

SINTESIS FEROMON 3-METIL 4-OKTANOL SEBAGAI ZAT PEMBASMI HAMA KUMBANG KELAPA *Rhynchoporus spp.*

SYNTHESIS OF 3-METHYL-4-OCTANOL PHEROMONE AS PALM WEVIL PESTICIDES *Rhynchoporus spp.*

Evyy Setiawati^{*)}, Khoerul Anwar^{**)}

^{*)} *Peneliti Baristand Industri Banjarbaru*

^{**)} *Staf Pengajar Fakultas MIPA Program Studi Farmasi
Universitas Lambung Mangkurat*

ABSTRAK

Senyawa 3-metil-4-oktanol telah disintesis melalui pembentukan reagen Grignard sek-butil magnesium bromida. Penentuan bahan dasar sintesis, yaitu 2-bromo butana dan n-pentanal diperoleh berdasarkan hasil analisis retrosintesis. Terhadap senyawa 3-metil-4-oktanol. Reaksi pembentukan reagen Grignard dan sek-butil magnesium bromida dilakukan pada suhu 40°C selama 30 menit, sedangkan reaksi antara reagen ini dan n-pentanal dilakukan selama 2 (dua) jam. Senyawa yang terbentuk dihidrolisis menggunakan larutan NH₄Cl jenuh yang disertai dengan pendinginan. Identifikasi senyawa hasil sintesis dilakukan menggunakan spektrofotometer Infra Red (IR), kromatografi gas (GC), dan kromatografi gas-spektroskopi massa (GC-MS). Senyawa feromon yang disintesis mempunyai persentase hasil sebesar 12,70%.

Kata kunci : *sintesis, hidrolisis, feromon, reagen Grignard, *Rhynchoporus spp**

ABSTRACT

The compound of 3-methyl-4-octanol had been synthesized by the formation of Grignard reagent sec-buthyl magnesium bromide. The choosing of reactant 2-bromo butane and n-pentanal were resulted from retrosynthesize analysize of 3-methyl-4octanol pheromone. The reaction of sec-buthyl magnesium bromide was done at temperature 40°C for 30 minutes, while the reaction between this reagent with n-pentanal was done for two hours. The formed compound was hydrolized using saturated NH₄Cl solution and then cooled. The compound was identified using Infra Red spectrophotometre (IR), Gas Chromatography (GC), and Gas Chromatography-Mass Spectroscopy (GC-MS). The yield percentage of the compound was 12,70%.

Keywords: *synthesis, hydrolisis, pheromone, Grignard reagent, *Rhynchoporus spp**

I. PENDAHULUAN

Musuh utama dari tanaman kelapa di dunia adalah Kumbang *Rhynchoporus spp.* Kumbang ini sangat berbahaya karena serangan pada tahap awal sulit dideteksi dan hanya diketahui jika tanaman telah terinfeksi (Weissling, et al., 1997). Bedford (1980) dalam Daud (2007) mengemukakan bahwa serangan hama kumbang kelapa berpengaruh terhadap menurunnya hasil buah kelapa. Jika terdapat 18 ekor hama ini setiap pelepah maka 10 pohon anakan daun akan dimakan. Dalam hal ini terjadi korelasi positif penurunan produksi buah

dengan hilangnya anakan daun. Oleh karena itu untuk mencegah serangan kumbang tersebut diperlukan sistem pengendalian hama. Feromon adalah suatu zat kimia yang sangat spesifik dan jumlahnya sangat sedikit disekresi oleh serangga sebagai alat komunikasi dengan serangga lain yang sejenis. Hardee (1982) mengemukakan bahwa penggunaan feromon telah berhasil mengontrol hama kumbang kelapa.

Senyawa 3 metil 4 oktanol merupakan salah satu senyawa feromon agregat kumbang *Rhynchoporus spp.*

(Perez, et al., 1996). Rochat, et al (1991) telah mengidentifikasi senyawa 3-metil 4-oktanol sebagai feromon agregat yang dihasilkan oleh kumbang jantan *R. shach*. Mengingat pentingnya fungsi dari senyawa feromon tersebut, maka diperlukan sintesis senyawa ini di laboratorium.

