

KIMIA ORGANIK I

JILID 1

**BUKU PEGANGAN KULIAH UNTUK
MAHASISWA FARMASI**



STEFANUS LAYLI PRASOJO, S.,Farm., Apt.

KIMIA ORGANIK I

Jilid 1

Stefanus Layli Prasajo, S.Farm., Apt.

PENERBIT

DIMANA HATIMU BERADA
DI SITU PULALAH HARTAMU BERADA

for My Princes:
NOVENA

PRAKATA

Puji syukur kepada Tuhan Yang Maha Kasih yang telah melimpahkan rahmat dan kasihnya sehingga buku dengan judul Kimia Organik I jilid pertama ini dapat diselesaikan dan diterbitkan. Buku ini disusun untuk memenuhi kebutuhan literatur berbahasa Indonesia mengenai Kimia Organik untuk mahasiswa Farmasi.

Buku ini berisi enam bab, yaitu; Struktur dan Ikatan, Ikatan Kovalen Polar: Asam-Basa, Alkana dan Sikloalkana, Alkena dan Alkuna, Overview Reaksi Organik, dan Stereokimia. Pada tiap bab disajikan dengan bahasa yang mudah dimengerti berikut contoh-contoh soal untuk mempermudah pemahaman materi.

Buku ini merupakan bagian dari tiga seri buku Kimia Organik yang penulis susun; yaitu Kimia Organik I jilid 1, Kimia Organik I jilid 2, dan Kimia Organik II.

Dengan diterbitkannya buku ini diharapkan dapat membantu mahasiswa farmasi dalam mempelajari kimia organik. Sebab, keberhasilan bukan hanya ditentukan bagaimana cara mengajar gurunya tetapi juga ketekunan sang murid. Oleh karena itu, diharapkan buku ini dapat digunakan sebagai sarana belajar mandiri. Jika menemui kesulitan dalam mempelajari buku ini, penulis dapat dihubungi lewat leli_prasojo@yahoo.com

Terima kasih penulis ucapkan kepada Sisca Suryanto atas kemurahan hatinya meminjamkan beberapa referensi yang penulis butuhkan, dan kepada semua pihak yang telah membantu penyusunan buku ini hingga diterbitkannya

Yogyakarta,

Penulis

DAFTAR ISI

BAB I STRUKTUR DAN IKATAN	11
A. Struktur Atom	14
B. Orbital Atom	15
C. Konfigurasi Elektron dalam Atom	17
D. Perkembangan Teori Ikatan Kimia	19
E. Ikatan Kimia	20
F. Ikatan kovalen	23
G. Teori Orbital Molekul	26
1. Atom karbon.....	27
2. Atom Nitrogen.....	34
3. Atom Oksigen.....	37
BAB II IKATAN KOVALEN POLAR; ASAM-BASA	40
A. Polarisasi dan Elektronegativitas	40
B. Momen Dipol	43
C. Muatan Formal	46
D. Asam-Basa: Bronsted-Lowry	48
E. Asam-Basa: Lewis	51
F. Asam-Basa Organik	53
G. Resonansi	56

H. Menggambar Struktur Kimia.....	61
BAB III SENYAWA ORGANIK ALKANA DAN SIKLOALKANA.....	65
A. Gugus Fungsi.....	65
1. Gugus fungsi dengan ikatan rangkap karbon-karbon.....	66
2. Gugus fungsi dengan ikatan tunggal karbon-oksigen.....	67
3. Gugus fungsi dengan ikatan rangkap karbon-oksigen.....	68
B. Alkana.....	68
1. Penamaan Alkana.....	68
2. Sifat-sifat Alkana.....	74
3. Gugus Alkil.....	75
C. Sikloalkana: Isomer Cis-Trans dalam Sikloalkana.....	77
1. Penamaan Sikloalkana.....	79
2. Isomer <i>Cis-trans</i> dalam Sikloalkana.....	80
BAB IV ALKENA dan ALKUNA.....	84
A. Alkena.....	85
1. Penghitungan derajat Kejenuhan.....	85
2. Penamaan Alkena.....	88
3. Struktur Elektronik Alkena.....	91
4. Isomer <i>Cis-Trans</i> dari Alkena.....	92

5. Aturan Penandaan E (<i>Entgegen</i>) dan Z (<i>Zusammen</i>).....	93
6. Stabilitas Alkena.....	97
7. Adisi Elektrofilik HX pada Alkena.....	100
8. Orientasi Adisi Elektrofilik: Aturan Markovnikov	103
9. Struktur dan Stabilitas Karbokation.....	107
10. Postulat Hammond	109
11. Penataan Ulang Karbokation.....	114
12. Reaksi dan Sintesis Alkena.....	116
a. Preparasi Alkena; Review Reaksi Eliminasi.....	116
b. Adisi Halogen pada Alkena.....	118
c. Pembentukan Halohidrin.....	120
d. Adisi Air pada Alkena: Oksimerkurasi.....	122
e. Hidroborasi.....	125
f. Reduksi Alkena: Hidrogenasi	128
g. Oksidasi Alkena: Hidroksilasi dan Pemutusan Ikatan...	130
1). Hidroksilasi alkena.....	130
2). Pemutusan ikatan.....	131
h. Adisi radikal pada Alkena: Polimerisasi.....	132
B. Alkuna	135
1. Struktur Elektronik Alkuna.....	136
2. Penamaan Alkuna.....	136

3. Sintesis Alkuna: Raksi Eliminasi Dihalida.....	138
4. Reaksi-Reaksi Alkuna.....	139
a. Adisi HX dan X ₂	139
b. Hidrasi Alkuna.....	141
1) Hidrasi alkuna dengan katalis merkuri (II).....	142
2) Hidroborasi/ oksidasi alkuna.....	145
c. Reduksi Alkuna.....	146
d. Pemecahan Oksidatif Alkuna.....	148
e. Pembentukan Anion Asetilida.....	149
f. Alkilasi Asetilida.....	151
BAB V OVERVIEW REAKSI ORGANIK.....	154
A. Macam-Macam Reaksi Organik.....	155
1. Reaksi Adisi.....	155
2. Reaksi Eliminasi.....	155
3. Reaksi Substitusi.....	156
4. Reaksi Penataan Ulang.....	156
B. Mekanisme Reaksi Organik.....	157
C. Mekanisme Reaksi Radikal.....	159
D. Mekanisme Reaksi Polar.....	163
E. Contoh Reaksi Polar.....	167

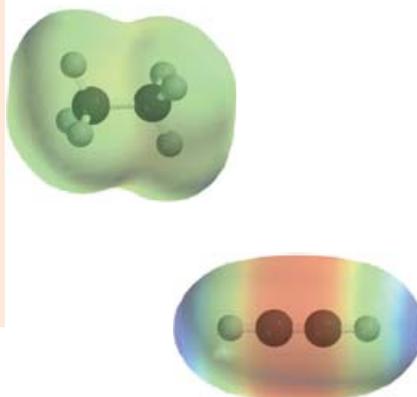
F. Penjelasan Reaksi: Penggunaan Tanda Panah dalam Mekanisme Reaksi.....	171
G. Kestimbangan, Kecepatan, dan Perubahan Energi dalam Reaksi.....	175
H. Energi Disosiasi Ikatan.....	176
I. Diagram Energi dan <i>Transition State</i>	179
J. Intermediet.....	183
BAB VI STEREOKIMIA.....	187
A. Enantiomer dan Karbon Tetrahedral.....	188
B. Kiralitas.....	190
C. Aktivitas optikal.....	194
D Aturan Konfigurasi Spesifik.....	196
E. Diastereomer.....	198
F. Senyawa Meso.....	199
G Molekul yang Memiliki Lebih dari Dua Pusat Kiral.....	200
H. Sifat Fisika Stereoisomer.....	201
I. Campuran Rasemat.....	202
J. Review Isomerisme.....	202
K. Reaksi Stereokimia: Adisi HBr pada Alkena.....	206
L. Reaksi Stereokimia: Adisi Br ₂ pada Alkena.....	207

M. Reaksi Stereokimia; Adisi HBr pada Alkena Kiral.....	209
N. Kiralitas Selain Pada Atom Karbon.....	210
O. Kiralitas Senyawa Alam.....	212
P. Prokiralitas.....	213
DAFTAR PUSTAKA.....	220
RIWAYAT HIDUP PENULIS.....	221

1

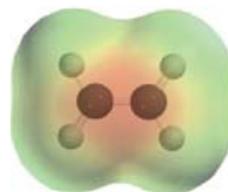
STRUKTUR DAN IKATAN

- A. Struktur Atom
- B. Orbital Atom
- C. Konfigurasi Elektron dalam Atom
- D. Perkembangan Teori Ikatan Kimia
- E. Ikatan Kimia
- F. Ikatan kovalen
- G. Teori Orbital Molekul



Pendahuluan

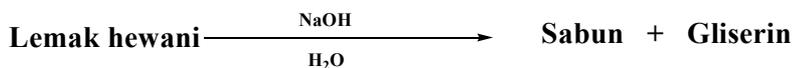
Apakah kimia organik itu? Mengapa begitu banyak orang mempelajari kimia organik dan mengapa pula kita perlu mempelajarinya? Jawabannya sangat sederhana, karena semua organisme hidup tersusun atas senyawa-senyawa organik. Sebagai contohnya, rambut yang menghias kepala kita, kulit, otot, dan DNA yang mengontrol penurunan genetik, serta obat, semuanya merupakan senyawa organik.



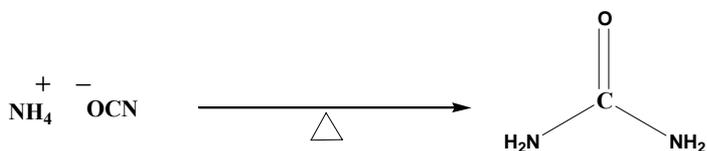
Sejarah tentang kimia organik diawali sejak pertengahan abad 17. pada waktu itu, tidak dapat dijelaskan perbedaan antara senyawa yang diperoleh dari organisme hidup (hewan dan tumbuhan) dengan

senyawa yang diperoleh dari bahan-bahan mineral. Senyawa yang diperoleh dari tumbuhan dan hewan sangat sulit diisolasi. Ketika dapat dimurnikan, senyawa-senyawa yang diperoleh tersebut sangat mudah terdekomposisi dari pada senyawa yang diperoleh dari bahan-bahan mineral. Seorang ahli kimia dari Swedia, **Torbern Bergman**, pada tahun 1770 mengekspresikan penjelasan di atas sebagai perbedaan antara senyawa organik dan anorganik. Selanjutnya, senyawa organik diartikan sebagai senyawa kimia yang diperoleh dari makhluk hidup.

Banyak ahli kimia pada masa itu hanya menjelaskan perbedaan senyawa organik dan senyawa anorganik dalam hal bahwa senyawa organik harus mempunyai energi vital (*vital force*) sebagai hasil dari keaslian mereka dalam tubuh makhluk hidup. Salah satu akibat dari energi vital ini adalah para ahli kimia percaya bahwa senyawa organik tidak dapat dibuat maupun dimanipulasi di laboratorium sebagaimana yang dapat dilakukan terhadap senyawa anorganik. Teori vitalitas ini kemudian mengalami perubahan ketika **Michael Chevreul** (1816) menemukan sabun sebagai hasil reaksi antara basa dengan lemak hewani. Lemak hewani dapat dipisahkan dalam beberapa senyawa organik murni yang disebut dengan asam lemak. Untuk pertama kalinya satu senyawa organik (lemak) diubah menjadi senyawa lain (asam lemak dan gliserin) tanpa intervensi dari energi vital.



Beberapa tahun kemudian, teori vitalitas semakin melemah ketika **Friedrich Wohler** (1828) mampu mengubah garam anorganik, ammonium sianat, menjadi senyawa organik yaitu urea yang sebelumnya telah ditemukan dalam urin manusia.



Atom terpenting yang dipelajari dalam kimia organik adalah atom karbon. Meskipun demikian, atom lainnya juga dipelajari seperti hidrogen, nitrogen, oksigen, fosfor, sulfur, dan atom lainnya. Akan tetapi mengapa atom karbon sangat spesial? Atom karbon merupakan termasuk dalam golongan 4A, karbon memiliki empat elektron valensi yang dapat digunakan untuk membentuk empat ikatan kovalen. Di dalam tabel periodik, atom karbon menduduki posisi tengah dalam kolom periodenya. Atom di sebelah kiri karbon memiliki kecenderungan memberikan elektron sedangkan di sebelah kanannya memiliki kecenderungan menarik elektron.



Atom karbon dapat berikatan satu dengan lainnya membentuk rantai panjang atau cincin. Karbon, sebagai elemen tunggal mampu membentuk bermacam senyawa, dari yang sederhana seperti metana, hingga senyawa yang sangat kompleks misalnya DNA yang terdiri dari sepuluh hingga jutaan atom karbon.

Jadi, senyawa karbon tidak hanya diperoleh dari organisme hidup saja. Kimiawan modern saat ini sudah mampu menyintesis senyawa karbon di dalam laboratorium. Contohnya: obat, pewarna, polimer, pengawet makanan, pestisida, dan lain-lain. Saat ini, kimia organik didefinisikan sebagai **senyawa yang mengandung atom karbon**.

A. Struktur Atom

Sebelum mulai mempelajari kimia organik, mari kita mengulas kembali beberapa pengertian umum tentang atom dan ikatan. Atom terdiri dari nukleus dengan muatan positif yang dikelilingi muatan negatif dari elektron pada jarak yang relatif jauh. Nukleus terdiri atas partikel subatomik yang disebut neutron, bermuatan netral, dan

proton, bermuatan positif. Meskipun memiliki diameter yang sangat kecil – sekitar 10^{-14} hingga 10^{-15} meter (m) – nukleus berperan penting terhadap semua massa dari atom. Elektron memiliki massa yang dapat diabaikan dan mengelilingi nukleus pada jarak sekitar 10^{-10} m. Dengan demikian, diameter dari suatu atom kira-kira 2×10^{-10} m atau 200 *picometers* (pm).

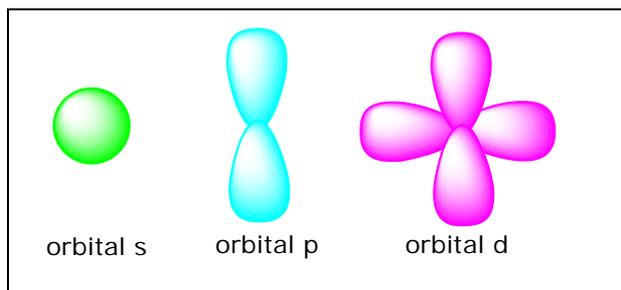
Suatu atom dapat dijelaskan dengan nomor atom (Z) yang menggambarkan jumlah proton dalam inti atom, dan nomor massa (A) yang menggambarkan jumlah total proton dan neutron. Setiap atom dalam senyawa apapun memiliki nomor atom tetap, misalnya 1 untuk hidrogen, 6 untuk karbon, 17 untuk klorida, dan sebagainya, tetapi mereka dapat memiliki nomor massa berbeda tergantung berapa banyak neutron yang dimilikinya. Atom-atom yang memiliki nomor atom sama tetapi nomor massa berbeda disebut isotop.

B. Orbital Atom

Berdasarkan model mekanika kuantum atom, perilaku spesifik dari suatu atom dapat dijelaskan menggunakan persamaan gelombang. Persamaan tersebut pada awalnya digunakan untuk menjelaskan pergerakan gelombang pada benda cair. Penyelesaian persamaan gelombang disebut fungsi gelombang atau orbital, dilambangkan dengan huruf Yunani psi (ψ).

Ketika fungsi gelombang dikuadratkan (ψ^2), orbital menjelaskan volume ruang di sekeliling inti di mana elektron paling mungkin ditemukan. Awan elektron tidak dapat dipastikan dengan jelas, tetapi kita dapat membuat batasan dengan mengatakan bahwa orbital menggambarkan tempat di mana elektron dapat ditemukan dengan probabilitas 90-95%.

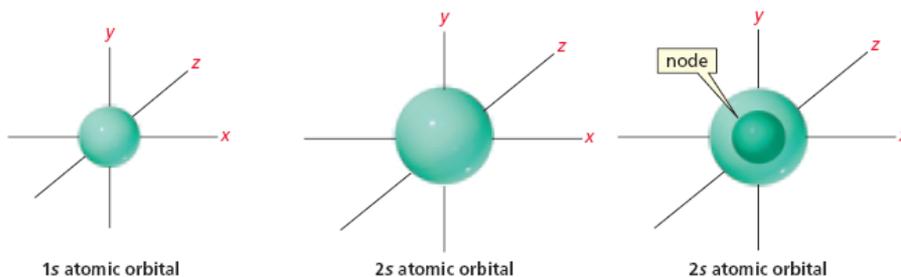
Terdapat empat macam orbital yang berbeda, dilambangkan dengan orbital *s*, *p*, *d*, dan *f*. Dari keempat orbital tersebut, kita hanya akan mempelajari secara mendalam orbital *s* dan *p*, karena kedua orbital tersebut paling penting dalam kimia organik. Orbital *s* berbentuk *sferis* (bola), dengan inti berada di pusat. Orbital *p* berbentuk *halter*. Empat dari lima orbital *d* berbentuk daun semanggi, seperti yang tampak pada gambar 1. orbital *d* kelima berbentuk halter yang diperpanjang dengan bentuk donat mengelilingi pada bagian tengahnya.



Gambar 1.1. bentuk-bentuk orbital atom

Orbital elektron diatur dalam sel-sel yang berbeda, didasarkan pada peningkatan ukuran dan energi. Sel yang berbeda mengandung

jumlah dan macam orbital yang berbeda pula. Masing-masing orbital berisi sepasang elektron. Sel pertama hanya mengandung orbital s saja, diberi lambang $1s$, artinya pada sel ini hanya terdapat 2 elektron. Sel kedua terdapat satu orbital s ($2s$) dan tiga orbital p ($2p$), sehingga ada delapan elektron yang dapat mengisi sel ini. Sel ketiga berisi satu orbital s ($3s$), tiga orbital p ($3p$), dan lima orbital d ($3d$), jadi total elektron ada delapan belas.



C. Konfigurasi Elektron dalam Atom

Konfigurasi elektron menggambarkan penataan energi terendah dari suatu atom. Dengan kata lain, konfigurasi elektron memperlihatkan bagaimana pengisian elektron dalam orbital. Elektron yang tersedia diisikan ke dalam orbital dengan mengikuti tiga aturan:

1. Orbital dengan energi paling rendah diisi pertama kali (**prinsip Aufbau**)
2. Hanya ada dua elektron yang dapat mengisi orbital yang sama, dan keduanya harus memiliki spin yang berlawanan (**larangan Pauli**)

3. Jika ada dua atau lebih orbital pada tingkat energi yang sama, satu elektron mengisi masing masing orbital secara paralel hingga semua orbital setengah penuh (**aturan Hund**)

Beberapa contoh penerapan ketiga aturan tersebut dapat dilihat pada tabel 1.1.

Tabel 1.1. Konfigurasi elektron beberapa unsur

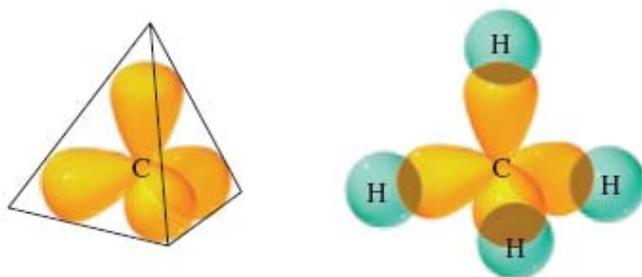
Unsur	No. atom	Konfigurasi	Unsur	No. atom	Konfigurasi
Hydrogen	1	1s \uparrow	Litium	3	2s \uparrow 1s $\uparrow\downarrow$
Karbon	6	2p \uparrow 2s $\uparrow\downarrow$ 1s $\uparrow\downarrow$	Neon	10	2p $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ 2s $\uparrow\downarrow$ 1s $\uparrow\downarrow$
Natrium	11	3s \uparrow 2p $\uparrow\downarrow$ 2s $\uparrow\downarrow$ 1s $\uparrow\downarrow$	Argon	18	3p $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ 3s $\uparrow\downarrow$ 2p $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ 2s $\uparrow\downarrow$ 1s $\uparrow\downarrow$

D. Perkembangan Teori Ikatan Kimia

Pada pertengahan abad 18, ilmu kimia berkembang dengan pesat. Para ahli kimia mulai menyelidiki tentang kekuatan dalam molekul. Pada tahun 1858, **August Kekule** dan **Archibald Couper** secara terpisah mengusulkan bahwa di dalam senyawa organik, atom karbon selalu memiliki empat unit afinitas. Dengan demikian, atom karbon adalah tetravalen; selalu membentuk empat ikatan ketika berinteraksi dengan unsur lain membentuk senyawa. Lebih dari itu, Kekule menyatakan bahwa atom karbon dapat berikatan satu dengan lainnya membentuk rantai panjang. Teori Kekule-Couper kemudian diperluas karena adanya kemungkinan suatu atom membentuk ikatan rangkap. **Emil Erlenmeyer** mengusulkan ikatan rangkap tiga pada ikatan karbon-karbon pada senyawa asetilen, dan **Alexander Crum Brown** mengusulkan ikatan karbon-karbon rangkap dua pada senyawa etilen. Pada tahun 1865, Kekule menjelaskan bahwa rantai karbon dapat membentuk *double back* membentuk cincin.

Meskipun Kekule dan Couper telah benar dalam menjelaskan bahwa karbon berbentuk tetravalen, kebanyakan kimiawan masih menggambarannya dalam struktur dua dimensi hingga tahun 1874. Pada tahun tersebut, **Jacobus van't Hoff** dan **Joseph Le Bel** menambahkan usulan mengenai penggambaran molekul tiga dimensi. Mereka mengusulkan bahwa empat ikatan pada karbon tidak terletak

secara acak tetapi menduduki posisi ruang yang spesifik. Van't Hoff kemudian menjelaskan bahwa empat atom yang berikatan dengan karbon menempati sudut-sudut bangun ruang tetrahedron, dengan atom karbon berada di pusat.



Gambar 1.2. Atom karbon tetrahedral yang diusulkan oleh Van't Hoff

Perlu dicatat bahwa struktur di atas merupakan struktur tiga dimensi. Garis tebal artinya menuju ke arah pengamat atau keluar dari bidang gambar. Garis putus-putus menggambarkan arah menjauhi pengamat atau masuk bidang gambar.

E. Ikatan kimia

Mengapa atom-atom berikatan satu sama lain, dan bagaimana mekanika kuantum atom menjelaskan ikatan? Atom membentuk ikatan karena senyawa yang dihasilkan lebih stabil dibandingkan atom tunggal. Energi selalu dilepaskan ketika dibentuk suatu ikatan kimia. Jawaban pertanyaan “bagaimana” lebih sulit. Oleh karenanya, kita membutuhkan pengetahuan lebih mengenai sifat-sifat atom.

Kita telah mengetahui bahwa delapan elektron di dalam sel terluar atau elektron valensi, memiliki stabilitas seperti gas mulia; golongan 8 A dalam tabel periodik unsur, yaitu Ne (2 + 8), Ar (2 + 8 + 8), Kr (2 + 8 + 18 + 8). Oleh karena konfigurasi gas mulia paling stabil maka semua unsur memiliki tendensi untuk membentuk konfigurasi gas mulia. Sebagai contoh, logam-logam alkali pada golongan I, memiliki elektron tunggal di orbital terluarnya. Oleh karena itu, dengan melepaskan satu elektron tersebut mereka dapat membentuk konfigurasi gas mulia. Ukuran kecenderungan melepaskan elektron disebut dengan Energi Ionisasi dengan satuan kilokalori per mol (kcal/mol). Logam alkali memiliki energi ionisasi rendah, sehingga dapat dikatakan bersifat elektropositif. Atom-atom pada bagian tengah dan kanan dalam tabel periodik memiliki kecenderungan yang lemah untuk melepaskan elektron, artinya memiliki energi ionisasi yang tinggi.

Tabel 1.2. Energi ionisasi beberapa unsur

Unsur	Kation	Energi ionisasi (kcal/mol)
Li ($1s^2 2s^1$)	$Li^+ (1s^2) = He$	125
Na ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$)	$Na^+ (1s^2 2s^2 2p^6) = Ne$	118
K ($\dots 3s^2 3p^6 4s^1$)	$K^+ (\dots 3s^2 3p^6) = Ar$	100

Unsur-unsur halogen memiliki tendensi membentuk ion negatif dengan menarik elektron. Ukuran kecenderungan menarik elektron disebut Afinitas Elektron (satunya juga kilokalori/mol). Unsur-unsur pada sisi kanan dalam tabel periodik memiliki afinitas elektron yang tinggi dan disebut unsur-unsur elektronegatif.

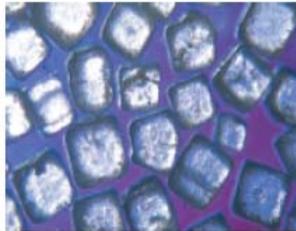
Ikatan yang dapat dibentuk oleh unsur yang memiliki energi ionisasi rendah dengan unsur yang memiliki afinitas elektron tinggi disebut ikatan ionik. Contohnya adalah natrium klorida (NaCl). Di dalam molekul NaCl, ion Na^+ dan Cl^- berikatan melalui gaya elektrostatik. Contoh lainnya yang mirip dapat dilihat pada ikatan potassium fluorida (K^+F^-) dan litium bromida (Li^+Br^-).

(a) Kristal natrium klorida;

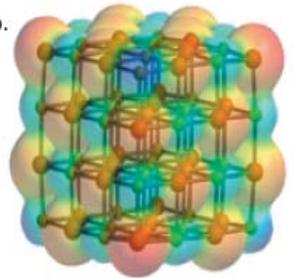
(b) Tiap ion klorida (merah) dikelilingi oleh enam ion

natrium (biru), dan tiap ion natrium dikelilingi oleh enam ion klorida

a.



b.



F. Ikatan Kovalen

Unsur-unsur yang dapat dengan mudah membentuk konfigurasi gas mulia melalui penangkapan atau penarikan elektron dapat membentuk ikatan ionik. Akan tetapi bagaimana dengan ikatan unsur-unsur yang berada di bagian tengah dalam tabel periodik? Mari kita lihat ikatan dalam metana (CH_4), ikatan antara C dengan H bukan ikatan ionik karena atom C sangat sulit melepas atau menerima empat elektron untuk membentuk konfigurasi gas mulia. Faktanya, atom karbon berikatan bukan melalui pemberian atau pelapasan elektron, tetapi dengan *sharing* elektron satu sama lain yang disebut dengan ikatan kovalen. Ikatan kovalen terbentuk dari overlap dua buah orbital yang masing-masing berisi satu elektron (setengah penuh). Ikatan kovalen diusulkan pertama kali oleh **G. N. Lewis** pada tahun 1916. Gabungan atom-atom netral yang berikatan kovalen disebut dengan molekul.

Cara sederhana menggambarkan ikatan kovalen dapat dilakukan dengan menggambar struktur Lewis, di mana elektron-elektron pada orbital terluar digambarkan sebagai titik. Dengan demikian, atom hidrogen memiliki 1 titik, karbon memiliki 4 titik, oksigen 6 titik, dan sebagainya. Molekul stabil menghasilkan konfigurasi gas mulia pada masing-masing atomnya. Contohnya adalah sebagai berikut:

Tabel 1.3. Struktur Lewis dan Kekule beberapa molekul sederhana

Nama	Struktur Lewis	Struktur Kekule
Air (H ₂ O)	$\text{H}:\ddot{\text{O}}:\text{H}$	$\text{H}-\text{O}-\text{H}$
Ammonia (NH ₃)	$\begin{array}{c} \cdot \\ \cdot \\ \text{H}:\text{N}:\text{H} \\ \cdot \\ \cdot \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{N}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$
Metana (CH ₄)	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \cdot \\ \cdot \\ \text{H}:\text{C}:\text{H} \\ \cdot \\ \cdot \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$
Metanol (CH ₃ OH)	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \cdot \\ \cdot \\ \text{H}:\text{C}:\text{O}:\text{H} \\ \cdot \\ \cdot \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{O}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$

Dari pembahasan di atas, dapat ditarik kesimpulan sebagai berikut:

1. Ikatan ion dihasilkan dari perpindahan elektron dari satu atom ke atom lain.
2. Ikatan kovalen dihasilkan dari pemakaian bersama-sama sepasang elektron oleh dua atom.

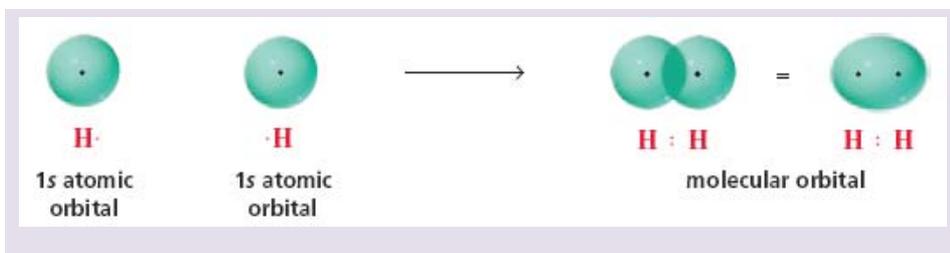
3. Atom memindahkan atau membuat pasangan elektron untuk mencapai konfigurasi gas mulia. Konfigurasi ini biasanya adalah delapan elektron dalam kulit terluar, sesuai dengan konfigurasi dari neon dan argon. Teri ini disebut aturan oktet.

G. Teori Orbital Molekul

Bagaimana atom-atom membentuk ikatan kovalen untuk menghasilkan suatu molekul? Model molekul Lewis, yang menjelaskan bagaimana atom-atom berusaha melengkapi keadaan oktet melalui pemakaian bersama elektron hanya menceritakan sebagian dari sejarah.

Teori orbital molekul mengkombinasikan kecenderungan atom untuk mencapai keadaan oktet dengan sifat-sifat geombangnya, menempatkan elektron-elektron pada suatu tempat yang disebut orbital. Menurut teori orbital molekul, ikatan kovalen dibentuk dari kombinasi orbital-orbital atom membentuk orbital molekuler; yaitu orbital yang dimiliki oleh molekul secara keseluruhan. Seperti orbital atom, yang menjelaskan volume ruang di sekeliling inti atom di mana elektron mungkin ditemukan, orbital molekuler menjelaskan volume ruang di sekeliling molekul di mana elektron mungkin ditemukan. Orbital molekuler juga memiliki bentuk ukuran dan energi yang spesifik.

Mari kita lihat pada contoh pertama kita dalam molekul hidrogen (H_2). Orbital 1s dari satu atom hidrogen mendekati orbital 1s dari atom hidrogen kedua, kemudian keduanya melakukan overlap orbital. Ikatan kovalen terbentuk ketika dua orbital s mengalami overlap, disebut dengan **ikatan sigma (σ)**. Ikatan sigma berbentuk silindris simetris, elektron dalam ikatan ini terdistribusi secara simetris/ berada di tengah antara dua atom yang berikatan.



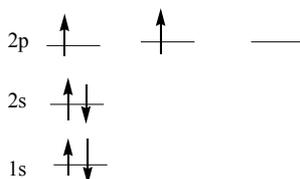
1. Atom Karbon

a. Hibridisasi sp^3

Atom karbon memiliki dua orbital ($2s$ dan $2p$) untuk membentuk ikatan, artinya jika bereaksi dengan hidrogen maka akan terbentuk dua ikatan C-H. Faktanya, atom karbon membentuk empat ikatan C-H dan menghasilkan molekul metana dengan bentuk bangun ruang tetrahedron. Linus Pauling (1931) menjelaskan secara matematis bagaimana orbital s dan tiga orbital p berkombinasi atau terhibridisasi membentuk empat orbital atom yang ekuivalen dengan bentuk

tetrahedral. Orbital yang berbentuk tetrahedral disebut dengan hibridisasi sp^3 . Angka tiga menyatakan berapa banyak tipe orbital atom yang berkombinasi, bukan menyatakan jumlah elektron yang mengisi orbital.

Atom karbon memiliki konfigurasi *ground-state* $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$. pada kulit terluar terdapat dua elektron dalam orbital $2s$, dan dua elektron tak perpasangan dalam orbital $2p$:

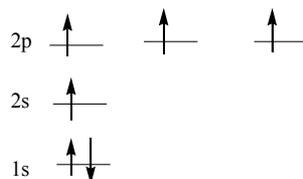


Gambar 1.4. Konfigurasi elektronik *ground-state* atom karbon

Dari konfigurasi di atas, maka atom karbon hanya dapat membentuk dua ikatan, contohnya CH_2 . Pada kenyataannya, molekul CH_2 sangat jarang ditemukan dan lebih banyak terbentuk molekul CH_4 . Dari hasil eksperimen, diperoleh data bahwa kekuatan ikatan C-H sebesar 100 kkal/mol. Dengan demikian, energi untuk membentuk ikatan C-H dalam CH_2 sebesar 200 kkal/mol.

Alternatifnya adalah, satu elektron pada orbital $2s$ dipromosikan ke orbital $2p_z$. Konfigurasi baru ini memiliki satu elektron yang berada pada tingkat energi yang lebih tinggi dari *ground-state*. Energi yang

dibutuhkan untuk mempromosikan elektron tersebut sebesar 96 kkal/mol.



Gambar 1.5. Konfigurasi elektron atom karbon yang mengalami eksitasi

Pada posisi tereksitasi, karbon memiliki empat elektron tak berpasangan dan dapat membentuk empat ikatan dengan hidrogen. Meskipun membutuhkan energi sebesar 96 kkal/mol untuk mengeksitasi satu elektronnya terlebih dahulu, ikatan yang terbentuk dengan H (pada CH_4) jauh lebih stabil dibandingkan ikatan C-H pada molekul CH_2 .

Ikatan C-H pada metana memiliki kekuatan ikatan 104 kkal/mol dengan panjang ikatan 1.10 Å. sudut ikatan H-C-H sebesar 109.5° .

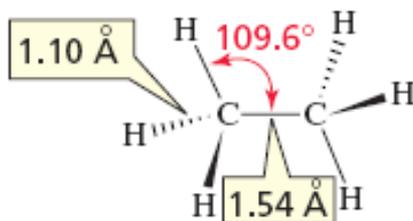
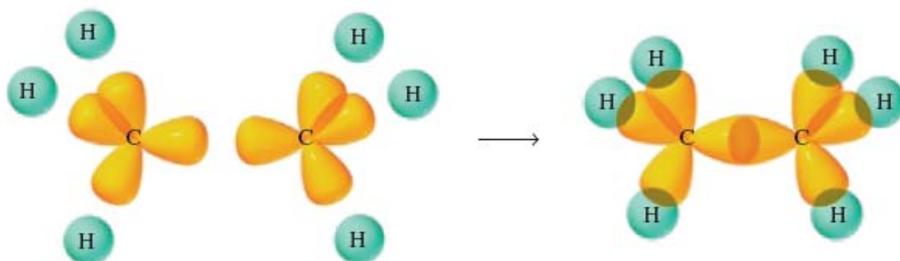
Struktur Etana

Etana, C_2H_6 , merupakan contoh paling sederhana dari molekul yang mengandung ikatan karbon-karbon.



