengan proses *quenching* menggunakan air sebanyak 10 ml yang ditambahkan ke dalam campuran reaksi. Setelah itu campuran dipindahkan ke dalam corong pisah dan diekstraksi menggunakan diklorometan. Ekstrak pekat dipisahkan dengan menggunakan kromatografi kolom silika gel dengan eluen etil asetat. Produk murni diperoleh setelah eluen dievaporasi menggunakan *rotary evaporator*. Produk arilasi yang berupa cairan dikarakterisasi menggunakan GC-MS, ^1H dan ^{13}C NMR.

Produk hasil arilasi setelah proses karakterisasi ditimbang jumlahnya dan rendemen hasil arilasi dihitung berdasarkan jumlah mol dari reaktan terkecil, yakni *n*-butil germanium.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Reaksi arilasi senyawa thiophen yang meliputi 2-iodida thiophen dan 3-iodida thiophen dengan *n*-butil germanium menggunakan katalis paladium kompleks dalam kondisi argon selama 8 jam pada temperatur ruang tersaji pada Gambar 1.

Pada reaksi Gambar 1 terlihat bahwa baik 2-iodida thiophen maupun 3-iodida thiophen membentuk produk arilasi yang sama, yakni triple arilasi. Arilasi ini merupakan reaksi penggabungan rantai karbon yang khas (Yamanoi, 2007). Penggunaan katalis paladium kompleks bertujuan untuk menggabungkan dua molekul yang berbeda sesuai dengan prinsip reaksi *coupling*. Pada penelitian ini dilakukan juga reaksi tanpa penggunaan katalis paladium kompleks dengan reaktan



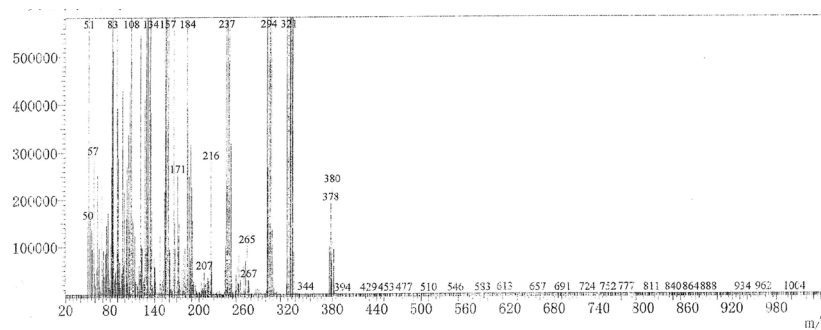
Gambar 1. Arilasi 2-iodida thiophen dan 3-iodida thiophen dengan *n*-butil germanium membentuk senyawa (1) dan (2)

yang sama dan tidak menghasilkan produk arilasi. Hal ini menunjukkan bahwa katalis paladium kompleks mempunyai peran yang besar terhadap penggabungan kedua reaktan. Secara sepintas terlihat senyawa yang terbentuk adalah sama, namun posisi atom sulfur pada struktur thiophen yang berbeda (Gambar 1). Senyawa 2-iodida thiophen membentuk tris(2-thiophen)*n*-butil germanium (1), sedangkan senyawa 3-iodida thiophen membentuk tris(3-thiophen)*n*-butil germanium (2) pada hasil akhir arilasi. Baik senyawa (1) maupun senyawa (2) hasil arilasi merupakan cairan dan bukan kristal seperti kebanyakan produk hasil arilasi lainnya (Yamanoi *et al.*, 2006). Senyawa (1) hasil arilasi dihasilkan sebanyak 20%

