

THE USE OF GRIGNARD REAGENT IN PHEROMONE SYNTHESIS FOR PALM WEEVIL (*Rhynchorus*, Sp)

Penggunaan Reagen Grignard Dalam Sintesis Feromon Kumbang Kelapa Indonesia, *Rhynchorus* Sp.

Warsito, Edi Priyo Utomo, Achmad Ashadi

Jurusan Kimia Fakultas MIPA Universitas Brawijaya

Satriyo Santosa

Balai Proteksi Tanaman Perkebunan (BPTP)-Jombang

ABSTRACT

*In an integrated controlling system of palm weevil, using of synthetic feromoid is strickly needed. The research is aimed to synthesize pheromone which secreted by the weevil, e.g. 4-methyl-5-nonanol (*R. ferrugineus*) and 3-methyl-4-octanol (*R. schach*) through Grignard reagent which formed in situ.*

*The synthesis was proceded by retrosynthesis to determine the precursor, valeraldehyde. The precursor was reacted with Grignard reagent of sec-amyl magnesium bromide (*R. ferrugenieus*) and sec-butyl magnesium bromide (*R. shach*) which made in situ. Characterization of the synthetic molecular pheromone was performed by Gas Chromatography-mass spectroscopy and Fourier Transformed Infra Red. The bioassay of the molecule was carried out by olfactometer.*

The result showed that the conversion of the reactions were 51,28% (4-methyl-5-nonanol) and 85.90% (3-methyl-4-octanol). The character of physico-chemical and bioactivity of the synthetic pheromone are identic with natural pheromones.

Keywords: palm weevil, pheromone, grignard reagent.

PENDAHULUAN

Sebagai bahan komoditi yang bernilai ekonomi tinggi, maka berbagai strategi telah diupayakan untuk meningkatkan produksi kelapa nasional, seperti teknik hibridisasi, budidaya dan termasuk penanggulangan hama dan penyakit. Namun fakta di lapang sering menghadapi hambatan, terutama adanya kecenderungan terjadinya perubahan siklus serangga hama kelapa.

Diantara berbagai macam hama serangga kumbang kelapa, *Rhynchophorus* spp. merupakan hama kumbang kelapa yang paling berbahaya, karena serangan kumbang ini sulit dideteksi dan hanya diketahui jika tanaman kelapa telah terinfeksi dan rusak berat. Akibat serangan kumbang jenis ini Jawa Timur yang dikenal sebagai salah satu sentra penghasil buah kelapa, sejak tahun 2000 mengalami kerugian mencapai puluhan ribu hektar dan bahkan di sepanjang pesisir pantai selatan hampir mengalami kepunahan [1]. Sementara itu juga telah dijumpai bahwa populasi kumbang ini mengalami peningkatan yang sangat signifikan hampir di seluruh wilayah serangan [2]. Kumbang ini juga dilaporkan telah menyebar ke berbagai

negara Asia Selatan, Melanesia, Afrika dan Eropa Selatan, dan sebagai penyebab kerusakan kelapa, sagu, sawit dan kelapa minyak.

Pengendalian secara mekanis, biologis, kimiawi menggunakan pestisida ataupun eradikasi tidak cukup efektif untuk menghambat serangan kumbang *Rhynchophorus*. Apalagi penerapan cara kimiawi dengan menggunakan insektisida sintesis seringkali hanya berorientasi pada pengendalian jangka pendek yang umumnya dilakukan jika tanda-tanda gangguan serangga hama mulai nampak serta tanpa memperhatikan siklus atau populasi serangga.

Dalam upaya untuk mempertahankan atau sekaligus meningkatkan produksi kelapa perlu dikembangkan sistem pengendalian serangga hama yang efektif, efisien dan ramah lingkungan dengan menggunakan feromoid sintesis yang dirakit dalam teknik pengendalian secara terpadu. Penggunaan perangkap kumbang yang mengandung feromon kumbang jantan dan dicampur dengan sumber-sumber makanan kumbang seperti gula tebu merupakan umpan yang sangat penting untuk menurunkan populasi kumbang tersebut [3,4,5].

Untuk menghasilkan sistem pengendalian serangga seperti tersebut di atas, dilakukan pendekatan melalui program sintesis terhadap senyawa-senyawa feromon yang disekresi oleh kumbang kelapa Indonesia (*Rhynchophorus* spp). Berdasarkan hasil penelitian sebelumnya telah diketahui bahwa struktur molekul feromon kumbang kelapa Indonesia, yaitu *R. ferrugineus* terdiri atas 4-metil-5-nonanol dan 4-metil-5-nonanon serta *R. shach* terdiri atas 3-metil-4-oktanol dan 6-metil-2-hepten-4-ol [2].