Gambar 1.6 .Struktur Lewis dan Kekule dari etana

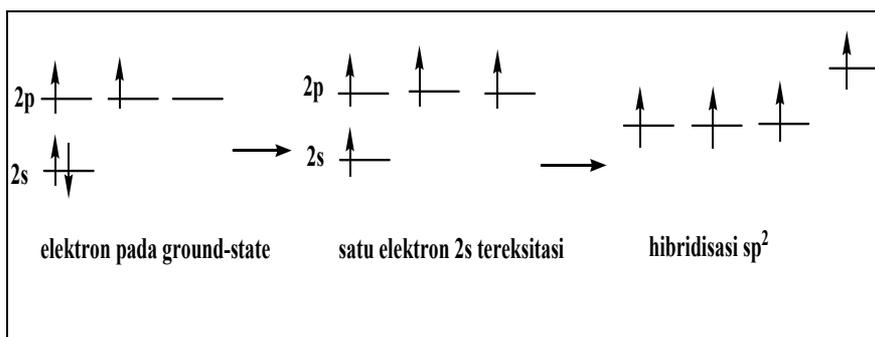
Ikatan karbon-karbon dalam etana memiliki panjang ikatan 1.54 Å dan kekuatan ikatan 88 kkal/mol. Untuk ikatan C-H memiliki karakteristik yang sama dengan metana.



Gambar 1.7. Struktur Etana

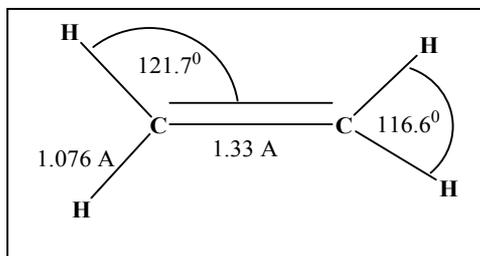
b. Hibridisasi sp^2 ; Orbital dan Struktur Etilen

Ketika kita membentuk orbital hibridisasi sp^3 untuk menjelaskan ikatan dalam metana, pertama kali yang dilakukan adalah mempromosikan satu elektron dari orbital $2s$ ke *excited state* menghasilkan empat elektron tak berpasangan. Hibridisasi sp^2 terjadi jika satu elektron tereksitasi ke orbital p . Akibatnya, atom karbon yang terhibridisasi sp^2 hanya dapat membentuk tiga ikatan sigma dan satu ikatan pi. Ikatan pi terjadi sebagai akibat dari tumpang tindih elektron pada orbital $2p-2p$.

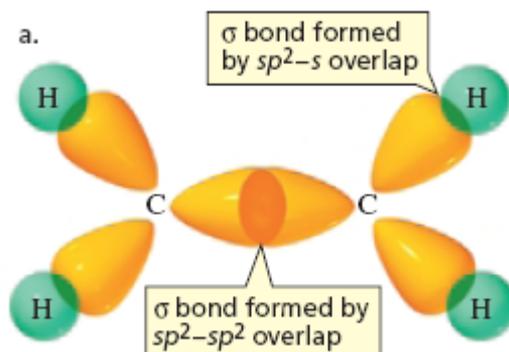


Gambar 1.8. Konfigurasi elektron atom karbon yang terhibridisasi sp^2

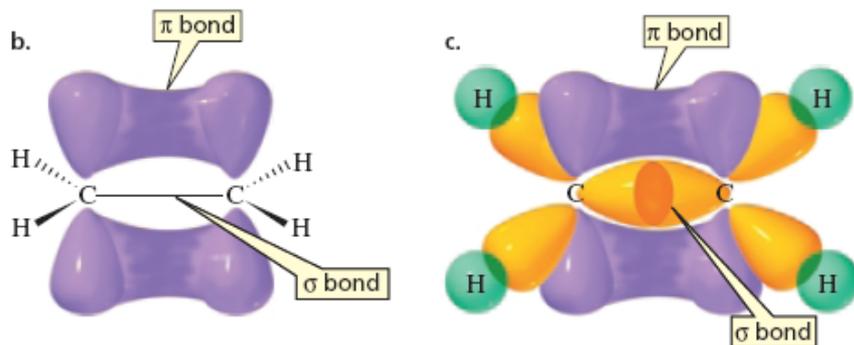
Dua atom karbon sp^2 dapat saling membentuk ikatan yang kuat, mereka membentuk ikatan sigma melalui overlap orbital sp^2-sp^2 . Kombinasi ikatan sigma sp^2-sp^2 dan ikatan pi $2p-2p$ menghasilkan bentuk ikatan rangkap karbon-karbon. Bentuk bangun ruang dari ikatan atom karbon yang terhibridisasi sp^2 adalah trigonal planar.



Gambar 1.9. Karakteristik ikatan dalam etena

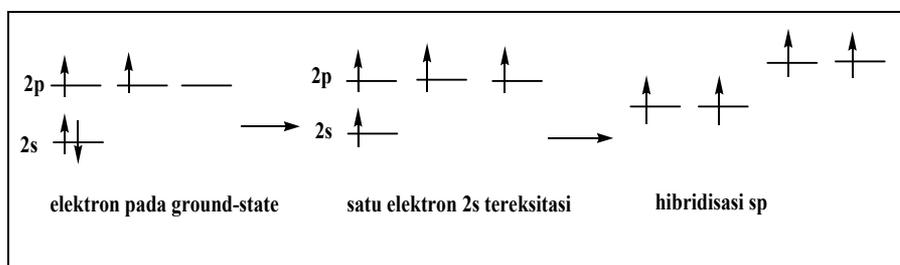


Gambar 1.10. orbital etena



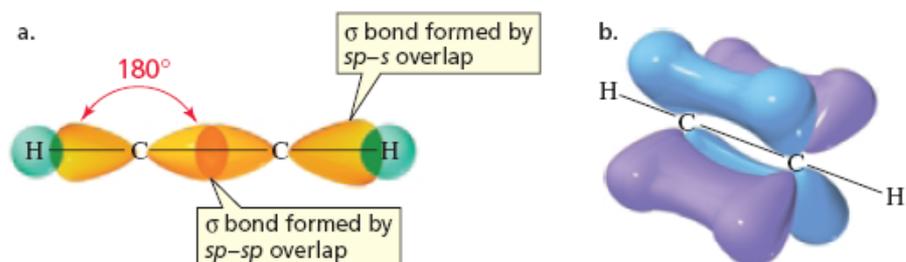
c. Hibridisasi sp

Atom karbon memiliki kemampuan membentuk tiga macam ikatan, yaitu ikatan tunggal, rangkap dua dan rangkap tiga. Asetilena, C_2H_2 , contoh paling sederhana dari ikatan karbon-karbon rangkap tiga. Di samping dapat berkombinasi dengan dua atau tiga orbital p , hibrida orbital $2s$ juga dapat berkombinasi dengan satu orbital p .



Gambar 1.11. Konfigurasi elektron atom karbon yang terhibridisasi sp

Orbital sp memiliki bangun ruang linear dengan sudut ikatan H-C-C sebesar 180° yang telah terverifikasi dari hasil eksperimental. Panjang ikatan hidrogen-karbon sebesar 1.06\AA dan panjang ikatan karbon-karbon adalah 1.20\AA .



(a) Ikatan σ C-C terbentuk karena overlap orbital sp-sp dan ikatan C-H dibentuk karena overlap orbital sp-s. (b) dua ikatan π karbon-karbon terbentuk melalui overlap orbital p yang berhadap-hadapan antara atom karbon yang satu dengan atom karbon lainnya.

Tabel 1.4 Karakteristik ikatan beberapa senyawa organik

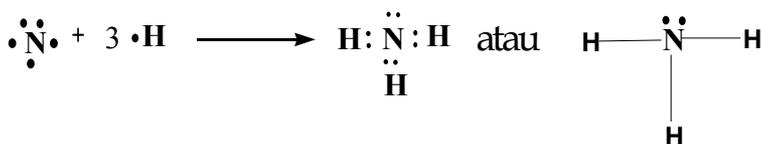
Molekul	Ikatan	Kekuatan ikatan (kcal/mol)	Panjang ikatan (Å)
Metana, CH ₄	C _{sp³} -C _{sp³}	104	1.10
Etana, CH ₃ -CH ₃	C _{sp³} -C _{sp³}	88	1.54
	C _{sp³} -H _{1s}	98	1.10
Etena, CH ₂ =CH ₂	C _{sp²} -C _{sp²}	152	1.33
	C _{sp²} -H _{1s}	103	1.076
Etuna, HC≡CH	C _{sp} -C _{sp}	200	1.20
	C _{sp} -H _{1s}	125	1.06

2. Atom Nitrogen

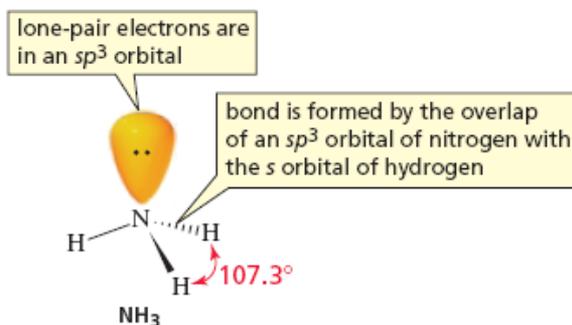
Ikatan kovalen tidak hanya terbentuk dalam senyawa karbon, tetapi juga dapat dibentuk oleh atom-atom lain. Semua ikatan

kovalen yang dibentuk oleh unsur-unsur dalam tabel periodik dapat dijelaskan dengan orbital hibrida. Secara prinsip, pembentukan hibrida sama dengan pada atom karbon.

Amonia, NH_3 , salah satu contoh molekul yang mengandung ikatan kovalen yang melibatkan atom nitrogen. Atom nitrogen memiliki konfigurasi *ground-state*: $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$, dan memungkinkan atom nitrogen berikatan dengan tiga atom hidrogen.

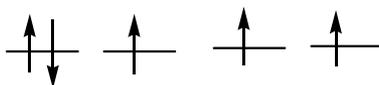


Gambar 1.12. Pembentukan ikatan kovalen pada nitrogen sp^3



Ketika terdapat tiga elektron tak berpasangan mengisi orbital $2p$, ini memungkinkan orbital $1s$ dari hidrogen untuk overlap dengan orbital $2p$ tersebut membentuk ikatan sigma. Sudut ikatan yang terbentuk adalah 107.3° , mendekati sudut tetrahedral (109.5°). Nitrogen memiliki lima elektron pada kulit terluarnya. Pada hibridisasi sp^3 , satu

orbital sp^3 diisi oleh dua elektron dan tiga orbital sp^3 diisi masing-masing satu elektron.

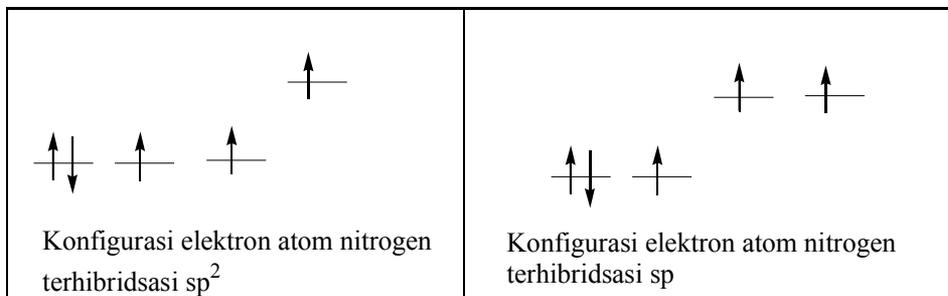
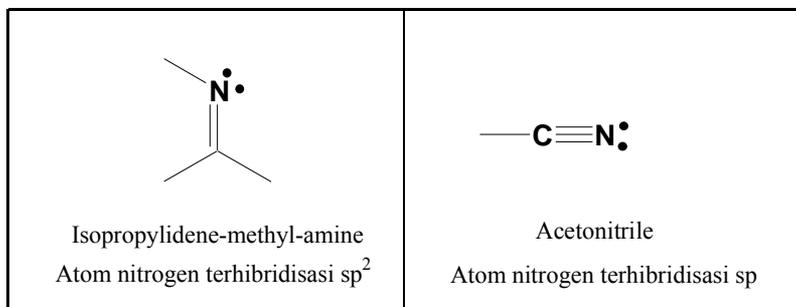


hibridisasi sp^3

Gambar 1.13. Konfigurasi elektron atom nitrogen sp^3

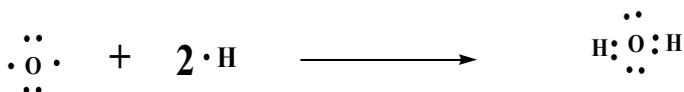
Ikatan sigma terbentuk dari overlap orbital hibrida sp^3 yang tidak berpasangan tersebut dengan orbital $1s$ dari hidrogen menghasilkan molekul ammonia. Dengan demikian, ammonia memiliki bentuk geometri tetrahedral yang mirip dengan metana. Ikatan N-H memiliki panjang 1.01 Å dan kekuatan ikatan 103 kkal/mol.

Nitrogen memiliki tiga elektron tak berpasangan pada orbital hibrid sp^3 , ketika satu elektron dalam orbital hibrida tersebut tereksitasi ke orbital p maka terbentuk hibrida baru, yaitu sp^2 . Elektron pada orbital p digunakan untuk membentuk ikatan π . Jadi, atom nitrogen yang terhibridisasi sp^2 memiliki satu ikatan π yang digunakan untuk membentuk ikatan rangkap dua, mirip dengan molekul etena. Apabila elektron yang tereksitasi ke orbital p ada dua maka nitrogen memiliki kemampuan membentuk dua ikatan π atau satu ikatan rangkap tiga (hibridisasi sp).

Gambar 1.14. Konfigurasi elektron atom nitrogen sp^2 dan sp Gambar 1.15. Contoh molekul dengan atom N terhibridisasi sp^2 dan sp

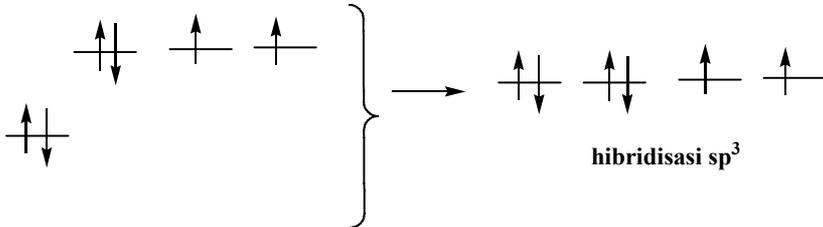
3. Atom Oksigen

Elektron pada ground-state atom oksigen memiliki konfigurasi: $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$, dan oksigen merupakan atom divalen.



Gambar 1.16. Molekul air

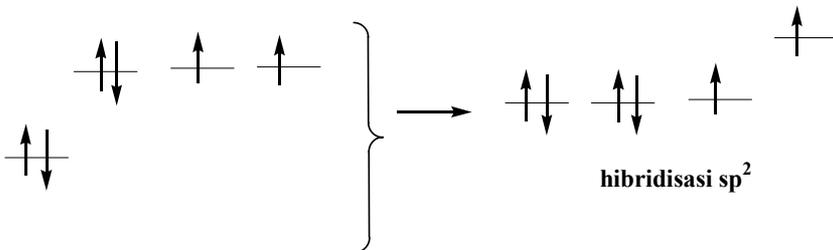
Dengan melihat konfigurasi elektronnya, dapat diprediksi bahwa oksigen mampu membentuk dua ikatan sigma karena pada kulit terluarnya terdapat dua elektron tak berpasangan ($2p_y$ dan $2p_z$).



Gambar 1.17. Konfigurasi elektron oksigen sp^3

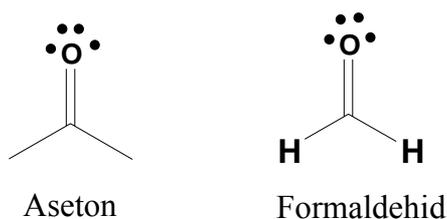
Air adalah contoh senyawa yang mengandung oksigen sp^3 . sudut ikatan yang terbentuk sebesar 104.5° . diperkirakan bahwa orbital dengan pasangan elektron bebas menekan sudut ikatan H-O-H, sehingga sudut yang terbentuk lebih kecil dari sudut ideal (109.5°), seperti halnya pasangan elektron bebas dalam ammonia menekan sudut ikatan H-N-H.

Oksigen juga dapat terhibridisasi sp^2 , yaitu dengan mempromosikan satu elektronnya ke orbital p.



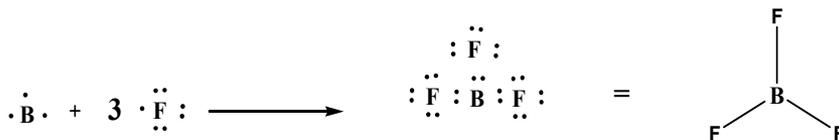
Gambar 1.18. Konfigurasi elektron oksigen sp^2

Dalam kondisi ini, oksigen hanya memiliki satu ikatan sigma, tetapi juga memiliki satu ikatan pi. Contoh molekul yang memiliki atom oksigen terhibridisasi sp^2 adalah pada senyawa-senyawa karbonil.



Gambar 1.19. Contoh senyawa dengan atom oksigen terhibridisasi sp^2

Satu contoh terakhir dari hibridisasi orbital yang sering ditemukan adalah boron trifluorida, BF_3 . Boron hanya memiliki tiga elektron di kulit terluarnya ($1s^2 2s^2 2p_x^1$), hal ini berarti bahwa boron hanya dapat membentuk paling banyak tiga ikatan. Kita dapat mempromosikan elektron pada orbital $2s$ ke orbital $2p_y$, akan tetapi tidak mungkin melengkapi boron dengan elektron oktet.



Boron tidak memiliki pasangan elektron bebas, sehingga terdapat satu orbital p ($2p_z$) yang kosong. Molekul BF_3 yang terbentuk memiliki geometri planar, sehingga dapat dikatakan bahwa boron terhibridisasi sp^2 .

2

IKATAN KOVALEN POLAR; ASAM-BASA

A. Polarisasi dan Elektronegativitas

B. Momen Dipol

C. Muatan Formal

D. Asam-Basa: Bronsted-Lowry

E. Asam-Basa: Lewis

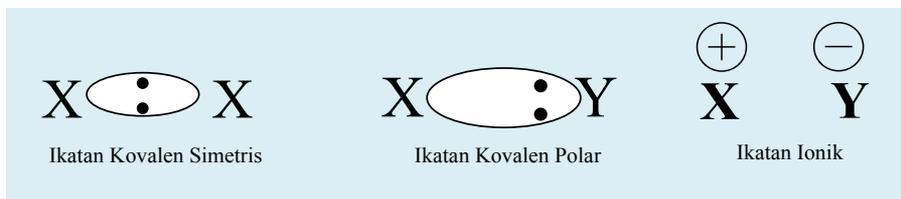
F. Asam-Basa Organik

G. Resonansi

H. Menggambar Struktur Kimia

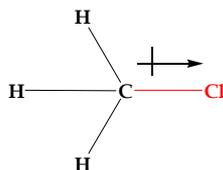
A. Polarisasi dan Elektronegativitas

Pada bab ini, kita akan mempelajari lebih lanjut tentang ikatan ionic dan ikatan kovalen. Ikatan dalam natrium klorida adalah ikatan ionic. Natrium menransfer elektron ke klorin menghasilkan Na^+ dan Cl^- , yang akan terikat satu sama lain karena adanya gaya tarik elektrostatik yang kuat. Ikatan C-C dalam etana merupakan contoh ikatan kovalen. Elektron dalam ikatan tersebut dimiliki bersama oleh kedua atom C. Akibatnya terjadi distribusi elektron yang simetris di dalam ikatan. Ikatan kovalen polar artinya elektron ikatan dipegang lebih kuat oleh salah satu atom, mengakibatkan distribusi elektron di antara kedua atom tidak simetris.



Gambar 2.1 Beberapa macam bentuk ikatan

Polaritas ikatan ditentukan oleh elektronegativitas atom-atom yang terlibat. Seperti yang terlihat pada tabel 2.1, karbon dan hidrogen memiliki elektronegativitas yang mirip, sehingga ikatan C-H relatif nonpolar. Unsur-unsur yang berada pada bagian kanan dalam tabel periodik, seperti oksigen, fluorin, dan klorin memiliki kemampuan menarik elektron (elektronegativitas) lebih besar dibandingkan dengan karbon. Dengan demikian, ketika atom karbon berikatan dengan salah satu dari atom tersebut maka terbentuk ikatan yang terpolarisasi. Elektron akan cenderung tertarik ke atom yang lebih elektronegatif. Dalam molekul tersebut, atom karbon bermuatan parsial positif (δ^+) dan atom yang lebih elektronegatif bermuatan parsial negatif (δ^-). Contohnya, ikatan C-Cl adalah ikatan polar.



Gambar 2.2 Klorometana

Tanda panah \rightarrow digunakan untuk menunjukkan arah polaritas. Berdasarkan kesepakatan, arah pergerakan elektron searah dengan arah panah.

Unsur-unsur yang berada pada bagian kiri dalam tabel periodik bersifat kurang elektronegatif dibandingkan karbon. Dengan demikian, ketika karbon berikatan dengan mereka, elektron akan cenderung tertarik ke karbon dan mengakibatkan atom karbon bermuatan parsial negatif.

Tabel 2.1 Elektronegativitas beberapa unsur

IA	IIA	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA
H 2.1								
Li 1.0	Be 1.5			B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0
Na 0.9	Mg 1.2			Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0
K 0.8	Ca 1.0							Br 2.8
								I 2.5

Diagram menunjukkan arah peningkatan elektronegativitas: panah horizontal ke kanan dan panah vertikal ke atas.

Ketika kita membicarakan tentang kemampuan atom menyebabkan polarisasi ikatan, kita gunakan istilah efek induksi. Unsur-unsur elektropositif seperti litium dan magnesium menginduksi pemberian elektron, sedangkan unsur-unsur

elektronegatif seperti oksigen dan klorin menginduksi penarikan elektron. Efek induksi sangat penting untuk memahami reaktivitas suatu senyawa.

B. Momen Dipol

Ketika terjadi ikatan polar maka molekul yang terbentuk juga bersifat polar. Nilai polaritas secara keseluruhan dihasilkan dari polaritas ikatan dan pengaruh elektron bebas dalam molekul. Ukuran kuantitas dari polaritas suatu molekul disebut momen dipol. Momen dipol (μ), didefinisikan sebagai besarnya muatan (e) dikali jarak antar pusat (d), dan diberi satuan debye (D).

$$\mu = e \times d \times 10^{18}$$

di mana e = muatan elektrik dalam unit elektrostatik (esu)

d = jarak dalam sentimeter (cm)

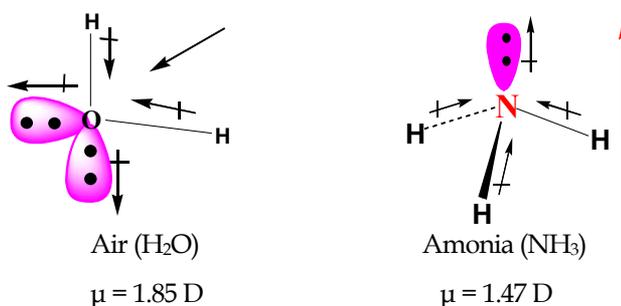
Sebagai contoh, jika satu proton dan satu elektron (muatan $e = 4.8 \times 10^{-10}$ esu) sedangkan jarak keduanya adalah 1 Å, sehingga momen dipolnya sebesar:

$$\mu = e \times d \times 10^{18}$$

$$\mu = (4.8 \times 10^{-10}) \times (1.0 \times 10^{-8} \text{ cm}) \times 10^{18}$$

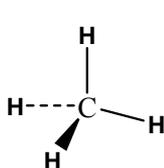
$$\mu = 4.8 \text{ D}$$

Natrium klorida memiliki momen dipol sangat besar karena terikat secara ionik. Nitrometana (CH_3NO_2) juga memiliki momen dipol yang besar karena memiliki dua muatan formal (dipolar). Air dan amonia juga memiliki momen dipol yang cukup besar. Pada tabel 2.1 terlihat bahwa oksigen dan nitrogen memiliki kecenderungan menarik elektron lebih besar dibandingkan hidrogen. Lagi pula pada oksigen dan nitrogen terdapat pasangan elektron bebas yang dapat memperbesar momen dipol.



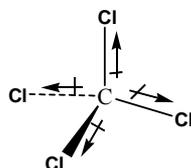
Gambar 2. 8. Momen dipol air dan amonia

Besarnya momen dipol dari beberapa senyawa disajikan dalam tabel 2.2. Metana dan etana memiliki momen dipol sama dengan 0 (nol) atau tidak memiliki momen dipol. Hal ini dikarenakan strukturnya simetris, dan elektronegativitasan C dan H mirip. Tetraklorometana juga memiliki momen dipol 0, selain dikarenakan strukturnya yang simetris juga karena gaya tarik di dalam ikatannya saling meniadakan, sehingga resultan gaya yang ditimbulkan sama dengan 0 (nol).



Metana

$$\mu = 0$$



Tetraklorometana

$$\mu = 0$$

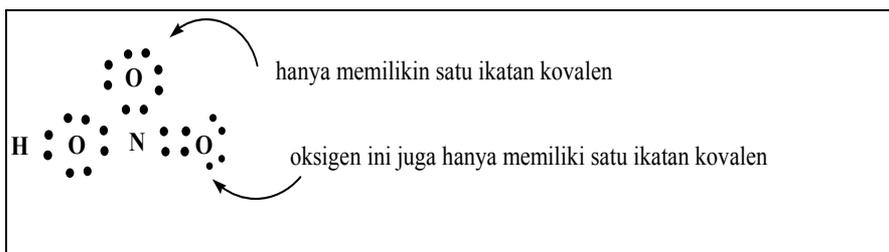
Gambar 2.4. Momen dipol dari metana dan tetraklorometan

Tabel 2.2 Momen dipol dari beberapa senyawa

Senyawa	Momen dipol (D)	Senyawa	Momen dipol (D)
NaCl	9.0	CH ₄	0
 Nitrometana	3.46	CCl ₄	0
CH ₃ Cl	1.87	CH ₃ CH ₃	0
H ₂ O	1.85	 Benzena	0
CH ₃ OH	1.70	BF ₃	0
 Diazometana	1.50		
NH ₃	1.47		

C. Muatan Formal

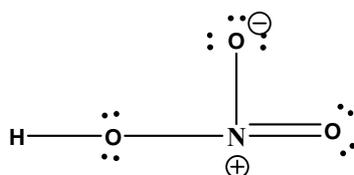
Dalam beberapa molekul, beberapa unsur memperlihatkan ikatan kovalen dengan jumlah yang tidak lazim. Dan menggambarkan struktur Lewis dengan benar dari senyawa-senyawa ini ternyata tidak dimungkinkan, kecuali bila kita memberikan muatan elektrostatik yang disebut **muatan formal** kepada beberapa unsur dalam molekul tersebut. Perhatikan struktur Lewis dari asam nitrat:



Gambar 2.5 Asam Nitrat

Terdapat tiga oksigen yang terikat pada atom nitrogen. Atom nitrogen dan ketiga atom oksigen telah memiliki oktet lengkap, namun salah satu atom oksigen hanya diikat oleh satu ikatan kovalen bukannya dua ikatan seperti biasanya. Di dalam ikatan kovalen, masing-masing atom menyumbang satu elektron. Apabila semua elektron dalam ikatan kovalen dibagi untuk tiap atom, maka oksigen yang memiliki satu ikatan kovalen akan memiliki elektron valensi 7. Padahal elektron valensi oksigen netral adalah 6, sehingga oksigen

tersebut diberi muatan elektrostatis, atau muatan formal sebesar -1. Demikian juga dengan nitrogen yang hanya akan memiliki 4 elektron valensi, kurang 1 elektron dari elektron valensi nitrogen netral. Oleh karena itu, nitrogen diberi muatan formal = +1.



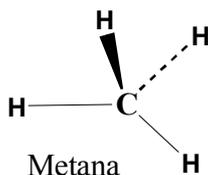
Gambar 2.6. Struktur Lewis asam nitrat

Muatan formal dapat dihitung menggunakan rumus:

$$\text{Muatan formal} = \text{jumlah } e^- \text{ valensi atom netral} - \frac{1}{2} (\text{jumlah } e^- \text{ ikatan}) - (\text{jumlah } e^- \text{ bebas})$$

Contoh:

1. Muatan formal atom karbon dalam metana



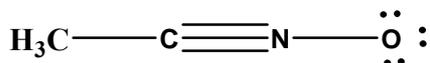
$$\text{Elektron valensi C} = 4$$

$$\text{Elektron ikatan C} = 8$$

$$\text{Elektron bebas C} = 0$$

$$\text{Jadi muatan formal atom C dalam metana} = 4 - \frac{1}{2} (8) - 0 = 0$$

2. Asetonitriloksida



Berapa muatan formal dari atom N dan O pada molekul di atas?

Jawab: a. Atom N

b. Atom O

Elektron valensi N = 5

Elektron valensi O = 6

Elektron ikatan N = 8

Elektron ikatan O = 2

Elektron bebas N = 0

Elektron bebas O = 6

Jadi muatan formal atom N = $5 - 8/2 - 0 = +1$

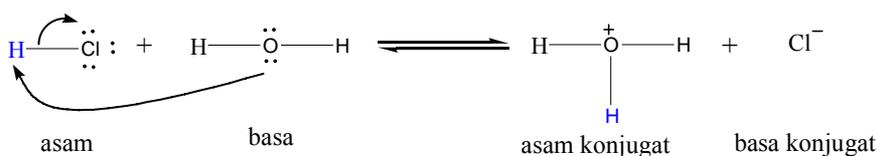
Jadi muatan formal atom O = $6 - 2/2 - 6 = -1$

Jadi, dalam molekul asetonitriloksida terdapat muatan positif pada atom nitrogen dan muatan negatif pada atom oksigen. Meskipun asetonitriloksida merupakan molekul netral, tetapi terdapat muatan yang spesifik pada atom-atomnya. Kita dapat menyebut molekul tersebut sebagai molekul dipolar.

D. Asam dan Basa: Bronsted-Lowry

Konsep penting yang berhubungan dengan elektronegativitas dan polaritas adalah konsep asam dan basa. Sifat-sifat kimia dari suatu senyawa dapat dijelaskan oleh sifat asam basa dari senyawa yang bersangkutan.

Menurut definisi Bronsted-Lowry, suatu senyawa bersifat **asam** jika dapat menyumbangkan proton (H^+), sedangkan **basa** berarti senyawa yang dapat menerima proton (H^+). Contohnya, asam klorida (HCl) dilarutkan dalam air maka akan terjadi reaksi asam-basa. Asam klorida akan memberikan proton kepada molekul air. Hasilnya adalah H_3O^+ dan Cl^- yang disebut asam konjugat dan basa konjugat. Asam-asam mineral lain seperti asam sulfat, asam nitrat, dan hidrogen bromida dapat bertindak sebagai donor proton, oleh karenanya bersifat asam. Demikian juga dengan asam-asam karboksilat.



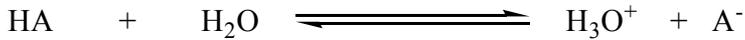
Gambar 2.7. Contoh reaksi asam-basa Bronsted-Lowry

Asam-Basa Bronsted Lowry

Asam : Spesies dengan kecenderungan menyumbangkan proton

Basa : Spesies dengan kecenderungan menerima proton

Asam klorida merupakan asam kuat, sehingga reaksi cenderung ke arah kanan (terion) atau bisa dikatakan reaksinya irreversibel. Untuk asam-asam lemah, misalnya asam asetat bereaksi reversibel dengan air. Proses kesetimbangan reaksi dapat dijelaskan menggunakan konstanta kesetimbangan (K_{eq} ; *equilibrium constants*).



$$K_{eq} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{A}^-]}{[\text{HA}] [\text{H}_2\text{O}]}$$

Di mana HA adalah asam

CATATAN: Di dalam larutan air, asam klorida (dan asam kuat lainnya) memiliki pH lebih rendah dibandingkan asam asetat (dan asam lemah lainnya) karena asam klorida terdisosiasi lebih besar sehingga menghasilkan ion hidronium (H_3O^+) lebih banyak.

Dalam larutan air, konsentrasi air cenderung tidak berubah, yaitu sekitar 55.5 M. Dengan demikian kita memperoleh persamaan baru yang disebut konstanta keasaman (**Ka**; *acidity constants*). Konstanta keasaman diperoleh dengan mengalikan konstanta kesetimbangan dengan konsentrasi air.

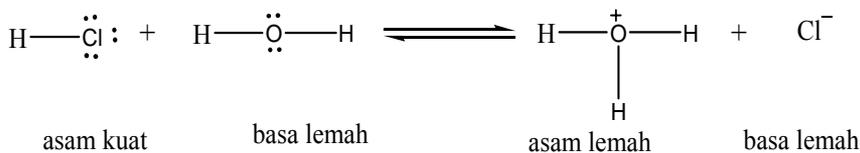
$$K_a = K_{eq} [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Asam-asam kuat memiliki konstanta keasaman besar karena kesetimbangan bergeser ke arah kanan, sedangkan asam-asam lemah memiliki konstanta keasaman kecil. Umumnya keasaman dilambangkan dengan pKa yang merupakan nilai negatif logaritma dari konstanta keasaman.

$$\text{pKa} = -\log K_a$$

Dengan demikian, asam-asam kuat memiliki nilai pKa rendah, sedangkan asam-asam lemah memiliki pKa tinggi.

Sejauh ini yang dibicarakan adalah tentang keasaman, tetapi konsep yang sama dapat digunakan untuk menentukan kebasaan relatif suatu senyawa. Basa konjugat dari asam kuat adalah basa lemah, karena memiliki afinitas yang kecil terhadap proton. Sebaliknya, basa konjugat dari asam lemah adalah basa kuat, karena memiliki afinitas yang besar terhadap proton. Contohnya, ion klorida (Cl^-) adalah basa lemah, karena merupakan basa konjugat dari asam kuat (HCl). Ion asetat adalah basa lebih kuat karena merupakan basa konjugat dari asam lemah (asam asetat).



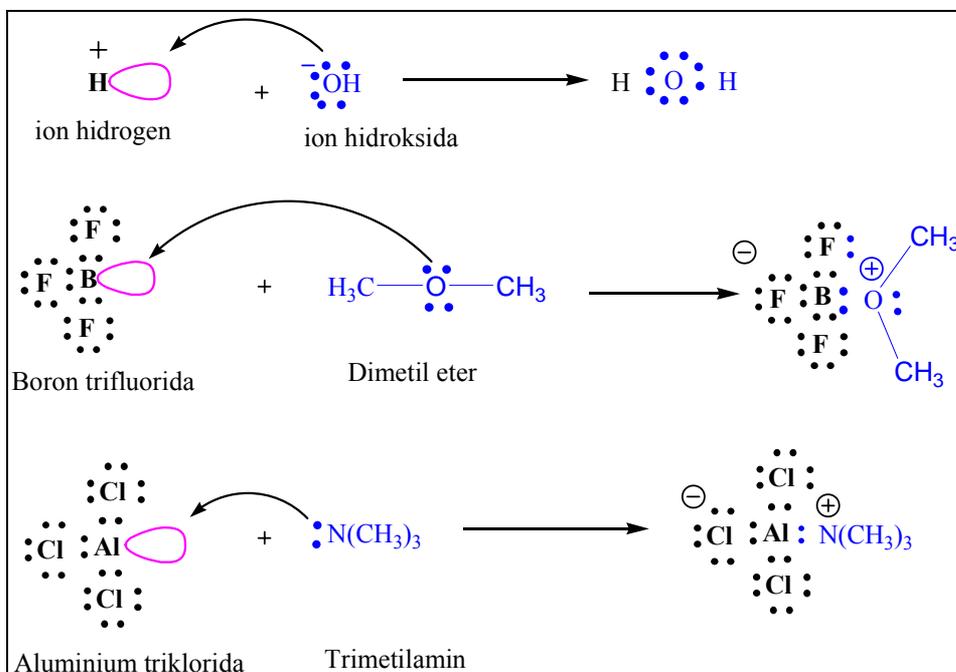
Gambar 2.8. Contoh asam-basa dan konjugatnya

E. Asam dan Basa: Lewis

Asam Lewis adalah senyawa yang dapat bertindak sebagai akseptor/ penerima pasangan elektron, sedangkan basa Lewis berarti senyawa yang dapat bertindak sebagai donor/ pemberi pasangan elektron. Konsep asam-basa Lewis sangat luas digunakan bukan hanya senyawa pemberi atau penerima proton saja tapi juga dapat

diterapkan pada senyawa lain. Proton (ion hidrogen) merupakan asam Lewis karena dapat menerima sepasang elektron supaya dapat stabil. Demikian pula senyawa BF_3 dan AlCl_3 juga merupakan asam Lewis, karena memiliki orbital-orbital kosong yang dapat menerima sepasang elektron dari basa Lewis.

