

SINTESIS PESTISIDA FLUSILAZOL

Aldes Lesbani¹⁾, Hitoshi Kondo²⁾, Yoshinori Yamanoi²⁾, Hiroshi Nishihara²⁾

¹⁾*Jurusan Kimia FMIPA Universitas Sriwijaya
Kampus Unsri Inderalaya 30662 Sumatera Selatan
e-mail : aldeslesbani@yahoo.com*
²⁾*Department of Chemistry
The University of Tokyo, Japan*

ABSTRAK

Telah disintesis pestisida flusilazol dengan metode reaksi kopling menggunakan senyawa organosilika dan aril halida, katalis paladium dalam kondisi basa dan atmosfer argon dalam dua langkah reaksi. Pestisida hasil sintesis dikarakterisasi menggunakan spektroskopi ¹H dan ¹³C NMR pada frekuensi 500 MHz dan 125 MHz.

Hasil penelitian menunjukkan bahwa persentase yang cukup tinggi diperoleh pada sintesis pestisida flusilazol yang berwujud cairan tak berwarna yakni mencapai 70%. Spektrum ¹H dan ¹³C NMR menunjukkan adanya enam puncak proton dan delapan puncak karbon yang bersesuaian dengan struktur pestisida flusilazol.

Kata kunci : pestisida, flusilazol, reaksi kopling, organosilika

ABSTRACT

Flusilazole pesticide has been synthesized through coupling reaction of organosilica and aryl halide using palladium catalyst in basic condition under argon atmosphere in two reaction steps. The product was characterized using ¹H and ¹³C NMR spectroscopy at 500 MHz and 125 MHz respectively.

The results of this research showed that the high yield of colorless oil product was obtained up to 70%. ¹H and ¹³C NMR spectra have six and eight peaks respectively, which indicate the structure of flusilazole.

Keywords : pesticide, flusilazole, coupling reaction, organosilica

PENDAHULUAN

Sebagai salah satu negara agraris di dunia maka produksi hasil pertanian yang baik dan berkualitas tentu sangat di harapkan. Berbagai cara dilakukan agar didapat produk hasil pertanian yang maksimal yang ditandai dengan produksi yang berlimpah dan mutu hasil pertanian yang baik. Produk hasil pertanian yang jelek seperti produksi yang rendah dengan mutu yang rendah pula disebabkan oleh banyak faktor yang diantaranya adalah hama tumbuhan (Eby, 2004). Upaya membasmi hama tumbuhan yang selama ini dikenal adalah dengan membasmi hama tanaman menggunakan pestisida. Berbagai

pestisida tersedia dipasaran untuk berbagai tujuan dalam rangka membasmi hama seperti pestisida untuk hama buah, pestisida untuk hama daun, maupun pestisida untuk hama batang tumbuhan.

Pestisida merupakan senyawa kimia yang disintesis di laboratorium dengan teknik sintesis senyawa kimia. Kebanyakan pestisida yang disintesis untuk keperluan pertanian dilakukan dengan beberapa tahap reaksi kimia, sehingga menyebabkan harga pestisida tersebut menjadi mahal. Pada penelitian ini akan dilaporkan teknik sintesis pestisida menggunakan reaksi kopling dengan media katalis yang menyebabkan reaksi sintesis

menjadi lebih pendek (Hassan, *et. al*, 2002). Pestisida flusilazol yang mengandung atom silikon yang selama ini disintesa dengan beberapa tahap reaksi dengan metode konvensional, maka pada penelitian ini akan disintesis dengan dua tahap reaksi menggunakan aplikasi reaksi kopleng (Tacke, *et. al*, 1989) dengan katalis senyawa kompleks palladium (Tsuji, 2004). Dengan metoda ini, diharapkan sintesis pestisida dapat dilakukan secara mudah baik skala laboratorium maupun skala industri.