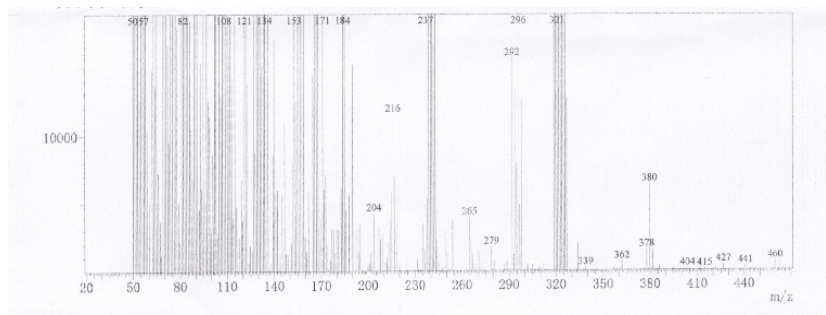
dan senyawa (2) sebanyak 25%. Walaupun rendemen hasil arilasi yang terbentuk tidak banyak, akan tetapi memberikan peluang bagi pengembangan sintesis senyawa baru lainnya berbasis thiophen. Penelitian yang dilakukan Lesbani *et al.* (2010a) menunjukkan hanya satu senyawa yang berhasil disintesis dengan *n*-butil germanium, yakni 4-iodida anisol dengan rendemen yang kecil, yakni 20%.

Senyawa (1) dan (2) yang berupa cairan hasil arilasi selanjutnya dikarakterisasi menggunakan GC-MS. Hasil pengukuran menggunakan GC-MS terhadap senyawa (1) dan (2) menghasilkan puncak kromatogram sebanyak satu puncak untuk masing-masing senyawa. Hal ini mengindikasikan senyawa (1) dan (2) hasil sintesis memiliki kemurnian yang tinggi. Spektra massa senyawa (1) dan (2) hasil pengukuran dengan GC-MS disajikan pada Gambar 2 dan 3.

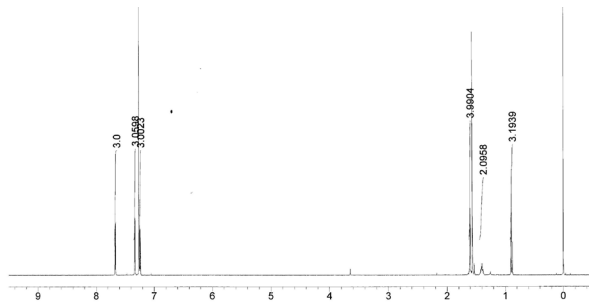
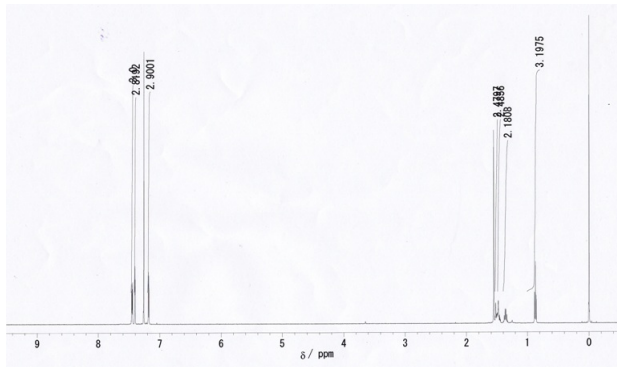
Pada Gambar 2 dan 3 terlihat bahwa senyawa (1) dan (2) memiliki puncak ion molekul *m/z* masing-masing sebesar 380. Terlihat pula bahwa pola fragmentasi senyawa (1) dan (2) hasil arilasi memiliki pola fragmentasi yang mirip sehingga sulit dibedakan. Hasil perhitungan berat molekul senyawa (1) dan (2) hasil arilasi secara teoretis sesuai dengan struktur molekul senyawa (1) dan (2) pada Gambar 1 maka didapat nilai sebesar 380 g/mol. Hal ini menunjukkan bahwa senyawa (1) dan (2) telah berhasil disintesis melalui proses tripel arilasi. Untuk membedakan senyawa (1) dan (2) maka dilakukan pengukuran menggunakan spektrometer ^1H (500 MHz) dan ^{13}C NMR (125 MHz) dalam pelarut CDCl_3 yang menghasilkan spektra ^1H NMR senyawa (1) dan (2) pada Gambar 4 dan 5 serta spektra ^{13}C NMR pada Gambar 6



Gambar 2. Pola fragmentasi senyawa (1)