Boron tetravalen seperti BF_3 memiliki enam elektron pada kulit terluarnya, sehingga masih ada satu orbital kosong yang dapat menerima pasangan elektron dari senyawa donor elektron. Hal yang sama juga terjadi untuk AlCl_3 , di mana Al juga hanya memiliki enam elektron pada kulit terluarnya, sehingga dapat bertindak sebagai asam Lewis yang kuat.



Gambar 2.9. Contoh asam-basa Lewis

Asam-Basa Lewis

Asam: Spesies yang memiliki kecenderungan menerima elektron

Basa: Spesies yang memiliki kecenderungan memberikan elektron

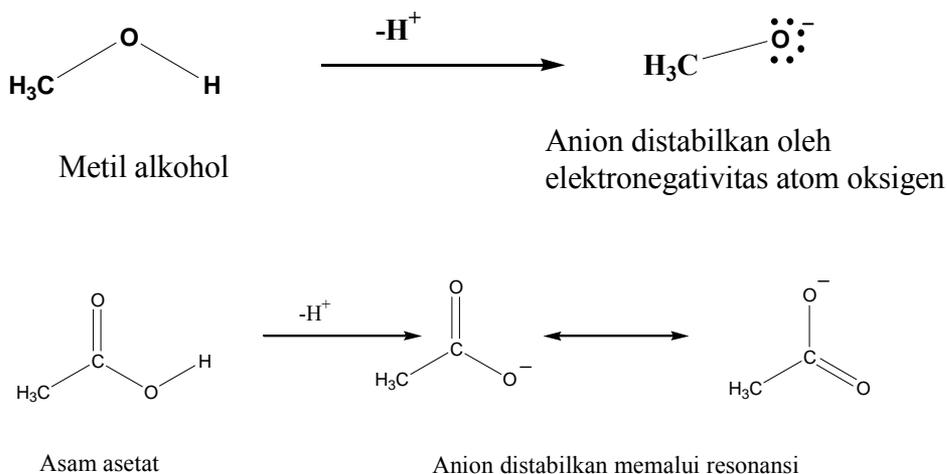
F. Asam dan Basa Organik

a. Asam Organik

Asam organik dicirikan oleh adanya atom hidrogen yang terpolarisasi positif. Terdapat dua macam asam organik, yang pertama adanya atom hidrogen yang terikat dengan atom oksigen, seperti pada

metil alkohol dan asam asetat. Kedua, adanya atom hidrogen yang terikat pada atom karbon di mana atom karbon tersebut berikatan langsung dengan gugus karbonil (C=O), seperti pada aseton.

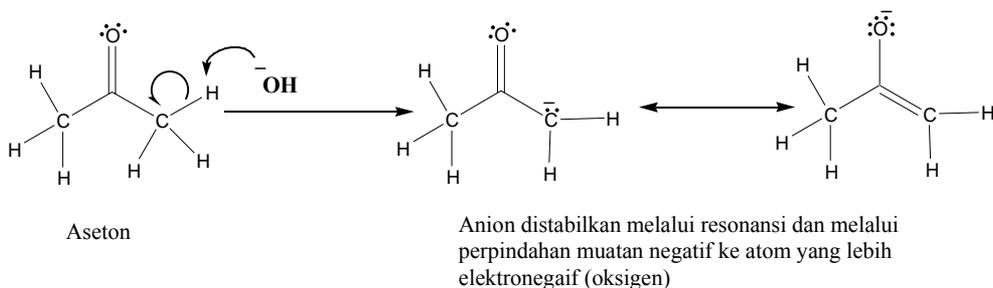
Metil alkohol mengandung ikatan O-H dan karenanya bersifat asam lemah, asam asetat juga memiliki ikatan O-H yang bersifat asam lebih kuat. Asam asetat bersifat asam yang lebih kuat dari metil alkohol karena basa konjugat yang terbentuk dapat distabilkan melalui resonansi, sedangkan basa konjugat dari metil alkohol hanya distabilkan oleh keelektronegativitasan dari atom oksigen.



Gambar 2.10. Perbandingan keasaman metil alkohol dengan asam asetat

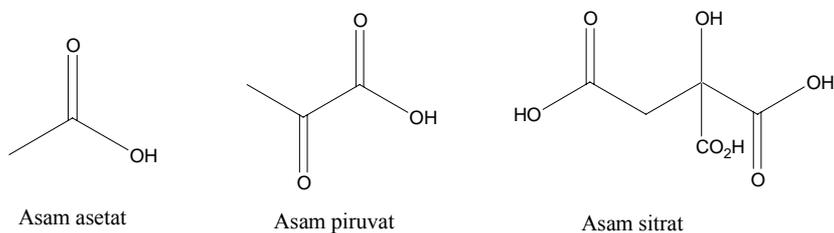
Keasaman aseton diperlihatkan dengan basa konjugat yang terbentuk distabilkan dengan resonansi. Dan lagi, data dari bentuk

resonannya menyetabilkan muatan negatif dengan memindahkan muatan tersebut pada atom oksigen.



Gambar 2.11. Keasaman aseton

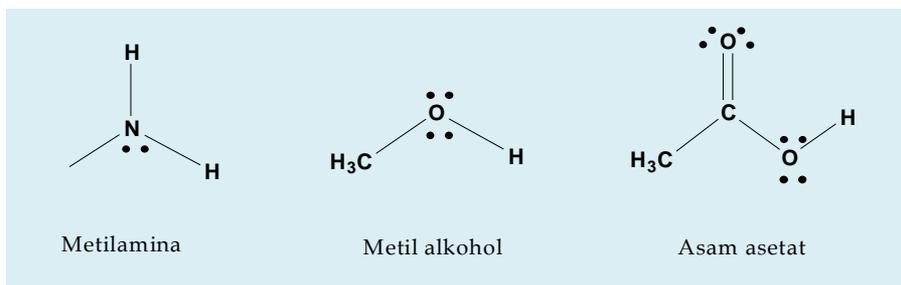
Senyawa yang disebut dengan asam karboksilat, memiliki gugus $-\text{COOH}$, terdapat sangat banyak di dalam organisme hidup dan terlibat dalam jalur-jalur reaksi metabolik. Asam asetat, asam piruvat, dan asam sitrat adalah contohnya. Perlu dicatat bahwa pH fisiologis adalah sekitar 7,3, sehingga asam karboksilat sebagian besar terdapat sebagai anionnya, yaitu anion karboksilat, $-\text{COO}^-$.



Gambar 2.12. beberapa contoh senyawa asam karboksilat

b. Basa Organik

Basa organik dicirikan dengan adanya atom dengan pasangan elektron bebas yang dapat mengikat proton. Senyawa-senyawa yang mengandung atom nitrogen adalah salah satu contoh basa organik, tetapi senyawa yang mengandung oksigen dapat pula bertindak sebagai basa ketika direaksikan dengan asam yang cukup kuat. Perlu dicatat bahwa senyawa yang mengandung atom oksigen dapat bertindak sebagai asam maupun basa, tergantung lingkungannya. Misalnya aseton dan metil alkohol dapat bertindak sebagai asam ketika menyumbangkan proton, tetapi sebagai basa ketika atom oksigennya menerima proton.

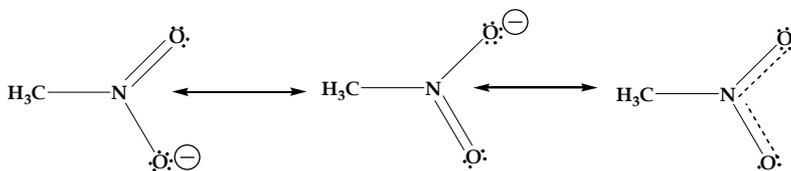


Gambar 2.13. Beberapa contoh basa organik

G. Resonansi

Kebanyakan struktur kimia dapat digambarkan dengan mudah menggunakan struktur Lewis maupun Kekule, akan tetapi masalah menarik akan muncul berhubungan dengan penggambaran struktur

resonansi. Mari kita lihat struktur nitrometana. Dengan menggambarkan struktur Lewis dari nitrometana, kita membutuhkan ikatan rangkap pada satu oksigen dan ikatan tunggal pada oksigen yang lainnya. Tetapi pada atom oksigen yang manakah akan kita tempatkan ikatan rangkap atau tunggal tersebut? Oksigen yang bawahkah, atau yang atas?

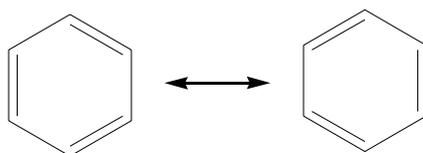


Gambar 2.14. Resonansi dalam nitrometana

Nitrometana memiliki dua atom oksigen yang berbeda apabila kita menggambarannya dengan struktur Lewis, padahal hasil eksperimen membuktikan bahwa kedua oksigen tersebut adalah ekuivalen. Kedua ikatan nitrogen-oksigen memiliki panjang ikatan yang sama, yaitu 122 pm, padahal panjang ikatan tunggal antara nitrogen-oksigen adalah 130 pm dan nitrogen-oksigen rangkap dua adalah 116 pm. Dengan kata lain, kedua struktur Lewis di atas adalah benar secara individual, tetapi struktur yang lebih tepat adalah intermediet dari keduanya. Bentuk intermediet tersebut dinamakan hibrida resonan. Masalah yang kemudian muncul adalah bahwa struktur Lewis dan struktur garis-ikatan tidak dapat menggambarkan dengan tepat bentuk dari hibrida resonan.

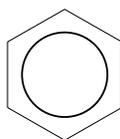
Kedua bentuk struktur Lewis secara individual disebut bentuk resonan, dan lambang dari resonansi adalah tanda panah dengan mata panah di kedua ujungnya (\longleftrightarrow). Perbedaan bentuk resonan hanya terdapat pada letak ikatan π dan pasangan elektron bebasnya. Atom-atom itu sendiri tidak mengalami perubahan posisi.

Contoh lain yang menggambarkan dengan jelas mengenai resonansi adalah struktur benzen. Benzen memiliki enam atom karbon ekovalen dan membentuk suatu cincin aromatis.



Gambar 2.15. Bentuk resonansi dari benzena

Masing-masing struktur benzen di atas adalah benar, tetapi akan lebih tepat digambarkan bentuk hibridanya, yaitu:



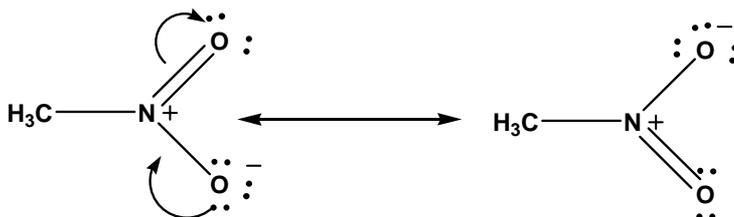
Gambar 2.16. Bentuk hibrida dari benzena

Aturan penggambaran bentuk resonansi

Untuk menggambarkan bentuk resonansi dengan benar, kita harus mematuhi beberapa aturan berikut ini:

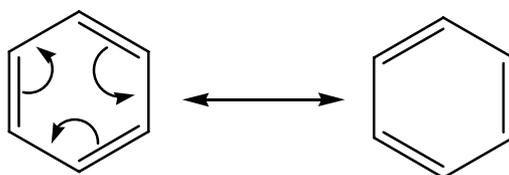
- Masing-masing bentuk resonansi adalah imajiner, tidak nyata. Bentuk yang nyata adalah bentuk hibrid.
- Bentuk resonansi hanya berbeda pada posisi ikatan π dan pasangan elektron bebas.

Dalam struktur resonansi tidak terjadi perubahan posisi atom. Lihat resonansi nitrometana, hanya posisi ikatan π dalam ikatan N=O dan pasangan elektron bebas dari O⁻ saja yang berbeda satu sama lain.



Gambar 2.17. Perpindahan ikatan π dan pasangan elektron bebas dalam nitrometana

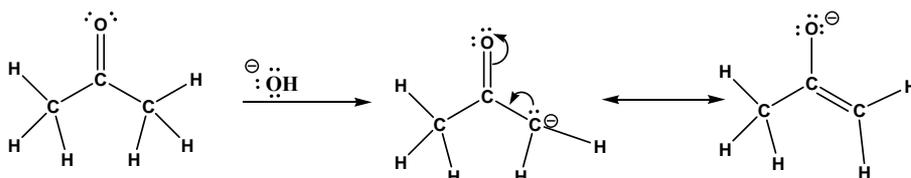
Hal yang sama juga terjadi dengan benzena. Elektron π dalam ikatan rangkap berpindah sebagaimana yang diperlihatkan dengan anak panah. Akan tetapi, atom karbon dan hydrogen tetap pada posisi masing-masing



Gambar 2.18. Perpindahan elektron π dalam benzena

c. Bentuk resonansi yang berbeda dari satu senyawa tidak memiliki ekivalensi

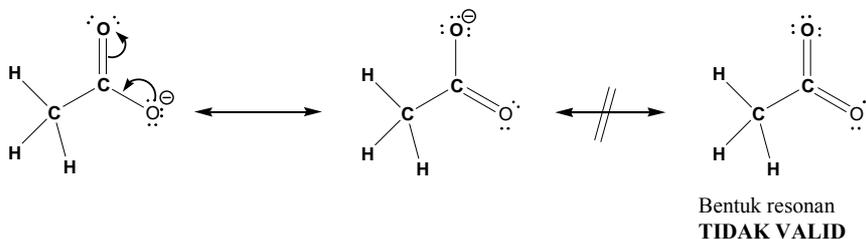
Contohnya adalah aseton yang direaksikan dengan suatu basa kuat. Hasilnya adalah anion aseton dan memiliki dua bentuk resonansi. Yang satu memiliki ikatan rangkap C=O dengan muatan negatif pada salah satu karbon, sedangkan bentuk keduanya memiliki ikatan rangkap C=C dan muatan negatif pada atom oksigen. Kedua bentuk resonansi tersebut tidak ekivalen, karenanya tidak memiliki bentuk hibrid dari kedua resonansi tersebut.



Gambar 2.19. Struktur resonansi dari aseton

d. Bentuk resonansi harus valid berdasarkan struktur Lewis, dan mematuhi aturan valensi normal

Struktur resonansi seperti halnya struktur senyawa lain, harus memenuhi aturan oktet. Salah satu contohnya adalah satu dari resonansi ion asetat tidak valid karena atom karbonnya memiliki lima ikatan dan sepuluh elektron ikatan



Gambar 2.20. Struktur resonansi dari anion asetat

e. Bentuk hibrida resonan lebih stabil dibandingkan bentuk resonan secara individual.

Dengan kata lain, resonansi akan mengarahkan pada stabilitas. Semakin banyak bentuk resonannya maka senyawa tersebut semakin stabil.

H. Menggambar Struktur Kimia

Kekule memberikan cara penggambaran struktur molekul menggunakan garis antara atom. Satu garis merepresentasikan sepasang elektron dalam ikatan. Penggambaran menggunakan struktur Kekule memiliki kelemahan dalam menggambarkan struktur yang sangat besar. Misalnya kolesterol, $C_{27}H_{46}O$, di dalamnya terdapat 77 ikatan kimia yang berbeda dengan jumlah total atom sebanyak 74. Oleh karena itu, dibuat suatu model penggambaran struktur yang baru:

- Atom karbon tidak diperlihatkan. Atom karbon secara tersembunyi berada pada tiap sudut dari dua garis (ikatan)

dan di akhir masing-masing garis. Atom karbon pada gugus fungsi diperlihatkan.

- Ikatan karbon-hidrogen umumnya tidak diperlihatkan.
- Atom-atom lain selain karbon dan hidrogen diperlihatkan.

Senyawa	Struktur Kekule
C_4H_{10} butana	
C_2H_3Cl kloroetena	
C_5H_8 2-metil-1,3-butadiena	
$C_9H_8O_4$ Aspirin	

Gambar 2. 21. Struktur Kekule beberapa senyawa

SOAL SOAL LATIHAN

1. Yang manakah pada struktur di bawah ini yang memiliki ikatan paling polar?



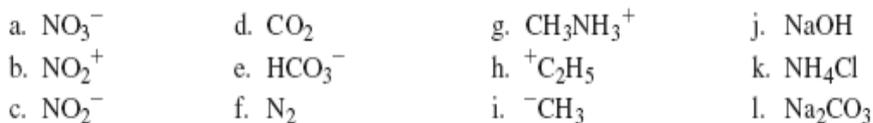
2. Diketahui struktur: LiH; HF; dan H₂

- b. Senyawa manakah yang bersifat polar?
c. Struktur manakah yang memiliki hidrogen paling positif?

3. Dengan menggunakan simbol δ^+ dan δ^- , tandailah polaritas atom-atom pada struktur di bawah ini!



4. Gambarlah struktur Lewis dari senyawa-senyawa di bawah ini!



5. Gambarlah dua struktur Lewis untuk C₂H₆O dan tiga struktur Lewis untuk C₃H₈O!

6. Gambarlah struktur di bawah ini dan perlihatkan semua ikatan kovalen dan pasangan elektron bebasnya!



7.

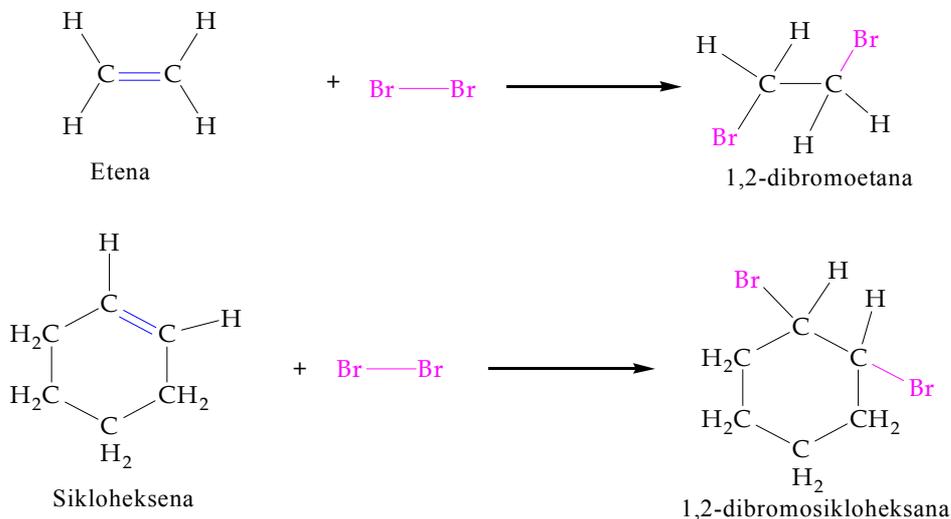
3

SENYAWA ORGANIK ALKANA DAN SIKLOALKANA

- A. Gugus Fungsi
- B. Alkana
 - 1. Tata nama
 - 2. Sifat-sifat alkana
 - 3. Gugus alkil
- C. Sikloalkana
 - 1. Tata nama
 - 2. Isomer Cis-Trans

A. Gugus Fungsi

Gugus fungsi ialah atom atau kelompok atom dalam molekul yang memiliki sifat-sifat kimia yang khas. Gugus fungsi yang sama dalam molekul yang berbeda dapat memperlihatkan perilaku kimia yang sama. Misalnya etena dan sikloheksena akan sama-sama menghasilkan produk reaksi adisi ketika direaksikan dengan Br_2 .



Gambar 3.1. Reaksi etena dan sikloheksena dengan Br₂

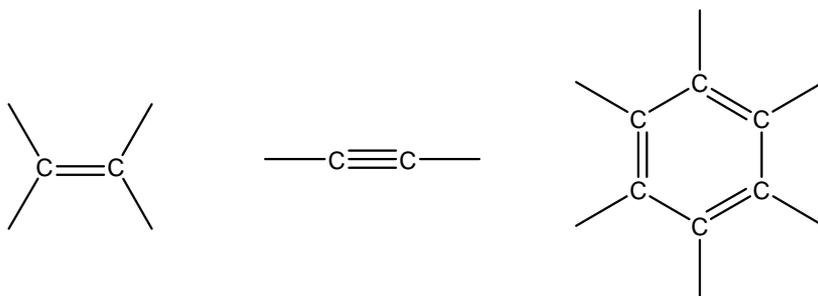
Maksud dari contoh di atas adalah reaktivitas setiap molekul organik, meskipun dengan molekul yang sangat besar, ditentukan oleh gugus fungsinya.

Gugus fungsi senyawa organik dapat berupa ikatan karbon-karbon rangkap dua atau rangkap tiga. Contoh gugus fungsi yang lain misalnya atom-atom halogen, oksigen, nitrogen, sulfur.

1. Gugus Fungsi Dengan Ikatan Rangkap Karbon-Karbon

Alkena, alkuna, dan arena (senyawa aromatis) memiliki ikatan rangkap karbon-karbon. Alkena memiliki ikatan rangkap dua, alkuna memiliki ikatan rangkap tiga, sedangkan arena memiliki

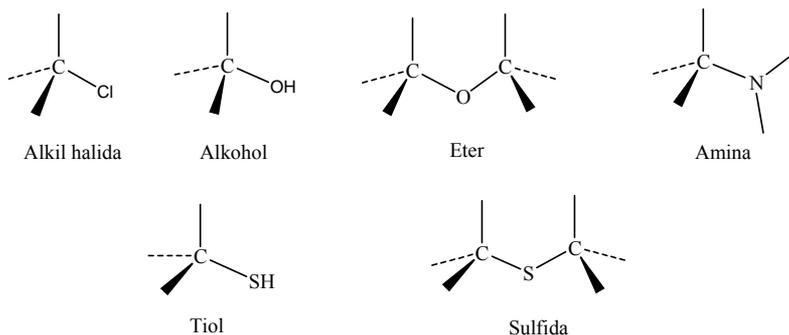
ikatan rangkap yang berselang-seling dengan ikatan tunggal dalam cincin yang beranggotakan enam karbon. Oleh karena kemiripan struktur, ketiga kelompok senyawa tersebut memiliki kemiripan sifat kimiawi.



Gambar. 3.2 Alkena, Alkuna, dan Arena

2. Gugus Fungsi Dengan Ikatan Tunggal Karbon dengan Atom Elektronegatif

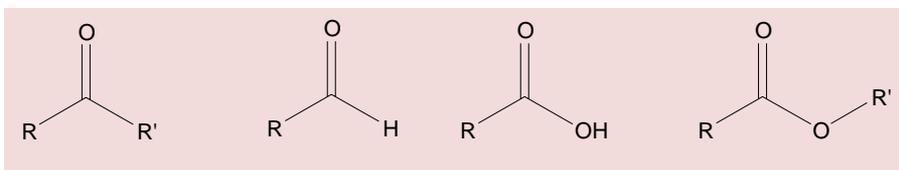
Atom-atom elektronegatif yang umumnya berikatan tunggal dengan atom karbon dalam sebuah gugus fungsi adalah halogen, oksigen, nitrogen, sulfur.



Gambar. 3.3. Beberapa struktur gugus fungsi

3. Gugus Fungsi dengan Ikatan Rangkap Karbon-Oksigen

Ikatan rangkap karbon-oksigen biasa disebut gugus karbonil ($C=O$). Gugus karbonil ada pada beberapa senyawa organik penting. Senyawa-senyawa ini memiliki kemiripan dalam beberapa hal, tetapi berbeda tergantung atom apa yang terikat dengan atom karbon karbonil. Aldehid, memiliki satu atom hidrogen yang terikat pada karbon karbonil, sedangkan atom yang terikat pada karbon karbonil pada senyawa keton adalah dua atom karbon. Pada asam karboksilat, memiliki gugus $-OH$ yang terikat pada karbon karbonil. Ester memiliki atom oksigen yang terikat pada karbon karbonil, sedangkan halida asam memiliki atom halogen yang terikat dengan karbon karbonil. Karbon karbonil memiliki muatan parsial positif, sedangkan atom oksigennya parsial negatif.



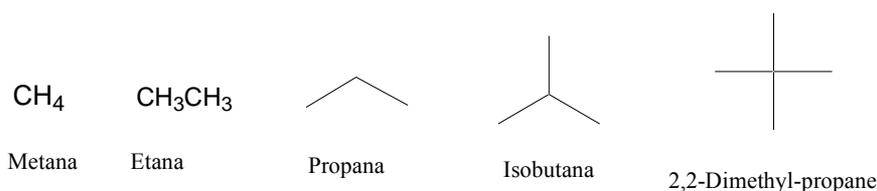
Gambar 3.4. Senyawa-senyawa karbonil

B. Alkana

1. Penamaan Alkana

Kita telah mempelajari bahwa ikatan tunggal yang terbentuk pada molekul etana adalah karena adanya overlap elektron sigma pada orbital karbon sp^3 . Senyawa yang hanya memiliki ikatan tunggal

karbon-karbon dan karbon-hidrogen, berapapun jumlah atom karbonnya, kita golongkan dalam kelompok senyawa alkana.



Gambar 3.5. Contoh senyawa-senyawa alkana

Alkana biasa disebut dengan senyawa hidrokarbon jenuh. Disebut hidrokarbon karena di dalamnya hanya terkandung atom karbon dan hidrogen. Disebut jenuh karena hanya memiliki ikatan tunggal C-H dan C-C saja. Alkana memiliki rumus umum $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, di mana n adalah bilangan asli yang menyatakan jumlah atom karbon. Alkana juga sering disebut sebagai senyawa alifatik (Yunani = *aleiphas* yang berarti lemak). Hal ini dikarenakan lemak-lemak hewani mengandung karbon rantai panjang yang mirip dengan alkana

Alkana dengan satu formula dapat membentuk beberapa struktur molekul. Misalnya alkana dengan empat atom karbon dapat membentuk normal butana dan isobutana, keduanya sama-sama memiliki rumus molekul C_4H_{10} . Hal yang sama juga terjadi untuk C_5H_{12} , dan seterusnya. Suatu senyawa yang memiliki jumlah dan macam atom sama tetapi berbeda dalam penataannya disebut dengan isomer. Isomer berasal dari bahasa Yunani; *isos* + *meros* yang berarti

terbuat dari bagian yang sama. Senyawa seperti butana dan isobutana hanya berbeda pada urutan atom yang terikat satu sama lainnya, disebut isomer konstitusional.

Isomer konstitusional tidak terbatas hanya untuk alkana, tetapi juga pada sebagian besar senyawa organik. Isomer konstitusional bisa berbeda pada susunan kerangka atom karbon (seperti pada butana dan isobutana), perbedaan gugus fungsi (seperti pada etanol dan dimetil eter), atau berbeda pada penempatan gugus fungsi (isopropilamina dan propilamina). Meskipun memiliki formula yang sama, sifat-sifat fisika kimia dari isomer biasanya berbeda.

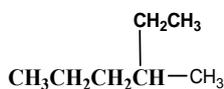
Alkana dapat digambarkan dengan menggunakan struktur terkondensasi. Semua ikatan dalam molekul diabaikan/ dihilangkan. Jika ada tiga atom hidrogen terikat pada satu karbon, digambar dengan CH_3 , jika dua hidrogen digambar dengan CH_2 , dan seterusnya. Dengan demikian kita dapat menggambar butana dengan struktur $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ atau $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$.

Alkana diberi nama berdasarkan jumlah atom karbonnya. Penamaan diambil dari bahasa Yunani, kecuali untuk satu hingga empat atom karbon, yaitu metana, etana, propana, dan butana. Akhiran ana ditambahkan pada akhir tiap nama untuk memberikan ciri bahwa senyawa tersebut adalah alkana. Selanjutnya, pentana berarti terdiri dari lima atom karbon, heksana terdiri dari enam karbon, dan seterusnya.

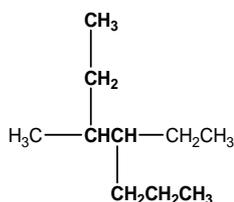
Ada beberapa tahap dalam penamaan alkana:

Tahap satu: Temukan rantai utama hidrokarbon

- a. Rantai utama adalah rantai hidrokarbon terpanjang yang ada dalam molekul.



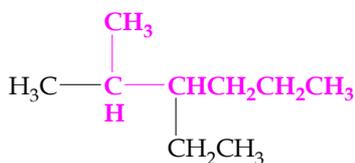
Dinamai sebagai heksana tersubstitusi



Dinamai sebagai heptana tersubstitusi

Gambar 3.6. Contoh penamaan suatu alkana

- b. Jika ada dua rantai yang sama panjang, pilih salah satu yang memiliki substituen lebih banyak

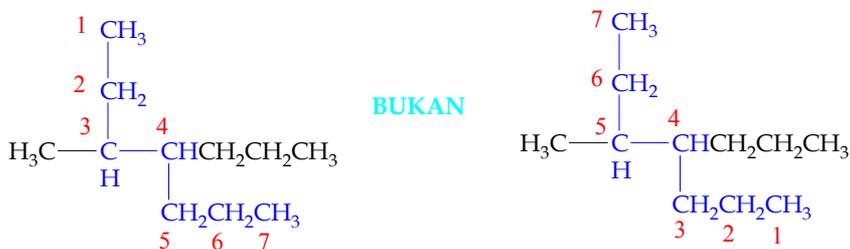


dinamai sebagai heksana dengan dua substituen, bukan sebagai heksana dengan satu substituen

Gambar 3.7. Pemilihan rantai terpanjang

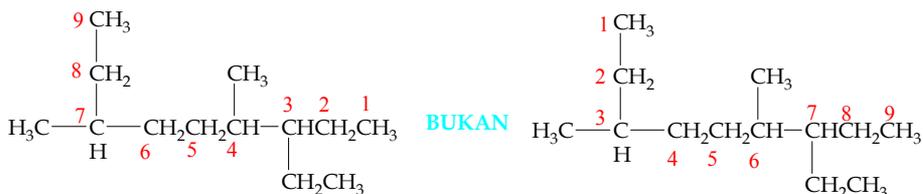
Tahap dua: Nomori atom-atom dalam rantai utama

- a. Mulailah dari ujung rantai yang paling dekat dengan rantai samping untuk memberi nomor urut pada rantai utama.



Gambar 3.8. Penomoran rantai utama

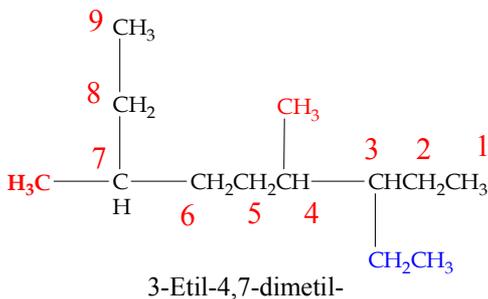
- b. Jika ada rantai samping dengan urutan yang sama dari kedua ujung, pilih salah satu ujung yang memiliki rantai samping kedua yang lebih dekat.



Gambar 3.9.

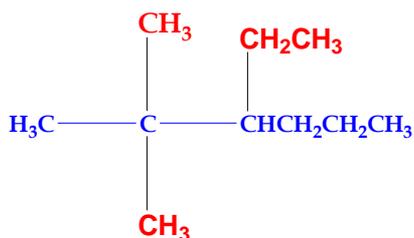
Tahap tiga: Identifikasi tiap substituen

- a. Beri nama rantai samping berdasarkan nomor urut dalam rantai utama



Gambar 3.10. Penamaan rantai samping

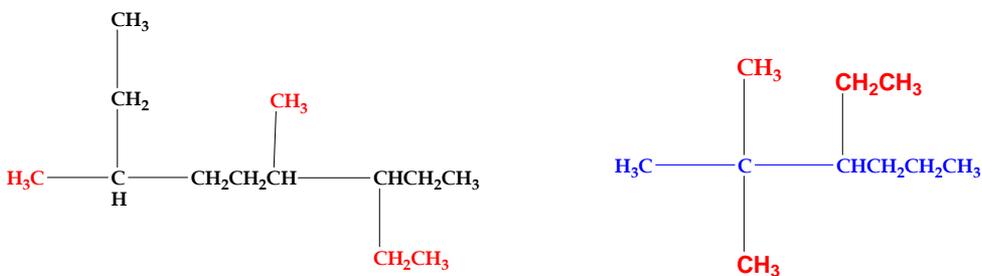
- b. Jika ada dua substituen terikat pada satu karbon, keduanya diberi nomor yang sama.



3-etil-2,2-dimetil-

Gambar 3.11. Penamaan rantai samping

Tahap empat: Tulis nama sebagai kata tunggal



3-Etil-4,7-dimetilnonana

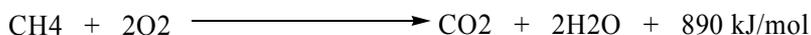
3-Etil-2,2-dimetilheksana

Gambar 3.12. Penamaan alkana lengkap dengan substituenya

2. Sifat-sifat Alkana

Alkana kadang kala diacu untuk parafin (Latin; *prum affinis*) yang berarti memiliki afinitas rendah. Hal ini sesuai dengan sifat alkana, yaitu memiliki afinitas yang rendah terhadap senyawa lain, dan relatif inert. Meskipun demikian, alkana dapat bereaksi dengan senyawa lain dalam kondisi yang sesuai.