MATERI DAN METODE

Bahan

Bahan kimia yang digunakan dalam penelitian ini meliputi metil(klorometil silane), 4-fluoriodobenzena, diisopropil etil amin, gas argon, tetrahidrofuran, demetilformamida, diklorometan, etil asetat, garam natrium-1,2,4-triazol, paladium-ditersierbutil fosfin, dan pelat TLC silika. Katalis paladium ditersierbutil fosfin diperoleh dari *supplier* dan langsung dipergunakan tanpa pemurnian lebih lanjut

Alat

Alat yang dipergunakan dalam penelitian ini meliputi alat gelas standar serta labu Schlenk dengan tiga katup untuk sintesis organik. Untuk karakterisasi produk hasil sintesis menggunakan spektroskopi NMR Bruker yakni ^1H NMR pada frekuensi 500 MHz dan ^{13}C NMR pada frekuensi 125 MHz.

Prosedur Sintesis

Sintesis senyawa (klorometil)bis(4-fluorofenil)metilsilan (1)

Sebanyak 0,05 mmol katalis paladium, 2 mmol senyawa 4 fluoriodobenzena dan 1 mmol metil(klorometil silan) dimasukkan ke dalam labu Schlenk ukuran 100 mL yang telah divakum dan dialiri gas argon. Kemudian secara berturut-turut dimasukkan ke dalam labu tersebut basa diisopropil etil amin sebanyak 1,5 mmol serta

tetrahidrofuran sebagai solven sebanyak 1 mL. Campuran reaksi diaduk dengan pengaduk magnetik selama 5 hari pada suhu ruang dan diperoleh senyawa **1**. Reaksi dihentikan dengan penambahan 10 mL air dan diekstraksi dengan diklorometan sebanyak 20 mL. Pemurnian senyawa **1** dilakukan dengan kolom kromatografi dengan fasa diam silika yang dielusi dengan etil asetat. Produk senyawa **1** hasil sintesis dianalisa dengan ^1H dan ^{13}C NMR.

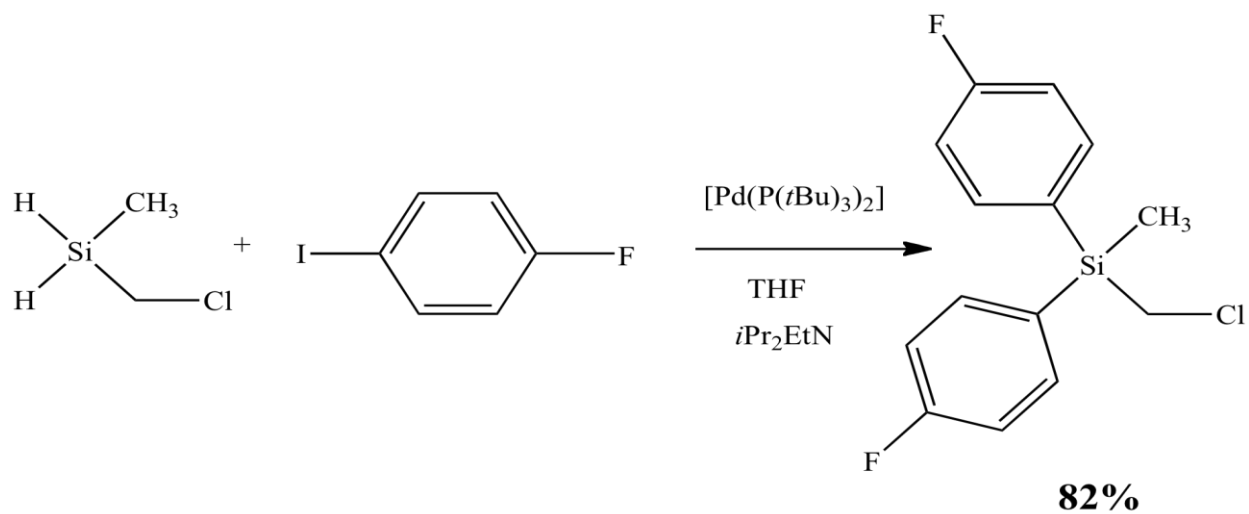
Sintesis senyawa bis(4-fluorofenil)(metil)(1H-1,2,4-triazol-1-yl-metil)silan atau flusilazol (2)

