

SINTESIS SENYAWA orto-FENILAZO-2-NAFTOL SEBAGAI INDIKATOR DALAM TITRASI**I W. Suirta***Jurusan Kimia FMIPA Universitas Udayana, Bukit Jimbaran***ABSTRAK**

Telah dilakukan penelitian tentang sintesis senyawa orto-fenilazo-2-naftol sebagai indikator dalam titrasi. Sintesis dilakukan dengan reaksi kopling antara garam diazonium klorida dan 2-naftol dengan aniline. Hasil sintesis dikarakterisasi dengan spektroskopi IR, H-NMR dan MS. Juga ditentukan pK_{Hin} -nya dengan spektrofotometer UV – Vis, hasil sintesis diaplikasikan pada titrasi sebagai indikator dibandingkan dengan indikator metil jingga.

Hasil sintesis berupa kristal berwarna merah dengan rendemen 62,51%. Analisis IR menunjukkan adanya gugus-gugus OH, C-H aromatis, C=C, N=N, CN, CO dan substitusi pada posisi orto. Analisis H-NMR menunjukkan adanya tiga buah sinyal terpisah. Analisa MS pada waktu retensi 2,667 menit dan 3,008 menit memberikan ion mekul (M^+) pada m/z 248 yang menunjukkan berat molekul hasil sintesis. Hasil penentuan titik leleh menunjukkan $128^{\circ} - 131^{\circ}\text{C}$. Berdasarkan analisis spektroskopi dan titik leleh dapat disimpulkan senyawa hasil sintesis adalah senyawa orto-fenilazo-2-naftol. Hasil sintesis memberikan $pK_{\text{Hin}} = 3,16$ sehingga dapat digunakan untuk titrasi basa lemah oleh asam kuat karena titrasi tersebut mempunyai titik ekuivalen pada pH 5.

Kata Kunci : sintesis, indikator, spektroskopi

ABSTRACT

Synthesis of *o*-fenilazo-2-naphtol used as indicator in titration has been conducted in this research. The synthesis was carried out by coupling of diazonium chloride salt with 2-naphtol, and aniline. The product was characterized using spectroscopy techniques (IR, $^1\text{HNMR}$, and MS), while the pK_{Hin} was determined using UV-vis spectrometer. The application of the product as indicator in titration was compared to methyl-orange.

The synthesis gave a red crystal with 62.51 % yield. Infra red spectra analysis showed the presence of characteristic functional groups such as-OH, CH-aromatic, C=C, N=N, CN, CO, and a peak indicated substituents at *ortho* position. $^1\text{HNMR}$ showed three separated peaks. Mass spectra gave molecular ion peak (M^+) at m/z 248. The red crystal obtained melted at $128-131^{\circ}\text{C}$. Based on spectroscopy analysis and melting point, it can be concluded that the product was *o*-fenilazo-2-naphtol. The product had a pK_{Hin} of 3.16, therefore it can be used as indicator for acid-base titration which showed equivalent point at pH 5.

Keywords : syntesis, indicator, spectroscopy

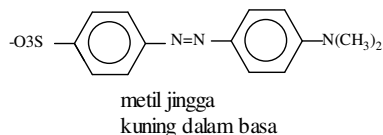
PENDAHULUAN

Pada analisis titrimetri atau volumetrik, untuk mengetahui saat reaksi sempurna dapat dipergunakan suatu zat yang disebut indikator. Indikator umumnya adalah senyawa yang berwarna, dimana senyawa tersebut akan berubah warnanya dengan adanya perubahan pH. Indikator dapat menanggapi munculnya kelebihan titran dengan adanya perubahan