Bahan dasar yang dipakai untuk sintesis dapat diperoleh dengan menggunakan teknik analisis retrosintesis terhadap molekul target. Retrosintesis merupakan pengerjaan mundur dari molekul target secara berurutan sampai diperoleh bahan dasar (Warren, 1982). Sedangkan sintesis dilakukan melalui arah kebalikan dari metode retrosintesis.

Odriozola, et al (1999) telah mensintesis senyawa 3-metil-4-oktanol menggunakan bahan dasar oxazolidinon dengan suhu reaksi -78°C . Kelemahan sintesis dengan cara ini adalah bahan dasar yang dibutuhkan sangat mahal dan sulit didapatkan, serta memerlukan kondisi reaksi yang sangat ekstrim, sehingga yield yang dihasilkan relatif rendah. Stoub (2002) juga berhasil mensintesis senyawa alkohol analognya, yaitu 2-metil-4-oktanol menggunakan bahan dasar isovaleraldehid dan reagen Grignard n-butil magnesium bromida pada suhu 40°C . Keunggulan dari metode ini adalah bahan dasar murah dan mudah didapatkan serta kondisi reaksi yang mudah dilakukan. Bertolak dari metode yang dikembangkan oleh Stoub, maka menarik untuk dilakukan sintesis 3-metil-4-oktanol menggunakan reagen Grignard. Berdasarkan hasil analisis retrosintesis, senyawa ini dapat dibuat menggunakan bahan dasar n-pentanal dan 2-bromo butana. Tujuan dari penelitian ini adalah mensintesis senyawa 3-metil-4-oktanol dari bahan dasar n-pentanal dan 2-bromo butana dan menentukan persentase senyawa hasil sintesis.

II. BAHAN DAN METODA

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini meliputi n-pentanal, 2-bromo butana, dietil eter, logam magnesium, kristal iodin, natrium hidrogen karbonat, amonium klorida, magnesium sulfat hepta hidrat.

Alat yang digunakan meliputi alat refluks, hot plate, neraca analitik, pengaduk magnetik, alat destilasi, corong pisah, rotary evaporator vakum, refraktometer, spektrofotometer Infra Red (IR), kromatografi gas (GC), kromatografi gas-spektrofotometer massa (GC-MS).

Penelitian ini dilakukan di Laboratorium Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Lambung Mangkurat, Laboratorium Dasar Bersama Universitas Airlangga, Laboratorium Kimia Organik Universitas Brawijaya dan Universitas Gadjah Mada. Tahapan Penelitian penelitian sebagai berikut :

- Preparasi bahan: pengeringan magnesium sulfat hepta hidrat, pengeringan dietil eter, pembuatan NH_4Cl jenuh, pembuatan NaHCO_3 jenuh.
- Sintesis feromon 3-metil-4-oktanol.
- Pemisahan senyawa feromon hasil sintesis.
- Karakterisasi senyawa feromon hasil sintesis.

