

SINTESIS FEROMON 6-METIL-2-HEPTEN-4-OL DARI KROTONALDEHID MELALUI PEMBENTUKAN REAGEN GRIGNARD ISOBUTILMAGNESIUM BROMIDA

Putu Indrayani¹*, Aliefman Hakim²

¹SMA Negeri 2 Sumbawa Besar, Jl. Garuda No. 102 Sumbawa Besar, Indonesia.

²Program Studi Pendidikan Kimia PMIPA FKIP Universitas Mataram
Jl. Majapahit 62 Mataram 83125

Abstrak : Sintesis 6-metil-2-hepten-4-ol diawali dengan pembentukan reagen Grignard isobutylmagnesium bromida pada 40°C selama 1 jam, dilanjutkan dengan pembentukan garam alkoksi magnesium bromida pada 0°C. Hidrolisis terhadap garam alkoksi magnesium bromida dengan larutan NH₄Cl jenuh menghasilkan 6-metil-2-hepten-4-ol. Hasil sintesis kemudian diuji sifat fisiko-kimianya meliputi berat jenis, indeks bias serta identifikasi dengan Spektrofotometer Inframerah (IR), Kromatografi Gas (GC) dan Kromatografi Gas-Spektrometer Massa (GC-MS). Hasil sintesis menghasilkan cairan beraroma manis segar, berwarna kekuningan, berat jenis 0,815²⁹ g/mL, indeks bias 1,408³⁰, kemurnian 66,07 % dan hasil 46,31 %. Karakter IR senyawa hasil sintesis menunjukkan vibrasi ulur O-H alkohol pada 3361 cm⁻¹, vibrasi ulur C-OH pada 1049,2 cm⁻¹, vibrasi ulur C=C pada 1676 cm⁻¹ dan serapan 2956,7 dan 2920 cm⁻¹ untuk vibrasi ulur C-H dalam CH₃ dan spektra massa dengan m/e 128 yang dicapai pada waktu retensi 6,284 menit. Data-data tersebut mendukung bahwa senyawa hasil sintesis adalah 6-metil-2-hepten-4-ol.

Kata kunci : Sintesis, reaksi Grignard dan 6-metil-2-hepten-4-ol

SYNTHESIS OF 6-METHYL-2-HEPTEN-4-OL FROM CROTONALDEHIDE THROUGH FORMATION OF GRIGNARD REAGENT ISOBUTYLMAGNESIUM BROMIDE

Abstract : Synthesis of 6-methyl-2-hepten-4-ol was generated with formation of Grignard reagent Isobutylmagnesium bromide carried out at 40°C for one hour, then formation of alkoxide salt magnesium bromide carried out at 0°C. Alkoxide salt magnesium bromide were hydrolyzed by saturated NH₄Cl solution producing 6-methyl-2-hepten-4-ol. Results were examined physically and chemically including density, refraction index, pure percentage and yield percentage were 0,815²⁹ g/mL, 1,408³⁰, 66,07 % and 46,31 % respectively. The IR characters showed stretching vibration of O-H group at 3361 cm⁻¹, stretching vibration C-OH group at 1049,2 cm⁻¹, stretching vibration C=C group at 1676 cm⁻¹ and absorption of C-H in CH₃ 2956,7 and 2920 cm⁻¹. Identification using GC-MS resulted spectra m/e 128 at time retention 6,284 minutes. The proven data indicated that the resulted compound was 6-methyl-2-hepten-4-ol.

Keywords : synthesis, Grignard reaction and 6-methyl-2-hepten-4-ol

I. PENDAHULUAN

Jawa timur merupakan salah satu daerah yang berpotensi besar sebagai penghasil buah kelapa. Namun pengembangan potensi daerah ini terhambat karena serangan hama *Rhynchoporus spp*, yang menyebabkan tanaman kelapa banyak yang mati. Perkebunan kelapa yang rusak akibat serangan hama mencapai 110 ha setiap kali penyerangannya, umumnya berada didaerah pantura [5]. Pengendalian hama menggunakan pestisida menimbulkan efek samping yang merugikan, antara lain dapat membunuh makhluk lain bukan sasaran, hama dapat mengalami kekebalan dan sulit terdegradasi dalam tanah sehingga dapat menimbulkan pencemaran tanah. Salah satu alternatif teknologi yang dapat dipilih adalah Pengendalian Hama Terpadu (PHT) dengan melibatkan feromon [3].