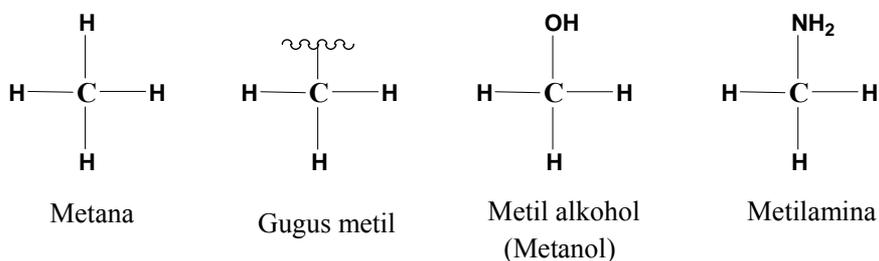
Alkana bereaksi dengan oksigen selama proses pembakaran, produknya adalah karbondioksida dan air serta membebaskan sejumlah energi dalam bentuk panas. Contohnya metana (gas alam) bereaksi dengan oksigen menurut reaksi:



Gambar 3.13. Reaksi pembakaran metana

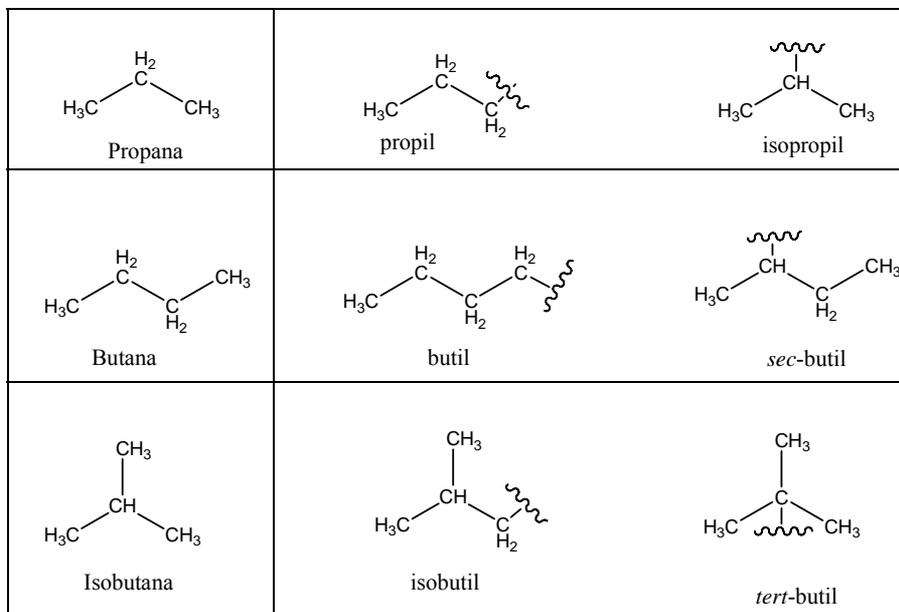
Selain itu, alkana juga dapat bereaksi dengan Cl_2 ketika campuran keduanya diradiasi dengan sinar ultraviolet. Tergantung pada jumlah kedua reaktan dan lama reaksi, produk substitusi hidrogen alkana oleh atom klorida menghasilkan campuran produk klorinasi. Contohnya, metana bereaksi dengan Cl_2 menghasilkan campuran produk yang terdiri dari CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 , dan CCl_4 menurut reaksi:

yang besar. Gugus alkil diberi nama sesuai dengan rantai alkananya dengan mengganti akhiran -ana menjadi -il. Contohnya alkil dari metana adalah metil, sedangkan etana yang kehilangan satu hidrogen disebut etil. Kombinasi antara alkil dengan gugus fungsi yang lain akan menghasilkan ribuan senyawa. Contohnya:



Gambar 3.15. Metana dan metil

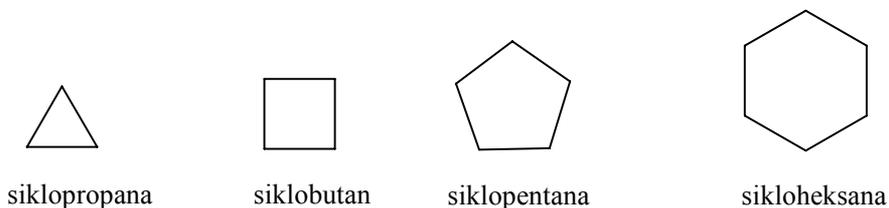
Gugus alkil dapat diperoleh dengan membebaskan hidrogen dari karbon terminal (ujung rantai) atau dari atom karbon internal (di tengah rantai). Ada empat macam atom karbon berdasarkan jumlah substituen karbon lain. Atom karbon yang mengikat satu karbon lain disebut karbon primer. Atom karbon yang mengikat dua atom karbon lain disebut karbon sekunder. Untuk karbon yang mengikat tiga karbon lain disebut karbon tersier, sedangkan jika mengikat empat karbon lain disebut karbon kuarterner. Jika atom hidrogen pada karbon-karbon tersebut dihilangkan maka ada tiga kemungkinan gugus alkil yang terbentuk, yaitu alkil primer, sekunder, dan tersier. Alkil kuarterner tidak mungkin terbentuk, karena karbon kuarterner sudah tidak mengikat hidrogen lagi.



Gambar 3.16. Beberapa contoh alkana dengan gugus alkil yang dapat dibentuknya

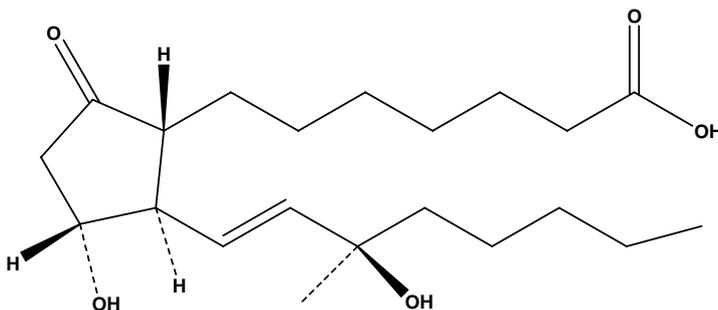
C. Sikloalkana: Isomer Cis-Trans dalam Sikloalkana

Selain alkana dengan rantai terbuka, di alam juga terdapat alkana dalam bentuk cincin. Senyawa tersebut dinamakan sikloalkana atau senyawa alisiklik (alifatik siklik). Apabila cincin sikloalkana adalah $-\text{CH}_2-$ maka senyawa tersebut memiliki rumus umum $(\text{CH}_2)_n$ atau C_nH_{2n} .



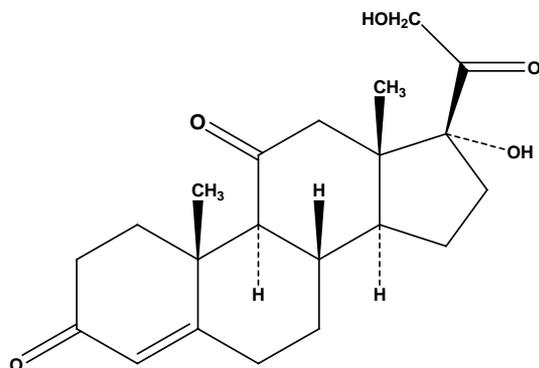
Gambar 3.17. Beberapa contoh sikloalkana

Senyawa-senyawa alosiklik dengan cincin berbeda terdapat berlebihan di alam. Contohnya, prostaglandin, hormon yang mengatur secara luas bermacam fungsi fisiologis manusia termasuk agregasi platelet darah, dilatasi bronkus, dan penghambatan sekresi gastrin, memiliki cincin karbon lima anggota (siklopentana).



Gambar 3.18. Struktur prostaglandin E₁

Steroid, seperti kortison, mengandung cincin-cincin yang terikat satu sama lain, tiga cincin dengan enam anggota (sikloheksana) dan satu cincin lima anggota (siklopentana).

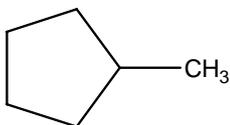


Gambar 3.19. Struktur kortison

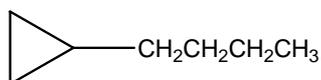
1. Penamaan sikloalkana

- a. Temukan rantai utama

Hitung jumlah atom karbon penyusun cincin dan jumlah karbon dalam substituenya. Jika jumlah karbon dalam cincin sama dengan jumlah karbon dalam substituen, maka senyawa tersebut diberi nama sebagai sikloalkana tersubstitusi alkil. Akan tetapi jika jumlah karbon dalam substituen lebih banyak dari pada karbon dalam cincin maka senyawa tersebut diberi nama sebagai alkana tersubstitusi sikloalkil.



Metilsiklopentana

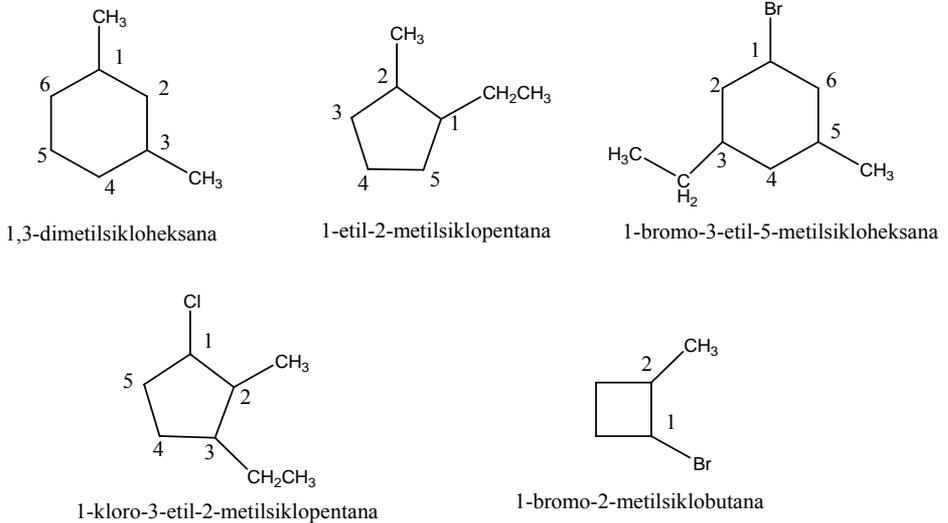


1-siklopropilbutana

Gambar 3.20. Contoh penamaan suatu sikloalkana

b. Jumlah substituen dan beri nama

Sikloalkana tersubstitusi alkil atau halogen, mulailah penomoran dari atom karbon yang mengikat substituen tersebut. Untuk substituen kedua dan seterusnya diberi nomor sekecil mungkin.

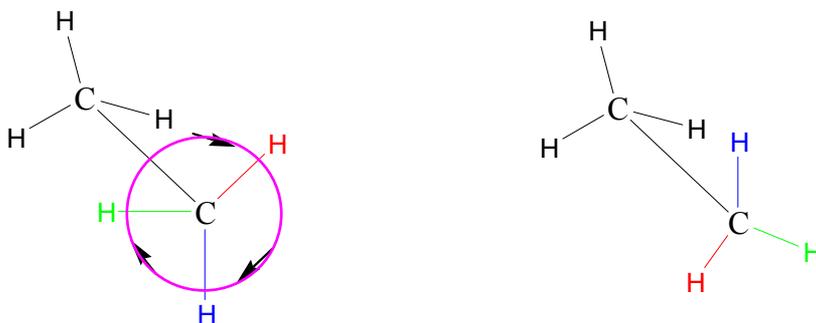


Gambar 3.21. Contoh penamaan beberapa sikloalkana tersubstitusi

2. Isomer *cis-trans* dalam sikloalkana

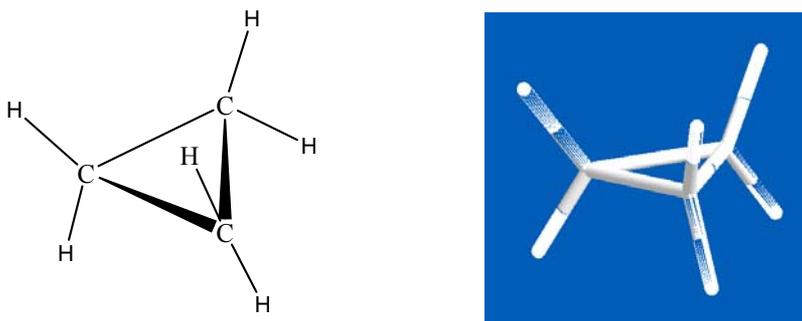
Dalam beberapa hal, sifat kimia sikloalkana mirip dengan alkana asikloik (rantai terbuka). Keduanya sama-sama non polar dan cenderung inert. Akan tetapi terdapat perbedaan mendasar. Pertama, sikloalkana kurang fleksibel dibandingkan dengan alkana rantai

terbuka. Ikatan tunggal (ikatan sigma) pada alkana asiklik dapat berputar.



Gambar 3.22. Perputaran ikatan tunggal karbon-karbon dalam etana

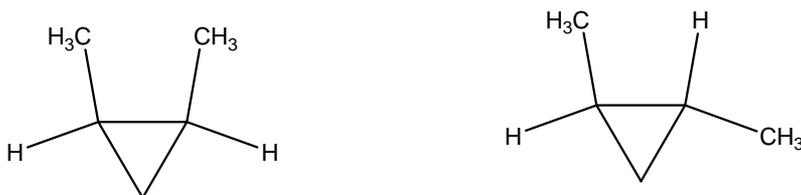
Pada sikloalkana, ikatan yang terbentuk kurang bebas untuk berputar. Misalnya siklopentana, bentuknya adalah segitiga rigid dan planar. Putaran pada ikatan karbon-karbon tidak mungkin terjadi tanpa merusak cincin.



Gambar 3.23. Struktur siklopropana.

Tidak mungkin terjadi perputaran tanpa memecah cincin

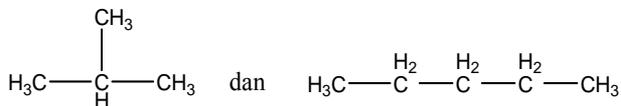
Oleh karena strukturnya yang siklik, sikloalkana memiliki dua sisi yaitu sisi atas dan bawah. Hal ini memungkinkan sikloheksana memiliki kemungkinan isomerisme berdasarkan letak substituenya. Contohnya, ada dua bentuk isomer dari 1,2-dimetilsiklopropana. Pertama dengan dua gugus metil pada sisi yang sama, kedua dengan gugus metil pada posisi yang berlawanan. Kedua bentuk isomer merupakan molekul yang stabil, dan dapat dikonversi dari bentuk satu ke bentuk lainnya tanpa memecah cincin atau tanpa membentuk ikatan baru.



Gambar 3.24. Isomer 1,2-dimetilsiklopropana

Tidak seperti isomer konstitusional seperti pada butana dan isobutana dimana terdapat perbedaan urutan penempatan atom-atomnya. Kedua isomer 1,2-dimetilsiklopropana memiliki tempat ikatan yang sama, tetapi berbeda pada posisi atom-atomnya. Semua senyawa yang memiliki posisi ikatan atom yang sama tetapi berbeda pada orientasi tiga dimensinya disebut stereoisomer.

Isomer konstitusional
berbeda pada ikatan
atom-atomnya



Stetreoisomer
posisi ikatan sama
tapi berbeda pada
posisi tiga dimensinya



Gambar 3.25. Isomer konstitusional dan stereoisomer

1,2-dimetilsiklopropana merupakan salah satu contoh stereoisomer yang disebut isomer *cis-trans*. Awalan *cis-* berarti terletak pada sisi yang sama, sedangkan *trans-* untuk menyatakan posisi yang berlawanan.

4

ALKENA dan ALKUNA

A. Alkena

1. Penghitungan derajat Kejenuhan
2. Penamaan Alkena
3. Struktur Elektronik Alkena
4. Isomer *Cis-Trans* dari Alkena
5. Aturan Penandaan E dan Z
6. Stabilitas Alken
7. Adisi Elektrofilik HX pada Alkena
8. Aturan **Markovnirov**
9. Struktur dan Stabilitas Karbokation
10. Postulat **Hammond**
11. Penataan Ulang Karbokation
12. Reaksi dan Sintesis Alkena
 - a. Review Reaksi Eliminasi
 - b. Adisi Halogen pada Alkena
 - c. Pembentukan Halohidrin
 - d. Adisi Air pada Alkena:
 - e. Hidroborasi
 - f. Reduksi Alkena: Hidrogenasi

g. Oksidasi Alkena

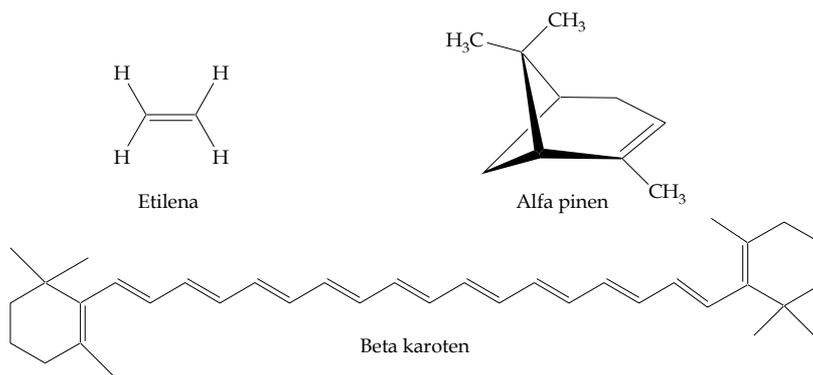
- 1). Hidrosilasi alkena
 - 2). Pemutusan ikatan
- h. Adisi radikal

B. Alkuna

1. Struktur Elektronik Alkuna
2. Penamaan Alkuna
3. Sintesis Alkuna
4. Reaksi-Reaksi Alkuna
 - a. Adisi HX dan X₂
 - b. Hidrasi Alkuna
 - 1) Hidrasi alkuna
 - 2) Hidroborasi/ oksidasi alkuna
 - c. Reduksi Alkuna
 - d. Pemecahan Oksidatif Alkuna
 - e. Pembentukan Anion Asetilida
 - f. Alkilasi Asetilida

A. Alkena

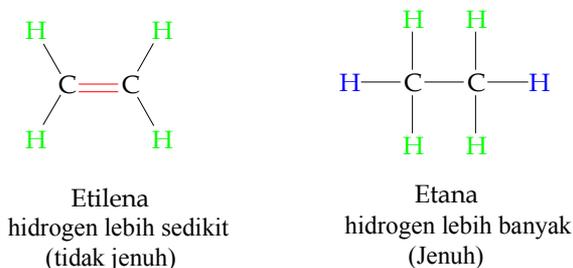
Alkena merupakan senyawa hidrokarbon yang mengandung ikatan rangkap karbon-karbon. Alkena terdapat dalam jumlah berlebih di alam. Etilena, sebagai contohnya, adalah hormon tanaman yang memacu pematangan buah, dan α -pinen adalah senyawa terbanyak dalam turpentin. Contoh lainnya adalah beta karoten, mengandung sebelas ikatan rangkap dua, merupakan pigmen warna kuning yang mewarnai wortel. Beta karoten merupakan pro vitamin A.



Gambar 4.1. Beberapa contoh senyawa alkena di alam

1. Penghitungan Derajat Kejenuhan

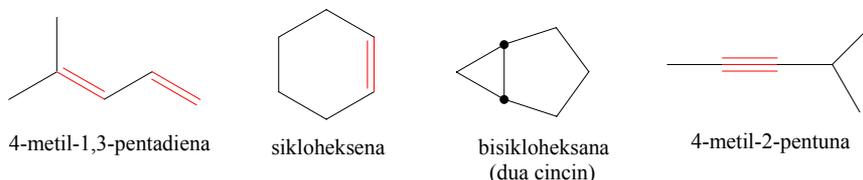
Adanya ikatan rangkap dua membuat alkena memiliki hidrogen lebih sedikit dibandingkan alkana pada jumlah karbon sama, dan hal ini membuat alkena disebut senyawa tidak jenuh. Contohnya etilena/etena memiliki rumus C_2H_4 , sedangkan etana C_2H_6 .



Gambar 4.2. Etilena vs etana

Pada umumnya, tiap cincin atau ikatan rangkap dalam molekul berhubungan dengan hilangnya dua hidrogen dari suatu alkana (C_nH_{2n+2}). Pengetahuan ini digunakan untuk menghitung derajat ketidakjenuhan atau jumlah cincin/ikatan rangkap dalam suatu molekul.

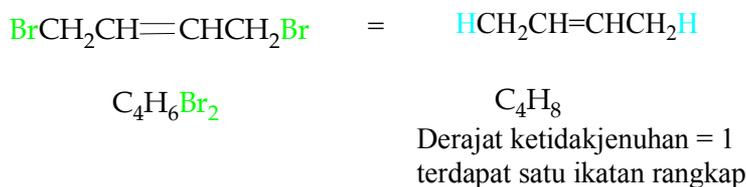
Mari kita asumsikan bahwa kita ingin menemukan suatu struktur hidrokarbon yang belum diketahui. Bobot molekul senyawa yang diteliti adalah 82, rumus molekulnya C_6H_{10} . karena C_6 jenuh (heksana) memiliki rumus C_6H_{14} , senyawa yang tak diketahui tersebut memiliki dua pasang hidrogen lebih sedikit dibandingkan heksana. Dengan demikian, derajat ketidakjenuhan senyawa tersebut adalah dua. Dengan kata lain, kemungkinan senyawa tak diketahui tersebut memiliki dua ikatan rangkap dua, atau satu cincin dengan satu ikatan rangkap dua, atau dua cincin, atau satu ikatan rangkap tiga. Mari kita lihat struktur yang tak diketahui tersebut berdasarkan perhitungan derajat ketidakjenuhannya:



Gambar 4.3. Perkiraan struktur C_6H_{10}

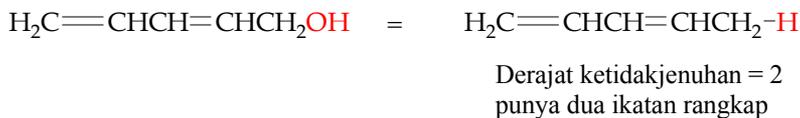
Perhitungan yang sama dapat digunakan juga untuk elemen-elemen lain selain karbon dan hidrogen.

Senyawa organohalogen (C, H, X dimana X = F, Cl, Br, atau I). Atom-atom halogen dapat dianggap sebagai pengganti hidrogen, jadi senyawa hidrokarbon seperti $C_4H_6Br_2$ ekuivalen dengan C_4H_8 , dengan demikian memiliki derajat ketidakjenuhan sama dengan satu.



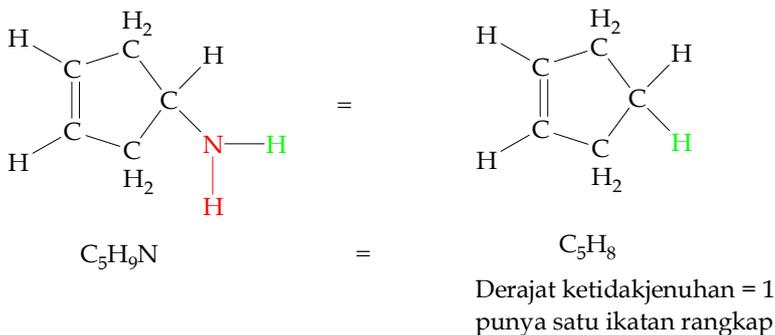
Gambar 4.4. Derajat ketidakjenuhan $C_4H_6Br_2$

Senyawa organooksigen (C, H, O). Oleh karena oksigen dapat membentuk dua ikatan maka dapat diabaikan dalam penghitungan derajat ketidakjenuhan. Contohnya, senyawa dengan rumus C_5H_8O tetap sama dengan senyawa hidrokarbon C_5H_8 dan sama-sama memiliki derajat ketidakjenuhan sama dengan dua.



Gambar 4.5. Derajat ketidakjenuhan C₅H₈O

Senyawa organonitrogen (C, H, N). Atom N dapat membentuk tiga buah ikatan, sehingga senyawa organonitrogen memiliki kelebihan satu hidrogen dibandingkan hidrokarbon biasa. Oleh karena itu, jumlah nitrogen kita gunakan untuk mengurangi jumlah hidrogen. Contohnya C₅H₉N ekuivalen dengan C₅H₈ dan memiliki derajat ketidakjenuhan sama dengan dua.



Gambar 4.6. Derajat ketidakjenuhan C₅H₉N

2. Penamaan Alkena

Alkena dinamai menggunakan aturan yang mirip dengan aturan dalam penamaan alkana, perbedaannya adalah akhiran -ana pada alkana diganti dengan -ena pada alkena.

- a. Beri nama rantai induk hidrokarbon. Temukan rantai karbon terpanjang yang mengandung ikatan rangkap dan beri nama seperti menamai alkana tetapi digunakan akhiran -ena.



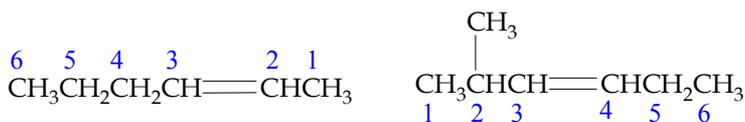
Dinamai sebagai pentena

BUKAN

sebagai heksena, karena ikatan rangkapnya tidak terdapat pada rantai karbon enam anggota

Gambar 4.7. Contoh penamaan alkena tahap I

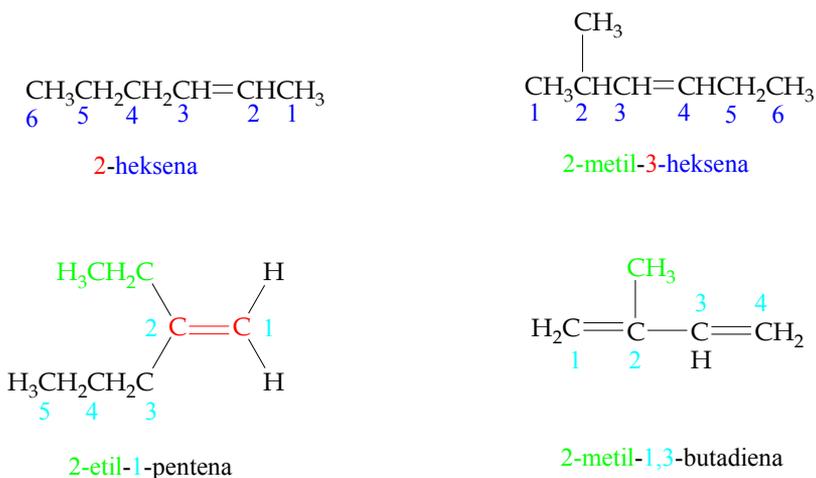
- b. Jumlah atom karbon dalam rantai. Mulailah memberi nomor pada atom karbon dari ujung rantai yang terdekat dengan ikatan rangkap. Jika ada dua ikatan rangkap yang berjarak sama dari masing-masing ujungnya, mulailah dari ujung yang terdekat dengan rantai samping.



Gambar 4.8. Contoh penamaan alkena tahap II

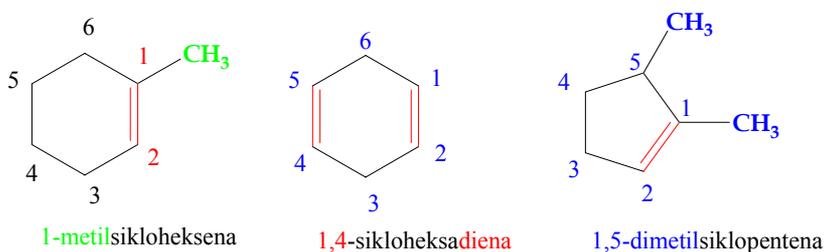
- c. Tulis nama dengan lengkap. Yang perlu diperhatikan adalah jumlah dan posisi substituen dalam rantai, dan tulis menurut urutan alfabetis. Tandai posisi ikatan rangkap menggunakan nomor karbon ikatan rangkap yang paling

kecil dan tempatkan nomor tersebut sebelum menulis nama induk alkena. Jika terdapat lebih dari satu ikatan rangkap, gunakan akhiran diena, triena, dan seterusnya.



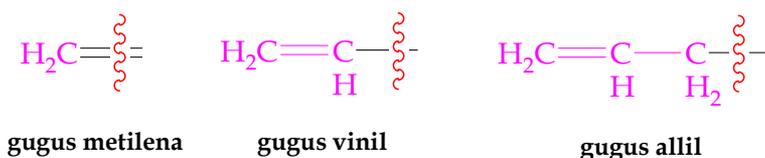
Gambar 4.9. Contoh penamaan alkena tahap III

Penamaan sikloalkena juga hampir sama, perbedaannya adalah bahwa sikloalkena tidak memiliki ujung untuk mulai dan mengakhiri penomoran. Jadi, ikatan rangkap dianggap menempati posisi C₁ dan C₂. Untuk substituen pertama harus memiliki penomoran sekecil mungkin.



Gambar 4.10. Contoh penamaan sikloalkena

Molekul alkena dapat menjadi substituen dari molekul yang lebih besar. Catat bahwa $=\text{CH}_2$ adalah gugus metilena, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-$ adalah gugus vinil, dan $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2-$ disebut dengan gugus alilil.



Gambar 4.11. metilen, vinil dan alilil

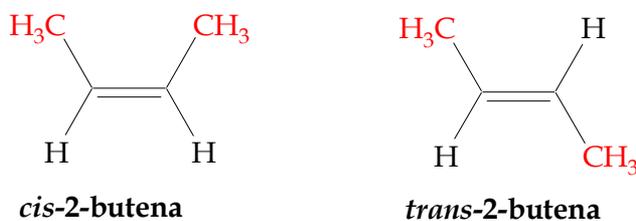
3. Struktur Elektronik Alkena

Jika kita lihat lagi bab I, ikatan rangkap dua karbon-karbon dapat dijelaskan dengan dua jalan. Pertama, dengan bahasa ikatan valensi, atom karbon terhibridisasi sp^2 dan memiliki tiga orbital hibrid yang ekuivalen. Sudut ikatan yang terbentuk adalah 120° satu terhadap yang lainnya. Kedua, dengan bahasa orbital molekul, interaksi antara orbital p memicu pembentukan satu orbital ikatan dan satu orbital antiikatan pi.

Pada alkana, masih memungkinkan terjadinya putaran dalam ikatan karbon-karbon, akan tetapi pada ikatan rangkap hal ini tidak mungkin. Jika ikatan rangkap diputar maka harus memutus ikatan pi. Halangan untuk berputarnya ikatan adalah kekuatan ikatan pi itu sendiri, sekitar 268 kJ/mol (64 kkal/mol)

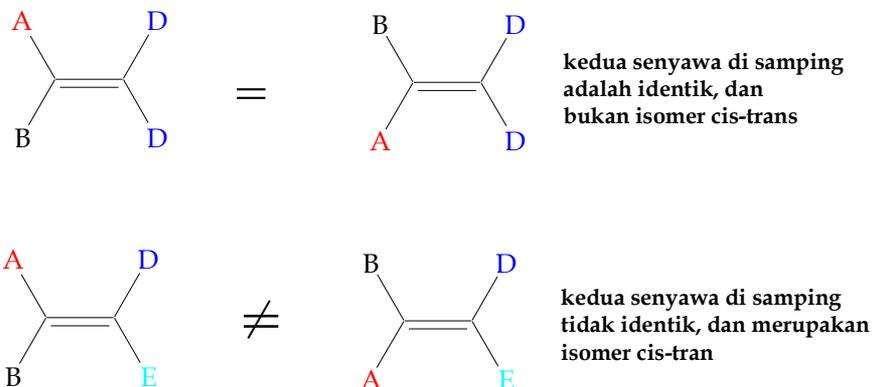
4. Isomer *Cis-Trans* dari Alkena

Ikatan rangkap yang tidak dapat berputar memberikan pengaruh kimia secara struktural. Misalnya pada alkena dengan dua substituen seperti 2-butena. Dua substituen ini artinya terdapat dua substituen selain hidrogen yang terikat pada karbon ikatan rangkap. Dua buah gugus metil pada 2-butena dapat memiliki posisi yang sama atau berlawanan. Oleh karena perputaran ikatan tidak dapat terjadi, kedua bentuk 2-butena tidak dapat secara spontan mengalami interkonversi; keduanya berbeda, dan dapat dipisahkan. Kedua bentuk struktur tersebut disebut isomer *cis-trans*. Jika kedua gugus metil berada pada posisi yang sama disebut *cis*-2-butena, sedangkan jika posisinya berlawanan disebut *trans*-2-butena.



Gambar 4.12. isomer 2-butena

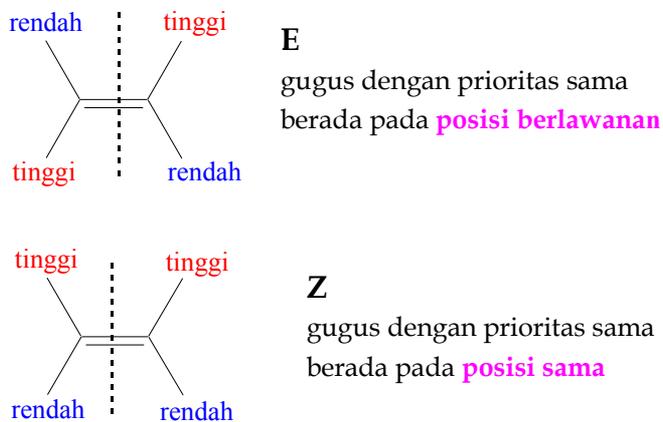
Isomer *cis-trans* tidak hanya terbatas untuk alkena saja, tetapi dapat diterapkan untuk senyawa lain. Syaratnya adalah kedua gugus yang terikat pada karbon ikatan rangkap adalah identik.



Gambar 4.13. Rumus umum isomer cis-trans

5. Aturan Penandaan E dan Z

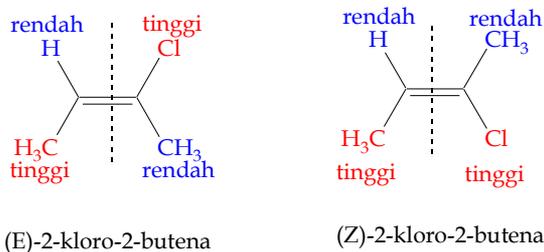
Untuk membedakan isomer alkena dengan dua substituen dapat kita gunakan istilah *cis-trans*, tetapi bagaimana jika alkena yang kita temukan memiliki tiga substituen atau empat substituen? Untuk kasus ini kita menggunakan penamaan menggunakan sistem E dan Z. Urutan prioritas kita butuhkan untuk mengurutkan penomoran pada substituen. Jika substituen dengan prioritas yang sama berposisi sama maka diberi tanda **Z** (*Zusammen*) sedangkan jika posisinya berlawanan diberi tanda **E** (*Entgegen*).



Gambar 4.14. Cara penandaan E dan Z

Aturan yang digunakan untuk memberikan urutan prioritas disebut aturan **Cahn-Ingold-Prelog** (diambil dari nama ilmuwan yang menemukannya). Aturan-aturan tersebut adalah sebagai berikut:

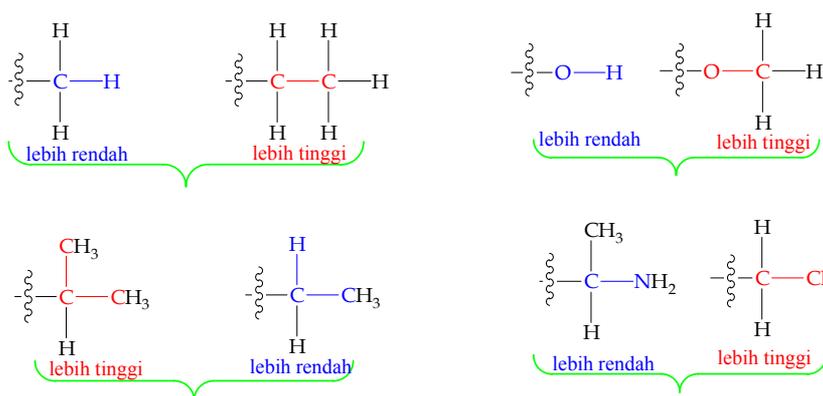
Aturan 1 : Lihat pada atom yang terikat langsung pada karbon ikatan rangkap lalu urutkan substituen tersebut berdasarkan nomor atomnya.



Gambar 4.15. Contoh urutan prioritas CIP

Klorin memiliki nomor atom lebih besar dibandingkan karbon, sehingga substituen Cl menerima prioritas lebih tinggi dibandingkan metil.

Aturan 2 : Jika pengurutan prioritas tidak dapat dilakukan menggunakan atom pertama yang terikat langsung pada karbon ikatan rangkap maka gunakan prioritas atom berikutnya. Substituen $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ dan $-\text{CH}_3$ memiliki prioritas yang sama jika digunakan aturan 1 karena kedua atom yang terikat langsung pada karbon ikatan rangkap adalah atom karbon juga. Dengan aturan 2, gugus etil menerima prioritas lebih tinggi dari pada metil karena etil memiliki prioritas lebih tinggi pada atom kedua. Atom karbon yang terikat pada karbon ikatan rangkap, masih mengikat satu karbon lain, sedangkan atom kedua pada gugus metil adalah hidrogen.