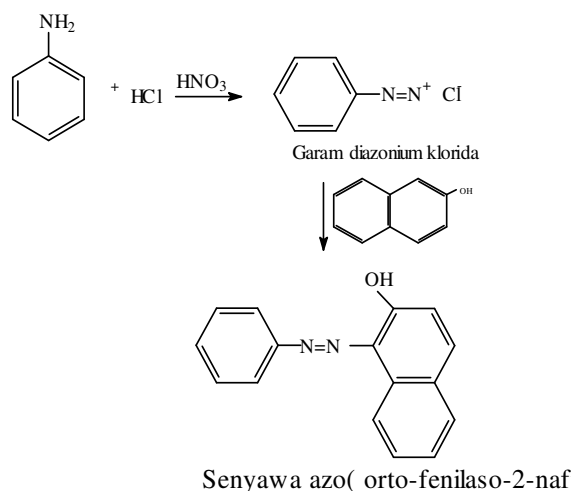
warna. Indikator berubah warna karena sistem kromofornya diubah oleh reaksi asam basa (Day and Undewood, 1986; Khopkar, 1990).

Metil jingga merupakan senyawa azo yang berbentuk kristal berwarna kuning kemerahan, lebih larut dalam air panas dan larut dalam alkohol. Metil jingga sering digunakan sebagai indikator dalam titrasi asam basa. Metil jingga mempunyai trayek pH 3,1 – 4,4 dan pK_a 3,46, berwarna merah dalam keadaan asam dan

berwarna kuning dalam keadaan basa. Metil jingga digunakan untuk mentitrasi asam mineral dan basa kuat, menentukan alkalinitas dari air tetapi tidak dapat digunakan untuk asam organik. Metil jingga merupakan asam berbasas satu, netral secara kelistrikan, tetapi mempunyai muatan positif maupun negatif (Budevsky, 1979; Fessenden dan Fessenden, 1984).



Senyawa orto-fenilazo-2-naftol berbentuk kristal berwarna merah dengan titik leleh 131°C dan berat molekul 248 g/mol. Senyawa ini terbentuk dari reaksi antara anilin dengan asam klorida membentuk garam diazonium klorida. Garam diazonium klorida mengalami reaksi kopling dengan 2-naftol sehingga terbentuk senyawa orto-fenilazo-2-naftol (Fessenden dan Fessenden, 1992).



Garam diazonium klorida dihasilkan dari reaksi antara amina aromatik primer seperti aniline dengan asam nitrit dingin dalam larutan asam klorida pada suhu 0°C . Asam nitrit ini biasanya dibuat in situ oleh reaksi natrium nitrit dengan HCl. Penambahan natrium nitrit ke dalam aniline klorida disebut diazotasi. Pada saat diazotasi suhu dijaga dibawah 10°C dengan pendingin es, karena reaksi tersebut sangat eksotermis. Dalam reaksi ini ion diazonium

bertindak sebagai elektrofil. Struktur resonansi ion diazonium menunjukkan bahwa kedua nitrogen mengemban muatan positif parsial. Nitrogen terminal menyerang posisi orto atau para dari cincin benzene teraktifkan (cincin yang disubstitusi dengan suatu gugus pelepas electron seperti NH_2 atau OH). Garam diazonium klorida bereaksi dengan 2-naftol pada suasana basa. Pada suasana basa 2-naftol akan melepaskan H^+ sehingga terbentuk ion fenoksida yang reaktif. Ion fenoksida dari 2-naftol menyerang garam diazonium melalui reaksi kopling sehingga terbentuk senyawa orto-fenilazo-2-naftol. Produk kopling mengandung gugus azo ($-\text{N}=\text{N}-$) dan biasanya dirujuk sebagai senyawa azo (Fessenden dan Fessenden, 1992).

Senyawa azo merupakan senyawa organik dengan rumus umum $\text{ArN}=\text{NAr}^1$ atau $\text{RN}=\text{NR}^1$, dimana Ar dan Ar^1 adalah gugus aromatic, sedangkan R dan R^1 adalah gugus alkil. Umumnya senyawa azo berwarna yang disebabkan adanya gugus azo $-\text{N}=\text{N}-$ dan karena itu banyak digunakan sebagai zat warna (Fessenden dan Fessenden, 1984).