Feromon agregat yang disekresi oleh *Rhynchoporus schach* yaitu 6-metil-2-hepten-4-ol tergolong alkohol sekunder [1]. Sintesis alkohol sekunder telah banyak dilakukan. Alkohol sekunder 4-metil-3-heptanol disintesis dengan satu tahap reaksi menggunakan reaksi Grignard [6], Zarbin mensintesis 5-metil-2-hepten-

4-on disintesis dengan 4 tahap reaksi, jika direduksi akan menjadi alkohol sekundernya [7]. Penetapan bahan dasar dalam sintesis tersebut dilakukan dengan analisis retrosintesis terhadap molekul target. Dengan cara ini jalur sintesis 4-metil-3-heptanol dapat dirancang menggunakan bahan dasar propanal dan 2-metil-1-butanol [6], dengan cara yang sama Zarbin mensintesis 5-metil-2-hepten-4-on menggunakan bahan dasar 2-metil-1-butanol dan keton yang diperoleh direduksi untuk mendapatkan alkohol sekundernya [7].

Berdasarkan analisis tersebut diperoleh jalur sintesis 6-metil-2-hepten-4-ol dengan reaksi Grignard dapat dirancang menggunakan bahan dasar krotonaldehid (2-butenal) dan reagen Grignard isobutyl magnesium bromida dengan satu tahap reaksi. Beberapa pertimbangan dalam menetapkan tahapan sintesis antara lain tahapan reaksi yang pendek, bahan dasar yang murah dan tersedia serta rendemen produk yang tinggi [6]. Berdasarkan pertimbangan tersebut maka dipilih sintesis alkohol sekunder 6-metil-2-hepten-4-ol dengan reaksi Grignard, menggunakan bahan dasar krotonaldehid dan reagen

Grignard isobutil magnesium bromida hanya dengan satu tahap reaksi.

II. METODE PENELITIAN

2.1 Bahan-bahan yang digunakan

Bahan-bahan yang digunakan pada penelitian berderajat p.a (kecuali bila disebutkan lain) antara lain logam magnesium, Kristal iodin, ammonium klorida, magnesium sulfat hepta hidrat, natrium hidrogen bikarbonat, gas helium dan gas nitrogen 70 %. Bahan – bahan yang dikeringkan dengan magnesium sulfat anhidrat yaitu dietil eter, isobutil bromida dan krotonaldehid.

2.2 Alat-alat yang digunakan

Seperangkat alat gelas, thermometer, seperangkat alat refluks, stirrer magnet, pompa air, *rotary evaporator vaccum*, identifikasi dengan spektrofotometer IR menggunakan tipe Shimadzu FT-IR-8210 PC, dan identifikasi dengan GC-MS menggunakan tipe Shimadzu QP-5000, kolom CP SIL 5 CB; ID 0,25 mm; Film : 0,5 um, suhu detektor 280°C, suhu injektor 280°C, suhu oven 70-200°C dengan kenaikan temperatur 10°C/menit, gas pembawa He, sedangkan analisa kuantitatif menggunakan Kromatografi gas (GC) tipe Hewlett Pacard 5890 series II, kolom HP 5; ID 0,32 mm; Film 0,50 um, suhu detektor 280°C, suhu injektor 270°C, suhu oven 120-250°C dengan kenaikan temperatur 10°C/menit, gas pembawa He.