Gambar 4.16. Contoh pengurutan prioritas aturan 2.

Aturan 3 : Ikatan rangkap dianggap sama dengan sebagai ikatan tunggal tetapi dengan jumlah sesuai dengan ikatan rangkapnya. Contohnya, substituen aldehyd ($-\text{CH}=\text{O}$), memiliki ikatan rangkap antara karbon dengan oksigen, hal ini dianggap sama dengan satu karbon mengikat dua buah oksigen.



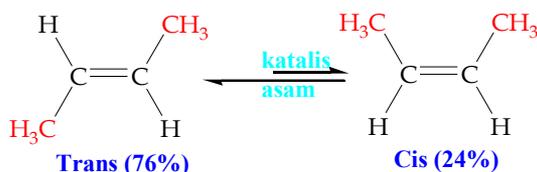
analog dengan contoh di atas,
pasangan-pasangan berikut ini juga ekuivalen



Gambar 4.17. Contoh pengurutan prioritas aturan 3

6. Stabilitas Alkena

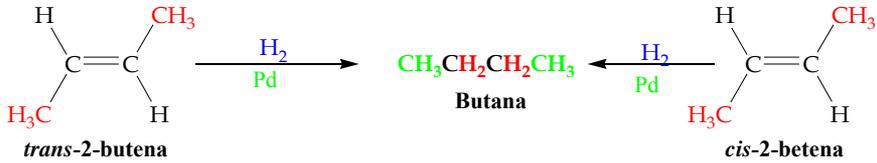
Telah diketahui bahwa alkena tidak dapat mengalami interkonversi *cis-trans* secara spontan, akan tetapi hal ini dapat terjadi dengan katalis asam kuat. Jika kita menginterkonversi *cis*-2-butena dengan *trans*-2-butena dan mengikuti reaksi kesetimbangannya akan terlihat bahwa isomer *trans*-2-butena terdapat dalam jumlah berlebih (76%) dibandingkan isomer *cis*-2-butena yang hanya 24%. Dengan menggunakan konstanta kesetimbangan, dapat dihitung bahwa *cis*-2-butena kurang stabil dibandingkan *trans*-2-butena dengan perbedaan nilai 2,8 kJ/mol pada suhu ruang.



Gambar 4.18. Kesetimbangan interkonversi *cis-trans*-2-butena.

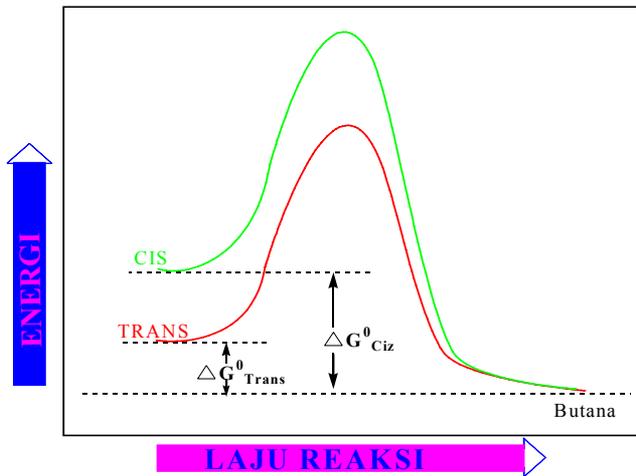
Isomer *cis*-alkena kurang stabil karena memiliki tegangan sterik di antara kedua substituenya yang berposisi sama. Hal ini dapat dilihat juga dari perhitungan panas pembakaran isomer *cis-trans* yang diperlakukan dalam asam kuat. Dari hasil perhitungan diperoleh bahwa *cis*-2-butena lebih tegang dibandingkan *trans*-2-butena dengan perbedaan 3,3 kJ/mol.

Cara lain untuk menentukan kestabilan relatif suatu alkena adalah dengan mereaksikan alkena dengan gas H_2 menggunakan katalis seperti palladium atau platinum.



Gambar 4.19. Hidrogenasi 2-butena

Pada diagram tingkat energi, *cis-2-butena* memiliki tingkat energi lebih tinggi dan karenanya kurang stabil. Pada akhir reaksi kedua isomer 2-butena tersebut berada pada tingkat energi yang sama (butana). Artinya, ΔG^0 untuk *cis-2-butena* lebih tinggi dari ΔG^0 *trans-2-butena*. Dengan kata lain, lebih banyak energi yang dilepas pada reaksi hidrogenasi *cis-2-butena* dari pada reaksi hidrogenasi *trans-2-butena*.



Gambar 4.20. Diagram tingkat energi reaksi hidrogenasi isomer 2-butena

Alkena akan lebih stabil dengan peningkatan jumlah substituenya. Hal ini karena dengan peningkatan jumlah substituen pada alkena akan menurunkan ΔH^0 hidrogenasi.

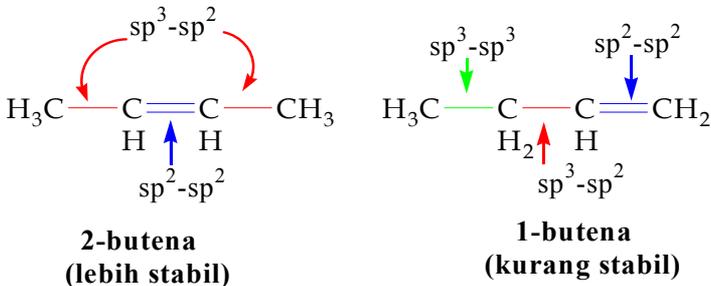
Tabel 4.1. Panas hidrogenasi beberapa alkena

Substitusi	Alkena	$\Delta H^0_{\text{hidrogenasi}}$	
		kJ/mol	kcal/mol
	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	-137	-32.8
<i>Monosubstitusi</i>	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	-126	-30.1
	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	-126	-30.1
	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}=\text{CH}_2$	-127	-30.3
<i>Disubstitusi</i>	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}=\text{CH}_3$ (cis)	-120	-28.6
	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}=\text{CH}_3$ (trans)	-116	-27.6
	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$	-119	-28.4
<i>Trisubstitusi</i>	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$	-113	-26.9
<i>Tetrasubstitusi</i>	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	-111	-26.6

Stabilitas alkena merupakan hasil gabungan dua faktor. Pertama adalah hiperkonjugasi, menyetabilkan interaksi antara orbital ikatan C=C π (pi) antiikatan dengan orbital ikatan C-H σ (sigma) pada substituen tetangganya. Lebih banyak substituen yang ada maka akan lebih banyak kesempatan untuk hiperkonjugasi, sehingga alkena menjadi semakin stabil.

Kedua, kekuatan ikatan juga merupakan faktor penting dalam stabilitas alkena. Ikatan antara karbon sp^2 dengan karbon

sp^3 lebih kuat dari pada ikatan antara karbon-karbon sp^3 . dengan demikian, jika kita membandingkan 1-butena dengan 2-butena, kita menemukan bahwa isomer *mono*-substitusi memiliki satu ikatan sp^3-sp^3 dan satu ikatan sp^3-sp^2 , sedangkan untuk isomer *di*-substitusi memiliki dua ikatan sp^3-sp^2 . Semakin banyak ikatan sp^3-sp^2 maka alkena akan semakin stabil.



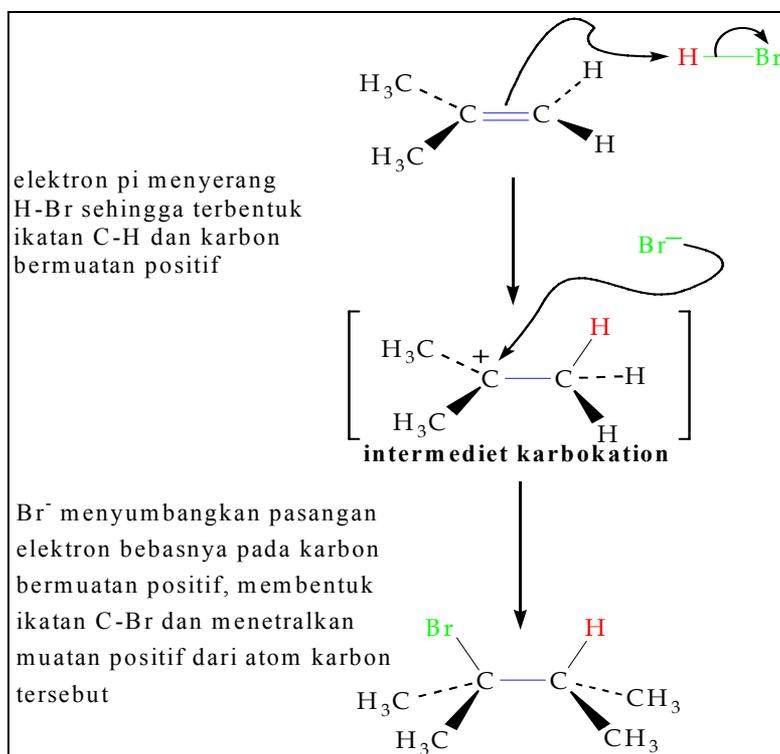
Gambar 4.21. Stabilitas 1-butena dengan 2-butena.

7. Adisi Elektrofilik HX pada Alkena

Dasar untuk memahami reaksi adisi elektrofilik HX (halida asam) pada alkena adalah: alkena dapat bertindak sebagai nukleofil dalam reaksi polar. Ikatan rangkap karbon-karbon kaya akan elektron dan dapat disumbangkan kepada spesies elektrofilik. Contohnya reaksi 2-metilpropena dengan HBr menghasilkan 2-bromo-2-metilpropana.

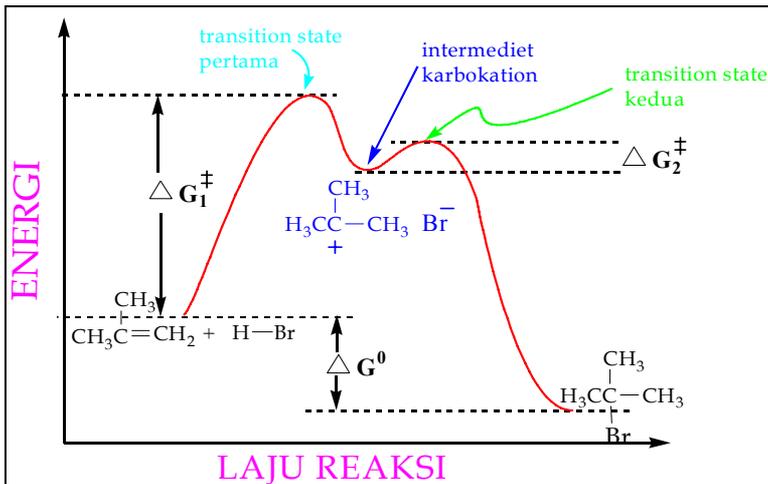
Reaksi dimulai dengan serangan elektrofil (HBr) pada ikatan π . Dua elektron π akan membentuk satu ikatan σ antara hidrogen dari HBr dengan karbon ikatan rangkap. Hasilnya adalah

intermediet karbokation yang bersifat elektrofilik, sehingga dapat bereaksi dengan nukleofil dengan menerima pasangan elektron bebas dari nukleofil tersebut. Di sini yang bertindak sebagai nukleofil adalah Br^- . Karbokation bereaksi dengan Br^- menghasilkan ikatan C-Br dan menghasilkan produk akhir reaksi adisi.



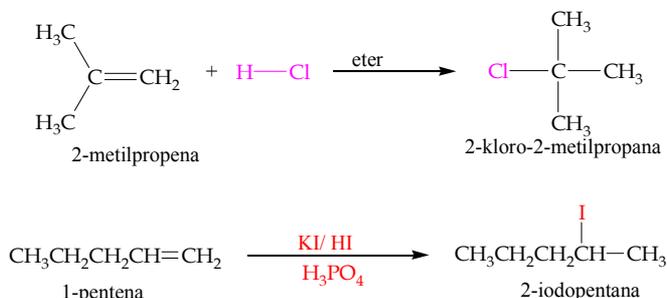
Gambar 4.22. Reaksi adisi HBr pada 2-metilpropena

Diagram energi reaksi adisi elektrofilik memiliki dua puncak *transition state* yang dibatasi oleh pembentukan intermediet karbokation. Tingkat energi intermediet lebih tinggi dibandingkan tingkat energi alkena awal, tetapi keseluruhan reaksi adalah eksergonik (ΔG^0 bernilai negatif). Tahap pertama, protonasi alkena menghasilkan intermediet kation, berjalan relatif lambat. Akan tetapi sekali terbentuk, karbokation tersebut dengan cepat bereaksi dengan nukleofil dan menghasilkan produk akhir reaksi adisi.



Gambar 4.23. Diagram energi reaksi adisi elektrofilik HBr pada 2-metilpropena

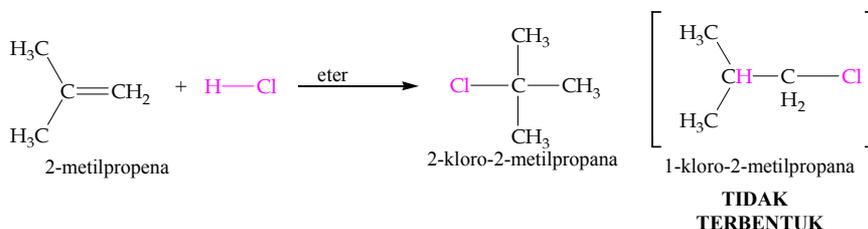
Reaksi adisi elektrofilik tidak hanya untuk HBr saja, tetapi bisa juga menggunakan HCl dan HI.



Gambar 4.24. Contoh adisi alkena oleh HCl dan HI.

8. Orientasi Adisi Elektrofilik: Aturan Markovnikov

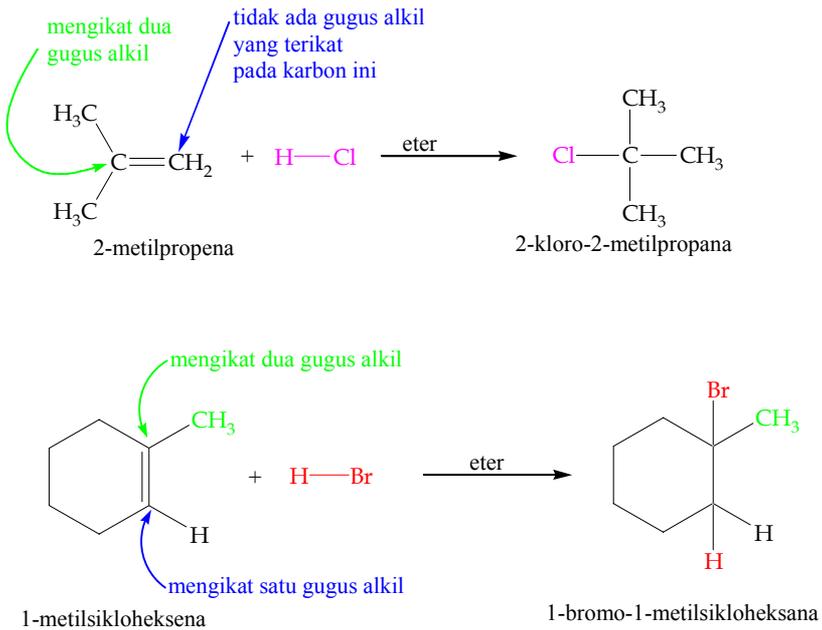
Coba kita lihat lagi reaksi antara 2-metilpropena dengan HBr. Semestinya akan terbentuk dua produk dari reaksi adisi yang berlangsung, yaitu 1-bromo-2-metilpropena dan 2-bromo-2-metilpropena. Pada kenyataannya tidaklah demikian, yang terbentuk hanya 2-bromo-2-metilpropena. Bagaimanakah hal ini dapat terjadi?



Gambar 4.25. Reaksi adisi HBr pada 2-metilpropena

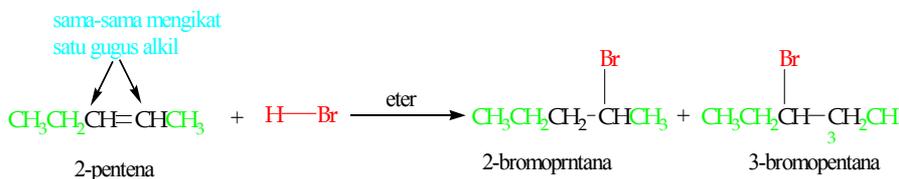
Seorang ahli kimia Rusia, Vladimir Markovnikov, pada tahun 1969 mengusulkan suatu aturan yang kemudian dikenal dengan **aturan Markovnikov**, yaitu:

Pada reaksi adisi HX pada alkena, hidrogen menyerang karbon yang kurang tersubstitusi, sedangkan X menyerang karbon yang lebih tersubstitusi.



Gambar 4.26. Contoh penerapan aturan Markovnikov

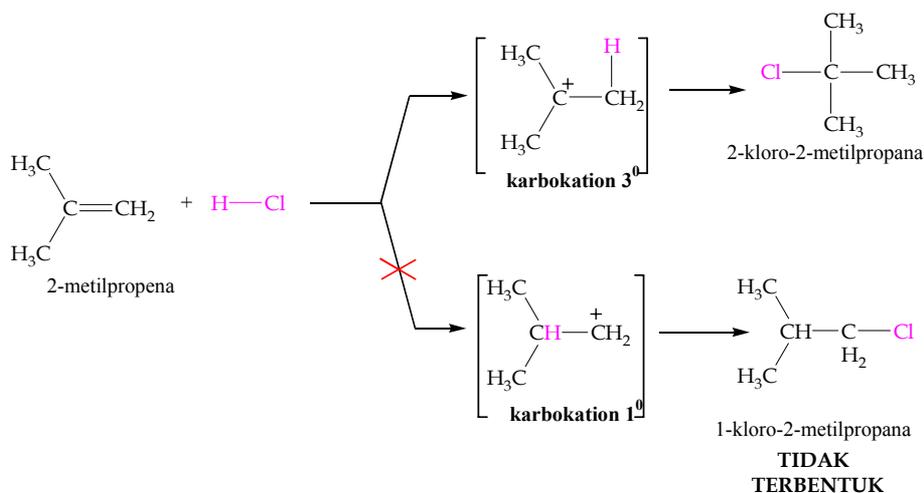
Ketika terdapat alkena di mana karbon-karbon yang memiliki ikatan rangkap mempunyai substituen dengan derajat yang sama maka terbentuk produk campuran.



Gambar 4.27. Adisi HBr pada 2-pentena

Oleh karena karbokation terlibat sebagai intermediet dalam reaksi ini maka aturan Markovnikov dapat diulangi:

Dalam reaksi adisi HX pada alkena, karbokation yang lebih tersubstitusi akan terbentuk sebagai intermediet dari pada yang karbokation yang kurang tersubstitusi.



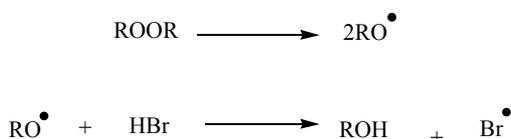
Gambar 4.28. Pembentukan produk yang lebih stabil

Halida asam (HX) dapat juga mengadisi alkena dengan mekanisme yang mirip seperti di atas. Umumnya reaksinya menghasilkan produk adisi Markovnikov. Misalnya adisi HBr

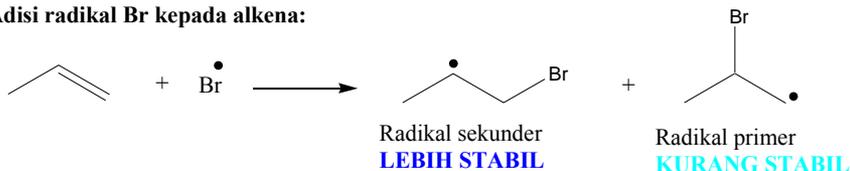
pada alkena, di mana Br akan mengadisi pada atom karbon yang lebih tersubstitusi (aturan Markovnikov).

Akan tetapi jika terdapat O_2 atau peroksida (ROOR), adisi HBr berjalan dengan mekanisme radikal bebas, bukan dengan mekanisme ion. Reaksinya dinamai adisi nonMarkovnikov.

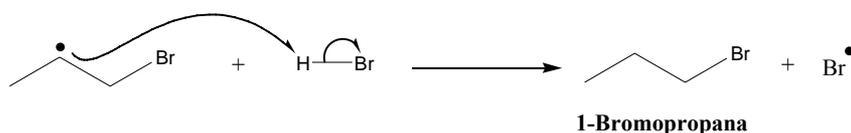
Pembentukan radikal Br:



Adisi radikal Br kepada alkena:



Pembentukan produk:



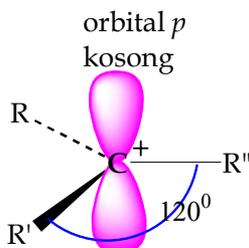
Gambar 4.29. Contoh reaksi adisi non Markovnikov

Stabilitas radikal bebas seperti halnya karbokation, berurutan sebagai: tersier > sekunder > primer. Pada contoh di atas, hasil adisi radikal bebas ialah 1-bromopropana bukan 2-bromopropana. Hidrogen klorida tidak menjalani adisi radikal bebas kepada alkena karena relatif lambatnya pemecahan

homolisis HCl menjadi radikal bebas. Hidrogen iodida juga tidak menjalani reaksi ini karena adisi radikal I kepada alkena bersifat endoterm dan terlalu perlahan untuk mendukung reaksi berantai

9. Struktur dan Stabilitas Karbokation

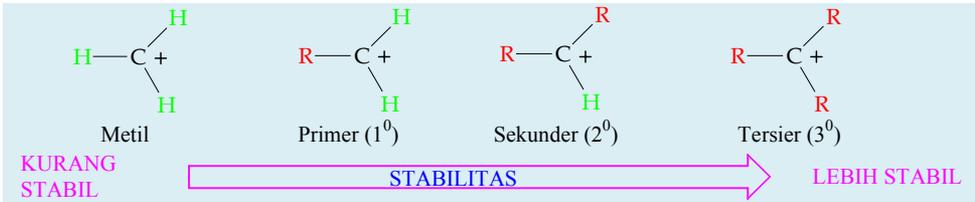
Karbokation memiliki struktur trivalen dengan karbon tersubstitusi sp^2 . Selain itu, karbokation memiliki orbital p kosong yang tegak lurus terhadap ketiga substituenya.



Gambar 4.30. Struktur elektronik dari karbokation

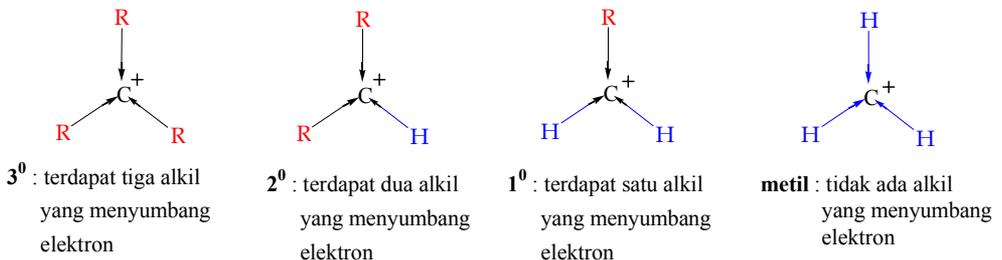
Untuk memahami stabilitas karbokation lebih lanjut, mari kita lihat contoh berikut ini. 2-metilpropena dapat bereaksi dengan H^+ dan menghasilkan karbokation yang memiliki tiga substituen metil (karbokation tersier, 3^0) dan karbokation dengan satu substituen alkil (karbokation primer, 1^0). Karbokation mampu bereaksi dengan suatu nukleofil, misalnya Cl^- menghasilkan alkil klorida. Dari hasil penelitian, didapat hanya 2-kloro-2-metilpropana, hal ini karena pembentukan intermediet karbokation tersier lebih stabil dibandingkan karbokation primer. Ingat bahwa karbokation yang lebih tersubstitusi lebih stabil

dibandingkan karbokation yang kurang tersubstitusi. Urutan stabilitas karbokation adalah sebagai berikut:



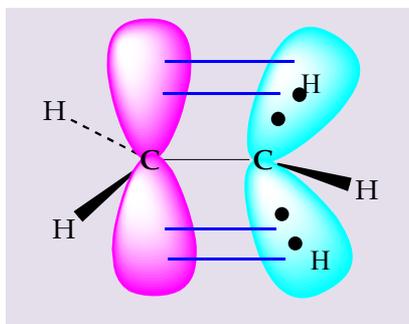
Gambar 4.31. Urutan stabilitas karbokation

Mengapa karbokation yang lebih tersubstitusi lebih stabil? Ada dua alasan mendasar untuk menjawab pertanyaan tersebut, yaitu adanya efek induksi dari substituen dan hiperkonjugasi. Efek induksi mengakibatkan pergeseran elektron dalam ikatan sigma yang diakibatkan perbedaan elektronegativitas atom tetangga. Gugus alkil merupakan gugus pemberi elektron, sehingga dapat menyetabilkan muatan positif pada karbokation, sedangkan atom hidrogen tidak dapat menyumbangkan elektron. Dengan demikian, semakin banyak gugus alkil yang terikat pada karbokation maka karbokation tersebut menjadi semakin stabil.



Gambar 4.32. Efek induksi dari gugus alkil

Hiperkonjugasi, berhubungan dengan stabilitas alkena tersubstitusi, berhubungan dengan interaksi antara orbital kosong p dengan orbital ikatan sigma C-H tetangganya. Semakin banyak gugus alkil yang terikat pada karbokation maka kesempatan untuk melakukan hiperkonjugasi semakin besar, sehingga semakin menyetabilkan karbokation tersebut. Contohnya, hiperkonjugasi yang terjadi pada karbokation etil. Interaksi antara orbital ikatan sigma dengan orbital kosong p dapat menyetabilkan karbokationnya dan menurunkan energinya pula. Pada gambar 4.33 tampak bahwa terdapat dua ikatan C-H yang berposisi paralel dan karenanya dapat melakukan hiperkonjugasi.



Gambar 4.33. Orbital molekul dalam karbokation etil

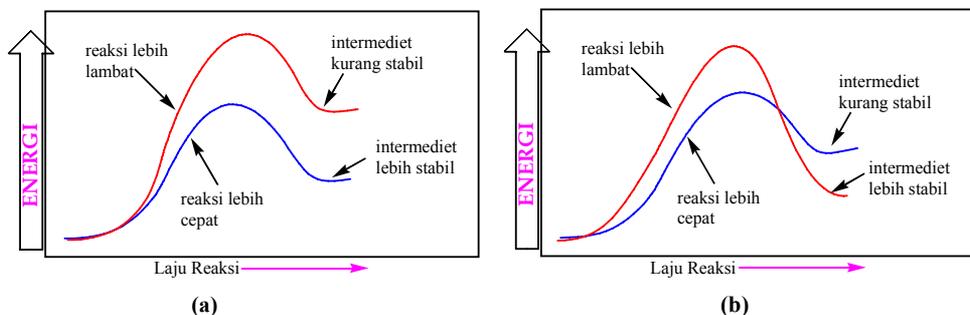
10. Postulat Hammond

Materi penting dalam memahami reaksi adisi elektrofilik pada bab ini adalah:

- a. Adisi elektrofilik pada alkena asimetris akan menghasilkan karbokation yang lebih tersubstitusi yang kemudian dengan cepat bereaksi dengan nukleofil menghasilkan produk akhir.
- b. Urutan stabilitas karbokation adalah: karbokation tersier > sekunder > primer > metil.

Pertanyaan berikutnya adalah bagaimana karbokation dapat mempengaruhi kecepatan reaksi dan menjadi penentu struktur produk akhir? Padahal karbokation ditentukan oleh ΔG^0 , sedangkan kecepatan reaksi ditentukan oleh ΔG^\ddagger . Kedua nilai tersebut tidak berhubungan secara langsung.

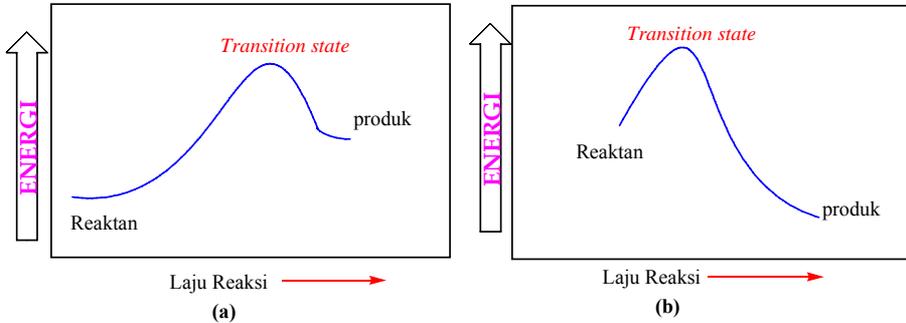
Umumnya, karbokation yang lebih stabil akan menghasilkan produk akhir dengan lebih cepat dibandingkan karbokation yang kurang stabil. Penjelasan tentang hubungan antara stabilitas karbokation dengan kecepatan reaksi pertama kali dijelaskan oleh Hammond pada tahun 1955. Lebih lanjut, penjelasan tersebut dikenal dengan istilah Postulat Hammond. Postulat ini menjelaskan hubungan antara stabilitas karbokation dengan kecepatan reaksi dengan cara melihat tingkat energi dan struktur *transition state*.



Gambar 4.34. *Transition state*

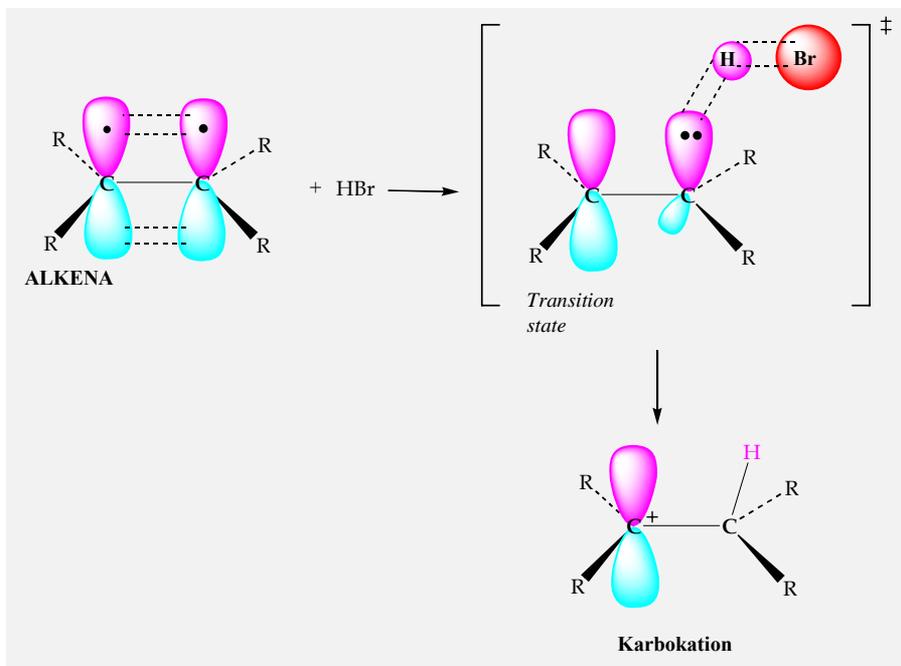
Transition state merepresentasikan energi maksimum. Mereka memiliki energi aktivasi yang tinggi dan segera membentuk spesies yang stabil. Bentuk *transition state* tidak dapat diisolasi, karena memiliki umur yang sangat singkat, postulat Hammond menyatakan bahwa kita dapat menggambarkan bentuk *transition state* dengan menggambar bentuk yang paling mendekati dengan struktur yang paling stabil. Pada gambar 4.35 memperlihatkan tahap reaksi endergonik (a) dan tahap reaksi eksergonik (b).

Dalam reaksi endergonik, tingkat energi *transition state* tidak berbeda jauh dengan tingkat energi produk dan tingkat energi produk lebih tinggi dari pada reaktan. Dengan kata lain, dalam reaksi endergonik, energi *transition state* mirip dengan produk. Sebaliknya pada reaksi eksergonik, energi *transition state* mirip dengan reaktan dan energi produk lebih rendah dibandingkan energi reaktan.



Gambar 4.35. Diagram energi dalam reaksi endergonik dan eksergonik

Bagaimana postulat Hammond dapat diterapkan dalam reaksi adisi elektrofilik? Pembentukan karbokation oleh protonasi adalah tahap reaksi endergonik. Dengan demikian, struktur *transition state* mirip dengan struktur karbokation. Salah satu faktor yang mempengaruhi kestabilan intermediet karbokation adalah kestabilan *transition state*. Oleh karena adanya substituen alkil dapat menyetabilkan karbokation, dengan demikian terlibat juga dalam menyetabilkan bentuk *transition state*. Karbokation yang lebih stabil dibentuk lebih cepat karena kestabilannya direfleksikan dalam *transition state* yang membentuknya.

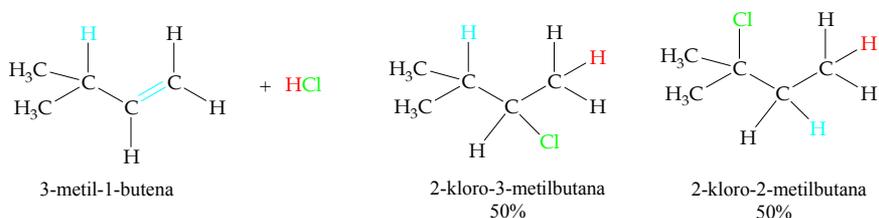


Gambar 4.36. Struktur hipotetik *transition state* dalam reaksi protonasi alkena

Karena *transition state* pada protonasi alkena mirip dengan karbokation, kita dapat membayangkan sebuah struktur di mana atom karbon dalam alkena mengalami rehibridisasi dari sp^2 menjadi sp^3 dan menghasilkan atom karbon bermuatan positif. *Transition state* ini distabilkan melalui hiperkonjugasi dan efek induksi dengan cara yang sama dengan penyetabilan karbokation. Lebih banyak gugus alkil yang terikat maka akan membuat *transition state* menjadi lebih stabil dan pembentukan *transition state* akan menjadi lebih cepat.

11. Penataan Ulang Karbokation

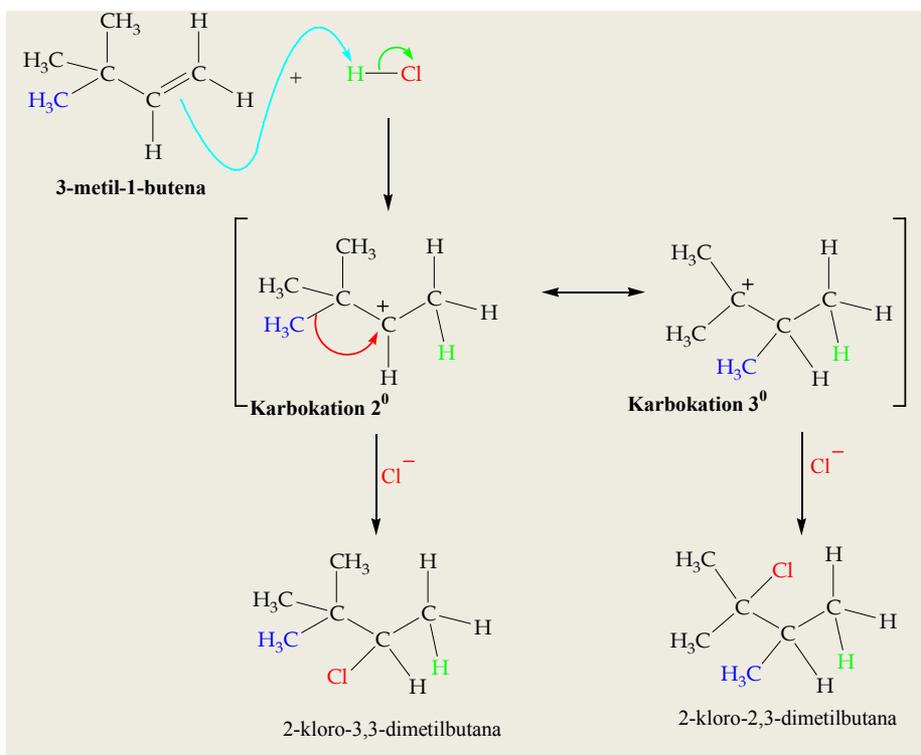
Frank. C. Whitmore pada tahun 1930 menemukan adanya reaksi penataan ulang yang terjadi selama reaksi adisi HX pada alkena. Contohnya, reaksi HCl dengan 3-metil-1-butena menghasilkan 2-kloro-2-metilbutana di samping produk yang diharapkan, yaitu 2-kloro-3-metilbutana.