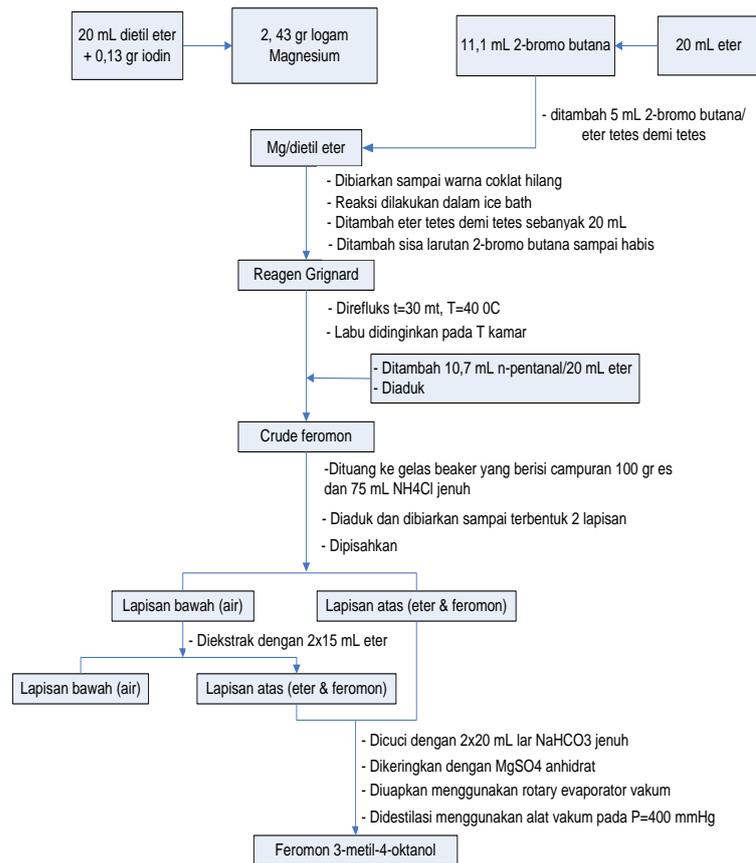
Tahapan penelitian ditampilkan pada Gambar 1. Karakterisasi sifat fisiko kimia feromon 3-metil-4-oktanol menggunakan kromatografi gas, kromatografi gas-spektrometer massa, dan spektrofotometer Infra Red.

2.1 Karakterisasi dengan kromatografi gas

Senyawa hasil sintesis ditimbang dalam piknometer sebanyak 2 mL lalu berat jenis dihitung dengan rumus $\rho = m/v$ dimana ρ adalah berat jenis senyawa (g/mL), m adalah massa senyawa (g), dan v adalah volume (mL).

2.2 Karakterisasi dengan kromatografi gas-spektrofotometer massa GC-MS

Senyawa hasil sintesis dianalisis menggunakan GC-MS tipe GC HP 5890 series II plus, jenis kolom DB-5, panjang 30 m, suhu kolom $60-290^{\circ}\text{C}$ ($15^{\circ}\text{C}/\text{mt}$), gas pembawa He aliran $0,9 \text{ mL}/\text{mt}$, suhu injektor dan detektor 250°C , dan jumlah injeksi sampel $0,2 \mu\text{L}$.



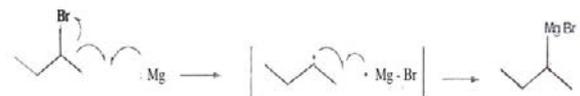
Gambar 1. Metodologi Penelitian Uji sifat fisika

2.3 Karakterisasi dengan spektrofotometer FT-IR

Dibuat pellet KBr dengan cara menimbang 2 gram padatan KBr bebas air kemudian digerus dan dipres pada tekanan 2 torr. Dengan menggunakan pipet, senyawa hasil sintesis diteteskan pada permukaan pellet kemudian dimasukkan dalam sampel holder FT-IR lalu discan pada $4000-800\text{ cm}^{-1}$.

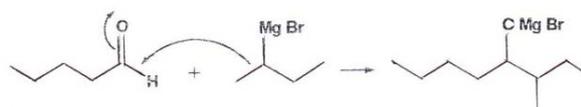
III. HASIL DAN PEMBAHASAN

Reaksi pembentukan Grignard ditampilkan pada Gambar 1. Reagen Grignard diperoleh dengan mencampurkan logam magnesium dengan 2-bromo butana serta iodine sebagai indikator dalam media dietil eter kering. Reaksi ini bersifat eksotermis, sehingga dengan adanya pendinginan, maka reaksi akan bergeser ke kanan (Mayo, 2001).



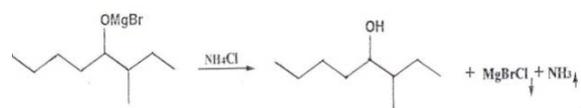
Gambar 1. Reaksi Pembentukan Reagen Grignard sek-Butil Magnesium Bromida.