Berdasarkan latar belakang diatas dapat ditarik permasalahan adalah apakah senyawa orto-fenilazo-2-naftol yang mempunyai struktur menyerupai metil jingga dapat digunakan sebagai indicator diazo seperti senyawa metil jingga.

MATERI DAN METODE

Bahan

Bahan yang digunakan berderajat pro analisis : aniline, 2-naftol, asam klorida pekat, natrium nitrit, natrium asetat, asam asetat glacial, natrium hidroksida, etanol, methanol, kalium bromide, kloroform, asam oksalat, indicator fenolftalein, indicator metil jingga.

Peralatan

Alat penelitian yang digunakan : Melting point apparatus Buchii, pH meter, spectrometer IR, H-NMR, MS, UV-Vis, alat-alat gelas.

Cara Kerja

Penelitian ini menggunakan metode laboratorium murni yaitu pengerjaan dilakukan di laboratorium dengan urutan kerja seperti :

1. Sintesis garam diazonium klorida

Sebanyak 5,0 gram (4,9 mL ; 0,0538 mol) aniline direaksikan dengan 16,0 mL HCl pekat dan 16,0 mL akuades ke dalam beker 250 mL yang dilengkapi thermometer. Gelas beker tersebut kemudian dimasukkan ke dalam wadah yang berisi es dan dijaga suhunya kurang dari 5°C. Sebanyak 4,0 gram NaNO₂ dilarutkan dalam 20 mL akuades dengan gelas beker 250 mL. Kemudian gelas beker dimasukkan ke dalam wadah yang berisi es hingga dingin. Larutan NaNO₂ dingin ditambahkan sedikit demi sedikit ke dalam larutan aniline klorida dingin sambil terus diaduk dan dijaga suhunya dibawah 10°C sehingga terbentuk larutan garam diazonium klorida.

2. Sintesis orto-fenilazo-2-naftol

Sebanyak 7,8 gram (0,0541 mol) 2-naftol dilarutkan dalam 45 mL larutan NaOH 10% di dalam gelas beker 250 mL, kemudian dimasukkan ke dalam wadah yang berisi es hingga suhunya 5°C. Larutan garam diazonium klorida ditambahkan sedikit demi sedikit ke dalam larutan 2-naftol sambil terus diaduk sehingga terbentuk kristal. Bila penambahan larutan garam diazonium klorida telah selesai maka campuran dibiarkan selama 30 menit sambil sesekali diaduk, kemudian disaring dengan corong Buchner, dicuci dengan air dan dikeringkan. Kristal kering direkristalisasi dengan asam asetat glacial sebanyak 30 – 35 mL, dipanaskan, diaduk, disaring dalam keadaan panas dengan corong Buchner dan didinginkan. Setelah terbentuk kristal, disaring, kemudian dicuci dengan etanol, dikeringkan dalam desikator. Hasil yang didapat kemudian ditimbang beratnya.

3. Penentuan titik leleh senyawa hasil sintesis

Tabung kapiler yang sudah diisi senyawa hasil sintesis (orto-fenilazo-2-naftol) dimasukkan ke dalam alat melting point merk Buchi 530, kemudian dicatat suhunya pada saat mulai meleleh sampai meleleh semua.

4. Analisis dengan spektrometer inframerah

Kristal senyawa hasil sintesis dicampur dengan KBr sampai homogen, kemudian campuran tersebut ditekan dengan tekanan tinggi

sampai menjadi bentuk pellet. Kemudian dikarakterisasi dengan alat inframerah.

5. Analisis dengan spektrometer resonansi magnetic inti

Senyawa hasil sintesis dibuat dalam bentuk cairan dengan konsentrasi 2-15% dan digunakan CDCl₃ sebagai pelarut. Kemudian dikarakterisasi menggunakan alat spektrometer resonansi inti.

