

BAB V

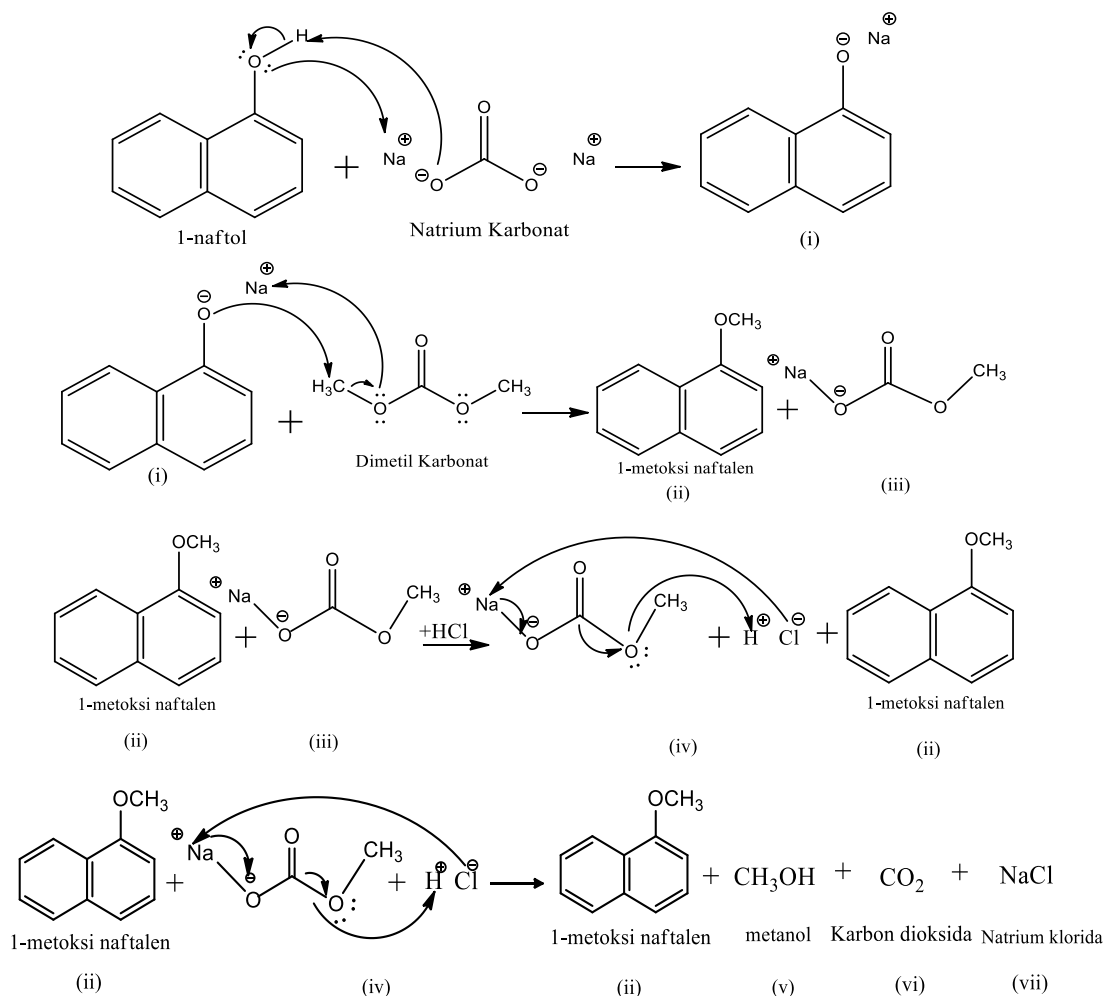
HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada penelitian ini dilakukan berdasarkan prinsip “*Green Chemistry*”, yang mana reaksi sintesis O-metilasi yang dilakukan dalam penelitian ini menggunakan reagen yang ramah lingkungan yaitu Dimetil Karbonat (DMC). Dalam penelitian ini menggunakan naftol sebagai *starting material* untuk membentuk senyawa 1-metoksi naftalen karena reaksi metilasi yang berlangsung dalam metode refluks. Proses sintesis O-metilasi senyawa naftol ini merujuk pada penelitian Wafiya (2019) dengan perbandingan naftol:DMC:TBAB:Na₂CO₃ (10:160:6:7,5 mmol) menggunakan waktu refluks selama 5 jam yang menunjukkan hasil optimum. Dalam penelitian yang penulis lakukan ini menggunakan 2 jenis variasi, yaitu variasi jumlah mol DMC dan variasi waktu refluks. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh rasio mol reagen dimetil karbonat (DMC) dan waktu refluks terhadap pembentukan 1-metoksi naftalen, serta mengetahui jumlah rendemen hasil sintesis pada kondisi optimal.

