

FMIPA

1991

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, M.S., M.Sc.

FAKULTAS MATEMATIKA DAN
ILMU PENGETAHUAN ALAM



DEPARTEMEN PENDIDIKAN DAN KEMUDAYAAN

Dinas Penelitian UNIVERSITAS ANDALAS
JALAN PERINTIS KEMERDEKAAN 77 PADANG TILT, 21316
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 thiophenolet 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 ethene 18% dan tanpa katalis 8 %.

Besamping 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 sistem 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 tipe substrat tersebut, yaitu sebagai berikut :

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



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



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

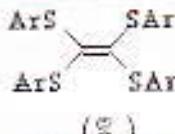
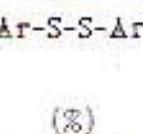
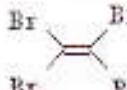
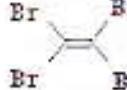
IV. HASIL DAN DISKUSI.

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 ditemukan	
				 (%)	 (%)
-	DMF	ArSMa		8	18
+	DMF	ArSNa		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 nickel(II) dalam sintesa tetrakis thiophenyl ethene dari reaksi substitusi nukleofil sodium thiophenolat dengan tetra bromo ethene telah dilakukan dalam dua tipe reaksi, yang mana reaksi dengan katalisator di bromo bis-bypyridin nickel(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 diperhitung dari mol substrat yang 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 menaiknya rendemen yang diperoleh.
- menambah konsentrasi dari katalisator sehingga akan lebih banyak terjadi proses addisi oksidasi dan eleminasi 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, Mechanisms and Structure*, 3rd ed., John Wiley and Son, 1985, 295.
3. Anonim, *Chem. Eng. News*, 1990, 25, 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, 91, 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., *Adv. Chem. Res.*, 1981, 14, 7.
16. CRISTAU, H. J., CHABAUD, B., LABAUDINIÈRE, R. and CRISTOL, H., *J. Org. Chem.*, 1986, 51, 675.