

99  
1991

FMIPA

LAPORAN PENELITIAN  
PROYEK SPP/DPP UNIVERSITAS ANDALAS  
KONTRAK NO. : 047/PP-UA/SPP-04/1991

EFEK KATALIS NICKEL(II) DALAM SINTESA  
TETRAKIS THIOPENYL ETHENE

Oleh : Dr. Djaswir Darwis, MS., MSc.

FAKULTAS MATEMATIKA DAN  
ILMU PENGETAHUAN ALAM.



DEPARTEMEN PENDIDIKAN DAN KEBUDAYAAN  
*Pusat Penelitian* UNIVERSITAS ANDALAS  
JALAN PERINTIS KEMERDEKAAN 27 PADANG TILIT, 25116  
Padang, 1991

## ABSTRAK

Penggunaan katalis homogen dapat mengatasi sulitnya reaksi substitusi nukleofilik terhadap substrat senyawa organik tidak jenuh, seperti vinylic atau aromatik.

Telah dilakukan pengamatan efek katalisator kompleks dibromo bis-bipyridine terhadap reaksi substitusi nukleofil sodium thiophenolat terhadap substrat tetra bromo ethene, yang akan menghasilkan tetrakis thiophenyl ethene.

Reaksi dengan menggunakan katalisator memberikan senyawa tetrakis thiophenyl ethene dua kali lebih banyak dibandingkan dengan reaksi tanpa katalis. Dalam kondisi reaksi yang digunakan yaitu pelarut dimethyl formamide dan pada temperatur kamar (28 °C), reaksi substitusi nucleofilik dengan menggunakan katalis didapatkan tetrakis thiophenyl ethen 18% dan tanpa katalis 8 %.

Samping senyawa tetrakis thiophenyl ethene yang diharapkan, ditemukan juga produk sampingan (reaksi sekunder) berupa senyawa dithio diphenyl dengan prosentase yang lebih besar dibandingkan dengan produk yang diharapkan.

## I. PENDAHULUAN.

Effisiensi dan pengembangan proses industri kimia adalah sangat erat sekali kaitannya dengan penggunaan katalisator, dan 60-70% dari industri kimia telah menggunakan katalisator dalam sistim produksinya.

Diantaranya, katalisator homogen telah banyak berperanan dalam sintesa kimia, terutama dalam reaksi substitusi nukleofilik (1).

### 1.1. Reaksi substitusi nukleofilik.

Diantara reaksi-reaksi kimia yang banyak digunakan dalam sintesa kimia organik, adalah reaksi substitusi nukleofilik.

Reaksi umum :



Reaksi substitusi nucleofilik ini berlangsung sangat mudah untuk senyawa-senyawa organik (substrat) jenuh, tetapi tidak demikian halnya dengan substrat (senyawa-senyawa organik) tak jenuh seperti vinylic atau aromatik.

Hal ini dapat dijelaskan dengan perbedaan-perbedaan reaktivitas dari kedua golongan substrat tersebut, yaitu sebagai berikut :

Substrat organik (senyawa organik) jenuh pada umumnya dengan "leaving groupe" halogen hanya mempunyai efek induksi negatif (-I) dimana dapat membentuk C dengan karakter elektro-positif sehingga penyerangan oleh nukleofilik adalah sangat mudah, sehingga putusannya ikatan C-halogen juga sangat mudah :



Sebaliknya, jika halogen terikat pada substrat dari atom carbon  $sp^2$  (yang merupakan senyawa vinylic atau aromatik), efek -I akan dikompensasikan oleh efek mesomeri positif (+M) :



dimana  $C_{sp^2}-X$  akan membentuk karakter ikatan rangkap, yang mengakibatkan adanya pemutusan ikatan tersebut dan dipertukan aktivasi pada substrat untuk dapat ter-realisasinya reaksi substitusi nukleofilik, terutama apabila tidak adanya

## IV. HASIL DAN DISKUSI.

## 4.1 Hasil.

Dalam sintesa tetrakis thiophenyl ethene, telah digunakan substrat tetrabromo ethene, dan sebagai nukleofil adalah sodium thiophenolat, disamping itu dibandingkan aktivitas dengan menggunakan katalis kompleks dibromo bis-bipyridin nickel(II) dan tanpa katalis, sedangkan pelarut yang digunakan adalah dimethylformamide(DMF).