5.1 Sintesis 1-metoksi naftalen Dengan Variasi Jumlah Mol DMC

Tahapan awal dalam sintesis 1-metoksi naftalen dilakukan menggunakan variasi jumlah mol DMC sebesar (a) 200 mmol dan (b) 240 mmol. Dimetil karbonat (DMC) dalam penelitian ini berfungsi sebagai agen metilasi yang ramah lingkungan dalam pembentukan senyawa 1-metoksi naftalen. Reaksi 1-metoksi naftalen menggunakan reagen DMC didasarkan pada sintesis eter Wiliamson yaitu reaksi substitusi nukleofilik bimolekuler (S_N2). DMC bersifat sebagai elektrofil yang memiliki tiga pusat reaktif yaitu satu gugus karbonil dan dua gugus metil yang akan bereaksi dengan nukleofil (Tundo,2001). Pada prinsipnya, suatu nukleofil yang kuat akan bereaksi dengan elektrofil yang kuat (Prakoso *et al.*, 2016). Gugus metil diharapkan dapat bereaksi dengan gugus nukleofil dari ion naftolat dan membentuk turunan eter. Sifat nukleofilik dari ion naftolat dapat diperkuat dengan penambahan basa kuat natrium karbonat (Na₂CO₃) yang memiliki pH 11,3. Sehingga kelebihan elektron dari ion naftolat dapat ditransfer ke salah satu gugus metil DMC untuk

membentuk ikatan baru. Hal ini sesuai dengan konsep substitusi nukleofilik (S_N2) dimana reaksi eliminasi akan terjadi apabila nukleofil yang digunakan merupakan jenis nukleofil kuat. Mekanisme reaksi sintesis 1-metoksi naftalen dengan DMC ditunjukkan pada **Gambar 13**.



Gambar 13. Mekanisme Reaksi O-metilasi Naftol Dengan Dimetil Karbonat

Proses reaksi O-metilasi pada senyawa naftol dimulai dengan adanya kesetimbangan antara naftol dan ion naftoksida dalam fasa air. Selanjutnya terjadi proses ekstraksi ion naftoksida dari fasa air atau interfasa ke fasa organik oleh penukaran ion dengan kation ammonium quartener sehingga terjadi substitusi nukleofilik dalam fasa organik. Proses substitusi nukleofilik (S_N2) terjadi antara elektrofil gugus metil dari DMC dengan ion naftolat yang berlangsung terus menerus sampai semua nukleofil habis bereaksi. Bu_4NBr (TBAB) merupakan

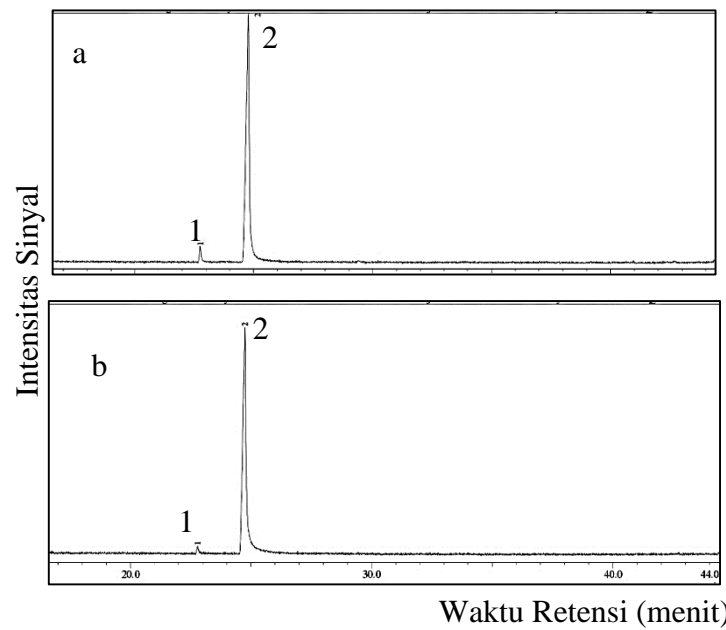
katalis garam ammonium quartener yang berfungsi sebagai katalis transfer fasa. Penggunaan KTF dari TBAB ini agar sesuai dengan prinsip *green chemistry* karena mampu meminimalisir jumlah limbah yang dihasilkan, hal ini disebabkan oleh massa molekul yang relatif kecil. Produk samping dari proses O-metilasi naftol berupa metanol, natrium klorida dan karbon dioksida.