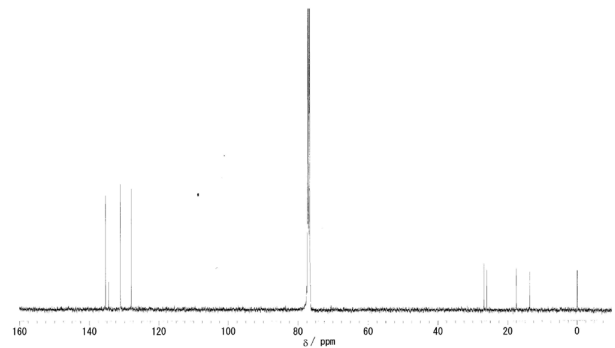
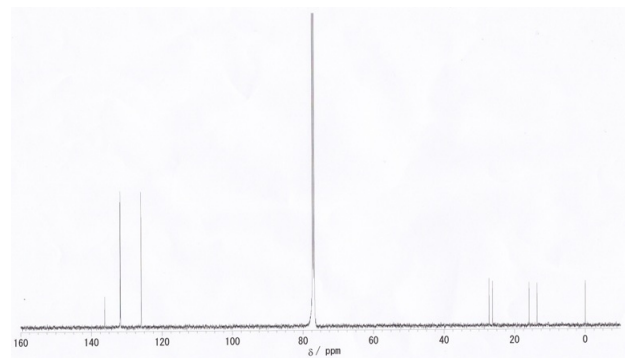
Gambar 3. Pola fragmentasi senyawa (2)

Gambar 4. Spektra ^1H NMR senyawa (1)Gambar 5. Spektra ^1H NMR senyawa (2)

dan 7. Spektroskopi ^1H dan ^{13}C NMR merupakan salah satu metode identifikasi senyawa-senyawa kimia baik senyawa organik maupun senyawa anorganik yang sangat berguna untuk mengetahui struktur senyawa yang didasarkan atas ekivalensi dari atom-atom yang berikatan (Solomons *et al.*, 2008).

Pada spektra ^1H NMR yang tersaji pada Gambar 4 dan 5 terlihat bahwa adanya sedikit perbedaan sebaran proton ekivalen antara senyawa (1) dan (2). Senyawa 2-iodida thiophen dan 3-iodida thiophen memiliki struktur dasar yang sama dengan perbedaan letak atom sulfur yang terikat dibandingkan dengan iodida sehingga sebaran proton yang dimilikinya berbeda antara 2-iodida thiophen dengan 3-iodida thiophen. Pada spektra ^1H NMR senyawa (1) terlihat adanya 6 proton ekivalen yakni pada pergeseran kimia δ 0,89 (t, 3H, $J=7,3$ Hz), 1,38-1,42 (m, 2H), 1,60 (d, 4H, $J=3,7$ Hz), 7,24 (Q, 3H, $J=3,5$ Hz), 7,33 (d, 3H, $J=3,4$ Hz), 7,67 (d, 3H, $J=4,6$ Hz). Sedangkan pada senyawa (2) terlihat adanya 7 proton ekivalen dengan sebaran pada pergeseran kimia δ 0,87 (t, 3H, $J=7,3$ Hz), 1,37 (q, 2H, $J=7,1$ Hz), 1,45-1,49 (m, 2H), 1,50-1,53 (m, 2H), 7,18 (q, 3H, $J=1,0$ Hz), 7,40 (q, 3H, $J=1,0$ Hz), 7,45 (q, 3H, $J=2,5$ Hz). Hasil perhitungan total jumlah proton dengan integrasi masing-masing puncak pada senyawa (1) dan (2) menghasilkan 18 buah proton. Hal ini bersesuaian dengan stuktur senyawa (1) dan (2) pada Gambar 1.

Spektra ^{13}C NMR senyawa (1) dan (2) seperti yang tersaji pada Gambar 6 dan 7 terlihat bahwa kedua senyawa memiliki sebaran karbon ekivalen sebanyak 8 buah dengan pergeseran kimia δ senyawa (1) 13,6 (CH₃), 17,5 (CH₂), 26,0 (CH₂), 26,8 (CH₂), 128,0 (CH), 131,1 (CH), 134,5 (C_q), 135,4 (CH). Senyawa (2) memiliki sebaran karbon ekivalen pada pergeseran