2.3 Cara kerja

2.3.1 Sintesis 6-metil-2-hepten-4-ol

Kedalam labu alas bulat leher tiga 250 mL yang dilengkapi dengan kondensor dan thermometer dimasukkan serpihan logam magnesium 1,46 g (0,06 mol) ditambah 15 mL eter kering dan 0,05 g iodine. Disiapkan larutan isobutil bromida kering 6,5 mL (0,06 mol) ditambah 15 mL eter kering dalam corong pisah. Melalui corong pisah ditambahkan larutan isobutil bromida (\pm 5 mL) ditambahkan kedalam labu, dibiarkan beberapa saat sampai terjadi reaksi, yang ditandai dengan timbulnya gelembung-gelembung gas. Saat mulai terjadi reaksi dilakukan pengadukan dan ditambah 10 mL eter, bila reaksi terlalu hebat labu didinginkan dalam air dingin (es). Setelah reaksi reda, ditambahkan sisa larutan isobutil bromida tetes demi tetes sampai habis. Campuran cairan berwarna abu-abu yang terbentuk diaduk dan direfluks selama 1 jam pada suhu 40°C. Labu didinginkan sampai temperatur 0°C. setelah itu reagen Grignard yang terbentuk ditambahkan larutan krotonaldehid kering 4,9 mL (0,06 mol) dalam 15 mL eter kering kedalam labu tetes sambil diaduk. Labu didinginkan sampai mencapai suhu kamar. Campuran dituang dalam gelas piala 500 mL yang berisi campuran air es dan 70 mL larutan ammonium klorida jenuh sambil diaduk. Campuran dimasukkan dalam corong pisah 250 mL sampai terbentuk dua lapisan. Kemudian lapisan organik dipisahkan, lapisan air diekstrak dengan 3x15 mL eter. Lapisan organik digabungkan dan dicuci dengan 20 mL larutan natrium hidrogen karbonat jenuh, lapisan organik dipisahkan dan dicuci dengan 20 mL aquades, dipisahkan. Lapisan organik dikeringkan dengan garam magnesium sulfat anhidrat. Eter diuapkan dengan menggunakan evaporator vakum kemudian dipekatkan dengan menggunakan gas N₂ untuk mendapatkan 6-metil-2-hepten-4-ol.

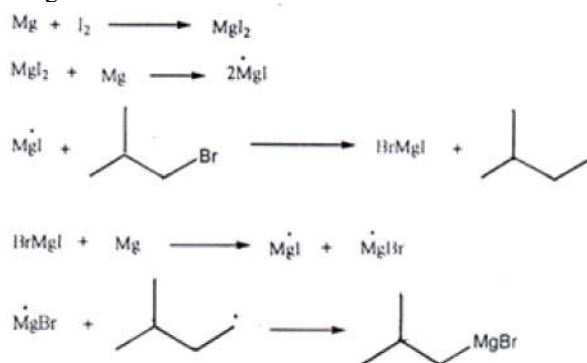
2.3.2 Identifikasi senyawa 6-metil-2-hepten-4-ol hasil sintesis

Senyawa hasil sintesis kemudian diidentifikasi strukturnya menggunakan spektrofotometer IR dan GC-MS sedangkan analisa kuantitatif dengan GC.