Hasil dari sintesis 1-metoksi naftalen menggunakan variasi jumlah mol DMC ini berupa padatan berwarna hitam kemerahan dengan berat masing-masing sebesar 1,463 g dan 1,472 g. Produk tersebut kemudian dianalisis menggunakan GC-MS untuk menganalisis jumlah senyawa hasil reaksi dan jenis senyawa yang terkandung dalam produk secara kuantitatif. Kromatogram GC yang dihasilkan ditunjukkan pada **Gambar 14**. Hasil dari variasi ini masing-masing menunjukkan munculnya 2 puncak. Puncak 1 masing-masing memiliki waktu retensi (t_R) (a) 22,758 menit dan (b) 22,793 menit dengan % area masing-masing sebesar (a) 2,97% dan (b) 1,84% yang terdeteksi dalam spektra massa merupakan senyawa 1-metoksi naftalen, sedangkan puncak 2 masing-masing memiliki waktu retensi (t_R) (a) 24,782 menit dan (b) 24,750 menit dengan % area masing-masing sebesar (a) 97,03% dan (b) 98,16% yang terdeteksi dalam spektra massa merupakan senyawa naftol. Hal ini diperkuat oleh spektrum massa dari kedua puncak tersebut pada **Gambar 15, 16** dan **17**. Hasil sintesis 1-metoksi naftalen dengan variasi jumlah mol DMC sebesar 200 mmol dan 240 mmol menghasilkan produk dengan rendemen dan kemurnian seperti pada **Tabel 7**.

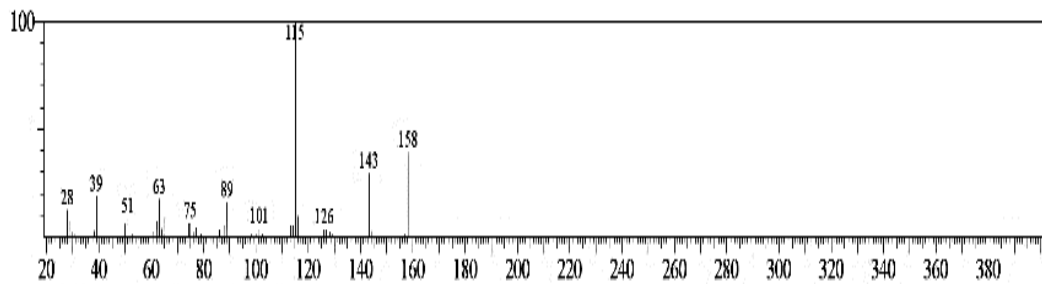
Tabel 7. Hasil Sintesis 1-metoksi naftalen Dengan Variasi Jumlah Mol DMC

Naftol (mmol)	TBAB (mmol)	DMC (mmol)	Waktu Refluks (jam)	Berat Produk (g)	Kemurnian (%)	Rendemen (%)
		160*		1,485*	23,57*	21,854*
10	6	200	5	1,463	2,97	2,750
		240		1,472	1,84	1,714