Gambar 4.37. Reaksi 3-metil-1-butena dengan HCl

Bagaimanakah pembentukan 2-kloro-2-metilbutana dapat dijelaskan? Jika reaksinya berjalan dalam satu tahap, hal ini akan sulit untuk menemukan bagaimanakah terjadi penataan ulang, tetapi jika tahapan reaksinya lebih dari satu maka penataan ulang dapat dijelaskan. Whitmore menjelaskan bahwa intermediet karbokationlah yang mengalami penataan ulang. Intermediet karbokation sekunder, yang dihasilkan dari protonasi 3-metil-1-butena, menata kembali strukturnya menjadi karbokation tersier yang lebih stabil melalui hidrida shift. **Hidrida shift** yaitu perpindahan hidrogen bersama pasangan elektronnya (H:) dari atom karbon ke karbon tetangganya dalam satu molekul.

Penataan ulang karbokation juga dapat terjadi melalui perpindahan gugus metil bersama pasangannya elektronnya. Contohnya reaksi antara 3,3-dimetil-1-butena dengan HCl menghasilkan campuran sama banyak 2-kloro-3,3-dimetilbutana dan produk penataan ulang yaitu 2-kloro-2,3-dimetilbutana.

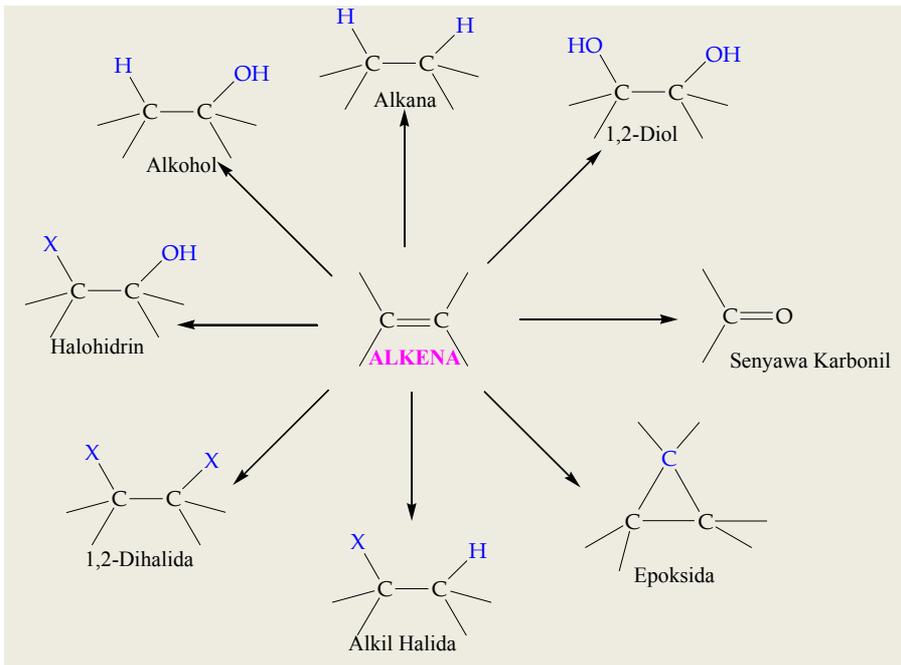


Gambar 4.38. Reaksi 3,3-dimetil-1-butena dengan HCl.

Pada dasarnya, penataan ulang karbokation bertujuan untuk membentuk karbokation yang lebih stabil.

12. Reaksi dan Sintesis Alkena

Pada pokok bahasan ini akan kita pelajari bersama tentang bagaimana membuat alkena, contoh lain reaksi adisi pada alkena, dan senyawa-senyawa apa saja yang dapat dibuat dari alkena.

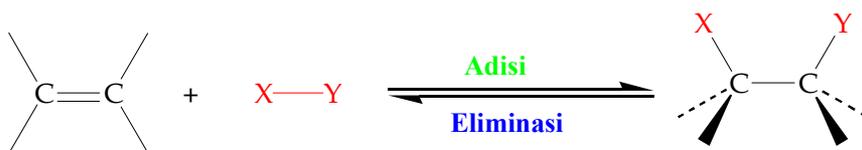


Gambar 4.39. Senyawa-senyawa lain yang dapat dibuat dari alkena

a. Preparasi Alkena; Review Reaksi Eliminasi

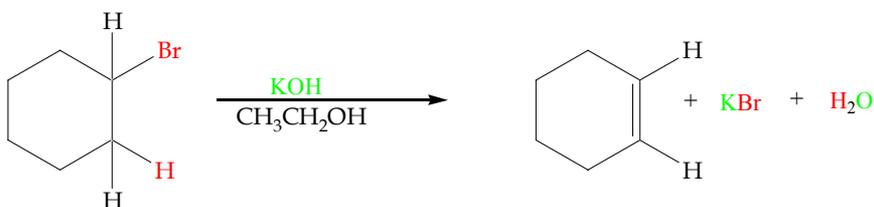
Sifat kimia dari alkena didominasi oleh reaksi adisi, sedangkan pembuatan alkena didominasi oleh reaksi eliminasi.

Reaksi adisi bisa melibatkan HBr atau H₂O untuk membentuk alkil halida atau alkohol. Sedangkan eliminasi melibatkan lepasnya HBr atau H₂O dari alkil halida atau alkohol dan membentuk alkena.



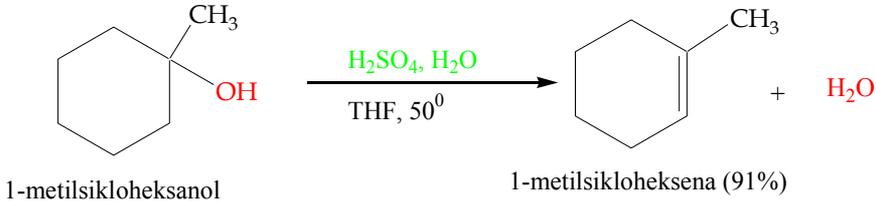
Gambar 4.40. Reaksi umum adisi dan eliminasi

Reaksi eliminasi pembentukan alkena yang paling umum adalah dehidrohalogenasi, lepasnya HX dari alkil halida, dan dehidrasi, lepasnya air dari alkohol. Dehidrohalogenasi biasanya terjadi pada alkil halida yang diperlakukan dengan basa kuat seperti kalium hidroksida. Contohnya ketika bromosikloheksana ditreatmen dengan KOH dalam larutan alkohol:



Gambar 4.41. Contoh reaksi dehidrohalogenasi

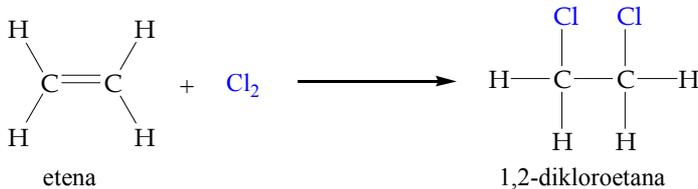
Dehidrasi biasanya terjadi dengan memperlakukan alkohol dalam asam kuat. Contohnya, 1-metilsikloheksena dibentuk ketika 1-metilsikloheksanol dihangatkan dengan larutan asam sulfat dalam pelarut tetrahidrofur.



Gambar 4.42. Reaksi dehidrasi 1-metilsikloheksanol

b. Adisi Halogen pada Alkena

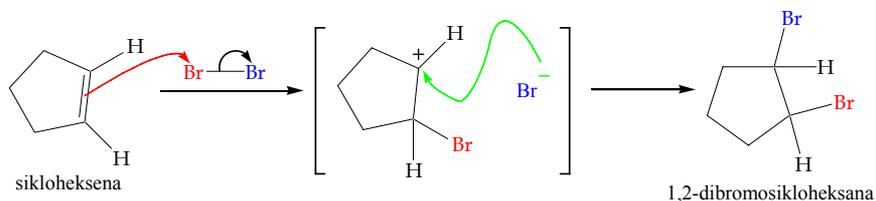
Bromin dan klorin dapat mengadisi alkena dan menghasilkan 1,2-dihalida. Contohnya reaksi etena dengan Cl_2 menghasilkan 1,2-dikloroetana. Produk reaksi tersebut digunakan sebagai pelarut dan bahan awal untuk membentuk polivinilklorida (PVC).



Gambar 4.43. Reaksi etena dengan Cl_2

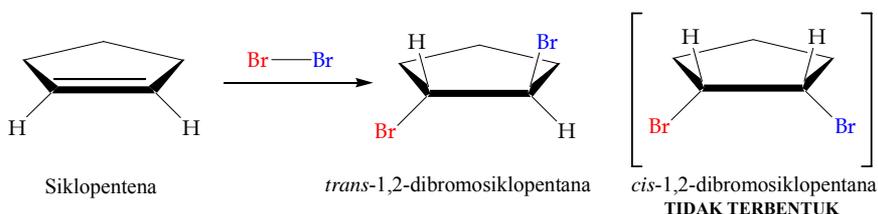
Fluorin sangat reaktif sehingga sangat sukar mengontrolnya, sedangkan iodin sangat tidak reaktif, sehingga keduanya jarang digunakan dalam reaksi ini.

Berdasarkan apa yang telah kita pelajari sebelumnya, reaksi bromin dengan alkena melibatkan reaksi adisi elektrofilik Br^+ pada alkena menghasilkan karbokation yang bereaksi lebih lanjut dengan Br^- menghasilkan produk dibromoalkana.



Gambar 4.44. Reaksi adisi Br_2 pada sikloheksena

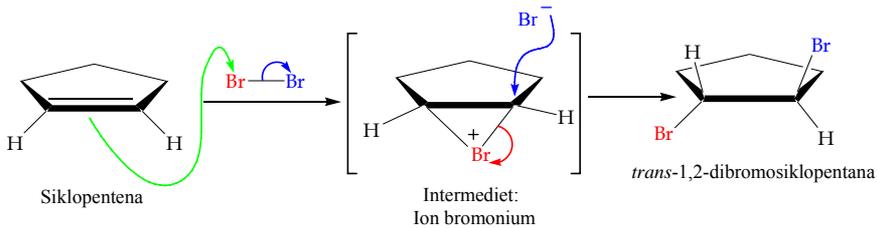
Meskipun reaksi di atas dapat dipertanggungjawabkan, tetapi tidak sesuai dengan fakta yang terjadi. Hal ini jelas apabila kita tinjau dari segi stereokimia. Ketika suatu sikloalkena diadisi oleh Br_2 maka yang terbentuk hanya isomer *trans* saja. Kita menyebut reaksinya sebagai antistereokimia, artinya atom bromin menyerang dari kedua sisi yang berlawanan pada ikatan rangkap, satu dari sisi atas sedangkan yang satu dari sisi bawah.



Gambar 4.45. Reaksi antistereokimia siklopentena dengan Br_2

Penjelasan lengkap mengenai reaksi antistereokimia dijelaskan oleh George Kimball dan Irving Roberts, mereka menyatakan bahwa intermediet yang terbentuk bukanlah karbokation, tetapi ion bromonium (R_2Br^+). Ion tersebut dibentuk dalam satu tahap melalui interaksi alkena dengan Br_2 dan secara bersamaan melepas Br^- . Bagaimana reaksi Br_2 dengan siklopentena dapat dijelaskan menggunakan antistereokimia?

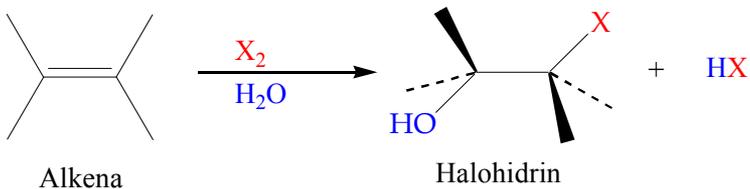
Mirip dengan reaksi umum di atas, tahap pertama dibentuk intermediet ion bromonium. Tahap kedua ion tersebut bereaksi dengan Br^- pada sisi yang berlawanan dengan posisi Br pertama dan menghasilkan produk *trans*.



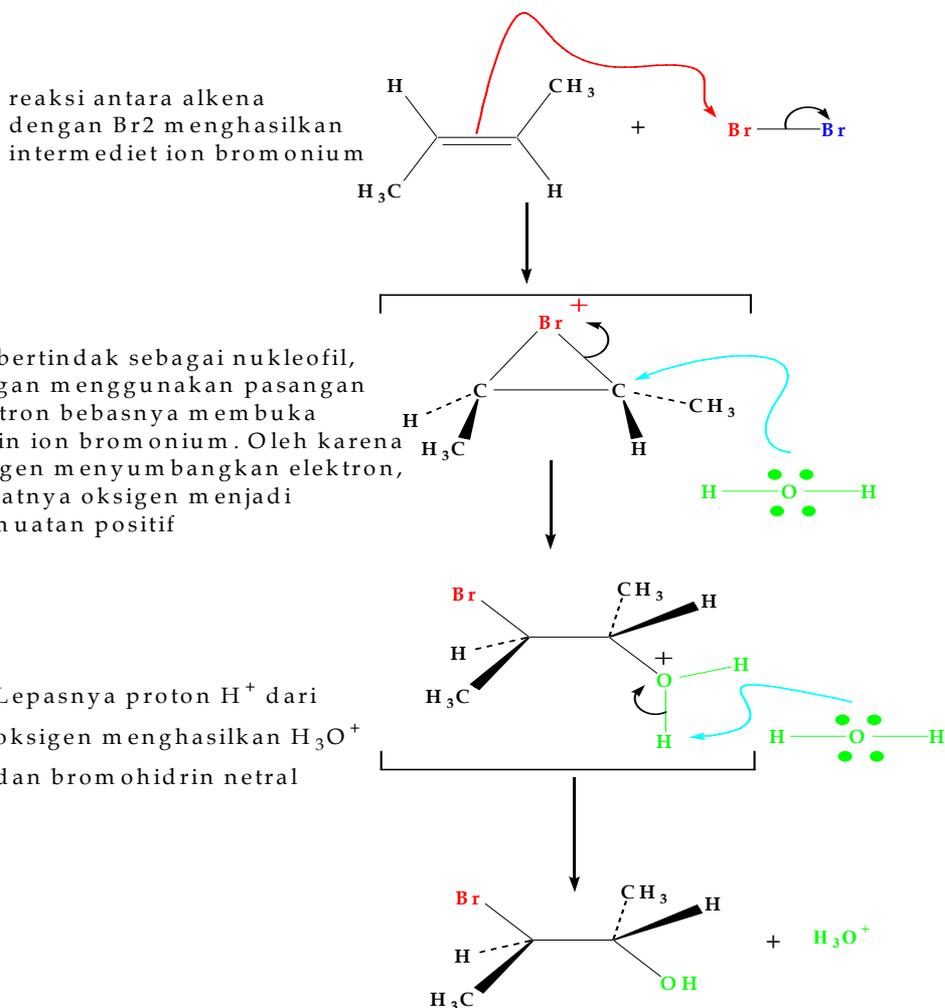
Gambar 4.46. Reaksi antistereokimia siklopentena dengan Br_2

c. Pembentukan Halohidrin

Beberapa macam reaksi adisi alkena dapat terjadi dengan senyawa lain. Misalnya, alkena bereaksi dengan $\text{HO}-\text{Cl}$ atau $\text{HO}-\text{Br}$ di bawah kondisi yang sesuai menghasilkan 1,2-dihaloalkohol, yang kemudian disebut halohidrin. Pembentukan halohidrin tidak terjadi secara langsung antara alkena dengan $\text{HO}-\text{Br}$ atau $\text{HO}-\text{Cl}$. Adisi terjadi secara tidak langsung melalui reaksi alkena dengan Br_2 atau Cl_2 dengan adanya air.



Gambar 4.47. Reaksi umum pambentukan halohidrin



Gambar 4.48. Reaksi alkena dengan Br_2 dalam medium air

Kita telah melihat bahwa ketika Br_2 bereaksi dengan alkena akan terbentuk intermediet ion bromonium siklik yang kemudian bereaksi dengan Br^- . Tahap kedua ini merupakan tahap adisi nukleofilik. Dengan adanya air, maka setelah tahap pertama akan

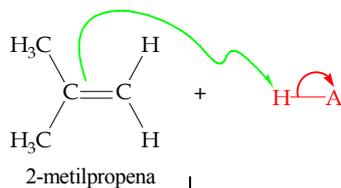
terdapat ion Br⁻ dan air. Keduanya dapat bertindak sebagai nukleofil, tetapi air lebih kuat dibandingkan dengan ion Br⁻. Dengan demikian pada tahap kedua, yang bereaksi bukan Br⁻ melainkan air dan menghasilkan halohidrin.

d. Adisi Air pada Alkena: Oksimerkurasi

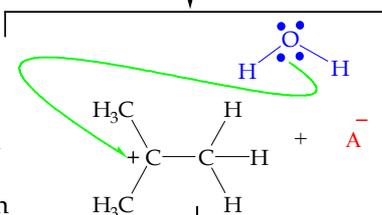
Air mengadisi alkena menghasilkan alkohol, prosesnya disebut hidrasi. Reaksinya terjadi ketika alkena direaksikan dengan air dengan katalis asam kuat (HA), mekanisme reaksinya mirip dengan adisi HX. Tahap pertama terjadi protonasi pada karbon ikatan rangkap menghasilkan intermediet karbokation yang kemudian bereaksi dengan air menghasilkan alkohol terprotonasi (ROH₂⁺). Lepasnya H⁺ dari alkohol terprotonasi akan menghasilkan alkohol dan pembentukan kembali katalis asam.

Di dalam laboratorium, alkena biasanya dihidrasi menggunakan prosedur oksimerkurasi. Ketika alkena ditreatmen dengan merkuri(II) asetat [Hg(O₂CCH₃)₂, biasanya disingkat Hg(Oac)₂] dalam pelarut tetrahidrofuran berair, maka adisi elektrofilik pada ikatan rangkap terjadi secara cepat. Intermediet organomercuri yang terbentuk kemudian direaksikan dengan natrium borohidrida (NaBH₄) dan menghasilkan alkohol.

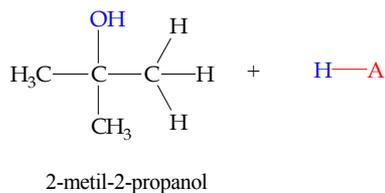
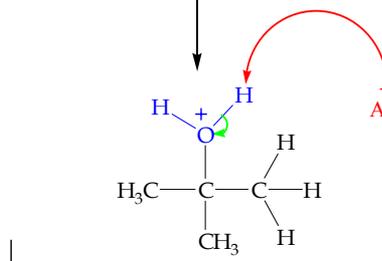
reaksi antara alkena dengan asam (HA) menghasilkanintermediet karbokation



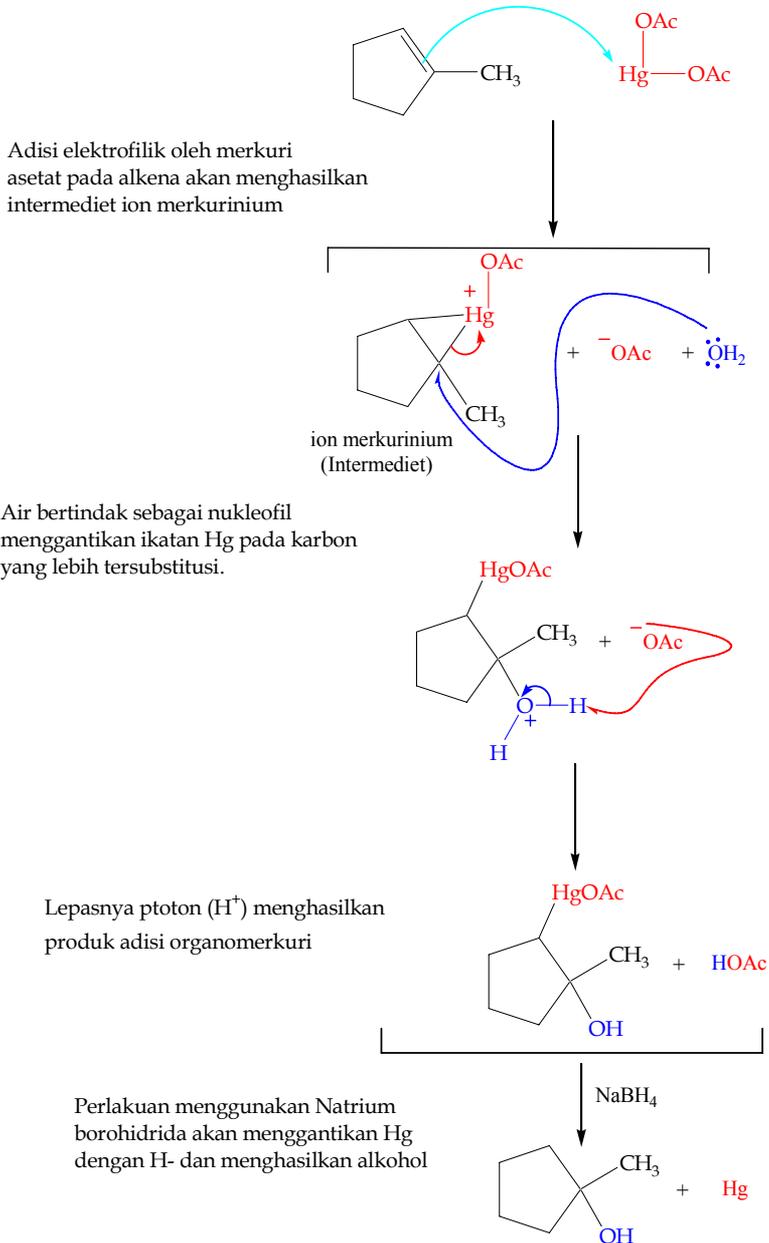
Air bertindak sebagai nukleofil, dengan menggunakan pasangan elektron bebasnya untuk menetralkan meatan positif pada karbokation. Oleh karena oksigen menyumbangkan elektron, akibatnya oksigen menjadi bermuatan positif



Lepasnya proton H^+ dari oksigen menghasilkan H_3O^+ dan alkohol netral



Gambar 4.49. Mekanisme reaksi adisi air pada alkena dengan katalis asam

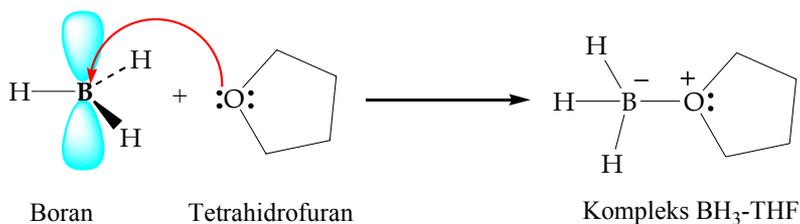


Gambar 4.50. Reaksi oksimerkurasi 1-metilsiklopentena

Reaksinya diawali dengan adisi elektrofilik Hg^{2+} pada alkena untuk menghasilkan intermediet ion merkurinium yang strukturnya mirip dengan ion bromonium. Adisi nukleofilik dari air diikuti dengan lepasnya proton kemudian menghasilkan produk organomercuri yang stabil. Tahap akhir, reaksi organomercuri dengan natrium borohidrida, reaksinya sangat kompleks dan melibatkan reaksi radikal. Catat bahwa gugus $-\text{OH}$ dari air menyerang atom karbon yang lebih tersubstitusi, dan H menyerang karbon yang kurang tersubstitusi.

e. Hidroborasi

Satu dari banyak metode pembuatan alkohol adalah mereaksikan alkena dengan boran. Reaksinya dinamakan hidroborasi, melibatkan adisi ikatan B-H dari boran (BH_3) pada alkena dan membentuk intermediet organoboran (RBH_2).

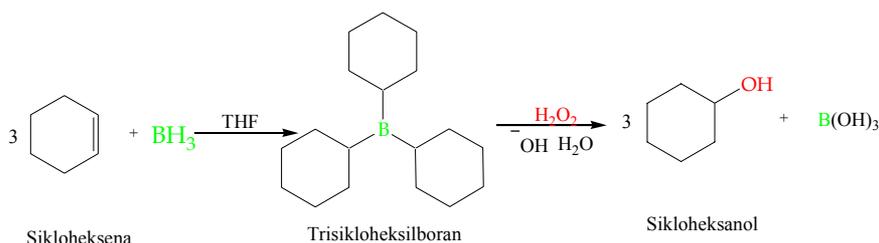


Gambar 4.51. Pembentukan kompleks H_3B -THF

Boran sangat reaktif karena hanya memiliki enam elektron dalam kulit terluarnya. Dalam pelarut tetrahidrofuran, BH_3 akan menerima pasangan elektron dari pelarut dalam reaksi asam-basa

Lewis untuk melengkapi oktet dari boron dan membentuk kompleks H_3B -THF yang stabil.

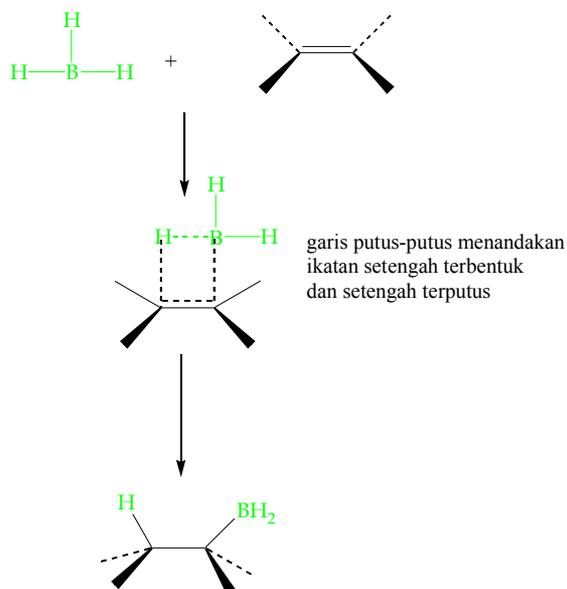
Ketika suatu alkena direaksikan dengan BH_3 dalam pelarut THF, reaksi adisi berjalan dengan cepat sebanyak tiga kali dan menghasilkan trialkilboran. Contohnya satu mol boran bereaksi dengan tiga mol ekuivalen sikloheksena menghasilkan trisikloheksilboran. Ketika trisikloheksilboran diperlakukan dengan hidrogen peroksida (H_2O_2) dalam larutan basa, akan terjadi reaksi oksidasi. Tiga ikatan C-B diputus, dan dibentuk ikatan OH pada ketiga karbon tersebut. Hasilnya adalah tiga molekul sikloheksanol.



Gambar 4.52. Reaksi sikloheksena dengan BH_3

Tahapan reaksi: Boron dan hidrogen menyerang karbon ikatan rangkap pada sisi yang sama, disebut *syn* stereokimia (lawan dari anti) di mana boron mengadisi karbon yang kurang tersubstitusi. Selama proses oksidasi, boron digantikan oleh OH dengan stereokimia yang sama menghasilkan adisi air *syn* non-Markovnikov.

Reaksi hidroborasi alkena berlangsung dalam satu tahap, di mana ikatan C-H dan C-B dibentuk pada saat yang sama dan pada sisi yang sama terhadap ikatan rangkap. Dalam reaksinya akan ditemukan bentuk *transition state* yaitu cincin empat anggota. Suatu reaksi adisi di mana dua spesi mengadisi pada satu sisi disebut *cis*-adisi atau *syn*-adisi. (*Syn* sama dengan *Cis*, berarti berada pada satu sisi atau muka yang sama)

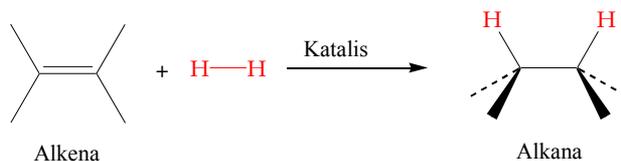


Gambar 4.53. Reaksi umum hidroborasi alkena

Faktor sterik kemungkinan besar terlibat dalam menentukan regiokimia dari hidroborasi. Serangan boron terjadi pada karbon yang kurang terintangi.

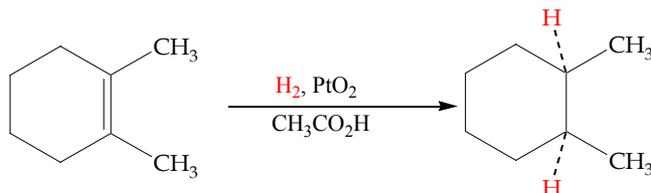
f. Reduksi Alkena: Hidrogenasi

Alkena dapat bereaksi dengan H_2 dengan katalis logam menghasilkan alkana. Kita menyebut reaksi ini dengan istilah reaksi hidrogenasi atau reduksi. Catat bahwa oksidasi dan reduksi pada kimia organik berbeda dengan konsep oksidasi reduksi dalam kimia anorganik. Umumnya, dalam kimia organik, oksidasi merupakan pembentukan ikatan karbon-oksigen, sedangkan reduksi merupakan pembentukan ikatan karbon-hidrogen.



Gambar 4.54. Reaksi umum reduksi alkena

Platinum dan paladium sangat sering digunakan sebagai katalis dalam reaksi hidrogenasi alkena ini. Reaksi hidrogenasi umumnya terjadi dengan *syn* stereokimia, kedua hidrogen masuk dalam posisi yang sama pada atom karbon ikatan rangkap.

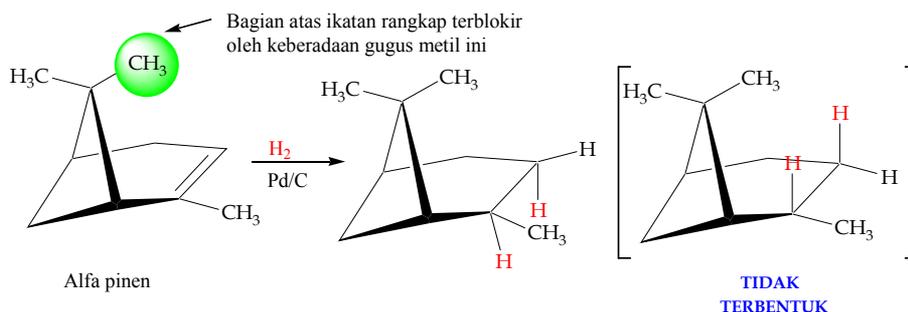


Gambar 4.55. Reaksi hidrogenasi 1,2-dimetilsikloheksena

Tahap pertama reaksi adalah penempelan H_2 pada permukaan katalis. Kompleksasi katalis dengan alkena kemudian terjadi melalui orbital kosong dari logam yang berinteraksi dengan

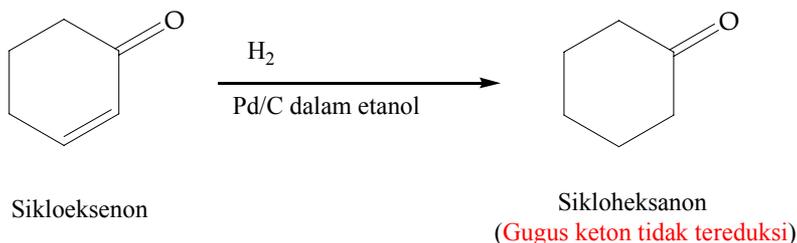
elektron pi alkena. Pada tahap akhir, hidrogen disisipkan pada ikatan rangkap dan menghasilkan alkana.

Hal menarik dalam reaksi hidrogenasi alkena adalah reaksi sangat sensitif terhadap rintangan sterik di sekitar ikatan rangkap.



Gambar 4.56. Hidrogenasi α -pinen

Alkena umumnya lebih reaktif dibandingkan gugus fungsi lainnya terhadap reaksi hidrogenasi, dengan demikian reaksinya berlangsung selektif. Gugus fungsi seperti keton, aldehid, ester, dan nitril, ketika berada bersama alkena dalam sebuah molekul, akan tetap tidak berubah ketika molekul tersebut dihidrogenasi, karena yang akan bereaksi adalah alkenanya.

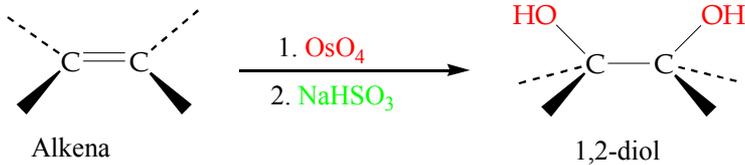


Gambar 4.57. Hidrogenasi sikloheksenon

g. Oksidasi Alkena: Hidroksilasi dan Pemutusan Ikatan

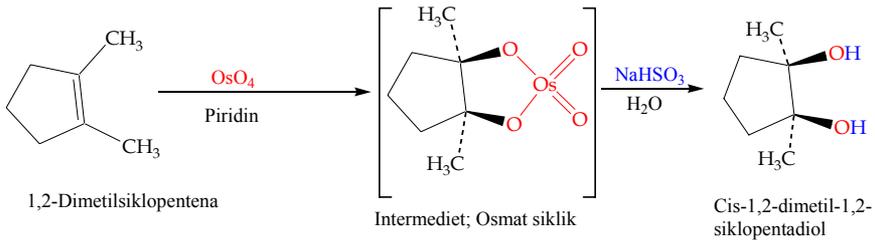
1. Hidroksilasi Alkena

Merupakan peristiwa adisi gugus -OH pada kedua karbon ikatan rangkap. Dapat terjadi dengan mereaksikan alkena dengan osmium tetroksida. Reaksi terjadi secara *syn* stereokimia dan menghasilkan 1,2-dialkohol, atau disebut diol.



Gambar 4.58. Reaksi umum hidroksilasi alkena

Hidroksilasi alkena tidak melibatkan pembentukan intermediet karbokation tetapi intermediet *cyclic osmate* yang terbentuk dalam satu tahap adisi OsO_4 pada alkena. *Cyclic osmate* ini kemudian dipecah menggunakan sodium bisulfat (NaHSO_3).



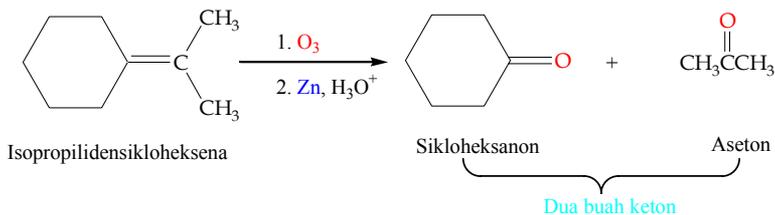
Gambar 4.59. Hidroksilasi alkena secara lengkap

2. Pemutusan Ikatan pada alkena

Pada pembahasan sebelumnya, reaksi adisi pada alkena akan menghasilkan pemutusan salah satu ikatan rangkap pada alkena menghasilkan produk dengan karbon yang semula berikatan rangkap menjadi ikatan tunggal.