Gambar 6. Spektra ^{13}C NMR senyawa (1)Gambar 7. Spektra ^{13}C NMR senyawa (2)

kimia δ 13,6 (CH₃), 15,9 (CH₂), 26,2 (CH₂), 27,1 (CH₂), 125,8 (CH), 131,7 (CH), 131,8 (C_q), 136,2 (CH). Kedua senyawa memiliki 8 karbon ekivalen yakni 4 karbon pada gugus *n*-butil germanium dan 4 karbon pada struktur thiophen. Dari data ^1H dan ^{13}C NMR menunjukkan bahwa senyawa tris(2-thiophen)*n*-butil germanium (1) dan tris(3-thiophen)*n*-butil germanium (2) telah berhasil disintesis dengan arilasi 2-iodida thiophen dan 3-iodida thiophen dengan *n*-butil germanium menggunakan katalis paladium kompleks.

SIMPULAN

Senyawa tris(2-thiophen)*n*-butil germanium (1) dan tris(3-thiophen)*n*-butil germanium (2) berhasil disintesis dari 2-iodida thiophen dan 3-iodida thiophen dengan *n*-butil germanium menggunakan katalis palladium kompleks. Senyawa (1) memiliki rendemen sebesar 20% sedangkan senyawa (2) sebesar 25%. Senyawa (1) memiliki *m/z* 380, 6 proton ekivalen dan 8 karbon ekivalen. Senyawa (2) memiliki *m/z* 380, 7 proton ekivalen dan 8 karbon ekivalen.

UCAPAN TERIMA KASIH

Terima kasih disampaikan kepada Prof. Hiroshi Nishihara dan Dr. Yoshinori Yamanoi, The University of Tokyo, Japan, atas izin penggunaan alat dan bantuan pengukuran menggunakan NMR dan GC-MS.

DAFTAR PUSTAKA

- Clayden, Greeves, Warren & Wothers, 2008. *Organic Chemistry*. Oxford, UK: Oxford University Press.
- Daiss JO, Burschka C, Mills JS, Montana JG, Showell GA, 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.
- Jones M.Jr., 2005. *Organic Chemistry*. New York, USA: W.W. Norton & Company, Inc.
- Lednicer D, 2009. *Strategies for Organic Drug Synthesis and Design*, 2nd Edition. Canada: John Wiley & Sons, Inc.
- Lesbani A, Kondo H, Yabusaki Y, Nakai M, Yamanoi Y, Nishihara H, 2010a. Integrated Palladium-Catalyzed Arylation of Heavier Group 14 Hydrides, *Chemistry A European Journal*, 16: 13519–13527.
- Lesbani A, Kondo H, Sato JI, Yamanoi Y, 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, Nishihara N, 2012. Sintesis Pestisida Flusilazol, *Jurnal Kimia*, 6: 1–7.
- Malleron J, Fiaud J, Legros J, 1997. *Handbook of Palladium-Catalyzed Organic Reactions*. San Diego: Academic Press.
- Negishi E, 2002. *Organopalladium Chemistry*. New York: Wiley-Interscience.
- Solomons TWG, Fryhle CB, 2008. *Organic Chemistry 9th Edition*. USA: John Wiley & Sons, Inc.
- Strotman NA, Chobanian HR, He J, Guo Y, Domer PG, Jones CM, Steves JE, 2010. Catalyst-Controlled Regioselective Suzuki Couplings at Both Positions of Dihaloimidazoles, Dihalooxazoles, and Dihalothiazoles, *Journal of Organic Chemistry*, 75: 1733–1739.
- Yabusaki Y, Ohshima N, Kondo H, Kusamoto T, Yamaoi Y, Nishihara N, 2010. Versatile Synthesis of Blue Luminescent Siloles and Germoles and Hydrogen-Bond-Assisted Color Alteration, *Chemistry A European Journal*, 16: 5581–5585.
- 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 N. 2006. Rhodium-catalyzed Silylation of Ortho-functionalized Aryl Halides with Hydrosilanes, *Tetrahedron Letters*, 47:7157–7161.
- Yamanoi Y, Taira T, Sato, J-I, Nakamura, I, Nishihara, N. 2007. Efficient Preparation of Monohydrosilanes Using Palladium-Catalyzed Si-C Bond Formation, *Organic Letters*, 9: 4543–4546.
- Tsuji J. 2004. *Palladium Reagents and Catalyst*, Chichester, Wiley.