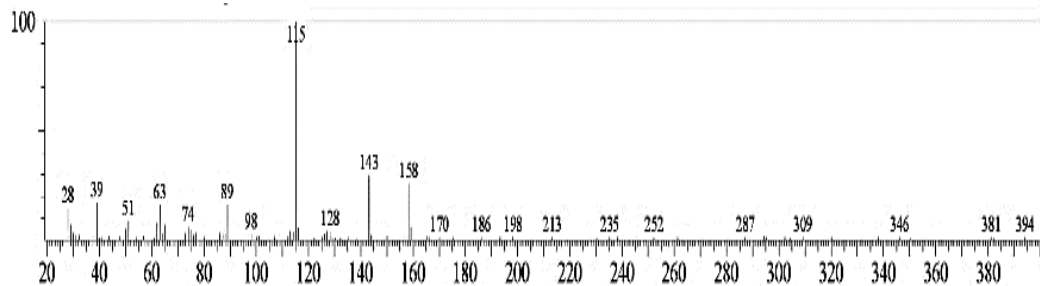
Keterangan : * = Hasil penelitian Wafiya (2019)



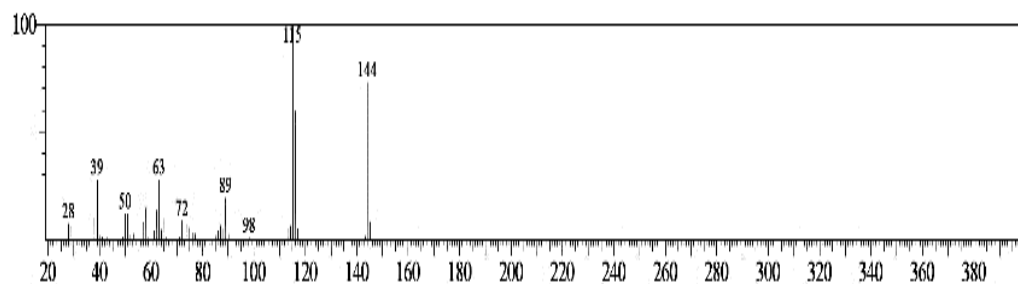
Gambar 14. Kromatogram GC 1-metoksi naftalen Dengan Variasi Jumlah Mol DMC (a) 200 mmol dan (b) 240 mmol.



Gambar 15. Spektra Massa Puncak 1, produk (a) 1-metoksi naftalen



Gambar 16. Spektra Massa Puncak 1, produk (b) 1-metoksi naftalen



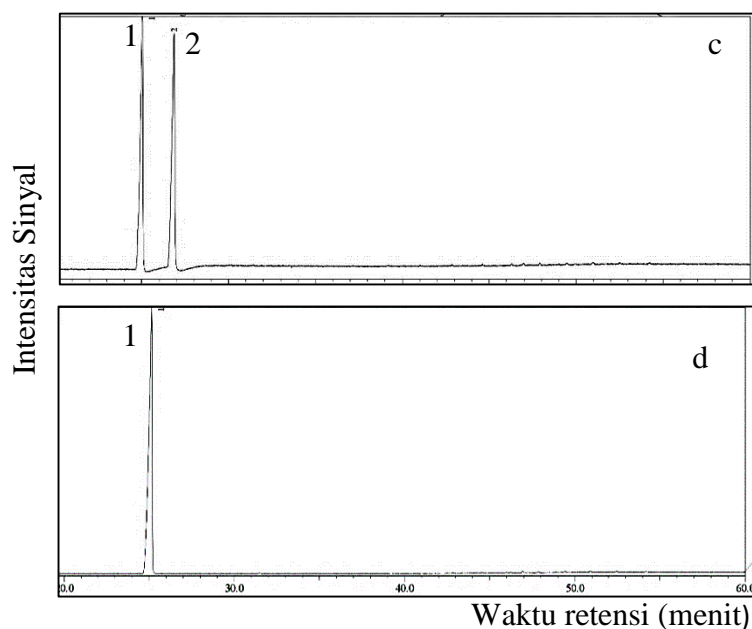
Gambar 17. Spektra Massa Puncak 2 Naftol