Pembentukan reagen Grignard ditandai dengan terbentuknya larutan berwarna putih keabu-abuan dan bersifat tidak stabil, sehingga perlu dilarutkan dalam pelarut dietil eter kering. Pelarut ini dapat menyumbangkan elektron bebasnya pada orbital kosong logam magnesium dan dapat menghindari terjadinya penurunan reaktivitas logam magnesium karena adanya air (Sarjadi, 2008). Reagen Grignard yang terbentuk kemudian direaksikan dengan n-pentanal, kemudian terbentuklah garam. Reaksi pembentukan garam ditampilkan pada Gambar 2.



Gambar 2. Reaksi Pembentukan Garam Alkoksi.

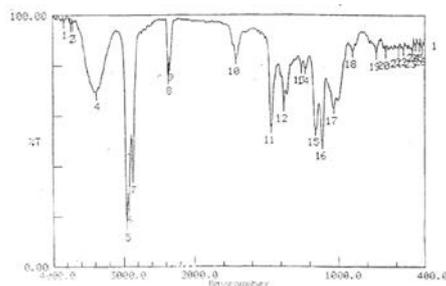
Garam yang dihasilkan kemudian dihidrolisis dengan larutan NH_4Cl jenuh. Reaksi hidrolisis garam dengan larutan NH_4Cl jenuh menghasilkan 3-metil-4-oktanol. Reaksi hidrolisis garam digambarkan menurut persamaan reaksi pada Gambar 3 (Mayo, 2001).



Gambar 3. Reaksi Hidrolisis Garam.

Terbentuknya 3-metil-4-oktanol ditandai dengan berubahnya endapan garam menjadi cairan bening di lapisan atas dan cairan keruh di lapisan bawah yang menunjukkan bahwa senyawa hasil sintesis ada yang terlarut dalam air. Senyawa hasil sintesis yang masih terlarut dalam air diekstrak dalam eter. Keasaman 3-metil-4-oktanol hasil sintesis dinetralkan dengan NaHCO_3 jenuh. Senyawa 3-metil-4-oktanol dikeringkan dengan MgSO_4 anhidrat. Senyawa 3-metil-4-oktanol yang dihasilkan masih bercampur dengan eter, sehingga dilakukan destilasi vakum untuk memisahkan senyawa berdasarkan perbedaan titik didih tanpa mengalami penguraian.

Senyawa 3-metil-4 oktanol yang terbentuk berwarna bening kekuningan, aroma terkesan manis, dengan volume sebesar 3,8 mL, indeks bias 1,4337 dan berat jenis 0,889 g/mL. Identifikasi senyawa 3-metil-4-oktanol menggunakan Infra Red ditampilkan pada Gambar 4.



Gambar 4. Spektrum IR 3-metil-4 oktanol

Beberapa pita serapan dapat digunakan untuk mengidentifikasi adanya senyawa 3-metil-4 oktanol, yaitu munculnya serapan melebar pada bilangan gelombang $3381,52 \text{ cm}^{-1}$ (no.4) yang merupakan vibrasi dari gugus $-\text{OH}$. Adanya ikatan C-O yang khas untuk alkohol sekunder pada bilangan gelombang $1159,32 \text{ cm}^{-1}$ (no.15), vibrasi ulur C-H dan CH_3 pada 2959 cm^{-1} (no.5) dan 2934 cm^{-1} (no.6), vibrasi tekuk ikatan tersebut pada $1379,23 \text{ cm}^{-1}$ (no.12). vibrasi ulur C-H dari CH_2 ditandai dengan adanya pita serapan pada $2874,19 \text{ cm}^{-1}$ (no.7), vibrasi bending dari ikatan tersebut pada $1464,10 \text{ cm}^{-1}$ (no.11).

Berdasarkan hasil identifikasi senyawa menggunakan kromatografi gas, didapatkan kromatogram senyawa hasil sintesis seperti pada Tabel 1.

Tabel 1. Data Kromatogram Senyawa Hasil Sintesis.

No.	Waktu Retensi / t_R (mt)	L.Puncak	L.Puncak (%)
1.	3,50	1,242.10 ⁷	24,045
2.	8,15	4056200	7,851
3.	12,16	2050600	3,97
4.	18,29	1442200	2,79
5.	19,39	2,2.10 ⁷	42,58
6.	21,68	2186500	4,23
7.	25,91	7506100	14,53

Pada Tabel 1 tampak bahwa kelimpahan senyawa 3-metil-4-oktanol sebanyak 42,58% ($t_R=19,39$ mt). Hal ini diperkuat dengan berkurangnya kelimpahan puncak senyawa hasil sintesis setelah dilakukan spiking senyawa hasil sintesis dengan bahan dasar n-pentanal dan 2-bromo butana.