6. Analisis dengan spectrometer massa

Ditimbang senyawa hasil sintesis sekitar 1 mg, kemudian dikarakterisasi menggunakan spectrometer massa

7. Penentuan panjang gelombang maksimum dengan ultra violet

Sebanyak 0,005 gram senyawa hasil sintesis dilarutkan dalam pelarut methanol : air (2:3) dan diukur absorbansinya pada panjang gelombang 450 – 520 nm.

8. Penentuan pKa_{HIn}

a. Penentuan λ_{HIn}

Larutan spesi asam o-fenilazo-2-naftol (larutan 1), diukur absorbansinya pada berbagai panjang gelombang, 400-700 nm. Panjang gelombang dimana spesi asam o-fenilazo-2-naftol (HIn), yang merupakan serapan maksimum merupakan λ_{HIn}

b. Penentuan λ_{In^-}

Larutan spesi basa o-fenilazo-2-naftol (larutan 2), diukur absorbansinya pada panjang gelombang 400-700 nm. Panjang gelombang dimana spesi asam o-fenilazo-2-naftol(In⁻) yang mempunyai serapan maksimum merupakan λ_{In^-}

c. Penentuan ϵ_{HIn} λ_{HIn}

Larutan 1 dengan konsentrasi 5,10,15 dan 20 ppm masing masing diukur absorbansinya pada λ_{HIn} . Slope grafik yang diperoleh dari hubungan antara absorbansi dan konsentrasi merupakan $\epsilon_{In^-} \lambda_{In^-}$

d. Penentuan [In⁻]/[HIn] pada berbagai pH

Larutan o-fenilazo-2-naftol dengan pH buffer 3, 4, 5, 6 masing-masing diukur absorbansinya pada λ_{HIn} dan λ_{In^-} . Kemudian

dibuat kurva yang memplotkan $\log [In-]/ [HI_n]$ terhadap berbagai pH dengan intersep sama dengan pK_{HI_n}

9. Senyawa o-fenilazo-2-naftol dan metil jingga sebagai indikator pada titrasi basa lemah asam kuat.

Lima puluh mililiter NH_3 0,1 N dimasukkan ke dalam Erlenmeyer, kemudian ditambah beberapa tetes larutan o-fenilazo-2-naftol. Campuran dititrasi dengan HCl 0,1 N sampai terjadi perubahan warna, kemudian volume HCl yang digunakan dicatat. Proses titrasi diulang sebanyak tiga kali. Pekerjaan diatas juga dilakukan dengan indikator metil jingga.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Sintesis senyawa o-fenilazo-2-naftol

Sintesis senyawa o-fenilazo-2-naftol didasarkan pada reaksi kopling antara garam diazonium klorida dengan 2-naftol pada suasana basa. Hasil sintesis berbentuk kristal berwarna merah. Setelah direkristalisasi dengan asam asetat glacial didapat kristal kering 8,34 gram. Secara teoritis diperoleh kristal kering 13,34 gram, sehingga rendemen hasil sintesis 62,51%