Sebanyak 1 mmol senyawa **1** hasil sintesis dimasukkan kedalam labu Schlenk 100 mL yang telah divakum dan dialiri gas argon. Lalu dimasukkan 1,5 mmol garam natrium-1,2,4-triazol dan dimetilformamida sebanyak 3 mL sebagai solven dan campuran dipanaskan pada 100 °C selama 3 jam. Reaksi dihentikan dengan penambahan 10 mL air dan diekstrak dengan 20 mL diklorometan untuk diperoleh senyawa kotor **2**. Pemurnian dilakukan dengan kolom silika dengan eluen etil asetat. Produk dianalisis dengan ^1H dan ^{13}C NMR.

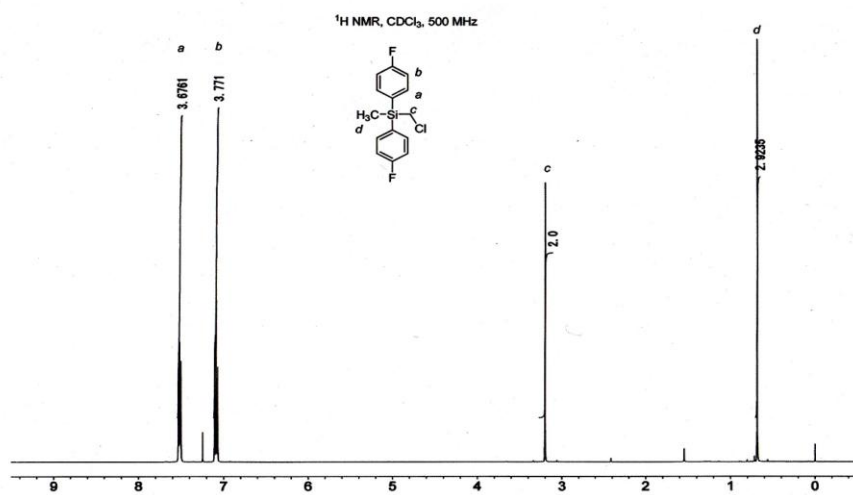
HASIL DAN PEMBAHASAN

Reaksi kopleng awal sintesis pestisida flusilazol dimulai dari metil(klorometil)silan (Pestunovich, *et. al*, 2007) dengan 4-fluoriodobenzena menggunakan katalis paladium tri-tersier butil fosfin dengan pelarut tetrahidrofuran dan basa diisopropil etil amin dalam kondisi atmosfer argon sebagaimana tertulis dalam Skema 1.

Produk reaksi yg didapat merupakan senyawa (klorometil)bis(4-fluorofenil)metilsilan (**1**) dengan persentase 82% dengan wujud cair. Kopleng aril halida dengan senyawa organosilika sekunder ini berjalan dengan cukup lama yakni lima hari pada suhu ruang. Pemanasan reaksi tidak memberikan efek signifikan terhadap laju reaksi maupun persentase produk. Spektra ^1H NMR dari senyawa (**1**) tersaji pada Gambar 1.