Perhitungan persen hasil senyawa sintesis didasarkan atas perbandingan berat senyawa hasil sintesis dengan berat teoritis senyawa menggunakan persamaan sebagai berikut:

$$\% \text{ hasil} = \frac{\text{berat senyawa hasil sintesis}}{\text{berat teoritis}} \times 100\%$$

Berdasarkan hasil perhitungan, mol bahan dasar n-pentanal didapatkan sebesar 0,078 mol dan 2-bromo butana sebesar 0,097 mol. Berdasarkan perbandingan mol reaktan dan perbandingan berat molekul masing-masing reaktan, maka bahan dasar n-pentanal digunakan sebagai pereaksi pembatas. Berdasarkan kromatogram gas senyawa hasil sintesis (42,58%), apabila dikonversikan ke berat senyawa hasil sintesis, didapatkan berat sebesar 1,429 g. Sehingga persen senyawa hasil sintesis apabila dibandingkan dengan berat teoritis senyawa 3-metil-4-oktanol sebesar 12,70%. Nilai ini dipengaruhi adanya senyawa impuritis pada n-pentanal dapat menghalangi terjadinya interaksi antara n-pentanal dan reagen Grignard. Selain itu, rendahnya reaktivitas logam magnesium menyebabkan pembentukan reagen Grignard tidak maksimal menyebabkan proses sintesis kurang sempurna.

IV. KESIMPULAN

Senyawa feromon 3-metil-4-oktanol dapat disintesis dari bahan dasar n-pentanal dan 2-bromo butana melalui pembentukan reagen Grignard sek-butyl magnesium bromida, dengan presentase hasil sebesar 12,70%.

V. DAFTAR PUSTAKA

1. Daud, I.D., 2007, *Sebaran Serangan Hama Kumbang Kelapa *Oryctws rhinoceros* (Coleoptera: Scarabaeidae) di Kecamatan Mattirobulu Kabupaten Pinrang*, Prosiding Seminar Ilmiah dan Pertemuan Tahunan PEI dan PFI XVIII Komda Sul-Sel
2. Hardee, D.D., 1982, *Mass Trapping and Trap Cropping of the Bowl Weevil, *anthonomous Grandis Boheman**, in A.F, Kydonieus and M. Beroza, *Insect Seppersion with Controlled Released Pheromone System*, V.2, CRC Press Incorporation, Boca Reton, FL
3. Mayo, 2001, <http://chemistry.2.csuoh.edu/rpendarvis/grignard.html>
4. Odriozola, J.M., et al., 1999, *Asymmetric Synthesis of Phonicol, Ferrugineol, and Eruentol, Aggregation Pheromones of *Rhyncophorus*, spp., tetrahedron: asymmetry*, Spain
5. Perez, A.L., et al. 1996, *Pheromone Chirality of the Asian Palm Weevils*, J.chem., Ecol, 21
6. Rochat, D.A., et al, 1991, *Evidence for Male-produced Aggregation Pheromone in American Palm Weevil, *Rynchoporus palmarum* (L.)b (Coleoptera: Curculionidae)*, J.chem., Ecol.
7. Sarjadi, 2008, *Synthesis, Characterization and Application of Zirconiamodified Poly (Styrene-divinyl Benzene) Adsorbents*, Universiti Teknologi Malaysia
8. Stoub, D., 2002, *A Survivor's Manual to Organic Chemistry Laboratory Microscale Organic Chemistry Projects*, J.Org.Chem.Lab., New York
9. Warren, S.G., 1982, *Organic Synthesis the Disconnection Approach*, John Wiley and Sons, Inc., New York
10. Weissling, T.J., and Gibblin-Davis, R.M., 1997, *Palmetto Weevil-*Rynchoporus Cruentatus Fabricus**, University of Florida, USA.