Penetapan jalur sintesis dan jenis prekursor (bahan dasar) merupakan tahap awal yang paling menentukan terhadap tingkat keberhasilan pada program sintesis, terutama berkaitan dengan persen konversi, kondisi proses dan kemudahan memperoleh bahan dasar. Pada penelitian ini penetapan jalur sintesis dan prekursor untuk masing-masing molekul feromon didekati menggunakan teknik analisis retrosintesis terhadap molekul target.

METODOLOGI PENELITIAN

Langkah Kerja Sintesis Feromon

Logam magnesium 0,1 mol (0,43 gram) dimasukkan dalam labu alas bulat leher tiga 250 mL yang dilengkapi kondensor dan termometer, ditambah 20 mL eter dan satu buah kristal iodin. Disiapkan larutan alkil halida (*) 0,1 mol dalam 20 mL eter, dimasukkan dalam corong tetes. Larutan alkil halida ditambahkan kedalam labu, dibiarkan beberapa saat sampai terjadi reaksi, jika belum labu dipanaskan dan bila perlu ditambah kristal iodin. Saat reaksi terjadi ditambah 20 mL eter, bila reaksi terlalu hebat labu didinginkan dalam ice-bath. Setelah reaksi reda, ditambahkan sisa larutan alkil halida tetes demi tetes sampai habis. Reagen grignard yang terbentuk diaduk dan direfluks ($t = \pm 40^\circ\text{C}$) selama 30 menit. Labu didinginkan sampai temperatur kamar. Valeraldehid 0,1 mol (10,63 mL) dalam 15 ml eter ditambahkan kedalam labu tetes demi tetes sambil dilakukan pengadukan. Labu didinginkan sampai temperatur kamar. Campuran dituang dalam beker glass 500 mL yang berisi campuran 100 gram es dan 75 mL larutan amonium klorida jenuh sambil dilakukan pengadukan. Dibiarkan sampai terbentuk dua lapisan. Masing-masing cairan hasil reaksi dimasukkan dalam corong pisah 250 mL. Lapisan organik dipisahkan, lapisan air diekstrak dengan 3x15 mL eter, kemudian lapisan eter dicuci dengan 30 mL larutan natrium hidrogen karbonat jenuh. Selanjutnya cairan hasil ekstraksi dipisahkan dengan cara destilasi pengurangan tekanan.

Catatan = * untuk sintesis 4-metil-5-nonanol menggunakan 2-bromopentana (15,23 mL),

sedangkan sintesis 3-metil-4-oktanol menggunakan sek-butil bromida (11,08 mL).

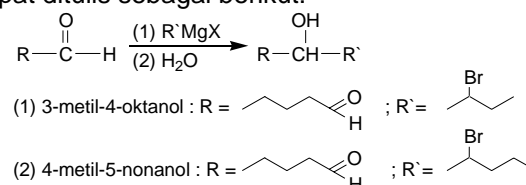
Karakterisasi Senyawa Feromon Hasil Sintesis

Berat jenis senyawa hasil sintesis ditentukan dengan cara menimbang berat cairan sebanyak 2 ml. Selanjutnya dihitung berat jenis cairan senyawa hasil sintesis. Identifikasi indeks bias senyawa hasil sintesis dilakukan dengan dengan meneteskan cairan di atas kaca preparat pada alat refraktometer Stancor S84006.

Karakterisasi dengan GC-MS dilakukan sebagai berikut : cairan hasil sintesis dianalisis dengan kromatografi gas-spektrometri massa (GC-MS) tipe SHIMADZU QP-5000, jenis kolom DB-1, panjang 30 m, suhu kolom 40-250 °C (5 °C/menit), gas pembawa He (10 Kpa), injektor mode: split (1 : 80), suhu 280 °C, suhu detektor 280 °C dan jumlah injeksi sampel 0,2 µl, sedangkan karakterisasi dengan FT-IR dilakukan sebagai berikut : Masing-masing cairan destilat diteteskan pada plat KBr spectrograde, dan dimasukkan dalam sampel holder FT-IR, kemudian discanning pada bilangan gelombang 4000-600 cm^{-1} .

HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN

Pendekatan yang dipakai dalam merancang sintesis feromon kumbang kelapa 4-metil-5-oktanol (*R. ferrugineus*) dan 3-metil-4-oktanol (*R. shach*), dalam penelitian ini dilakukan dengan cara retrosintesis. Salah satu hasil retrosintesis terhadap molekul-molekul tersebut diperoleh precursor berupa senyawa aldehid dan alkilhalida untuk jalur yang melalui reaksi Grignard. Jalur reaksi ini dipandang sebagai jalur sintesis yang paling efisien, baik ditinjau dari aspek proses sintesis, karena hanya berlangsung dalam satu tahap reaksi ataupun dari aspek kondisi reaksi, yaitu tanpa pemanasan atau pendinginan yang ekstrim dan cukup hanya menggunakan air-es. Apalagi metode ini sangat cocok untuk mensintesis senyawa-senyawa alkohol sekunder yang sesuai dengan struktur molekul feromon kumbang kelapa. Persamaan reaksi sintesis senyawa feromon ini dapat ditulis sebagai berikut:



Tingkat keberhasilan dalam rancangan sintesis ini juga didukung dari hasil estimasi dalam perhitungan perubahan entalpi reaksi, ΔH_r dengan pendekatan menggunakan perangkat Chemoffice terhadap masing-masing senyawa feromon. Sesuai

persamaan reaksi di atas diperoleh bahwa ΔH_f untuk masing-masing reaksi bernilai negatif relatif tinggi, yaitu 4-metil-5-nonanol ($\Delta H_f = -1178,93$ kJ/mol) dan 3-metil-4-oktanol ($\Delta H_f = -1178,93$ kJ/mol). Estimasi hasil perhitungan ini sesuai dengan fakta yang dijumpai, yakni seluruh reaksi sintesis feromon tersebut di atas disertai dengan pelepasan sejumlah panas, sehingga agar proses reaksi berlangsung efisien, maka sistem reaksi dikendalikan dengan pendinginan pada suhu air-es.

Berdasarkan hasil pengolahan data *total ionic chromatogram*, TIC, dapat diketahui bahwa persentase konversi (rendemen) dalam proses sintesis feromon ini relatif tinggi, yaitu berturut-turut untuk 4-metil-5-nonanol (51,28 %) dan 3-metil-4-oktanol (85,90 %). Hasil ini jauh lebih tinggi jika dibandingkan perolehan sintesis 3-metil-4-oktanol (phoenicol) dan 4-metil-5-nonanol (ferruginneol) yang dilakukan oleh Odriozola, *et al.* (1999) yang dalam reaksinya berlangsung melalui 5 tahap reaksi dengan kondisi awal reaksi pada -78°C , yakni berturut-turut 42% dan 40%

Pola spektra massa hasil karakterisasi senyawa 4-metil-5-nonanol tak diketahui adanya ion M^+ , tetapi diawali dengan pelepasan molekul H_2 , dan menghasilkan ion fragmen m/e 156. Cara fragmentasi seperti ini sering dijumpai untuk senyawa alkohol sekunder [7]. Berikutnya ion fragmen ini secara berurutan melepaskan gugus-gugus $-CH_2$, $-CH_3$ atau $-CH$, sehingga diperoleh berturut-turut ion fragmen m/e 142, m/e 127, m/e 113, m/e 100, m/e 85, m/e 71 dan m/e 57 sebagai puncak dasar.

Spektra IR 4-metil-5-nonanol dicirikan oleh munculnya pita-pita serapan antara lain pita lebar dan tajam pada $3412,38\text{ cm}^{-1}$ dan $1109,32\text{ cm}^{-1}$ (lemah). Pita serapan ini sebagai hasil vibrasi ulur dari $-O-H$ dan $-C-O-$ untuk alkohol sekunder. Pita serapan tajam pada $2959,07 - 2934,00\text{ cm}^{-1}$ dan $2872,27\text{ cm}^{-1}$ serta pita tajam pada $1379,23\text{ cm}^{-1}$ dan $1464,10\text{ cm}^{-1}$ merupakan pita-pita hasil vibrasi ulur dan tekuk dari $-C-H$ ($-CH_3$) serta $-C-H$ ($-CH_2$). Hasil vibrasi rocking dari $-CH_2-$ ditandai dengan munculnya pita pada $733,02\text{ cm}^{-1}$.

Spektra massa 3-metil-4-oktanol dijumpai adanya ion dengan m/e 144 sangat lemah. Munculnya ion M^+ dengan intensitas lemah juga sebagai karakter bentuk lain ion molekul dari alkohol sekunder [7]. Fragmentasi berikutnya berturut-turut melalui pelepasan molekul H_2 , gugus-gugus $-CH_3$, $-CH$ dan $-CH_2$, sehingga diperoleh ion-ion fragmen m/e 142, m/e 127, m/e 114 dan m/e 100. Ion paling akhir mengalami penataan ulang, kemudian melepaskan gugus $-CH_3$, yang diikuti lepasnya molekul C_2H_4 , sehingga terbentuk ion fragmen m/e 85 dan m/e 57 (puncak dasar).