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

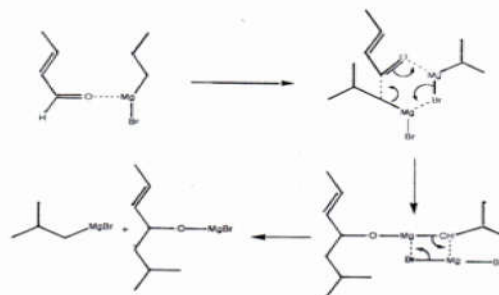
3.1 Sintesis 6-metil-2-hepten-4-ol

Proses sintesis 6-metil-2-hepten-4-ol diawali dengan pembentukan reagen Grignard isobutil magnesium bromide. Kondisi pembentukan reagen Grignard ini harus bebas air, karena reagen Grignard merupakan basa yang sangat kuat dan akan bereaksi dengan air [2]. Reaksi ini bersifat eksotermis karena merupakan reaksi radikal bebas antara logam Mg dengan isobutil bromida. Berlangsungnya reaksi ditandai dengan hilangnya warna coklat dari iodin, sedangkan pembentukan reagen Grignard ditandai dengan berubahnya warna larutan menjadi warna abu-abu. Reagen Grignard yang telah terbentuk dapat menghalangi kontak logam Mg dengan isobutil bromida yang ditambahkan. Oleh karena itu untuk mereaksikan reaktan yang belum bereaksi maka diperlukan penambahan energi yang dilakukan dengan refluks pada 40°C selama 1 jam. Reaksi pembentukan reagen Grignard digambarkan sebagai berikut:



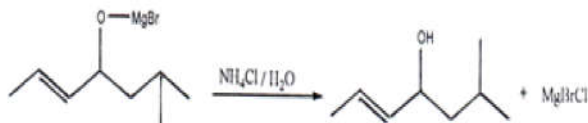
Gambar I. Reaksi pembentukan reagen Grignard

Pemakaian reagen Grignard dalam berbagai sintesis dilakukan secara *in situ*, sehingga penambahan aldehyd dilakukan langsung setelah reagen Grignard terbentuk. Oleh karena reaksi reagen Grignard dengan aldehyd juga eksotermis maka dalam proses pembentukan garam ini dilakukan penurunan suhu hingga 0°C. terjadinya endapan putih pada waktu penambahan krotonaldehid menunjukkan telah terbentuknya garam alkoksi magnesium bromida [4]. Reaksi pembentukan garam alkoksi magnesium bromide digambarkan sebagai berikut:



Gambar II. Reaksi pembentukan garam alkoksi magnesium bromida

Alkohol 6-metil-2-hepten-4-ol diperoleh dengan menghidrolisis garamnya. Hidrolisis dilakukan dengan asam lemah yang berasal dari garam NH_4Cl yang bertujuan agar ikatan rangkap $\text{C}=\text{C}$ tidak mengalami protonasi. Reaksi hidrolisis garam digambarkan sebagai berikut:



Gambar III. Reaksi hidrolisis garam

Senyawa hasil sintesis 6-metil-2-hepten-4-ol yang dihasilkan memberi kesan aroma yang manis segar dengan berat jenis $0,815^{29}$ g/mL dan indeks bias $1,408^{30}$.

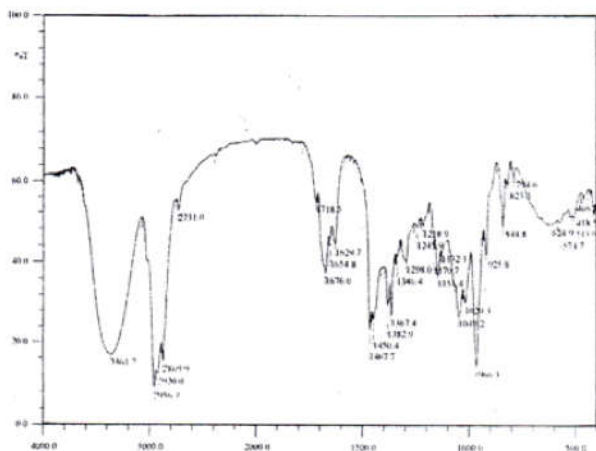
3.2 Identifikasi senyawa hasil sintesis

6-metil-2-hepten-4-ol

3.2.1 Identifikasi dengan spektrofotometer

Inframerah (IR)

Hasil pengukuran spektrum senyawa hasil sintesis 6-metil-2-hepten-4-ol diperoleh pita serapan seperti ditunjukkan dalam gambar berikut :

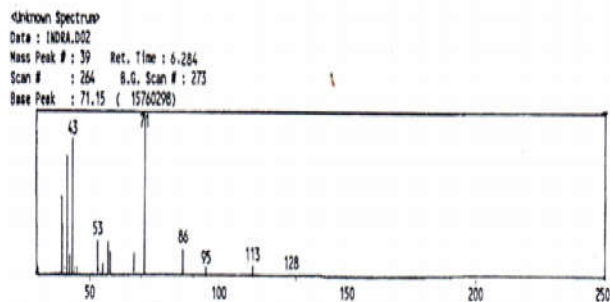


Gambar IV. Spektrum senyawa hasil sintesis 6-metil-2-hepten-4-ol dengan Spektrofotometer IR