Dari **Tabel 7** dapat diketahui bahwa hasil dari variasi ini tidak menunjukkan adanya hasil optimum jika dibandingkan dengan hasil penelitian Wafiya (2019) hal ini menunjukkan bahwa semakin besar rasio mol DMC maka pembentukan senyawa 1-metoksi naftalen tidak maksimal dengan kata lain rendemen yang dihasilkan semakin rendah. Hal ini disebabkan oleh nukleofilitas dari naftol tidak dapat bereaksi maksimal terhadap elektrofil gugus metil dari DMC karena penggunaan jumlah DMC yang berlebih maka hambatan sterik dari DMC yang semakin besar sehingga semakin sulit diserang oleh nukleofil naftol, walaupun dengan bantuan Na_2CO_3 agar menguatkan nukleofilitas naftol (Sastrohamidjojo dan Harno, 2009). Hal tersebut sesuai dengan prinsip *green chemistry* dimana salah satu prinsipnya adalah meminimalisir penggunaan pelarut (Anastas dan Warner, 1998). Oleh sebab itu dalam variasi berikutnya dipilih kondisi dari hasil optimum dalam penelitian Wafiya (2019) yaitu menggunakan DMC sebesar 160 mmol dengan waktu refluks 5 jam, dimana dalam hasil tersebut menunjukkan bahwa rendemen yang dihasilkan sebesar 21,854%.

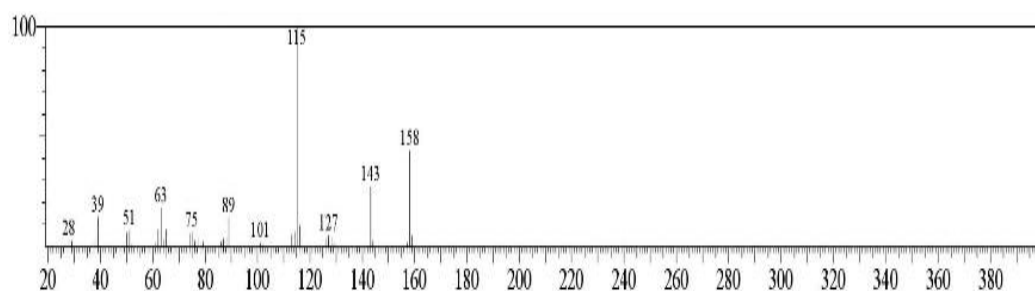
5.2 Sintesis 1-metoksi naftalen Dengan Variasi Waktu Refluks

Pada tahap ini dilakukan menggunakan DMC dengan jumlah 160 mmol menggunakan variasi waktu refluks yang lebih lama yaitu (c) 10 jam dan (d) 15 jam. Produk yang dihasilkan berupa padatan berwarna hitam kemerahan dengan berat masing-masing sebesar 1,4514 g dan 1,4602 g. Produk tersebut kemudian dianalisis menggunakan GC-MS sehingga dihasilkan kromatogram GC yang ditunjukkan pada **Gambar 18**. Hasil kromatogram pada waktu refluks (c) 10 jam menghasilkan 2 puncak yaitu pada waktu retensi (t_R) 25,048 menit dan 26,873

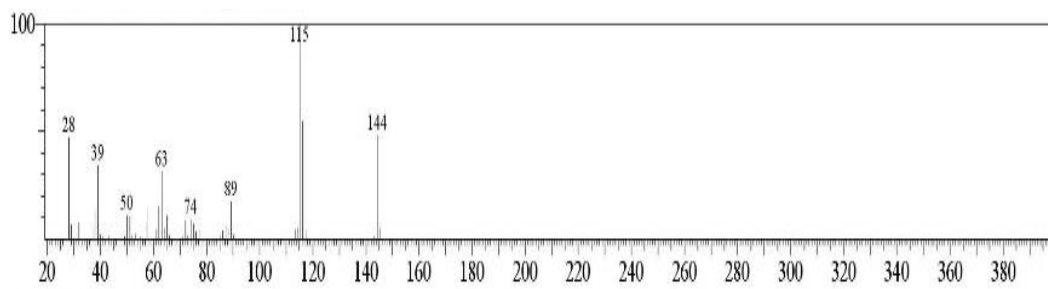
menit dengan % area masing-masing sebesar 50,34% dan 49,66% yang terdeteksi dalam masing-masing spektra massa senyawa tersebut merupakan 1-metoksi naftalen dan naftol berdasarkan berat molekulnya, sedangkan pada waktu refluks (d) 15 jam menunjukkan 1 puncak dominan yang muncul pada waktu retensi (t_R) 25,143 menit dengan % area sebesar 100% yang terdeteksi dalam spektra massa senyawa tersebut merupakan 1-metoksi naftalen berdasarkan berat molekulnya. Hal ini diperkuat oleh spektrum massa dari kedua puncak tersebut pada **Gambar 19** dan **20**. Hasil sintesis 1-metoksi naftalen dengan variasi waktu refluks selama 10 dan 15 jam menghasilkan produk dengan rendemen dan kemurnian seperti pada **Tabel 8**.