Karakter spektra IR senyawa ini sangat identik dengan spektra IR senyawa 4-metil-5-nonanol, yaitu terutama ditunjukkan oleh adanya pita serapan lebar dan tajam pada $3381,52\text{ cm}^{-1}$ sebagai pita khas hasil vibrasi ulur dari $-O-H$. Vibrasi ulur $-C-H$ dari CH_3 muncul pada $2959,07 - 2934,00\text{ cm}^{-1}$, sedangkan vibrasi tekuk ikatan tersebut muncul pada $1379,23\text{ cm}^{-1}$. Vibrasi ulur $-C-H$ dari $-CH_2$ ditandai dengan adanya pita serapan pada $2874,19\text{ cm}^{-1}$. Selanjutnya hasil vibrasi ulur vibrasi rocking muncul pada $1464,10\text{ cm}^{-1}$ dan $733,02\text{ cm}^{-1}$, sedangkan pita serapan pada $1159,32\text{ cm}^{-1}$ merupakan pita serapan khas untuk gugus $-C-O-$ dari alkohol sekunder.

Sementara itu uji aktivitas senyawa-senyawa feromon hasil sintesis menggunakan olfaktometer dengan kumbang uji sebanyak 40 ekor (kumbang jantan dan kumbang betina) diperoleh waktu orientasi kumbang uji 15 - 180 detik dengan aktivitas 75% (3-metil-4-oktanol) dan 62 % (4-metil-5-nonanol)

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian seperti diuraikan diatas, maka dapat disimpulkan sebagai berikut :

1. Feromon kumbang kelapa *R. shach*, 3-metil-4-oktanol dapat disintesis dari prekursor valeraldehid dan sek-butyl bromida, sedangkan feromon kumbang kelapa *R. ferrugineus*, 4-metil-5-nonanol dapat disintesis dari prekursor valeraldehid dan 2-bromopentana.
2. Proses sintesis feromon kumbang kelapa *R. shach* dan *R. ferrugineus* dapat berlangsung satu tahap reaksi melalui pembentukan pereaksi Grignard, R^+MgBr dengan pesen konversi berturut-turut 4-metil-5-nonanol (51,28 %) dan 3-metil-4-oktanol (85,90 %)
3. Feromon sintesis kumbang kelapa *R. shach* dan *R. ferrugineus* mempunyai karakter fisiko-kimia dan aktivitas yang identik dengan feromon hasil isolasi (feromon alam).

DAFTAR PUSTAKA

1. Santoso, S., 1999, *Teknik Pengendalian Terpadu (Chemis, Sanitasi, Mekanis, Biologis, dan Eradikasi) terhadap Serangga Hama Kelapa Jawa Timur*, Laporan Tahunan BTPT, Jombang.
2. Warsito, Utomo, P.U dan Santosa, S., 2002, *Sintesis Feromon Kumbang Kelapa Indonesia (Rhyncoporus spp.) dan Aplikasinya terhadap Sistem Pengendalian Terpadu : Isolasi, dan Karakterisasi Feromon kumbang Kelapa Rhynchoporus spp.*, Laporan Penelitian RUT IX/1, Kementrian Ristek dan LIPI, Jakarta

3. Chinchilla C, Oeshlschlager, C., and Bulgarelli, J., 1996, *ASD Oil Palm Paper*, 12, 11- 17
4. Abraham, V.A., Faleiro, J.R., Mahmood, A., Al Shuaibi, and Kumar, T.P., 2000, *Kingdom of Saudi Arabia Pestology* Vol XXIV, 12, 23- 30
5. Abraham, V.A., Al-Shauibi, M. A., Faleiro, J.R., Abozuhariah, R.A., and Vidyasagar, P.V., 1998, *Agriculture Science*, 3, 77 – 83.
6. Faleiro, J.R. and Chellapan, M., 1999, *J. Tropic. Agric.*, 37, 60 – 63.
7. Silvertein, R.M., Bassler, G.B., and Morrill, T.CD., 1986, *Penyelidikan Spektrometrik Senyawa Organik*, Alih Bahasa : Drs. A.J. hartomo, dkk dan Dra. Anny Victor Purba, MSc, Penerbit Erlangga, Jakarta.