Akan tetapi, dengan menggunakan oksidator yang sangat kuat akan dapat memutus kedua ikatan dalam ikatan rangkap alkena.

Ozon (O_3) biasanya digunakan untuk memecah ikatan rangkap dalam alkena. Ozon dapat mengadisi dengan cepat pada alkena membentuk intermediet molozonide yang dengan cepat pula mengalami penataan ulang membentuk ozonida. Ozonida kemudian diperlakukan dengan reduktor seperti logam zinc dalam asam asetat untuk mengubahnya menjadi senyawa karbonil. Hasil akhir ozonolisis adalah pecahnya ikatan rangkap $C=C$ dan digantikan dengan ikatan rangkap dengan oksigen.



Gambar 4.60. Reaksi ozonolisis isopropilidenesikloheksana

h. Adisi Radikal pada Alkena: Polimerisasi

Polimer dibentuk melalui penggabungan berulang dari molekul-molekul kecil yang disebut monomer. Di alam banyak sekali terdapat polimer, misalnya selulosa yang merupakan penggabungan molekul-molekul gula. Protein yang terdiri atas satuan-satuan monomer asam amino. Contoh lainnya adalah asam nukleat yang terdiri dari monomer-monomer nukleotida.

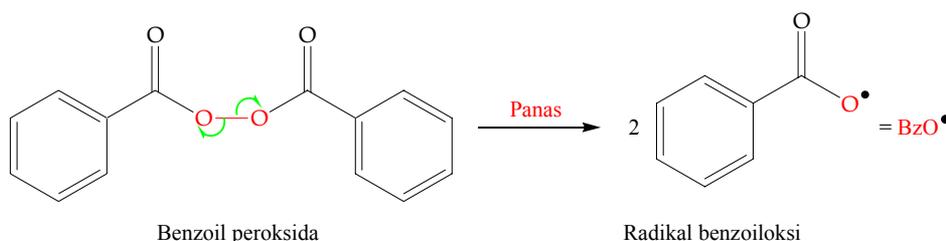
Banyak alkena sederhana mengalami polimerisasi ketika diperlakukan dengan sejumlah kecil radikal sebagai katalis. Contohnya, etilena, menghasilkan polietilen; suatu alkana yang sangat besar yang terdiri dari ribuan monomer yang bergabung membentuk rantai hidrokarbon yang panjang.

Polimerisasi etilen dilakukan pada tekanan 1000-3000 atm dan suhu 100-250⁰ C dengan katalis benzoil peroksida. Mekanisme reaksinya melalui jalur reaksi radikal. Seperti halnya reaksi radikal, polimerisasi juga terdiri dari tiga tahap, yaitu:

Inisiasi

Reaksi dimulai ketika radikal dibentuk dari katalis. Contohnya, benzoil peroksida digunakan sebagai inisiator, ikatan O-O dipecah secara homolitik dengan pemanasan membentuk radikal benzoiloksi. Radikal benzoiloksi ini kemudian menyerang ikatan rangkap pada etilen menghasilkan radikal karbon. Satu elektron dari ikatan karbon-karbon digunakan untuk berpasangan

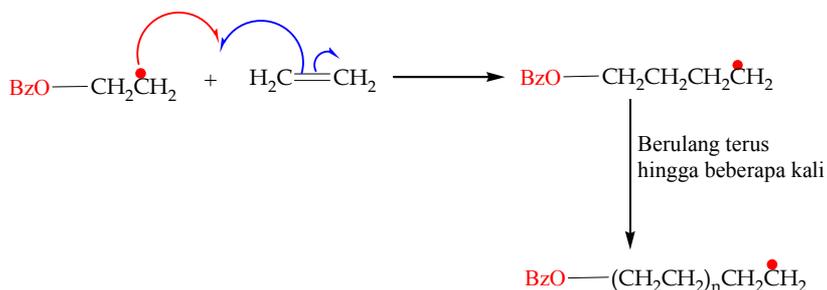
dengan elektron pada radikal benzoiloksi untuk membentuk ikatan C-O, dan satu elektron lainnya tetap tinggal pada karbon.



Gambar 4.61. Contoh reaksi inisiasi

Propagasi

Polimerisasi terjadi ketika radikal karbon yang terbentuk dari tahap inisiasi bergabung dengan etilen yang lain dan membentuk radikal baru. Pengulangan proses ini terus berlangsung hingga ratusan bahkan ribuan kali dan membentuk rantai polimer.



Gambar 4.62 Contoh reaksi propagasi

Terminasi

Reaksi terhenti ketika dua radikal bergabung satu sama lain.

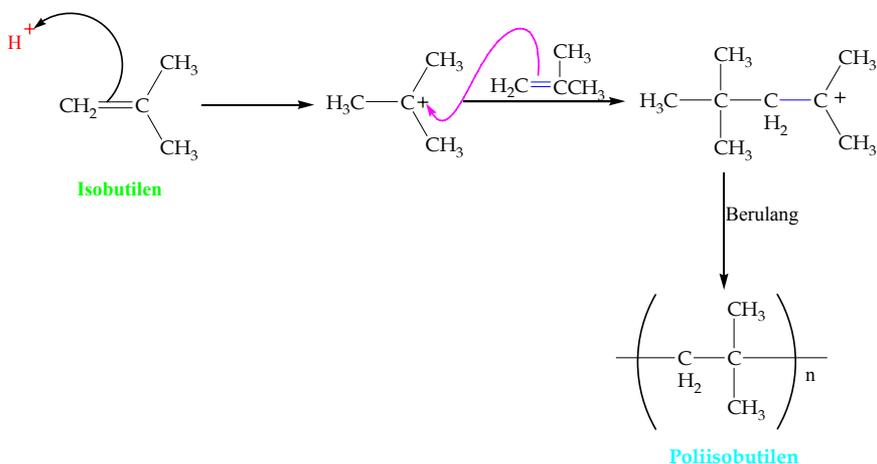


Gambar 4.63. Contoh reaksi terminasi

Ketika monomer vinil asimetris seperti propilen atau stiren dipolimerisasi, radikal yang terbentuk ada dua kemungkinan, yaitu radikal primer dan sekunder. Mirip dengan stabilitas karbokation, radikal yang lebih tersubstitusi memiliki kesetabilan lebih tinggi dibandingkan yang kurang tersubstitusi.

Polimerisasi Kationik

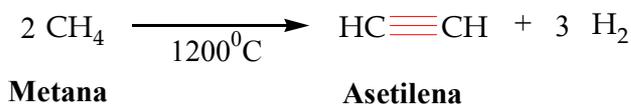
Polimerisasi alkena juga dapat terjadi dengan menggunakan inisiator kation. Polimerisasi kationik terjadi dengan katalis asam kuat. Alkena menangkap proton dan menghasilkan karbokation yang dapat bereaksi dengan alkena yang lain dan membentuk karbokation baru. Reaksi ini biasanya digunakan untuk membuat polimer poliisobutilen dengan katalis BF_3 pada suhu -80°C .



Gambar 4.64. Contoh reaksi Polimerisasi kationik.

B. Alkuna

Alkuna adalah senyawa hidrokarbon yang mengandung ikatan rangkap tiga karbon-karbon. Asetilena, adalah alkuna paling sederhana yang digunakan secara industrial sebagai bahan awal pembuatan asetaldehida, asam asetat, dan vinil klorida. Asetilena dibuat dari dekomposisi metana dalam suhu tinggi.



Gambar 4.65. Reaksi dekomposisi metana

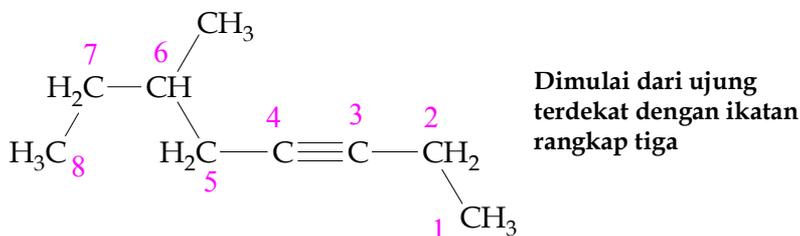
1. Struktur Elektronik Alkuna

Ikatan rangkap tiga dihasilkan dari interaksi karbon-karbon yang terhibridisasi sp . Ketika dua atom karbon yang terhibridisasi sp saling berinteraksi maka akan terbentuk satu ikatan σ dan dua ikatan π . Telah diketahui bahwa sudut ikatan pada karbon yang terhibridisasi sp adalah 180° , dengan demikian, asetilena C_2H_2 , adalah molekul linear dengan sudut ikatan $H-C\equiv C$ sebesar 180° .

Panjang ikatan karbon-karbon rangkap tiga sebesar 120 pm, dan kekuatan ikatannya sekitar 835 kJ/mol. Jadi ikatan karbon-karbon rangkap tiga memiliki panjang ikatan paling pendek dengan kekuatan paling besar. Hasil eksperimen memperlihatkan bahwa sekitar 318 kJ/mol energi dibutuhkan untuk memutus ikatan π dalam alkuna, nilai ini kira-kira 50 kJ/mol lebih besar dari yang dibutuhkan untuk memutus ikatan π dalam alkena.

2. Penamaan Alkuna

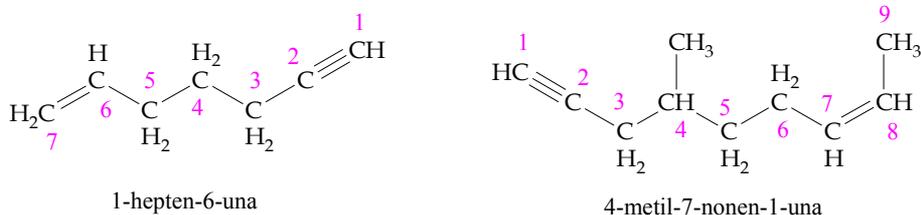
Penamaan alkuna mengikuti aturan umum penamaan senyawa hidrokarbon. Digunakan akhiran -una, dan posisi ikatan rangkap ditandai dengan pemberian nomor di depan nama induk. Penomoran rantai utama dimulai dari ujung terdekat dengan ikatan rangkap, sehingga ikatan rangkap memiliki nomor sekecil mungkin.



6-Metil-3-oktuna

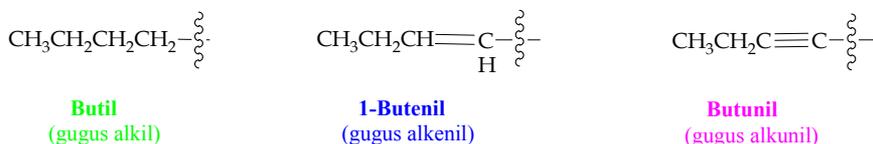
Gambar 4.66. Contoh penamaan alkuna

Ketika terdapat lebih dari satu ikatan rangkap tiga, senyawa tersebut dinamakan diuna, triuna, dan seterusnya. Senyawa yang memiliki ikatan rangkap dua dan ikatan rangkap tiga disebut enuna. Penomoran rantai enuna dimulai dari ujung terdekat dengan ikatan rangkap, entah itu ikatan rangkap dua atau ikatan rangkap tiga.



Gambar 4.67. Contoh penamaan enuna

Ketika rantai alkuna bertindak sebagai rantai samping maka disebut dengan alkunil.

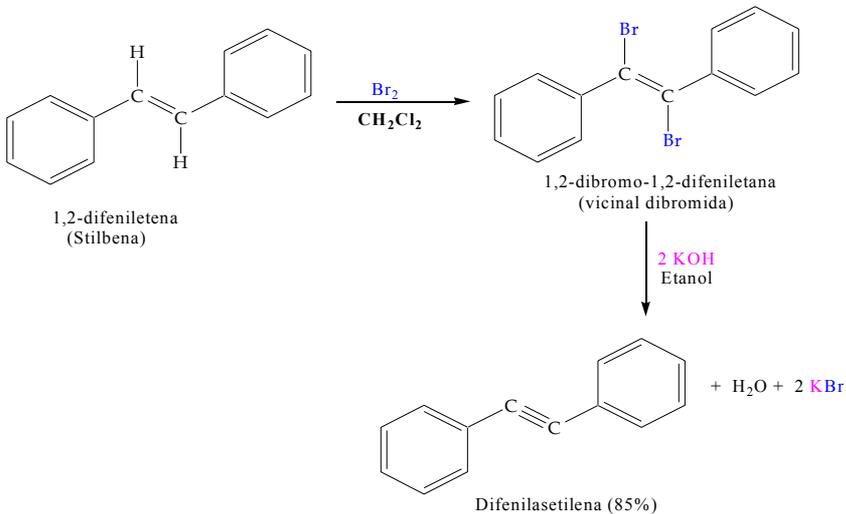


Gambar 4.68. Alkil, alkenil, dan alkunil

3. Sintesis Alkuna: Reaksi Eliminasi Dihalida

Alkuna dapat diperoleh melalui reaksi eliminasi HX dari alkil halida dengan cara yang sama dengan pembuatan alkena. Perlakuan 1,2-dihaloalkana (vicinal dihalida) dengan basa kuat seperti KOH atau NaNH₂ menghasilkan dua kali reaksi eliminasi HX dan membentuk alkuna.

Vicinal dihalida dapat diperoleh dengan mereaksikan Br₂ atau Cl₂ dengan alkena. Dengan demikian, keseluruhan reaksi halogenasi/dehidrohalogenasi merupakan proses konversi alkena menjadi alkuna. Contohnya, difeniletilena dikonversi menjadi difenilasetilena melalui reaksi dengan Br₂ yang selanjutnya diperlakukan dengan basa.



Gambar 4.69. Konversi alkena menjadi alkuna

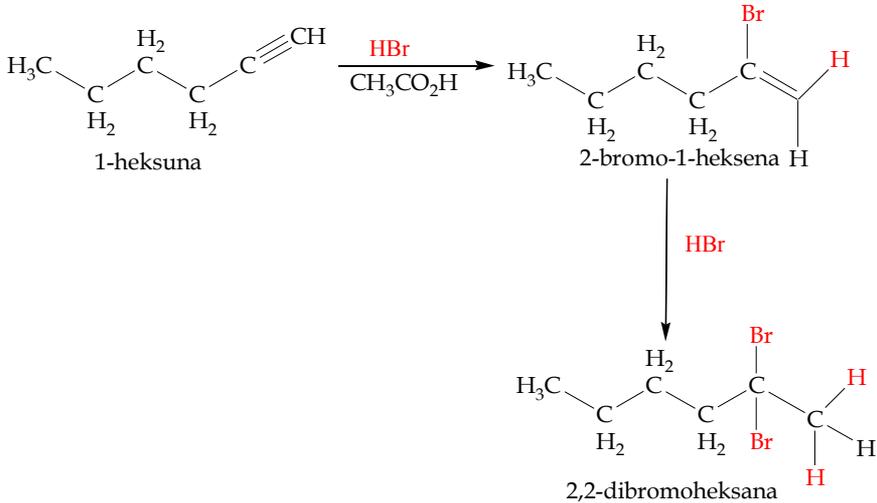
Dua kali reaksi dehidrohalogenasi akan melalui pembentukan interemediet vinilik halida yang akan menghasilkan alkuna ketika diperlakukan dalam suasana basa.

4. Reaksi-Reaksi Alkuna

Berdasarkan kemiripan sifat elektroniknya, alkuna dan alkena memiliki sifat yang mirip pula, sehingga reaktivitas kedua gugus fungsi tersebut juga mirip. Meskipun demikian, terdapat juga perbedaan yang signifikan.

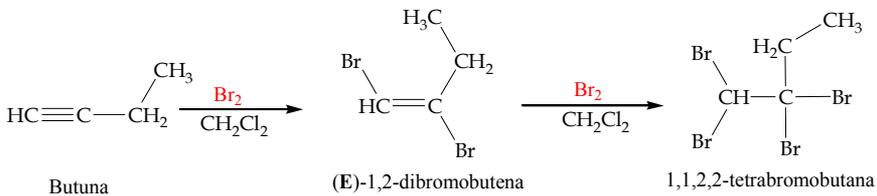
a. Adisi HX dan X_2

Secara umum, elektrofil akan lebih banyak bereaksi dengan alkuna dibandingkan dengan alkena. Contohnya reaksi adisi HX pada alkuna. Pada kondisi di mana HX berlebih, reaksi alkuna dengan HX akan memberikan hasil akhir berupa dihalida. Jadi, satu mol alkuna membutuhkan dua mol HX. Contohnya, reaksi antara 1-heksuna dengan HBr akan menghasilkan 2,2-dibromoheksana. Regiokimia reaksi adisi ini mengikuti aturan Markovnikov: Halogen akan berikatan dengan karbon yang lebih tersubstitusi, sedangkan hidrogen pada karbon yang kurang tersubstitusi. Stereokimia *trans* biasanya (meski tidak selalu) ditemukan dalam produk reaksi ini.



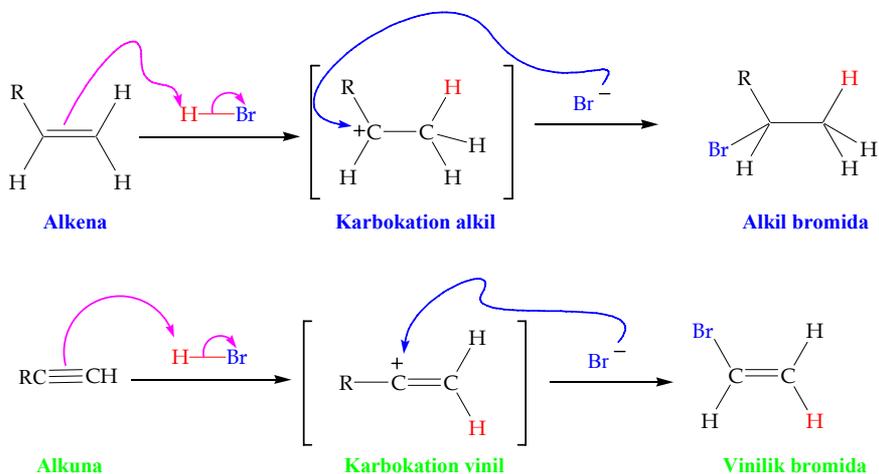
Gambar 4.70. Adisi HBr pada 1-heksuna

Bromin dan klorin juga dapat mengadisi alkuna dan menghasilkan produk *trans*.



Gambar 4.71. Adisi Br₂ pada butuna

Mekanisme reaksi adisi elektrofilik alkuna mirip tetapi tidak sama dengan adisi pada alkena. Ketika elektrofil seperti HBr mengadisi alkena, reaksinya berjalan dalam dua tahap dan melibatkan pembentukan intermediet karbokation alkil. Jika reaksi adisi HBr pada alkuna sama dengan reaksinya dengan alkena, maka akan terbentuk intermediet karbokation vinilik.



Gambar 4.72. Intermediet karbokation alkil dan vinil

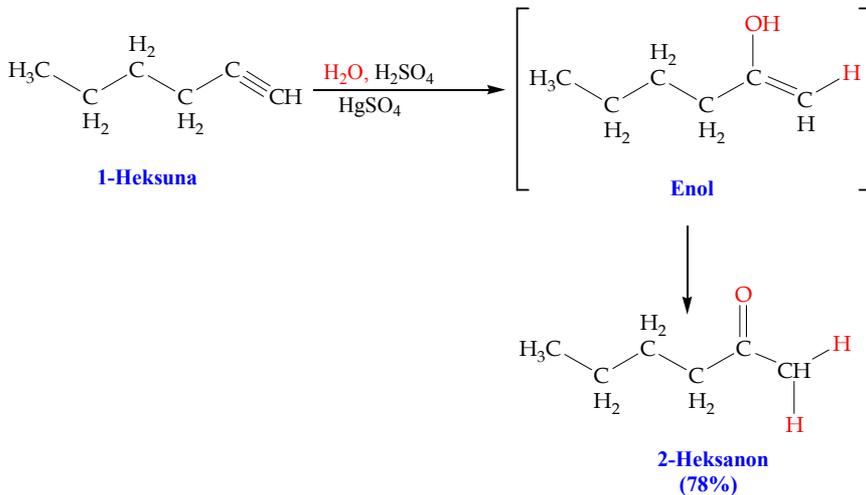
Karbokation vinilik memiliki hibridisasi sp dan pada kenyataannya tidak ditemukan. Dengan demikian, mekanisme reaksi adisi HX pada alkuna terjadi dengan jalur yang sangat kompleks.

b. Hidrasi Alkuna

Seperti alkena, alkuna dapat juga mengalami reaksi hidrasi dengan dua cara. Adisi air secara langsung dengan katalis ion merkuri (II) menghasilkan produk Markovnikov, adisi air secara tak langsung melalui reaksi hidroborasi/oksidasi menghasilkan produk non-Markovnikov

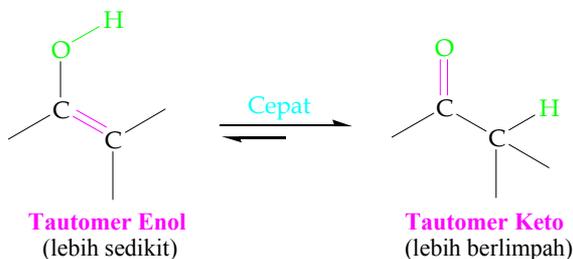
1) Hidrasi Alkuna dengan Katalis Merkuri (II)

Alkuna tidak dapat bereaksi secara langsung dengan air asam, tetapi membutuhkan katalis merkuri (II) sulfat. Reaksinya terjadi mengikuti regiokimia Markovnikov, gugus OH akan mengadisi karbon yang lebih tersubstitusi, sedangkan hidrogen pada karbon yang kurang tersubstitusi.



Gambar 4.73. Hidrasi 1-heksuna

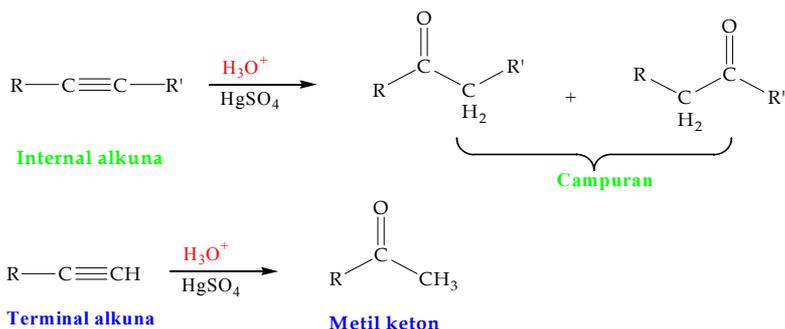
Hal yang menarik di sini adalah bahwa produk yang dihasilkan bukan vinil alkohol atau enol, tetapi suatu keton. Meskipun enol merupakan intermediet dalam reaksi ini, tetapi dengan cepat ditata ulang menjadi keton melalui proses tautomeri keto-enol. Tautomeri digunakan untuk menjelaskan isomer konstitusional yang berinterkonversi dengan cepat.



Gambar 4.74. Tautomeri keto-enol

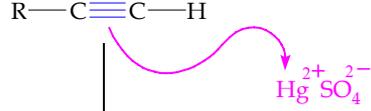
Mekanisme reaksi dari merkuri (II) sulfat dengan alkuna mirip dengan reaksi oksimerkurasi pada alkena. Adisi elektrofilik ion merkuri pada alkuna menghasilkan intermediet karbokation vinilik, yang kemudian bereaksi dengan air dan melepaskan proton dan membentuk intermediet enol yang mengandung merkuri. Kondisi reaksinya adalah asam untuk menggantikan merkuri dengan hidrogen.

Akan terbentuk campuran produk (keton) ketika alkuna asimetris dihidrasi. Contohnya adalah sebagai berikut:

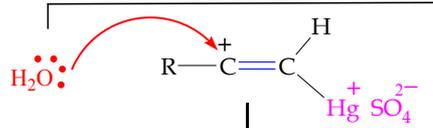


Gambar 4.75. Reaksi hidrasi alkuna asimetris

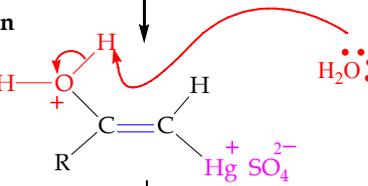
Alkuna menggunakan pasangan elektron untuk menyerang elektrofil ion merkuri (II), menghasilkan intermediet vinil mengandung merkuri



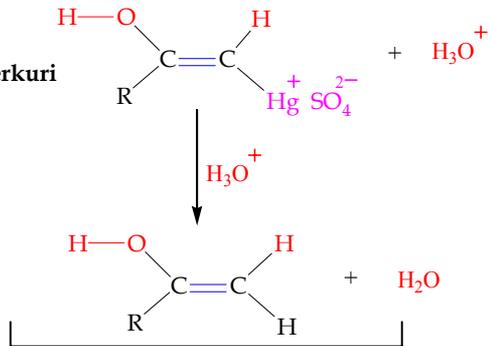
Serangan nukleofil air pada karbokation membentuk ikatan C-O menghasilkan enol terprotonasi



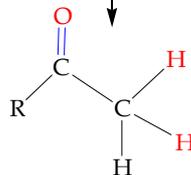
Abstraksi H^+ dari enol terprotonasi oleh air menghasilkan senyawa organomercuri



Penggantian Hg^+ oleh H^+ menghasilkan enol netral



Enol mengalami tautomerisasi menghasilkan keton

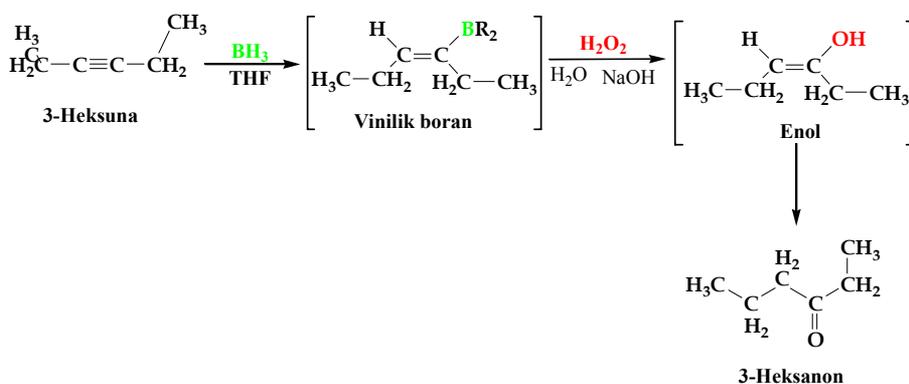


Gambar 4.76. Mekanisme reaksi hidrasi alkuna dengan katalis merkuri (II) sulfat

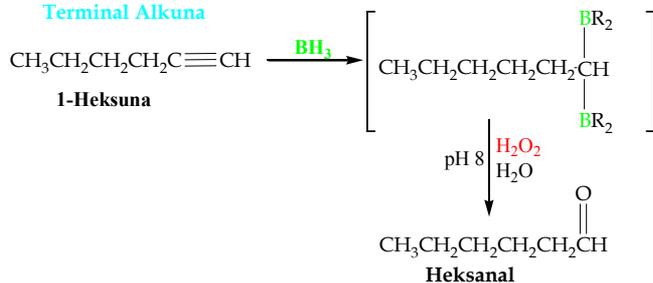
2) Hidroborasi/ Oksidasi Alkuna

Boran bereaksi dengan alkuna seperti halnya pada alkena, dan menghasilkan boran vinilik yang kemudian dioksidasi oleh H_2O_2 menghasilkan enol.

Internal Alkuna



Terminal Alkuna



Gambar 4.77. Reaksi hidroborasi terminal dan internal alkuna

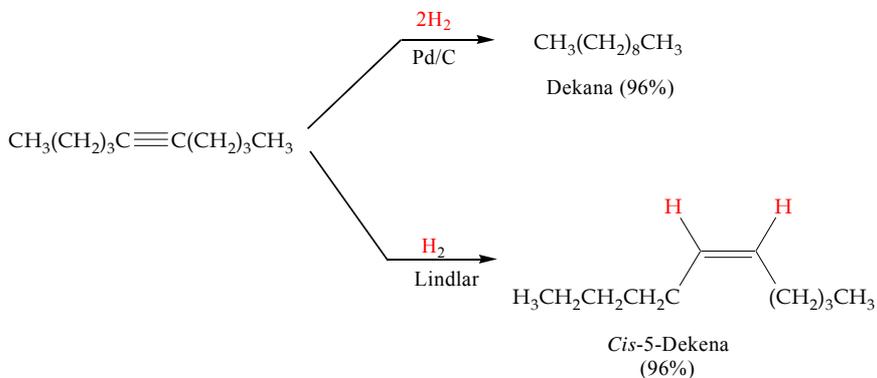
Proses tautomerisasi kemudian menghasilkan keton atau aldehida, tergantung pada struktur alkuna yang direaksikan. Hidroborasi terminal alkuna akan menghasilkan aldehid, sedangkan hidroborasi internal alkuna akan menghasilkan keton. Catat bahwa terminal

alkuna akan mengalami dua kali adisi menghasilkan intermediet terhidroborasi dobel. Oksidasi dengan H_2O_2 pada pH 8 kemudian mengganti kedua boron oleh dua hidrogen dan menghasilkan aldehid.

c. Reduksi Alkuna

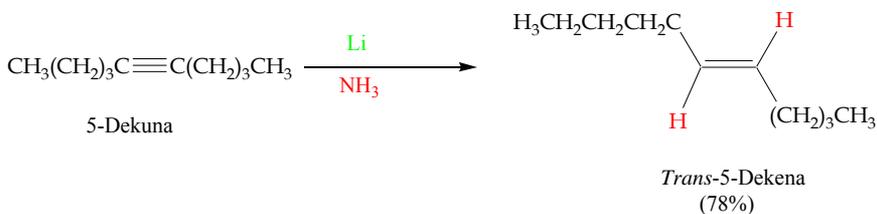
Alkuna mudah direduksi menjadi alkana melalui reaksi adisi H_2 dengan katalis logam. Reaksinya melalui intermediet alkena, dan hasil pengukuran mengindikasikan bahwa tahap pertama dalam reaksi memiliki $\Delta H^0_{\text{hidrogenasi}}$ lebih besar dari pada tahap kedua.

Reduksi alkuna dapat terjadi secara lengkap menggunakan katalis palladium yang terikat dengan karbon (Pd/C). Akan tetapi, reaksi dapat dihentikan hingga pada pembentukan alkena saja ketika digunakan katalis Lindlar. Katalis Lindlar adalah logam Palladium halus yang diendapkan pada kalsium karbonat dan kemudian dideaktivasi menggunakan perlakuan dengan asetat dan quinolon. Hidrogenasi terjadi dengan *syn* stereokimia menghasilkan *cis* alkena



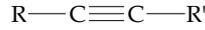
Gambar 4.78. Perbedaan reaksi reduksi dekuna dengan katalis Pd/C dan katalis Lindlar

Metode lain yang dapat digunakan untuk mengubah alkuna menjadi alkena adalah dengan menggunakan natrium atau litium sebagai reduktor dalam larutan amonia sebagai pelarut. Metode ini digunakan untuk melengkapi metode katalis Lindlar, karena produk yang dihasilkan adalah *trans* alkena

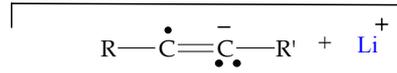


Gambar 4.79. Reduksi dekuna dengan katalis Li dalam amonia

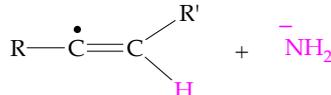
Litium menyumbangkan elektronnya pada alkuna menghasilkan radikal anion



Li

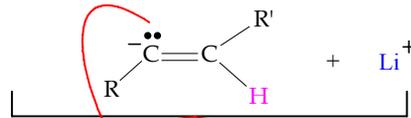


Radikal anion menangkap proton dari amonia (pelarut) menghasilkan radikal vinilik

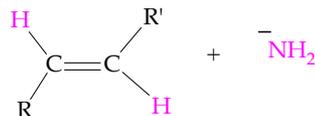
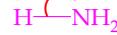


Radikal vinilik menerima elektron dari litium kedua dan menghasilkan anion vinilik

Li



Anion vinilik menerima proton dari amonia dan menghasilkan alkena

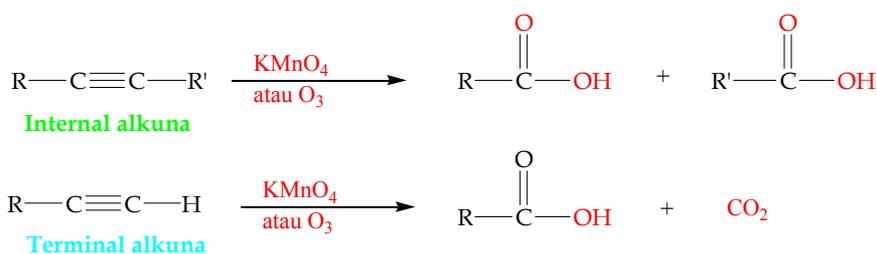


Gambar 4.80. Mekanisme reaksi umum reduksi alkuna dengan katalis Li

d. Pemecahan Oksidatif Alkuna

Alkuna dapat dipecah secara oksidasi menggunakan oksidator kuat seperti ozon atau KMnO_4 . Ikatan rangkap tiga umumnya kurang reaktif dibandingkan ikatan rangkap dua, dan

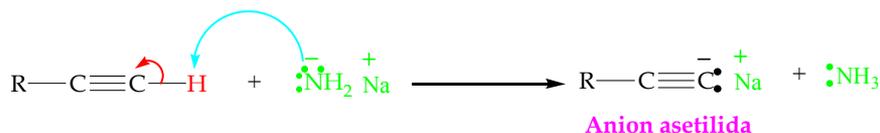
dengan demikian produk yang dihasilkan sering kali hanya sedikit. Produk yang diperoleh dari pemecahan oksidatif internal alkuna adalah dua molekul asam karboksilat, sedangkan terminal alkuna dioksidasi menghasilkan asam karboksilat dan karbon dioksida.



Gambar 4.81. Pemecahan oksidatif alkuna

e. Pembentukan Anion Asetilida

Terminal alkuna bersifat asam. Hal ini terbukti ketika direaksikan dengan basa kuat, NaNH_2 , hidrogen terminal dilepaskan dan terbentuk anion asetilida

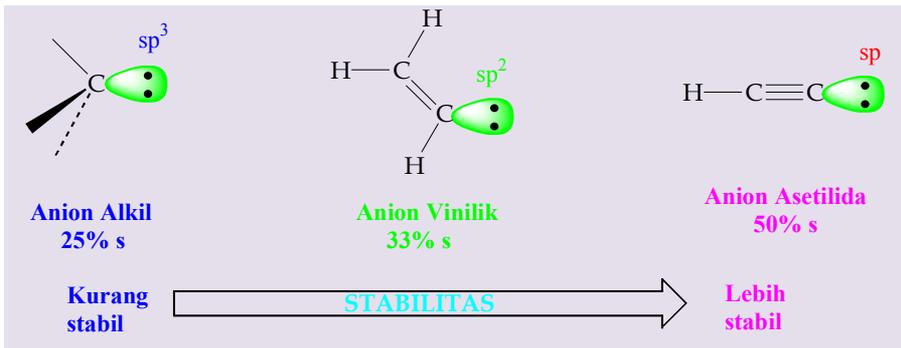


Gambar 4.82. Reaksi pembentukan anion asetilida

Tabel 4.2. Keasaman hidrokarbon

Tipe	Contoh	Ka	PKa	Asam lebih kuat
Alkuna	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	10^{-25}	25	 Asam lebih kuat
Alkena	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	10^{-44}	44	
Alkana	CH_4	$\sim 10^{-60}$	60	

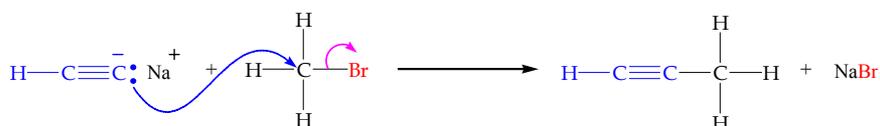
Mengapa terminal alkuna lebih asam dari pada alkena dan alkana? Dengan kata lain, mengapa anion asetilida lebih satabil dibandingkan anion vinilik dan anion alkilik? Penjelasan sederhananya adalah melalui hibridisasi atom karbon yang bermuatan negatif. Anion asetilida terhibridisasi sp , sehingga muatan negatif memiliki 50% karakter s , sedangkan anion vinilik terhibridisasi sp^2 , sehingga muatan negatif memiliki 33% karakter s . Untuk anion alkil memiliki hibridisasi sp^3 , sehingga muatan negatif memiliki 25% karakter s .