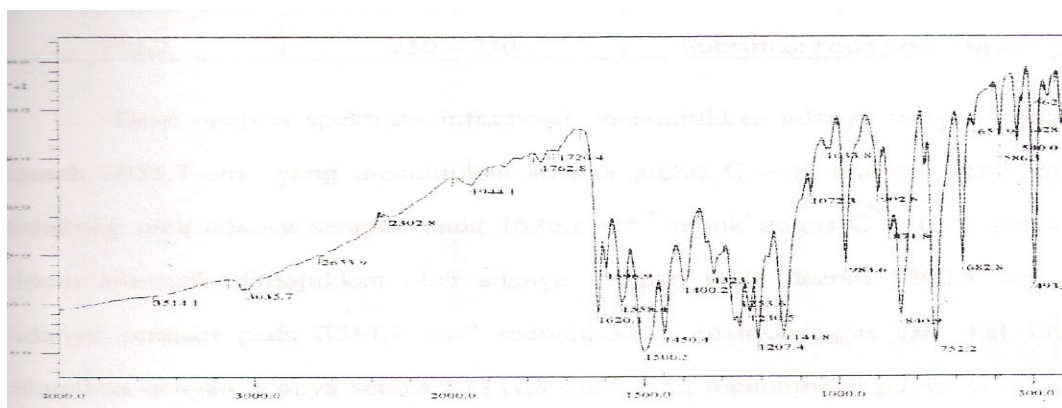
Analisis senyawa hasil sintesis

a. Penentuan titik leleh hasil sintesis

Penentuan titik leleh senyawa hasil sintesis didapat $128^{\circ}C - 131^{\circ}C$. Berdasar pustaka senyawa o-fenilazo-2-naftol mempunyai titik leleh $131^{\circ}C$, sehingga senyawa hasil sintesis diduga merupakan senyawa o-fenilazo-2-naftol.

b. Analisis senyawa hasil sintesis dengan infra merah

Hasil analisis IR menunjukkan adanya serapan pada daerah $3035,7cm^{-1}$ yang menunjukkan adanya gugus C-H aromatic. Hal ini didukung oleh adanya serapan pada $1620,1$ untuk C=C. Adanya cincin aromatic juga ditunjukkan oleh serapan $1500,5 cm^{-1}$. Adanya serapan pada $3514,1 cm^{-1}$ menunjukkan adanya gugus OH, hal ini dikuatkan dengan adanya serapan $1141,8 cm^{-1}$ menunjukkan adanya gugus C-O. Serapan pada $1207,4cm^{-1}$ menunjukkan gugus CN ,sedangkan serapan $752,2 cm^{-1}$ menunjukkan substitusi aromatic pada posisi orto. Adanya serapan pada $1450,4 cm^{-1}$ menunjukkan adanya ikatan N=N dari azo. Dari hasil diatas disimpulkan senyawa mengandung gugus OH, ada senyawa aromatic yang mengandung substituent posisi orto, adanya gugus azo



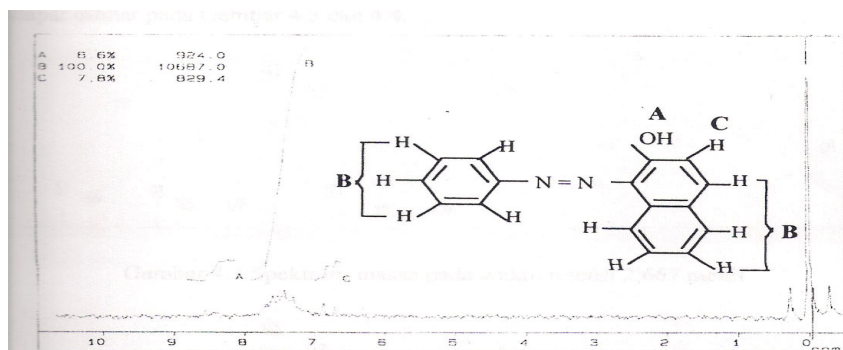
Gambar 1. Spektrum infra merah senyawa hasil sintesis

c. Analisis senyawa hasil sintesis dengan H-NMR

Dari hasil pengukuran terlihat bahwa senyawa memberikan tiga buah signal yang

terpisah. Hal ini disebabkan adanya tiga jenis proton yang memiliki tiga lingkungan elektronik yang berbeda dengan perbandingan 1 : 10 : 1. Perbandingan ini dapat diinterpretasikan sebagai perbandingan jumlah proton yang terdapat dalam

senyawa tersebut. Adanya puncak multiple pada kisaran $\delta = 6-8$ merupakan ciri khas proton aromatic. Munculnya doublet pada $\delta = 8-9$ merupakan proton yang berasal dari gugus OH fenol.