Skema 1. Tahap pertama reaksi kopling

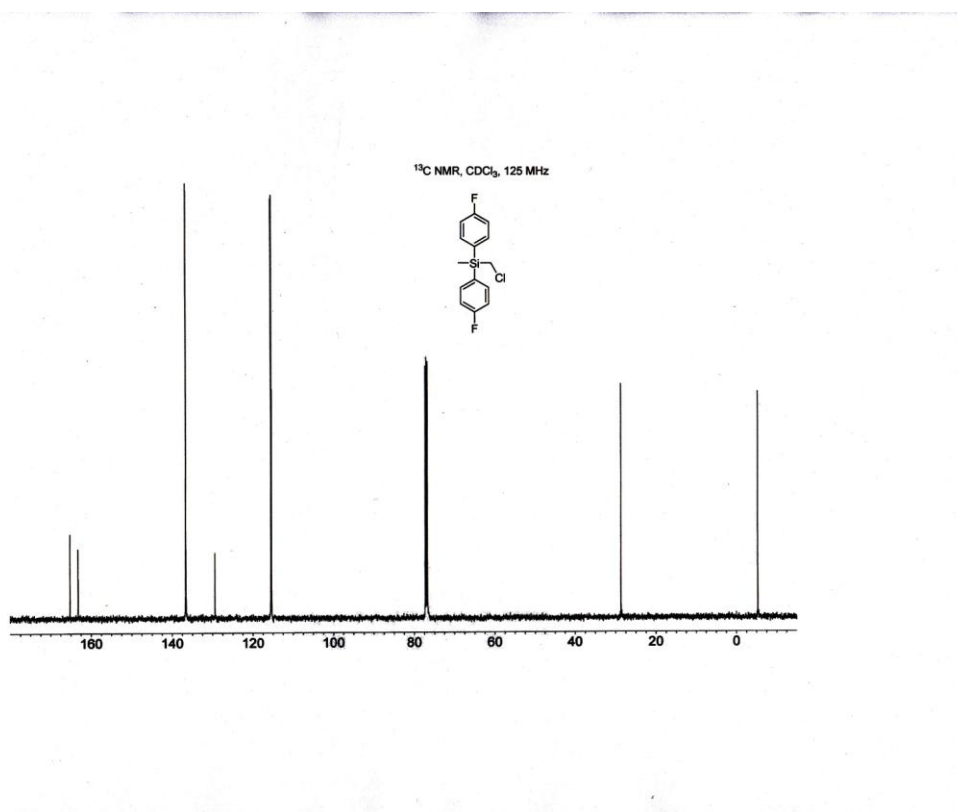
Gambar 1. Spektrum 1H NMR Senyawa (1)

Pengukuran spektra ^1H NMR dilakukan dengan NMR Burker 500 MHz dengan pelarut CDCl_3 . Pergeseran kimia yang muncul yakni 7,50-7,54 ppm (m, 4H), 7,07-7,11 ppm (m, 4H), 3,20 ppm (s, 2H), 0,69 ppm (s, 3H). Pergeseran kimia pada 7,50-7,54 ppm dan 7,07-7,11 ppm menunjukkan proton dari cincin aromatik dengan jumlah keseluruhan delapan proton. Pergeseran kimia pada 3,20 ppm dengan dua proton menunjukkan proton dari metilen ($-\text{CH}_2-$) dan pergeseran kimia pada 0,69 ppm dengan tiga proton menunjukkan proton dari metil (CH_3) yang terikat pada inti silika (Iggo, 2004).

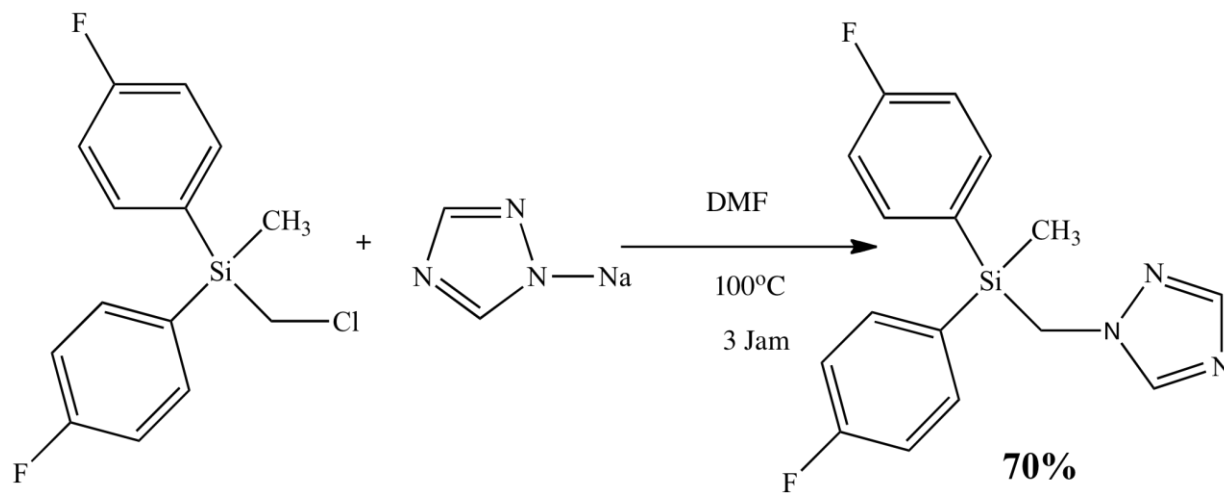
Selanjutnya dilakukan identifikasi senyawa **(1)** menggunakan ^{13}C NMR pada frekuensi 125 MHz untuk memperkuat data analisis senyawa **(1)** yang spektranya disajikan pada Gambar 2.

