

## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

Prinsip *green chemistry* menjadi rujukan dalam sintesis senyawa organik. Salah satu prinsip dari *green chemistry* seperti yang diusulkan oleh Anastas dan Warner (1998) adalah penggunaan pelarut yang aman dan ramah lingkungan. Diketahui bahwa reagen metilasi seperti dimetil sulfat dan metil halida adalah senyawa berbahaya karena bersifat korosif dan karsinogenik. Dimetil karbonat (DMC) adalah reagen alternatif yang dapat digunakan dalam reaksi metilasi untuk menggantikan dimetil sulfat dan metil halida (Clark J dan Macquarrie D 2002; Kidwai M dan Mohan R 2005; Sharma S, *et al.* 2008 ).

Ouk, *et al.* (2002), melaporkan bahwa dimetil karbonat dapat digunakan sebagai agen metilasi, karbonilasi dan metoksikarbonilasi. Pada proses metilasi nukleofil akan menyerang gugus metil pada DMC dan menghasilkan produk eter. Reaksi dilakukan pada temperatur 90-100 °C dibawah tekanan atmosfer pada reaktor dengan pendingin refluks menggunakan basa  $K_2CO_3$  dan katalis transfer fasa.  $K_2CO_3$  dihilangkan dengan penyaringan sedangkan katalis transfer fasa dipisahkan dengan ekstraksi cair-cair dengan HCl (pH=1) dan tert-butyl metil eter (MTBE). Menurut Tundo (2002) menyebutkan bahwa pada temperatur refluks ( $T=90\text{ }^\circ\text{C}$ ), DMC berfungsi sebagai agen metoksikarbonil pada kondisi basa dan adanya gugus nukleofil. Ouk, *et al.* (2002), juga melaporkan berdasarkan reaksi tersebut diketahui bahwa reaksi menggunakan basa  $K_2CO_3$  dan katalis transfer fasa  $(Bu)_4NBr$  atau tetrabutylammonium bromida (TBAB) menghasilkan rendemen lebih tinggi daripada katalis yang lain. Proses refluks selama 5 jam pada temperatur sistem  $93\text{ }^\circ\text{C}$  pada O-metilasi fenol menghasilkan rendemen sebesar 99%, sedangkan pada O-metilasi p-kresol menghasilkan rendemen sebesar 99%. Fungsi dari katalis transfer fasa adalah untuk membantu perpindahan reaktan yang larut dalam air yang melintasi antarmuka kedua pelarut menuju fasa organik sehingga reaksi menjadi homogen dapat berlangsung dan laju reaksi meningkat.

Prakoso, *et al.* (2016) melaporkan bahwa penggunaan DMC dan katalis TBAB- $K_2CO_3$  untuk O-metilasi eugenol dan vanillin mampu menghasilkan

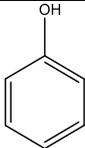
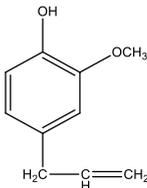
rendemen sebesar 95-96%. Metilasi eugenol dengan proses refluks dilakukan selama 3 jam menghasilkan rendemen sebesar 96,16%, sedangkan penurunan perbandingan DMC menjadi 0,4 mmol tidak mengalami perubahan signifikan pada hasil rendemen yaitu sebesar 96,12%. Sintesis viratraldehid dari vanillin juga dilakukan dengan proses refluks selama 10 jam menghasilkan rendemen sebesar 95,23%. Saeful (2019) dalam penelitiannya menyebutkan bahwa sintesis O-metilasi mentol mampu menghasilkan rendemen 98,65% membentuk senyawa metil mentol dengan metode refluks selama 5 jam.