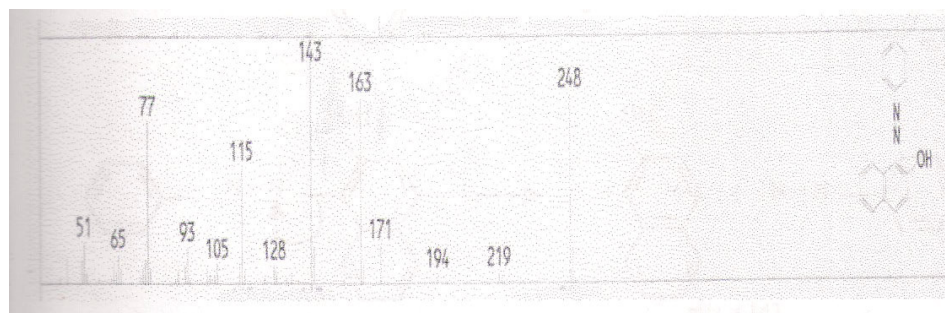


Gambar 2. Spektrum H-NMR senyawa hasil sintesis

d. Analisis senyawa hasil sintesis dengan spektroskopi massa

Hasil pengukuran pada spektroskopi massa memberi petunjuk terhadap fragmen-fragmen yang terjadi dari ion molekulnya sehingga dapat ditentukan struktur yang mungkin dan besar massa relative dari senyawa hasil sintesis.

Hasil fragmentasi spectrum massa dengan waktu retensi 2,667 menit dan 3,008 menit dari senyawa hasil sintesis memberikan ion molekul M^+ pada m/z 248, dengan puncak dasar pada m/z 143 yang mengindikasikan berat molekul hasil sintesis sama dengan berat molekul senyawa o-fenilazo-2-naftol.

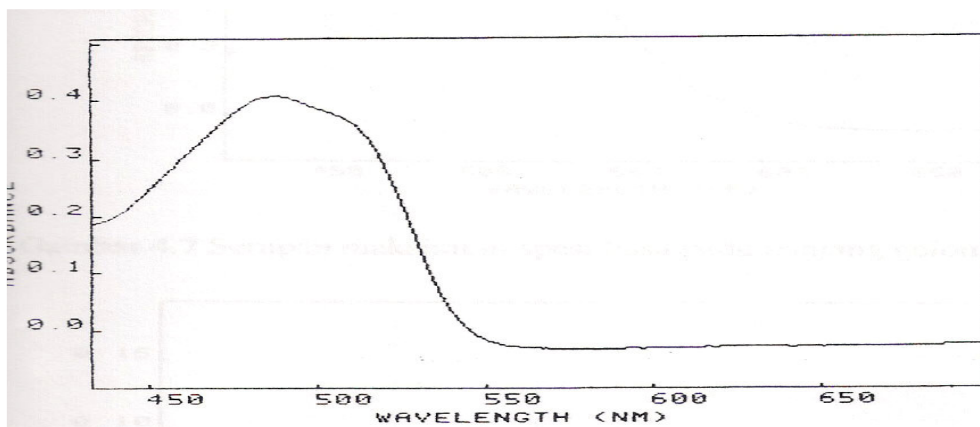


Gambar 3. Spektrum massa senyawa hasil sintesis

Penentuan panjang gelombang maksimum

Senyawa hasil sintesis dilarutkan dalam pelarut etanol : air (3 : 2), kemudian diukur absorbansinya pada panjang gelombang 450 –

520 nm. Pada panjang gelombang maksimum 486,5 nm mempunyai absorbansi maksimum 0,408.