Dari spektrum ^{13}C NMR yang tersaji pada Gambar 2 terlihat bahwa adanya enam puncak karbon yakni 164,4 ppm (Cq, d, $J = 249,9$ Hz), 136,7 ppm (CH, d, $J = 7,6$ Hz), 129,4 ppm (Cq, d, $J = 3,7$ Hz), 115,4 ppm (CH, d, $J = 19,9$ Hz), 28,7 ppm (CH_2), dan -5,3 ppm (CH_3). Keenam puncak karbon diatas sesuai dengan struktur senyawa **(1)** dimana cincin aromatik mempunyai empat puncak ekivalen, gugus metil dengan satu puncak dan metilen dengan satu puncak (Solomons, *et. al*, 2008).

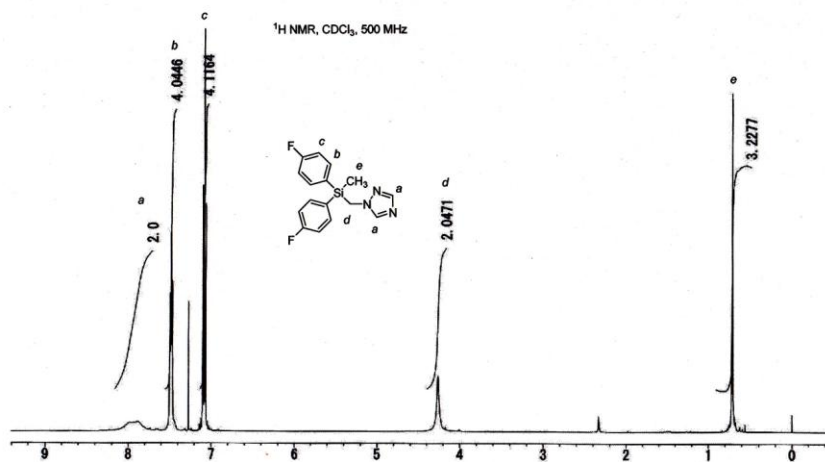
Senyawa **(1)** selanjutnya direaksikan dengan garam natrium 1,2,4-triazol dengan pelarut dimetil formamida pada suhu 100°C selama 3 jam menghasilkan pestisida flusilazol **(2)** dengan nama kimia bis(4-fluorofenil)(metil)(1*H*-1,2,4-triazol-1-yl-metil)silan yang berwujud cairan yang tak berwarna dengan persentase 70% yang ditunjukkan pada Skema 2.

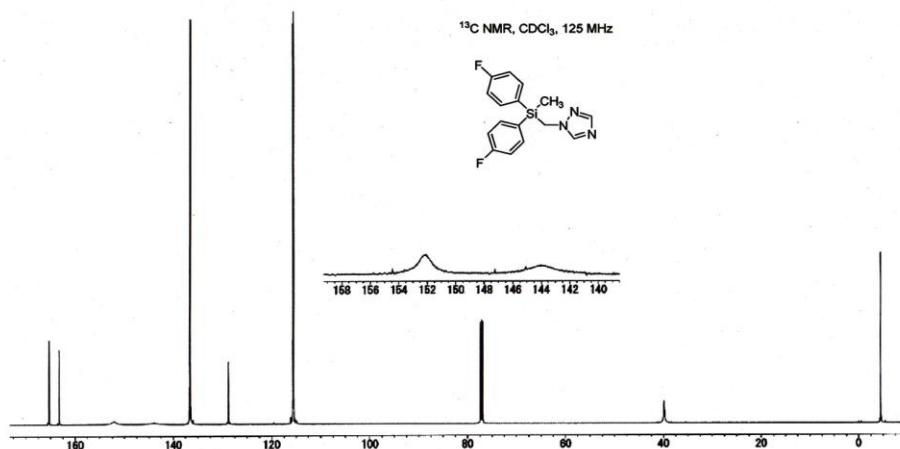


Gambar 2. Spektrum ^{13}C NMR senyawa **(1)**.