Gambar 18. Kromatogram GC 1-metoksi naftalen Dengan Variasi Waktu Refluks (c) 10 jam dan (d) 15 jam.



Gambar 19. Spektra Massa Produk 1-metoksi naftalen



Gambar 20. Spektra Massa Naftol

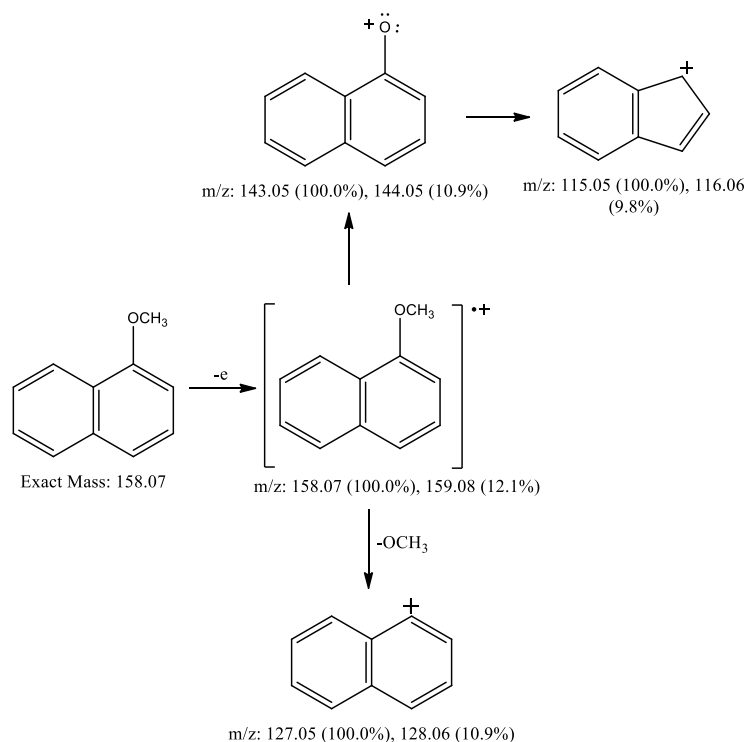
Tabel 8. Hasil Sintesis 1-metoksi naftalen Dengan Variasi Waktu Refluks

Naftol (mmol)	TBAB (mmol)	DMC (mmol)	Waktu (jam)	Berat Produk (g)	Kemurnian (%)	Rendemen (%)
			5*	1,485*	23,57*	21,854*
10	6	160	10	1,4514	50,34	46,243
			15	1,4602	100	92,418

Keterangan : * = Hasil penelitian Wafiya (2019)

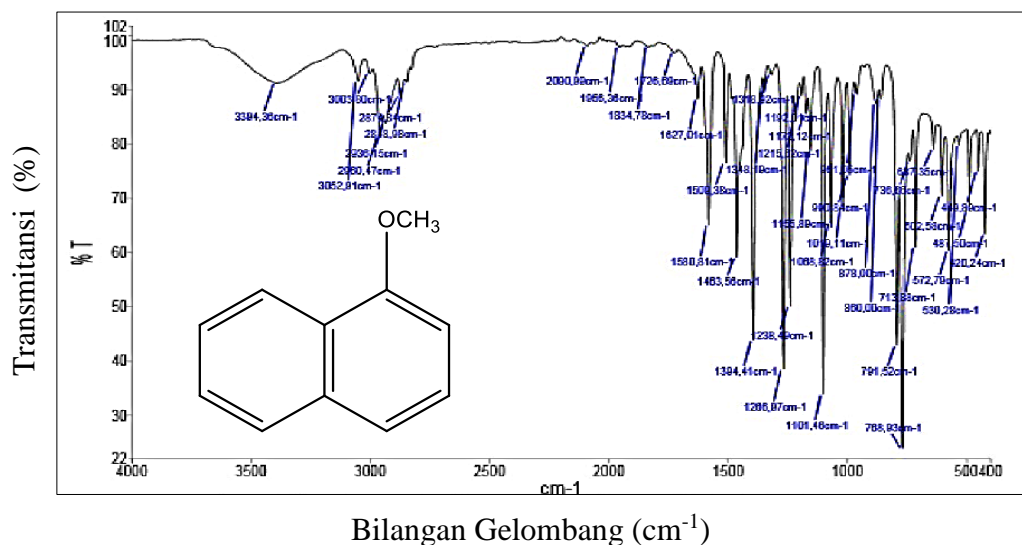
Berdasarkan **Tabel 8** dapat diketahui bahwa pada kondisi waktu refluks 15 jam didapatkan hasil optimal. Hal tersebut menunjukkan bahwa semakin sedikit waktu refluks maka semakin rendah hasil rendemen serta kemurniannya. Hal ini membuktikan bahwa reaksi O-metilasi pada senyawa naftol membutuhkan waktu reaksi yang lama agar nukleofil pada naftol dapat bereaksi sepenuhnya terhadap elektrofil gugus metil dari DMC. Setelah didapatkan hasil GC-MS dari sintesis 1-metoksi naftalen maka dapat dibuat pola fragmentasi 1-metoksi naftalen yang ditunjukkan pada **Gambar 21**.