Gambar 4. Panjang gelombang maksimum senyawa hasil sintesis

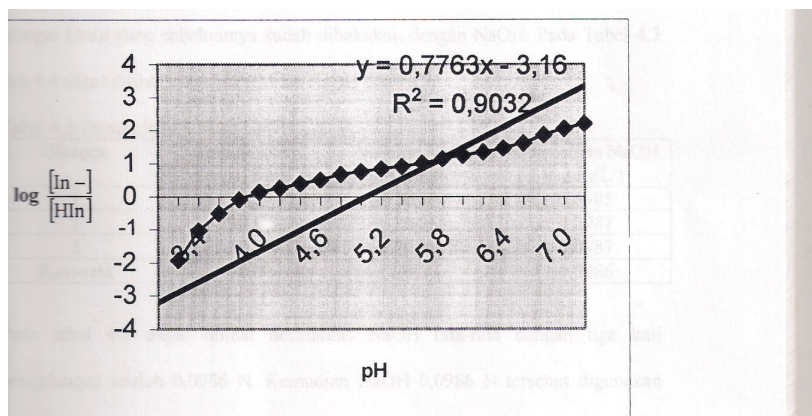
Penentuan pK_{HIn}

Untuk penentuan pK_{HIn} senyawa hasil sintesis dilakukan dengan melarutkan dalam pelarut etanol : air (3 : 2), kemudian larutan tersebut dibuat dalam spesi asam dan spesi basa. Masing-masing spesi diukur absorbansinya dan memberikan absorbansi maksimum spesi basa 0,815 dengan panjang gelombang maksimum λ_{In-} 495,2 nm. Absorbansi maksimum spesi asam 0,094 dengan panjang gelombang maksimum λ_{HIn} 440 nm.

Setelah diketahui λ_{HIn} dan λ_{In-} masing-masing spesi dibuat larutan dengan konsentrasi 5, 10, 15, 20 ppm, kemudian diukur absorbansinya pada panjang gelombang λ_{HIn} dan λ_{In-}. Slope yang diperoleh dari hubungan antara absorbansi dan konsentrasi merupakan nilai ε. Spesi asam diukur pada λ_{HIn} dan λ_{In-} diperoleh

ε_{HIn} λ_{HIn} = 1611,9991 cm⁻¹ M⁻¹ dan ε_{HIn} λ_{In-} = 6145,4370 cm⁻¹ M⁻¹. Untuk spesi basa diperoleh ε_{In-} λ_{HIn} = 6239,6747 cm⁻¹ M⁻¹ dan ε_{In-} λ_{In-} = 1378,8798 cm⁻¹ M⁻¹.

Langkah berikutnya membuat larutan o-fenilazo-2-naftol dengan variasi pH 3,0 sampai 7,0 menggunakan buffer asam asetat dan natrium asetat. Masing-masing larutan diukur absorbansinya pada λ_{HIn} dan λ_{In-} sehingga diperoleh perbandingan antara [In⁻] terhadap [HIn] pada berbagai pH. Pengukuran harga log [In⁻]/[HIn] terhadap berbagai pH akan memberikan suatu grafik y =ax + b dengan intersep sama dengan pK_{HIn} = 3,16. Harga ini tidak jauh berbeda dengan harga pK_{HIn} metil jingga yaitu 3,46, hal ini disebabkan karena senyawa o-fenilazo-2-naftol merupakan derivat dari metil jingga.



Gambar 5. Log [In⁻]/[HIn] terhadap berbagai pH

Penggunaan senyawa o-fenilazo-2-naftol dan metil jingga sebagai indicator dalam titrasi

Senyawa o-fenilazo-2-naftol dan metil jingga dapat digunakan sebagai indicator pada titrasi asam kuat (HCl) 0,1 N dan basa lemah (NH₃) 0,1 N karena pK_{Hin} dari o-fenilazo-2-naftol dan metil jingga mendekati pH titik ekuivalen dari titrasi tersebut yaitu pada pH ± 5. Pada titrasi ini HCl digunakan sebagai titran yang sebelumnya sudah dibakukan dengan NaOH. Pembakuan NaOH dengan asam oksalat dilakukan tiga kali ulangan titrasi didapat normalitas rata-rata NaOH adalah 0,0986 N. Kemudian NaOH 0,0986 N digunakan untuk standarisasi HCl. Dengan tiga kali ulangan titrasi, didapat normalitas rata-rata HCl adalah 0,0996 N. Kemudian HCl 0,0996 N digunakan untuk mentitrasi 50,0 mL NH₃ sampai terjadi perubahan warna dari kuning menjadi merah.