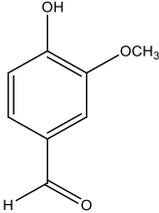
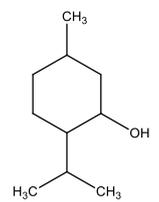
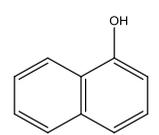
Hariato (2018) telah melakukan O-metilasi naftol menggunakan dimetil karbonat (DMC) dan katalis TBAB- $K_2CO_3$ . Proses metilasi naftol tersebut dilakukan selama 5 jam dengan metode refluks menghasilkan produk 1-metoksi naftalen dengan rendemen sebesar 20,99%. Wafiya (2019) sebelumnya telah melakukan O-metilasi 1-naftol menggunakan variasi basa ( $K_2CO_3$ ,  $Na_2CO_3$  dan  $NaHCO_3$ ) dan variasi katalis transfer fasa menggunakan TBAB dan *Tween* 80. Pada variasi basa, hasil dari penelitian tersebut menunjukkan pada penggunaan basa  $Na_2CO_3$  menghasilkan rendemen lebih tinggi daripada basa lain yang digunakan yaitu sebesar 21,854% karena  $Na_2CO_3$  memiliki sifat basa yang lebih kuat yaitu dengan nilai pH 11,3 sehingga nukleofil naftol dapat lebih kuat bereaksi substitusi dengan elektrofil gugus metil dari DMC. Sedangkan pada variasi katalis transfer fasa yang digunakan menunjukkan bahwa *Tween* 80 tidak menghasilkan produk 1-metoksi naftalen (0%), karena ukuran dari *Tween* 80 yang sangat besar sehingga terbentuk emulsi antara *Tween* 80 dengan produk maupun reaktan yang lain sehingga limbah yang dihasilkan lebih besar. Shimizu dan Lee (1998) sebelumnya juga telah mengungkapkan bahwa metilasi naftol dengan DMC menggunakan  $Na_2CO_3$  sebagai basa memerlukan waktu 168 jam pada suhu 120 °C dengan metode pemanasan mendapatkan rendemen sebesar 91%.

Tundo, *et al.* (2010) sebelumnya telah melakukan O-metilasi 2-naftol (50 g) menggunakan dimetil karbonat (DMC) (625 g) dan katalis  $K_2CO_3$  (0,5 g) dengan metode *Continous-Flow Gas-Phase* pada suhu 180 °C selama 1 jam. Proses pengaktifan karbonat pada 2-naftol terjadi melalui deprotonasi, dimana menghasilkan fenolat bernukleofil. Fenolat tersebut bereaksi dengan pusat

elektrofil dari DMC yang merupakan grup metil, sehingga akan menghasilkan reaksi O-metilasi. Anion metilkarbonat yang dihasilkan terurai menjadi CO<sub>2</sub> dan metoksida atau metanol. Sehingga CO<sub>2</sub>, metanol dan semua spesies volatil akan keluar melalui sistem *continuous-flow*. Dari penelitian tersebut dihasilkan senyawa 2-metoksi naftalen dengan rendemen sebesar 97%. Yadav, *et al.* (2012) juga telah melakukan sintesis O-metilasi 2-naftol menjadi 2-metoksi naftalen menggunakan dimetil karbonat (DMC) dan katalis CHT/HMS 20% (*W/W*). Pada penelitian tersebut, proses sintesis dilakukan di dalam autoklaf selama 3,5 jam pada suhu 463 K, menggunakan perbandingan 2-naftol:DMC (0,0155:0,467 mol). Sehingga dihasilkan rendemen sebesar 92% dan selektifitas sebesar 90%.

**Tabel 1.** Penelitian O-metilasi yang pernah dilakukan

Senyawa	DMC (mol)	Basa (mol)	KTF TBAB (mol)	Waktu (jam)	Rendemen (%)	Pustaka
 Fenol	30	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0,75	0,6	5	99	Ouk, 2002
 p-kresol	16	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 1,5	0,5	5	99	Ouk, 2002
 Eugenol	0,016	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0,075	0,006	3	96,16	Prakoso, 2016

Senyawa	DMC (mol)	Basa (mol)	KTF TBAB (mol)	Waktu (jam)	Rendemen (%)	Pustaka
 Vanilin	0,024	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0,075	0,006	10	95,23	Prakoso, 2016
 Mentol	0,16	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0,0075	0,002	5	98,65	Saeful,2019
 Naftol	0,025	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0,125	-	168	91	Shimizu dan Lee, 2002
	0,16	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0,0075	0,006	5	20,99	Harianto, 2018
	0,16	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0,0075	0,006	5	21,85	Wafiya, 2019