Skema 2. Sintesis flusilazol (2) dari senyawa (1).

Gambar 3. Spektrum, ¹H NMR senyawa (2).



Gambar 4. Spektrum ^{13}C NMR senyawa (2).

Dari Skema 2 di atas terlihat bahwa senyawa (2) dapat disintesa dengan mudah melalui reaksi substitusi garam triazol dengan senyawa (1). Spektrum ^1H NMR senyawa (2) tersaji pada gambar 3.

Senyawa 2 yang berwujud cairan bening hasil pemisahan melalui kromatografi diukur dengan ^1H NMR menggunakan CDCl_3 sebagai solven. Pada spektrum ^1H NMR senyawa (2) pada gambar 3 terlihat bahwa proton-proton berkopling dan menghasilkan enam pergeseran kimia yakni 7.97 (brs, 1H), 7.89 (brs, 1H), 7.48 (dd, 4H, $J = 8.1, 6.3$ Hz), 7.08 (t, 4H, $J = 8.9$ Hz), 4.26 (s, 2H), 0.69 (s, 3H). Secara keseluruhan jumlah proton yang terukur melalui integrasi sebanyak 15 buah dan hal ini bersesuaian dengan jumlah proton yang ada sesuai dengan struktur senyawa 2 pada Skema 2. Selanjutnya dilakukan pengukuran menggunakan ^{13}C NMR yang hasilnya tersaji pada Gambar 4.

Spektra ^{13}C NMR pada Gambar 4 terlihat ada 8 pergeseran kimia pada 164.3 (d, $J =$

260.6 Hz, Cq), 152.1 (CH), 144.0 (CH), 136.6 (d, $J = 7.7$ Hz, CH), 128.8 (d, $J = 3.7$ Hz, Cq), 115.6 (d, $J = 198.8$ Hz, CH), 39.9 (CH_2), dan -4.5 (CH_3). Puncak-puncak tersebut secara identik menggambarkan struktur senyawa 2 seperti yang tersaji pada skema 2 dan dari data NMR baik ^1H maupun ^{13}C NMR terindikasi bahwa senyawa hasil sintesis memiliki kemurnian yang tinggi.

SIMPULAN

Dari hasil penelitian yang telah diuraikan di atas dapat disimpulkan bahwa reaksi kopling menggunakan katalis merupakan reaksi yang sangat penting dalam sintesis bahan kimia termasuk pestisida. Pestisida fluzilazol yang disintesis pada penelitian ini memiliki kemurnian dan rendemen yang tinggi yang ditunjukkan dari spektra NMR hasil pengukuran.

DAFTAR PUSTAKA

- Eby. G. N, 2004, *Principles of Environmental Geochemistry*, Thomson Brooks / Cole, USA
- Hassan. J, Sévignon. M, Gozzi. C, Schulz. E, Lemaire. M, 2002, *Chem. Rev.* : 2002
- Iggo. J. A, 2004, *NMR: Spectroscopy in Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, London
- Pestunovich. V. M, Kirpichenko. S. V, Lazareva. N. F, Albanov. A. I, Voronkov. M. G, 2007, *J. Organomet. Chem*, 692 : 2160
- Salomons. T. W. G, Fryhle. C. B, 2008, *Organic Chemistry*, 9th ed., John Wiley and Sons. Inc, USA
- Tacke, R., Becker, B., and Schomburg, D., 1989, *Appl. Organomet. Chem*, 3 : 133
- Tsuji. J., 2004, *Palladium Reagents and C. Atalysis*, Wiley, New York