Perbedaan volume titran yang ditambahkan pada titrat dengan indicator orto-fenilazo-2-naftol dan metil jingga disebabkan karena perbedaan pK_{Hin}. Metil jingga mempunyai pK_{Hin} 3,46 dengan trayek pH 3,1 – 4,4 menghabiskan lebih banyak titran dari pada orto-fenilazo-2-naftol yang mempunyai pK_{Hin} 3,16.

Pada titrasi NH₃ oleh HCl dengan menggunakan indicator metil jingga, penambahan 49,80 mL HCl 0,0096 N, pH larutan menjadi 5,62 dimana pada pH ini larutan akan berubah warna dari kuning menjadi merah. Kesalahan titrasi orto-fenilazo-2-naftol rata-rata 0,17%, masih dapat digunakan sebagai indicator. Tabel 1. Volume HCl 0,0996 N yang diperlukan pada titrasi basa lemah oleh asam kuat dengan indicator orto-fenilazo-2-naftol dan metil jingga serta % kesalahan titrasinya.

Tabel 1. Volume HCl yang diperlukan dan perhitungan kesalahan titrasi NH₃ 0,1N oleh HCl 0,0996 N

Ulangan	Volume Titran (HCl) mL			Kesalahan Titrasi (%)	
I	49,80	49,70	49,90	0,20	0,20
II	49,80	49,75	49,95	0,10	0,30
III	49,80	49,70	49,95	0,20	0,30
Rata-rata	49,80	49,72	49,93	0,17	0,20

SIMPULAN DAN SARAN

Simpulan

Dari hasil penelitian dapat disimpulkan bahwa : senyawa hasil sintesis merupakan senyawa orto-fenilazo-2-naftol dengan rendemen yang didapat 62,51%. Senyawa orto-fenilazo-2-naftol dapat digunakan sebagai indicator pada titrasi basa lemah asam kuat dengan pK_{Hin} 3,16 dan mempunyai kesalahan titrasi 0,17%.

Saran

Penelitian selanjutnya diharapkan untuk dilakukan analisis lebih lanjut dan perlu diteliti senyawa orto-fenilazo-2-naftol sebagai zat warna.

UCAPAN TERIMA KASIH

Melalui kesempatan ini penulis menyampaikan banyak terima kasih kepada Putu Alit Nur Sari, Ibu Widya Purwaningrum dan staf dosen di jurusan Kimia atas bantuan dan sarannya.

DAFTAR PUSTAKA

- Budevsky O., 1979, Foundation of Chemical Analysis , third Ed , John Wiley & Son, New York
- Day Jr. A. and Underwood A. L., 1986, Analisis Kimia Kuantitatif, terjemahan Pujaatmaka, Edisi V, Penerbit Erlangga, Jakarta

Fessenden R. J. dan Fessenden J. S., 1992, Kimia Organik Jilid I, a.b. Pudjaatmaka, Ed ketiga, Penerbit Erlangga, Jakarta

Fessenden R. J. dan Fessenden J. S., 1984, Kimia Organik Jilid II, a.b. Pudjaatmaka, Ed ketiga, Penerbit Erlangga

Khopkar S. M., 1990, Konsep Dasar Kimia Analitik, terjemahan Saptorahardjo, penerbit Universitas Indonesia, Jakarta

Solomon T. W. G., 1976, Organic Chemistry , Fourth Ed., University of South Florida, Canada

Sykes P., 1989, Penuntun Mekanisme Reaksi Kimia Organik, a.b. Sukartini, Ed VI, Gramedia Pustaka Utama, Jakarta