Sesuai gambar tersebut nampak bahwa senyawa 6-metil-2-hepten-4-ol telah terbentuk, hal ini dicirikan dengan munculnya pita serapan tajam dan lebar pada $3361,7 \text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan vibrasi ulur ikatan O-H alkohol, serta pita serapan pada $1049,2 \text{ cm}^{-1}$ yang merupakan vibrasi ulur C-OH alkohol. Adanya pita serapan pada 1676 cm^{-1} menunjukkan vibrasi ulur $\text{C}=\text{C}$, pita serapan pada $966,3 \text{ cm}^{-1}$ merupakan vibrasi tekuk C-H pada gugus vinil. Selain itu muncul pita serapan tajam pada $2956,7 \text{ cm}^{-1}$ dan 2920 cm^{-1} yang menunjukkan vibrasi ulur C-H dalam CH_3 , serta pita serapan pada $1467,7 \text{ cm}^{-1}$ dan $1450,4 \text{ cm}^{-1}$ merupakan vibrasi tekuk C-H dari CH_2 dan serapan pada $1367,4 \text{ cm}^{-1}$ dan $1382,9 \text{ cm}^{-1}$ yang merupakan vibrasi tekuk dari CH_3 .

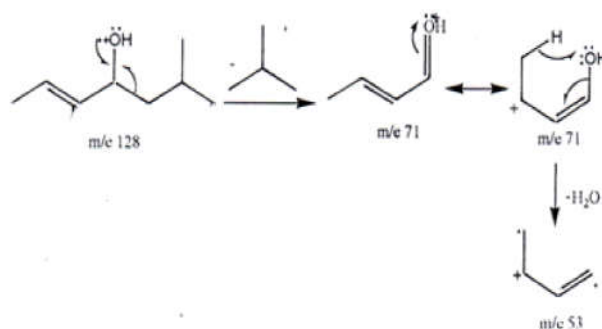
3.2.2 Identifikasi dengan spektrofotometer massa

Berdasarkan Total Ionic Kromatogram (TIC) diketahui bahwa puncak yang diduga sebagai senyawa 6-metil-2-hepten-4-ol berada pada puncak dengan t_R 6,284 menit yang pola fragmentasinya sebagaimana disajikan dalam gambar berikut:



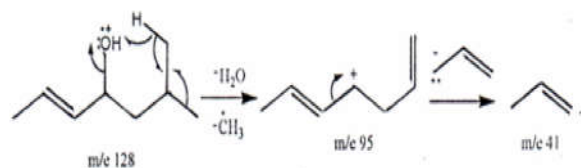
Gambar V. Spektra massa senyawa dengan t_R 6,284 menit

Puncak lemah dengan m/e 128 merupakan puncak ion molekul yang kehilangan satu elektron membentuk radikal kation. Pemecahan C-C yang bersebelahan dengan atom oksigen (pemecahan α) yang merupakan salah satu ciri khas fragmentasi alkohol yang menghasilkan puncak dasar dengan m/e 71 serta diikuti dengan pelepasan air membentuk ion fragmen m/e 53. Pola fragmentasinya digambarkan sebagai berikut:



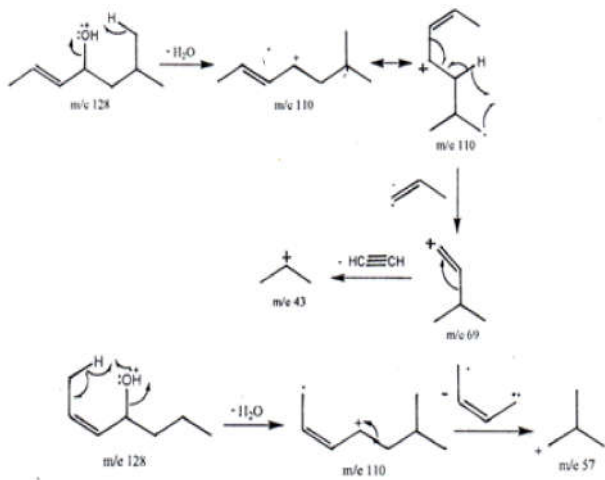
Gambar VI. Pola fragmentasi 6-metil-2-hepten-4-ol, pemecahan α

Alkohol yang mengandung gugus metil bercabang sering menunjukkan puncak M-33 karena hilangnya air dan metil. Pada 6-metil-2-hepten-4-ol terjadi pembentukan ion fragmen m/e 95 yang dilanjutkan dengan pelepasan propena membentuk ion fragmen m/e 41. Pola fragmentasinya digambarkan sebagai berikut:



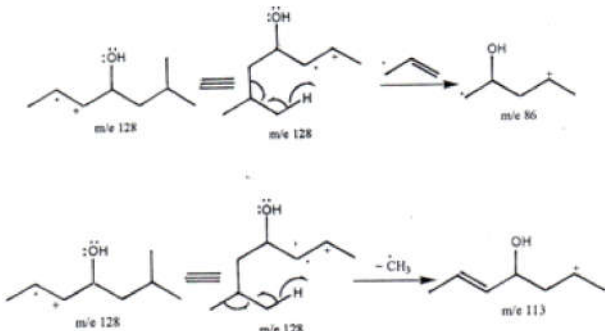
Gambar VII. Pola fragmentasi 6-metil-2-hepten-4-ol, pelepasan H_2O dan CH_3

Puncak dengan m/e 69 dan m/e 57 merupakan puncak ion yang terbentuk setelah 6-metil-2-hepten-4-ol mengalami dehidrasi. Namun puncak M-18 berumur pendek yang menyebabkan tidak munculnya puncak m/e 110. Pola fragmentasinya digambarkan sebagai berikut:



Gambar VIII. Pola fragmentasi 6-metil-2-hepten-4-ol, dehidrasi alkohol

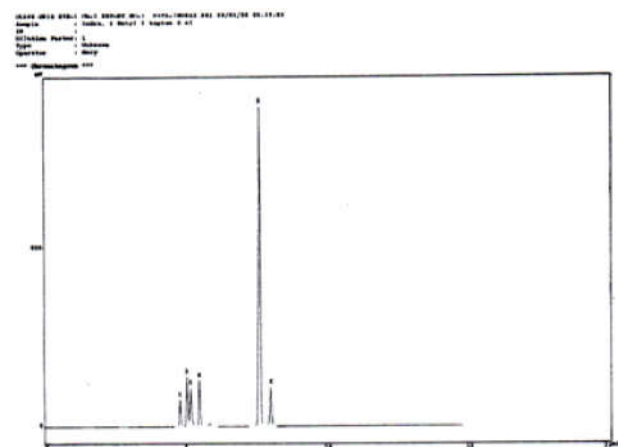
Bukti lain yang memperkuat terbentuknya senyawa 6-metil-2-hepten-4-ol adalah adanya penembakan pada ikatan rangkap C=C yang terjadi pada ion molekulernya. Adanya penembakan pada ikatan rangkap ini menimbulkan puncak dengan m/e 113 dan m/e 86. Pola fragmentasinya diagambarkan sebagai berikut :



Gambar IX. Pola fragmentasi 6-metil-2-hepten-4-ol, pemecahan ikatan rangkap

3.3 Analisa kuantitatif senyawa hasil sintesis 6-metil-2-hepten-4-ol

Kromatogram gas hasil senyawa sintesis 6-metil-2-hepten-4-ol ditampilkan dalam gambar berikut:



Gambar X. Kromatogram senyawa hasil sintesis 6-metil-2-hepten-4-ol

Berdasarkan gambar diatas diketahui bahwa senyawa hasil sintesis 6-metil-2-hepten-4-ol masih bercampur dengan senyawa-senyawa lain, yakni muncul 6 puncak masing-masing dengan t_R 4,787 menit; 5,036 menit; 5,163 menit; 5,467 menit; 7,601 menit dan 7,981 menit. Apabila kromatogram ini dibandingkan dengan kromatogram bahan dasar Nampak bahwa puncak dengan t_R 7,601 menit merupakan puncak dari senyawa 6-metil-2-hepten-4-ol dengan persen kemurnian sebesar 66,07 %. Sedangkan puncak-puncak lain merupakan sisa dari bahan dasar dan impuritis bahan dasar.

Berdasarkan perhitungan persentase hasil diperoleh persen hasil sebesar 46,31 %. Nilai ini diperoleh dengan menetapkan bahan dasar krotonaldehid sebagai pereaksi pembatasnya. Faktor-faktor yang berperan penting dalam sintesis dengan reaksi Grignard ini antara lain kondisi reaksi pada waktu refluks yang jika kurang pelarut eter dapat menyebabkan terjadinya reaksi samping menghasilkan alkana dan pembentukan reagen Grignard yang kurang sempurna hal ini diketahui berdasarkan data kromatogram senyawa hasil sintesis 6-metil-2-hepten-4-ol pada gambar III.10 menunjukkan masih adanya sisa isobutil bromida serta adanya krotonaldehid yang tidak terkonversi menjadi 6-metil-2-hepten-4-ol.

IV. KESIMPULAN DAN SARAN

Senyawa 6-metil-2-hepten-4-ol dapat disintesis menggunakan reagen Grignard isobutilmagnesium bromida dan krotonaldehid. Senyawa hasil sintesis 6-metil-2-hepten-4-ol melalui reaksi Grignard diperoleh persen kemurnian 66,07 % dan persen hasil 46,31 %. untuk mendapatkan persen kemurnian dan persen hasil yang lebih baik perlu disarankan pengontrolan pelarut eter pada proses refluks dan perlu dilakukan metode pemurnian terhadap senyawa hasil sintesis. Selain itu perlu dilakukan uji aktivitas terhadap feromon 6-metil-2-hepten-4-ol hasil sintesis untuk mengetahui seberapa besar tingkat ketertarikan kumbang *Rhynchophorus spp* sehingga dapat berfungsi sebagai pengendali hama kumbang kelapa secara efektif dan efisien.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Ekasari, R., 2002, Karakterisasi Komponen Feromon Agregat Kumbang Kelapa Jantan (*Rhynchophorus schach*), Universitas Brawijaya, Malang.
- [2] Everett, T. S., 1998, The Grignard Reaction : Synthesis of a tertiary Alcohol, *J. Chem. Educ.*, 75, 86-7.
- [3] Gothama, A., and I.G.A.A. Indrayani, 1989, Potensi Tiga Nuklear Polyhedroses Virus untuk Pengendalian Helicoverpa Armigera Hubner (Lepidoptera: Noctuidae) pada Kapas, *J. Lit. Pert Balit. Malang* 2(4), 112-115.
- [4] Roberts, R.M., Gilbert, J.C., Rodewald, L.B., and Wingrove, A.S., 1985, Modern Experimental Organic Chemistry, 4th edition, CBS College Publishing, New York, pp 546-549.
- [5] Suara Merdeka, Rabu, 22 Mei 2002, Puluhan Hektar Kelapa Terserang Wangwung, hal 1,2.

- [6] Warren, S., 1994, Sintesis Organik Pendekatan Diskoneksi, Penerjemah : Reksohadiprodjo, Gadjah Mada University Press, Yogyakarta, Hal 119-120.
- [7] Zarbin, P.H.G., M. Yonashiro., and Perissini, 1998, An Alternative Route for the Synthesis of (E)-(+)-5(S)-Methylhept-2-en-4-one (Filbertone), *J. Braz. Chem. Soc.*, 9(6):583-585.