Pola fragmentasi diambil dari spektra massa produk yang memiliki hasil paling optimum. Pola tersebut menunjukkan pada fragmen ion molekular (M^+) m/z 158 melepas radikal metil ($-CH_3$) menghasilkan fragmen dengan m/z 143. Selanjutnya fragmen m/z 143 mengalami fragmentasi C-O menghasilkan fragmen m/z 115 yang merupakan *base peak*. Selain itu, fragmen m/z 158 mengalami pelepasan radikal metoksi ($-OCH_3$) menghasilkan fragmen m/z 127.



Gambar 21. Pola Fragmentasi Spektra Massa 1-metoksi naftalen

Produk yang memiliki hasil optimal tersebut kemudian dianalisis menggunakan FTIR untuk melakukan konfirmasi terhadap gugus fungsi yang terdapat dalam produk sintesis. Spektra IR senyawa 1-metoksi naftalen yang dihasilkan seperti yang ditunjukkan pada **Gambar 22**. Spektra dari hasil analisis senyawa 1-metoksi naftalen menggunakan FTIR menampilkan adanya serapan pada bilangan gelombang $3052 - 3003 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan terdapat serapan lemah dari vibrasi ikatan $\text{C}_{\text{sp}2}\text{-H}$ bersama-sama dengan serapan pada daerah 1463 dan 1509 cm^{-1} yang menunjukkan adanya $\text{C}=\text{C}$ senyawa aromatis. Serapan kuat pada 2960 dan 2936 cm^{-1} menunjukkan adanya $\text{C}_{\text{sp}3}\text{-H}$. Selain itu juga ditemukan gugus eter (C-O) yang terdapat pada serapan bilangan gelombang 1019 cm^{-1} Sehingga berdasarkan interpretasi spektra inframerah, dapat diketahui bahwa adanya gugus eter (C-O) sebagai tanda bahwa reaksi O-metilasi pada senyawa naftol sudah berjalan.



Gambar 22. Spektra IR Senyawa 1-metoksi naftalen.

Tabel 9. Hasil Analisis Spektrum IR 1-metoksi naftalen

Bilangan Gelombang (cm^{-1})	Gugus Fungsi	Tipe Vibrasi
3052-3003	$\text{C}_{\text{sp}2}\text{-H}$	<i>Symmetric Stertching</i>
1463 dan 1509	$\text{C}=\text{C}$ Aromatis	<i>Asymmetric Stretching</i>
2960 dan 2936	$\text{C}_{\text{sp}3}\text{-H}$	<i>Symmetric Stretching</i>
1019	C-O (eter)	<i>Symmetric Stretching</i>

5.3 Perhitungan Teoritis Atom Ekonomi Reaksi O-metilasi Senyawa Naftol Menggunakan Agen Metilasi DMS dan DMC.

Konsep atom ekonomi bertujuan untuk mengevaluasi sistem terdahulu yang hanya melihat rendemen hasil sebagai parameter untuk menentukan suatu reaksi efektif dan efisien atau tidak tanpa melihat seberapa besar limbah yang dihasilkan dari reaksi tersebut. Dalam penelitian ini atom ekonomi digunakan untuk menentukan proporsi produk target yang dihasilkan dan reaktan yang digunakan. Jika semua reaktan dapat dikonversi sepenuhnya menjadi produk target maka dapat dikatakan bahwa reaksi tersebut memiliki nilai atom ekonomi 100% dan tidak menghasilkan limbah sama sekali (Wang *et al*, 2016).