Dari percobaan-percobaan yang dilakukan didapatkan hasil sebagai berikut :

Tabel 3.  
Sintesa tetrakis thiophenyl ethene katalisa oleh  
dibromo bis-bipyridin Nickel(II)

Kat.	Pelarut	Nukleofil	Substrat	Senyawa yang ditentukan	
				$\begin{array}{c} \text{ArS} \quad \text{SAr} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} = \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{ArS} \quad \text{SAr} \end{array}$ (%)	$\text{Ar-S-S-Ar}$ (%)
-	DMF	ArSNa	$\begin{array}{c} \text{Br} \quad \text{Br} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} = \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{Br} \quad \text{Br} \end{array}$	8	18
+	DMF	ArSNa	$\begin{array}{c} \text{Br} \quad \text{Br} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} = \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{Br} \quad \text{Br} \end{array}$	17	24

Dapat dilihat bahwa dalam percobaan ini, penggunaan katalisator mempunyai efek laju reaksi dua kali lebih cepat dari pada tanpa katalisator.

Disamping itu hasil ikutan (reaksi sekunder) berupa dithiodiphenyl juga didapatkan dalam prosentase yang lebih besar dari pada senyawa yang diharapkan.

## V. KESIMPULAN DAN SARAN.

### 5.1. Kesimpulan.

Efek katalis kompleks nikel(II) dalam sintesa tetrakis thiophenyl ethene dari reaksi substitusi nukleofilik sodium thiophenolat dengan tetra bromo ethene telah dilakukan dalam dua tipe reaksi, yang mana reaksi dengan katalisator di bromo bis-bypiridin nikel(II) memberikan hasil dua kali lipat dibandingkan dengan reaksi tanpa katalisator, dan disamping itu dengan naiknya rendemen senyawa yang diharapkan akan naik juga rendemen dari senyawa sekunder.

Dapat dicatat juga bahwa aktivitas katalitik dari katalisator yang digunakan adalah cukup nyata dan akan dapat pula dilihat bahwa konsentrasi katalisator yang digunakan adalah 2,5 % mol dhitung dari mol substrat yang digunakan dalam tiap reaksi.

### 5.2. Saran.

Untuk melihat aktivitas yang optimum dari katalisator ada beberapa hal yang dapat disarankan untuk penelitian terhadap substitusi nukleofilik ini, antara lain :

- menaikkan temperatur reaksi yang akan terjadinya banyak tumbukan antara molekul yang bereaksi, sehingga diharapkan naiknya rendemen yang diperoleh.
- menambah konsentrasi dari katalisator sehingga akan lebih banyak terjadi proses addisi oksidasi dan eliminasi reduksi dari katalisator dan penyerangan nukleofil terhadap substrat makin meningkat sehingga rendemen diharapkan akan lebih besar.

## DAFTAR PUSTAKA.

1. KEIM, W., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1990, 29, 235
2. MARCH, *Advance Organic Chemistry, Reactions, Mechanisme and Structure*, 3<sup>rd</sup> ed., John Willey and Son, 1985, 295.
3. Anonim, *Chem. Eng. News*, 1990, 23, 22
4. CRISTAU, H. J., CHABAUD, B., LABAUDINIÈRE, R., and CRISTOL, H., *Organometallics*, 1985, 4, 657.
5. CASSAR, L and FOA, M., *J Organomet. Chem.*, 1973, 54, C. 57.
6. FOA, M., SANTI, R., CAVAGLIA, F., *J. Organomet. Chem.*, 1981, 206, 29
7. COREY, E. J. and HEGEDUS, L. S., *J. Am. Chem. Soc.*, 1969, 210, 1233.
8. CHIUSOLI, G. P. and SALERNO, G., *Advance Inorganometallic Chemistry*, 1979, 17, 87.
9. SEMELHACK, M. F., STAUFFER, R. D. and ROGERSON, T. D., *Tetrahedron Letters*, 1973, 45, 4519.
10. PEARSON, R. G., *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, 85(22), 3533.
11. HO, T. L., *Chem. Rev.*, 1975, 75, 1
12. PEENE, J. S., *Bull. Soc. Chem. de France*, 1975, 75, 3871.
13. MUKAIYAMA, T., FUKUYAMA, S. and KUMAMOTO, T., *Tetrahedron Letters*, 1968, 9, 3787.
14. TRUCE, W. E. and SIMMS, J. A., *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, 78, 2756.
15. RAPPOPORT, Z., *Acc. Chem. Res.*, 1981, 14, 7.
16. CRISTAU, H. J., CHABAUD, B., LABAUDINIÈRE, R. and CRISTOL, H., *J. Org. Chem.*, 1986, 51, 875.