Pada penelitian sintesis 1-metoksi naftalen dilakukan perhitungan secara teoritis terhadap metode O-metilasi senyawa naftol menjadi 1-metoksi naftalen

menggunakan agen metilasi Dimetil Sulfat (DMS) dan Dimetil Karbonat (DMC). Kedua metode tersebut dibandingkan perhitungan atom ekonominya untuk melihat efisiensi metode tersebut dalam menghasilkan produk dibandingkan dengan limbah yang dihasilkan.

Perhitungan secara teoritis atom ekonomi metode O-metilasi pada senyawa naftol dengan DMS menghasilkan nilai teoritis atom ekonomi sebesar 58,52% . Material yang terlibat dalam sintesis 1-metoksi naftalen ditunjukkan pada **Tabel 10**.

Tabel 10. Material Sintesis 1-metoksi naftalen Dengan DMS.

No.	Reagen	BM	Atom Terpakai	BM	Atom Tak Terpakai	BM
1.	C ₁₀ H ₈ O	144	C ₁₀ H ₇ O	143	H	1
2.	C ₂ H ₆ O ₄ S	126	CH ₃	15	CH ₃ O ₄ S	111
Produk			1-metoksi naftalen		Produk Limbah	
Total	C ₁₂ H ₁₄ OS	270	C ₁₁ H ₁₀ O	158	CH ₄ O ₄ S	112

$$\begin{aligned} \text{Atom Ekonomi} &= \frac{\text{Berat molekul produk target}}{\text{Jumlah berat molekul reaktan}} \times 100\% \\ &= \frac{158}{144+126} \times 100\% = 58,52\% \end{aligned}$$

Sedangkan pada metode O-metilasi senyawa naftol menjadi 1-metoksi naftalen menggunakan DMC menghasilkan nilai teoritis atom ekonomi sebesar 67,52%. Material yang terlibat dalam sintesis 1-metoksi naftalen dengan DMC ditunjukkan pada **Tabel 11**. Jika dibandingkan dengan nilai teoritis atom ekonomi metode O-metilasi senyawa naftol dengan DMS yakni sebesar 58,52%, nilai atom ekonomi untuk metode dengan DMC ini memiliki nilai yang lebih besar. Hal ini menunjukkan bahwa metode metilasi dengan DMC masih lebih efisien berdasarkan perhitungan teoritis atom ekonomi dalam menghasilkan produk dibanding dengan limbah yang dihasilkan. Selain itu penggunaan DMC dalam reaksi metilasi tergolong ramah lingkungan karena produk samping yang dihasilkan diakhir reaksi

bukan merupakan garam anorganik selanjutnya yang dihasilkan oleh metilasi menggunakan DMS.

Dalam reaksi metilasi, produk samping berupa metil karbonat yang akan terdekomposisi menjadi metanol dan karbon dioksida. Oleh karena itu, metode metilasi menggunakan DMC ini dapat menjadi alternatif dalam sintesis 1-metoksi naftalen.

Tabel 11. Material Sintesis 1-metoksi naftalen Dengan DMC.

No.	Reagen	BM	Atom Terpakai	BM	Atom Tak Terpakai	BM
1.	C ₁₀ H ₈ O	144	C ₁₀ H ₇ O	143	H	1
2.	C ₃ H ₆ O ₃	90	CH ₃	15	C ₂ H ₃ O ₃	75
Produk			1-metoksi naftalen		Produk Limbah	
Total	C ₁₂ H ₁₄ OS	234	C ₁₁ H ₁₀ O	158	C ₂ H ₄ O ₃	76

$$\begin{aligned}
 \text{Atom Ekonomi} &= \frac{\text{Berat molekul produk target}}{\text{jumlah berat molekul reaktan}} \times 100\% \\
 &= \frac{158}{144+90} \times 100\% = 67,52\%
 \end{aligned}$$