Gambar 4.83. Perbandingan anion alkil, vinil, dan asetilida

f. Alkilasi Asetilida

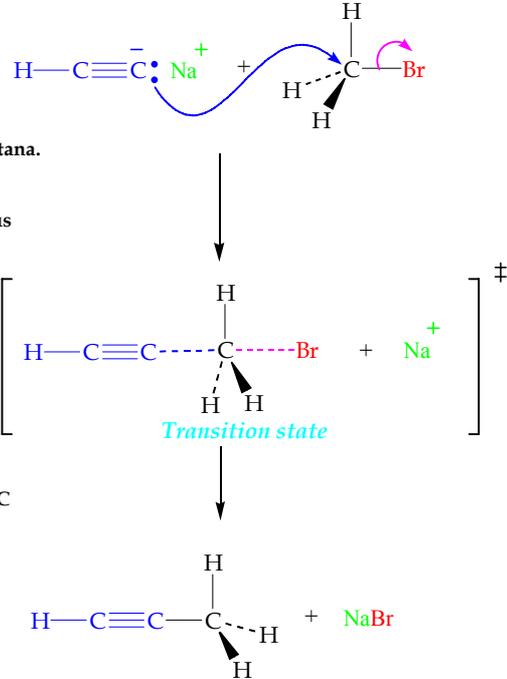
Adanya muatan negatif dan pasangan elektron bebas pada karbon membuat ion asetilida dapat bertindak sebagai nukleofil kuat. Anion asetilida dapat bereaksi dengan alkil halida seperti bromometana menghasilkan alkuna baru.



Gambar 4.84. Reaksi asetilida dengan bromometana

Pasangan elektron bebas pada anion asetilida digunakan untuk membentuk ikatan dengan karbon yang terpolarisasi positif dalam bromometana. Hasilnya, terbentuk ikatan C-C, Br- lepas, dan menghasilkan propuna. Reaksinya dapat kita sebut reaksi alkilasi karena terjadi penambahan gugus alkil pada molekul *starting material*, alkuna.

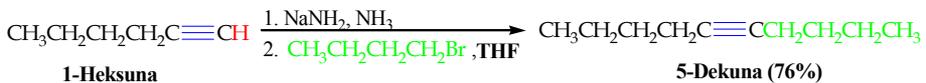
Anion asetilida menggunakan pasangan elektron bebasnya untuk membentuk ikatan dengan karbon yang terpolarisasi positif dari bromometana. Hasilnya adalah *transition state*, di mana ikatan C-C setengah terbentuk sedangkan ikatan C-Br setengah terputus



Pada akhir reaksi, terbentuk ikatan C-C dan ikatan C-Br benar-benar terputus

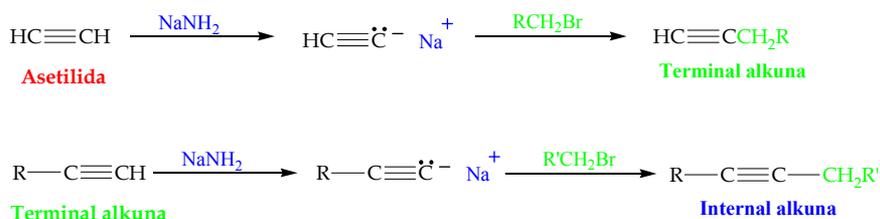
Gambar 4.85. Mekanisme reaksi alkilasi dari anion asetilida

Alkilasi alkuna tidak hanya terjadi untuk asetilena saja, tetapi juga pada terminal alkuna yang lain. Alkilasi terminal alkuna dapat menghasilkan internal alkuna. Contohnya 1-heksuna dikonversi menjadi anionnya, lalu direaksikan dengan 1-bromobutana, hasilnya adalah 5-dekuna.



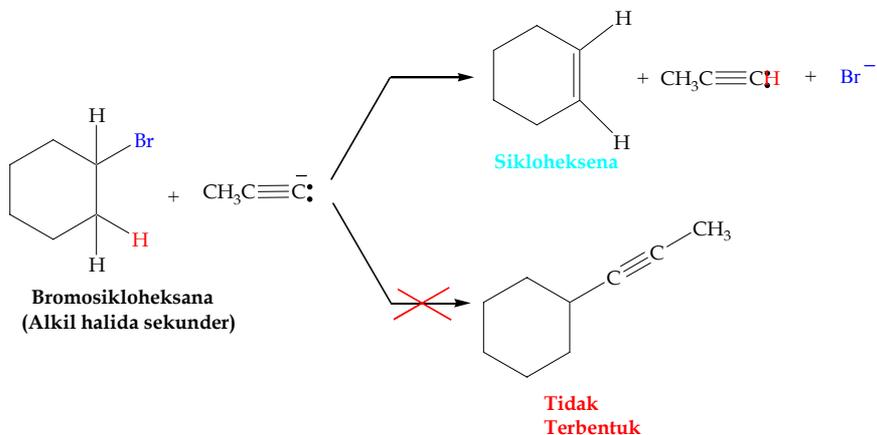
Gambar 4.86. Alkilasi 1-heksuna

Terminal alkuna dapat diperoleh dari alkilasi asetilena, sedangkan internal alkuna diperoleh dari alkilasi terminal alkuna.



Gambar 4.87. Reaksi umum alkilasi alkuna

Alkilasi ion asetilida hanya terbatas pada alkil bromida primer dan alkil iodida saja. Hal ini karena anion asetilida merupakan basa kuat, sehingga jika bereaksi dengan alkil halida sekunder atau tersier justru akan mengalami reaksi dehidrohalogenasi dari pada reaksi substitusi.



Gambar 4.88. Reaksi bromosikloheksana dengan asetilida

5

OVERVIEW REAKSI ORGANIK

A. Macam-Macam Reaksi Organik

1. Reaksi Adisi
2. Reaksi Eliminasi
3. Reaksi Substitusi
4. Reaksi Penataan Ulang

B. Mekanisme Reaksi Organik

C. Mekanisme Reaksi Radikal

D. Mekanisme Reaksi Polar

E. Contoh Reaksi Polar

F. Penjelasan Reaksi: Penggunaan Tanda Panah dalam Mekanisme Reaksi

G. Kestimbangan, Kecepatan, dan Perubahan Energi dalam Reaksi

H. Energi Disosiasi Ikatan

I. Diagram Energi dan *Transition State*

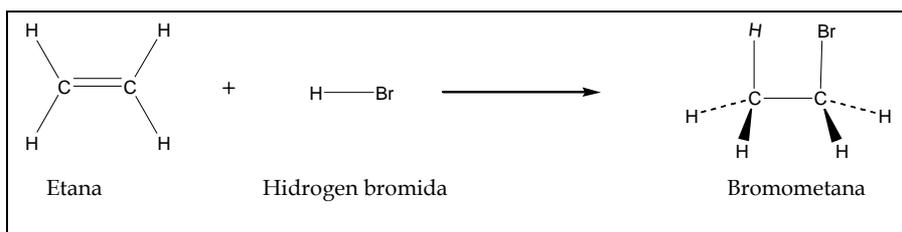
J. Intermediet

A. Macam-Macam Reaksi Organik

Reaksi kimia organik dapat digolongkan menjadi dua macam, yaitu macam reaksinya dan bagaimana reaksi dapat terjadi. Terdapat empat tipe reaksi organik, yaitu reaksi adisi, eliminasi, substitusi, dan penataan ulang.

1. Reaksi adisi

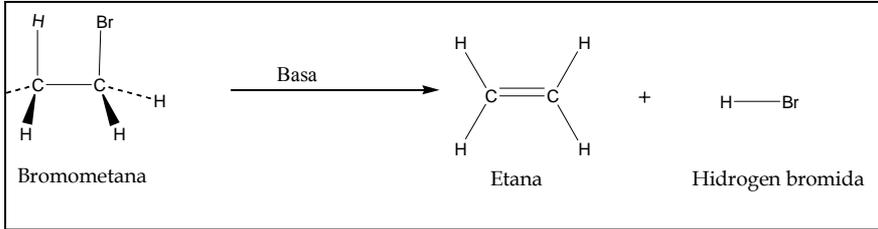
Terjadi ketika dua reaktan bergabung satu sama lain menghasilkan produk baru tanpa adanya atom yang pergi. Mari kita lihat reaksi antara suatu alkena dengan HBr:



Gambar 5.1. Reaksi etena dengan HBr

2. Reaksi eliminasi

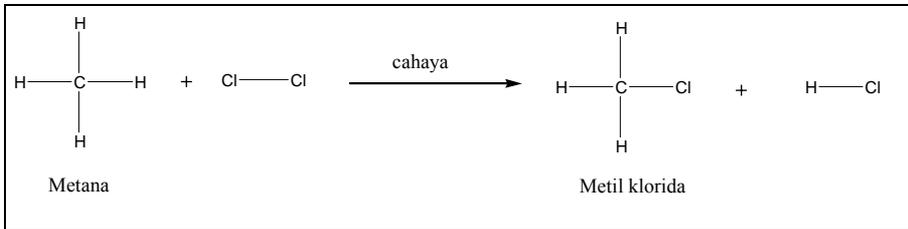
Reaksi eliminasi merupakan kebalikan dari reaksi adisi, terjadi ketika reaktan tunggal menghasilkan dua produk pecahan. Contohnya adalah reaksi alkil halida dengan basa menghasilkan asam dan alkena.



Gambar 5.2. Reaksi bromometana dengan basa

3. Reaksi substitusi

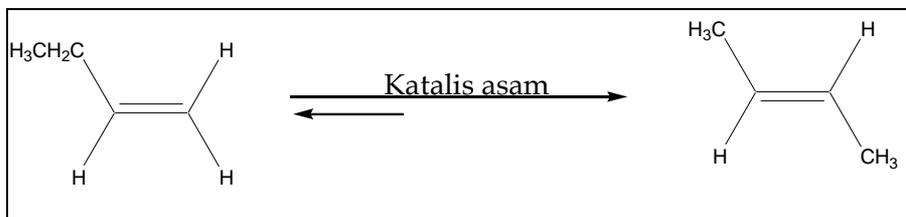
Terjadi ketika dua reaktan bereaksi menghasilkan dua produk baru. Misalnya reaksi alkana dengan Cl_2 dengan adanya radiasi ultraviolet menghasilkan alkil klorida. Satu atom Cl dari Cl_2 menggantikan posisi H pada alkana, dan dua produk baru terbentuk.



Gambar 5.3. Reaksi metana dengan Cl_2

4. Reaksi penataan ulang

Terjadi ketika satu reaktan mengalami penataan ikatan dan atom-atomnya menghasilkan produk isomer. Misalnya konversi 1-butena menjadi 2-butena dengan katalis asam.



Gambar 5.4. Reaksi penataan ulang 1-butena

B. Mekanisme Reaksi Organik

Penjelasan dan penggambaran menyeluruh mengenai bagaimana suatu reaksi dapat terjadi disebut mekanisme reaksi. Mekanisme menjelaskan secara detail dan eksak apa yang terjadi pada tiap-tiap tahap dalam perubahan kimia, ikatan mana yang terputus dan mana yang tidak, ikatan mana yang terbentuk dan mana yang tidak, serta bagaimana kecepatan reaksi relatif tiap tahapnya. Mekanisme reaksi secara lengkap juga menghitung jumlah reaktan yang digunakan, produk-produk yang terbentuk, dan jumlah masing-masing produk.

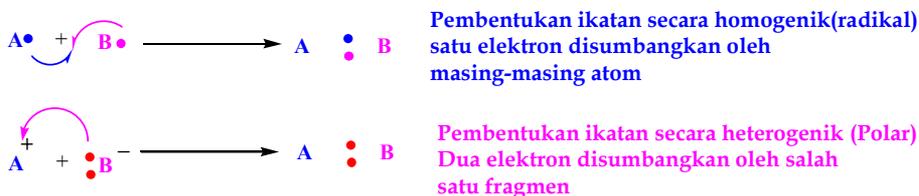
Reaksi kimia melibatkan pemutusan dan pembentukan ikatan. Ketika dua molekul mendekat satu sama lain, bereaksi, dan menghasilkan produk, ikatan spesifik dalam reaktan terputus, dan ikatan spesifik dalam molekul produk terbentuk. Terdapat dua cara dalam memutuskan ikatan kovalen. Pertama dengan pemecahan simetris, sehingga masing-masing fragmen reaktan memperoleh satu

elektron. Kedua dengan pemutusan nonsimetris, artinya fragmen reaktan yang satu memperoleh sepasang elektron dari ikatan yang terputus, sedangkan fragmen lainnya tidak mendapatkan elektron (memiliki orbital kosong). Pemecahan simetris disebut dengan proses **homolitik**, sedangkan pemecahan nonsimetris disebut **heterolitik**. Untuk menggambarkan perpindahan satu elektron digunakan tanda mata pancing (\curvearrowright). Dan untuk menggambarkan perpindahan dua elektron digunakan tanda pata panah penuh (\curvearrowleft).



Gambar 5.5. Proses homolitik dan heterolitik

Seperti halnya pemecahan ikatan, pembentukan ikatan kovalen juga dapat terjadi melalui dua jalan. Pertama pembentukan secara simetris, yang disebut **homogenik**, dan pembentukan ikatan nonsimetris atau yang disebut **heterogenik**.



Gambar 5.6. Proses homogenik dan heterogenik

Proses yang melibatkan pemecahan dan pembentukan ikatan secara simetris disebut reaksi radikal. Suatu radikal adalah senyawa kimia netral yang dalam orbitalnya terdapat satu elektron tidak berpasangan. Proses yang melibatkan pemecahan dan pembentukan ikatan secara nonsimetris disebut reaksi polar. Reaksi polar melibatkan senyawa kimia yang memiliki pasangan elektron bebas pada orbitalnya. Reaksi polar adalah reaksi yang sering ditemui dalam reaksi organik.

C. Mekanisme Reaksi Radikal

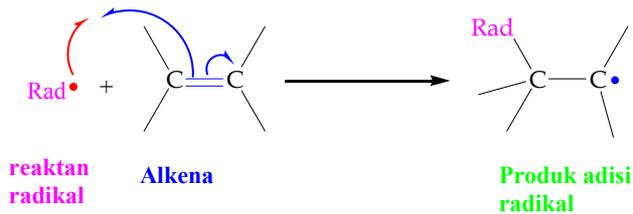
Reaksi radikal bukanlah reaksi yang biasa seperti reaksi polar, tetapi juga penting dalam kimia organik, antara lain dalam beberapa proses industri dan dalam proses biologis. Radikal memiliki reaktivitas yang tinggi karena sangat tidak stabil yang disebabkan oleh adanya elektron tak berpasangan (biasanya ada tujuh elektron pada kulit terluarnya). Spesies radikal dapat menjadi stabil melalui beberapa jalan, yaitu menangkap elektron ikatan molekul lain menghasilkan

senyawa stabil dan radikal baru. Reaksinya dinamakan reaksi substitusi radikal.



Gambar 5.7. Reaksi substitusi radikal

Jalan lainnya adalah radikal tersebut bereaksi dengan alkena dengan cara menangkap elektron dalam ikatan rangkap sehingga menghasilkan radikal baru. Reaksinya dinamakan adisi radikal.



Gambar 5.8. Reaksi adisi radikal

Reaksi substitusi radikal umumnya melalui tiga tahap reaksi, yaitu inisiasi, propagasi, dan terminasi.

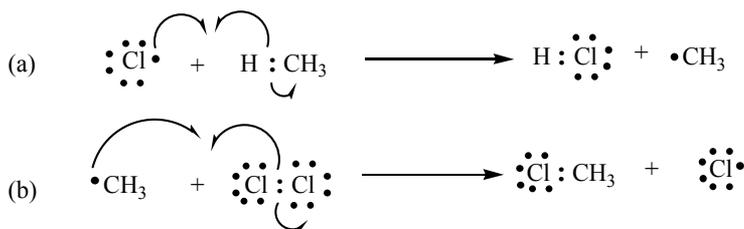
1. Inisiasi

Tahap inisiasi adalah proses terbentuknya suatu radikal. Ikatan dalam Cl-Cl dapat diputus secara homolitik dengan adanya radiasi ultraviolet, hasilnya adalah dua radikal Cl

Gambar 5.8. Homolitik Cl_2

2. Propagasi

Reaksi antara suatu radikal dengan senyawa lain dan menghasilkan radikal baru disebut tahap propagasi. Radikal klorida bereaksi dengan metana menghasilkan HCl dan radikal metil ($\cdot\text{CH}_3$).



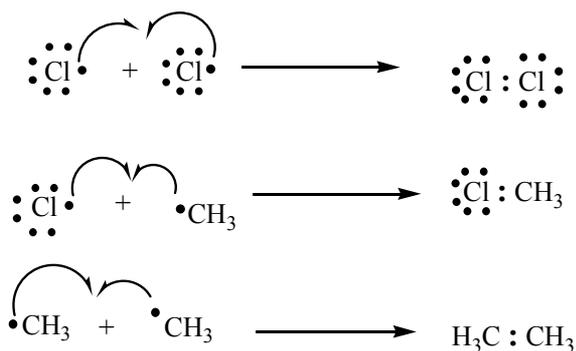
Gambar 5.9. Tahap reaksi propagasi

Radikal metil yang terbentuk bereaksi dengan Cl_2 dalam tahap propagasi kedua, hasilnya adalah metil klorida dan radikal klorida yang baru yang akan bereaksi dengan metana dalam tahap propagasi pertama.

3. Terminasi

Akhirnya, dua radikal akan bertemu dan menghasilkan produk yang stabil. Ketika proses tersebut terjadi maka siklus reaksi radikal

berakshir. Sebagian besar tahap terminasi terjadi secara kebetulan, karena konsentrasi radikal dalam reaksi sangat kecil sehingga kemungkinan bertemunya dua radikal juga sangat kecil.



Gambar 5.10. Tahap terminasi

D. Mekanisme Reaksi Polar

Reaksi polar terjadi karena adanya interaksi antara muatan positif dan negatif dari dua gugus fungsi yang berbeda.

Tabel 5.1. Pola polaritas beberapa gugus fungsi

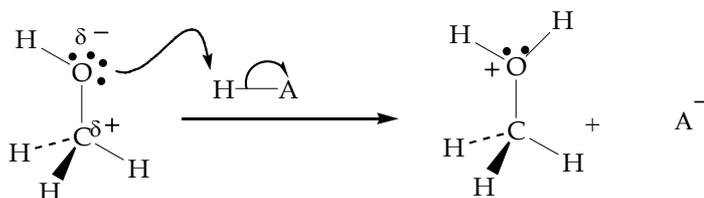
Alkana	$R-R$	Alkena	$R-C \overset{\delta^-}{=} C-R'$ H H
Alkuna	$R-C \overset{\delta^-}{\equiv} C-R'$	Aldehid	$R-C \overset{\delta^-}{=} O-H$
Keton	$R-C \overset{\delta^-}{=} O-R'$ δ^+	Asam karboksilat	$R-C \overset{\delta^-}{=} O-O-H \delta^+$ δ^-
Ester	$R-C \overset{\delta^-}{=} O-OR'$ δ^+	Tiol	$R-C \overset{\delta^-}{=} S-R'$ δ^+
Amida	$R-C \overset{\delta^-}{=} O-NH_2$ δ^+ δ^- δ^+	Imina	$R-C \overset{\delta^-}{=} N-R'$ δ^+ R''
Nitril	$R-C \overset{\delta^+}{\equiv} N \delta^-$	Amina	$R-NH_2$ δ^- δ^+ δ^+

Kebanyakan senyawa organik bersifat netral secara elektronik, mereka tidak memiliki muatan bersih, yaitu negatif atau positif. Akan

tetapi ikatan yang terbentuk pada suatu gugus fungsi bersifat polar. Polaritas ikatan disebabkan oleh adanya distribusi elektron yang tidak simetris dalam ikatan yang dikarenakan adanya perbedaan elektronegativitas atom-atom yang berikatan.

Atom-atom seperti oksigen, nitrogen, fluorida, klorida, dan bromida memiliki elektronegativitas yang lebih besar dibandingkan karbon. Dengan demikian jika membentuk ikatan dengan atom karbon maka atom karbon tersebut bermuatan parsial positif, sedangkan atom-atom yang lebih elektronegatif bermuatan parsial negatif. Polaritas beberapa gugus fungsi diperlihatkan pada tabel 5.1. perlu dicatat bahwa karbon terpolarisasi positif kecuali jika berikatan dengan logam, misalnya pada reagensia Grignard dan alkil litium.

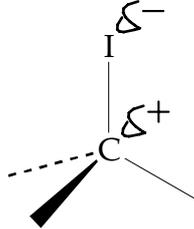
Polarisasi ikatan bukan hanya dikarenakan adanya ikatan antara atom-atom yang memiliki elektronegativitas berbeda yang menyusun suatu gugus fungsi, tetapi bisa disebabkan pula oleh adanya interaksi antara gugus fungsi dengan pelarut, senyawa asam atau basa Lewis. Contohnya, metanol memiliki atom oksigen yang bermuatan parsial negatif dan memiliki pasangan elektron bebas, sehingga adanya asam dapat memprotonasi oksigen tersebut. Metanol netral memiliki karbon parsial positif karena terikat oksigen yang lebih elektronegatif. Metanol yang berada dalam asam akan memiliki muatan positif pada atom oksigennya dan membuat karbon yang terikat dengan oksigen tersebut menjadi lebih kekurangan elektron dan menjadi lebih reaktif.



Gambar 5.11. Reaksi metanol dengan asam

Polarizabilitas

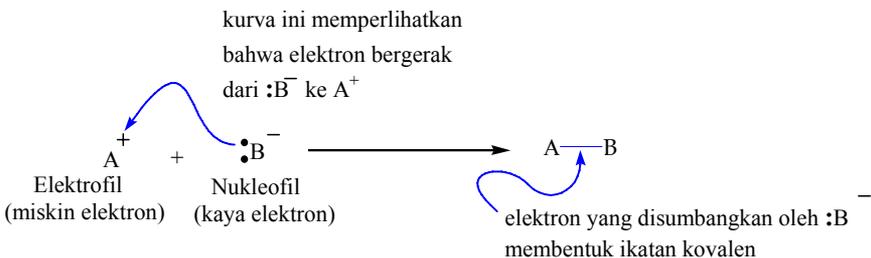
Adanya muatan elektrik di sekitarnya membuat suatu atom berubah karena adanya interaksi dengan solven atau molekul polar lainnya. Akibatnya membuat distribusi elektron di sekitar atom ikut berubah. Ukuran pengaruh eksternal ini disebut polarizabilitas atom. Atom yang berukuran lebih besar akan lebih mudah terpolarizabilisasi dari pada atom yang lebih kecil. Hal ini karena atom yang kecil lebih kuat memegang elektron-elektronnya dari pada atom-atom besar. Inilah alasan mengapa ikatan antara karbon dengan iodin merupakan ikatan polar. Jika dilihat dari perbedaan elektronegativitasnya maka ikatan tersebut termasuk ikatan nonpolar. Akan tetapi karena iodin memiliki ukuran besar yang dengan demikian akan mudah terpolarizabilisasi mengakibatkan iodin bermuatan parsial negatif, sedangkan karbon parsial positif.



Gambar 5.12. Ikatan karbon-iodin

Dasar dari semua reaksi organik adalah bahwa atom yang kaya elektron dari suatu molekul memberikan elektronnya kepada atom dalam molekul lain yang kekurangan elektron. Ikatan terbentuk ketika atom yang kaya elektron memberikan elektronnya kepada atom yang miskin elektron dan ikatan terpecah ketika salah satu atom meninggalkan elektron dalam ikatan yang telah terbentuk.

Para ahli kimia biasanya menggunakan tanda panah dalam menggambarkan perpindahan elektron dalam reaksi polar. Oleh karena elektron berpindah dari atom yang kaya elektron ke atom yang kekurangan elektron maka arah panah juga dari atom yang kaya elektron ke atom yang kekurangan elektron.

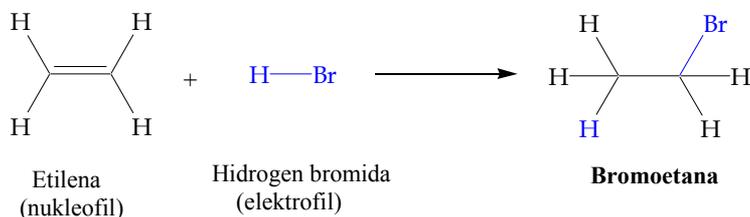


Gambar 5.13. Gambaran umum reaksi polar

Dalam reaksi polar, digunakan istilah *nukleofil* dan *elektrofil*. Nukleofil adalah senyawa suka akan nukleus (ingat bahwa nukleus bermuatan positif). Nukleofil merupakan senyawa yang kaya elektron dan dapat membentuk ikatan dengan cara memberikan pasangan elektronnya kepada senyawa lain yang kekurangan elektron. Nukleofil dapat berupa senyawa netral atau bermuatan negatif. Misalnya, air dan amonia merupakan nukleofil netral dan hanya memiliki pasangan elektron bebas saja. Anion hidroksida dan bromida merupakan contoh nukleofil yang bermuatan. Elektrofil adalah senyawa yang suka pada elektron (ingat bahwa elektron bermuatan negatif). Elektrofil juga ada dua macam yaitu elektrofil netral dan elektrofil bermuatan positif. Senyawa-senyawa asam (H^+), alkil halida, dan senyawa karbonil merupakan contoh dari elektrofil.

E. Contoh Reaksi Polar: Adisi HBr pada Alkena

Ketika etilena direaksikan dengan HBr pada suhu kamar akan terbentuk bromoetana. Keseluruhan reaksi dapat dilihat pada gambar berikut:

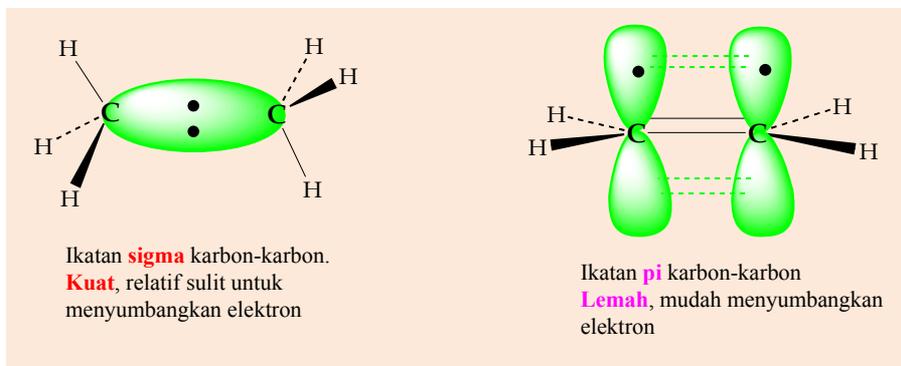


Gambar 5.14. Reaksi etilena dengan HBr

Reaksi di atas merupakan satu contoh reaksi polar yang dikenal dengan nama reaksi adisi elektrofilik. Reaksinya dapat dipahami dengan menggunakan konsep umum yang telah dipelajari pada seksi-seksi sebelumnya. Mari kita mulai mempelajarinya dari kedua reaktan.

Apa yang kita ketahui tentang etilena? Kita tahu bahwa etilena mengandung ikatan rangkap dua yang dihasilkan dari overlap dua orbital sp^2 dari atom karbon. Bagian ikatan σ dalam ikatan rangkap dihasilkan dari overlap orbital sp^2-sp^2 , sedangkan ikatan π dari overlap orbital $p-p$.

Bagaimanakah macam reaktivitas yang dihasilkan oleh ikatan rangkap dua karbon-karbon? Kita tahu bahwa alkana, misalnya etana, relatif inert karena elektron valensinya dipegang dengan kuat dalam ikatan σ antara C-C dan C-H, merupakan ikatan nonpolar. Dengan demikian, elektron ikatan dalam alkana relatif tidak dapat digunakan untuk menarik reaktan karena mereka tersembunyi dalam ikatan σ antar inti. Berbeda dengan lingkungan ikatan dalam alkena. Dalam ikatan rangkap dua memiliki kerapatan elektron lebih besar dibandingkan ikatan tunggal. Oleh karena itu, ikatan rangkap dua dapat menarik reaktan, sebab elektron ikatannya berada di bagian atas dan bawah dari ikatan rangkap.



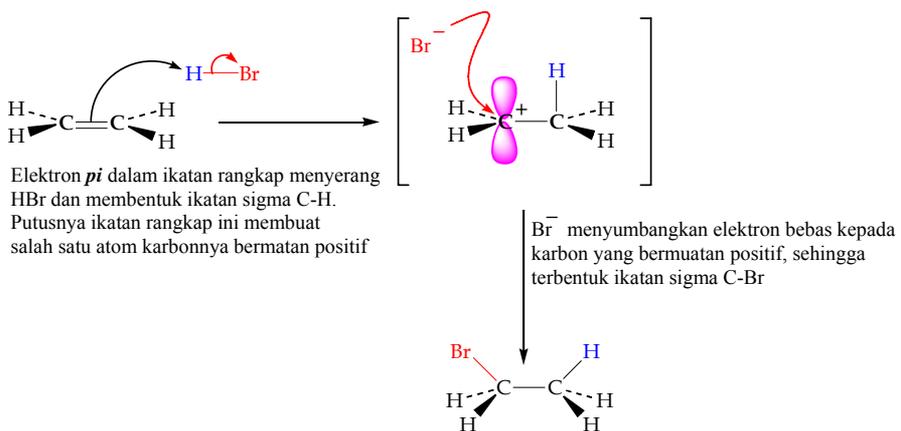
Gambar 5.15. Perbedaan ikatan dalam alkana dan alkena

Ikatan rangkap dua bersifat nukleofilik karena ikatannya kaya elektron dan dapat dengan mudah digunakan untuk menarik reaktan. Dengan demikian, reaksi yang melibatkan alkena adalah reaksi antara ikatan rangkap dua yang kaya elektron dengan reaktan yang kekurangan elektron atau elektrofilik.

Sekarang bagaimana dengan reaktan kedua, HBr? Sebagai asam kuat, HBr sangat mudah menyumbangkan proton (H^+). Oleh karena proton bermuatan positif, hal ini berarti proton kekurangan elektron dan merupakan elektrofilik yang baik. Dengan demikian, reaksi antara etilen dengan HBr merupakan tipe reaksi kombinasi nukleofil-elektrofil, ciri dari semua reaksi polar.

Reaksi antara etilena dengan HBr berlangsung dalam dua tahap. Tahap pertama dimulai ketika etilena menyumbangkan sepasang elektron pada HBr untuk membentuk ikatan C-H dan Br. Pada tahap

ini terdapat dua tanda panah yang menggambarkan perpindahan pasangan elektron. Perpindahan elektron dari alkena ditandai menggunakan tanda panah yang dimulai dari pertengahan ikatan rangkap menuju H dari HBr. Tanda panah ini menandakan bahwa ikatan C-H terbentuk dari elektron yang berasal dari ikatan C=C. tanda panah kedua dimulai dari pertengahan ikatan H-Br dan berakhir pada Br, artinya ikatan H-Br diputus dan elektron ikatannya dimiliki sendiri oleh Br sehingga terbentuk Br⁻.



Gambar 5.16. Mekanisme reaksi etilena dengan HBr

Ketika salah satu karbon dalam ikatan rangkap telah berikatan dengan H maka atom karbon yang sebelumnya berikatan rangkap, sekarang tinggal memiliki enam elektron valensi sehingga bermuatan positif. Spesies bermuatan positif ini disebut dengan karbokation yang bersifat sebagai elektrofil. Karbokation dapat menerima pasangan elektron dari Br⁻ membentuk ikatan C-Br, sehingga menghasilkan

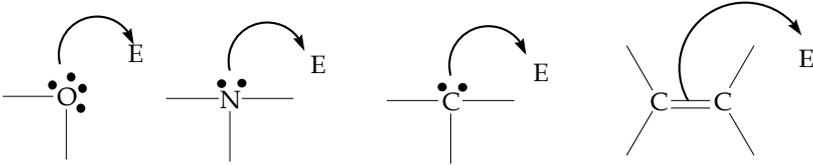
produk reaksi adisi. Satu lagi, digunakan tanda panah untuk menggambarkan perpindahan elektron dari Br⁻ ke karbon bermuatan positif.

Reaksi adisi elektrofilik HBr pada etilena hanya satu contoh reaksi polar. Masih banyak terdapat contoh reaksi polar yang lain, dan akan kita pelajari pada bab-bab berikutnya. Hal yang perlu diingat adalah bahwa semua reaksi polar terjadi antara sisi yang kekurangan elektron dengan sisi lain yang kaya elektron dan melibatkan penyumbangan pasangan elektron dari nukleofil kepada elektrofil.

F. Penjelasan Reaksi: Penggunaan Tanda Panah dalam Mekanisme Reaksi Polar

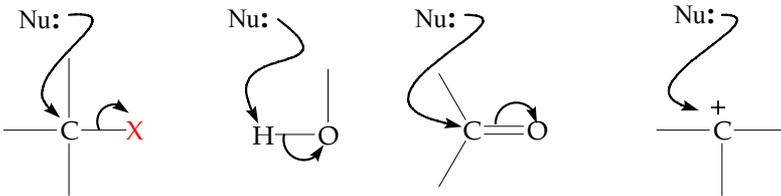
Tanda panah digunakan dalam menggambarkan mekanisme reaksi. Terdapat beberapa aturan penggunaan tanda panah yang dapat digunakan untuk mempermudah kita dalam memahami mekanisme reaksi.

Aturan pertama: Elektron bergerak dari nukleofil (Nu:) ke elektrofil (E). Nukleofil memiliki sumber pasangan elektron yang dapat berupa ikatan rangkap atau pasangan elektron bebas.



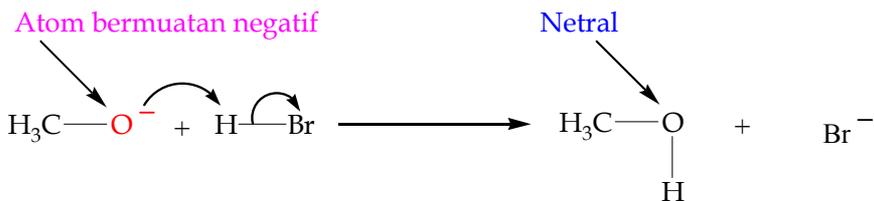
Gambar 5.17. Gambaran perpindahan elektron

Elektrofil harus mampu menerima pasangan elektron, biasanya kemampuan ini karena adanya atom bermuatan positif atau atom yang terpolarisasi positif dalam suatu gugus fungsi. Contohnya:



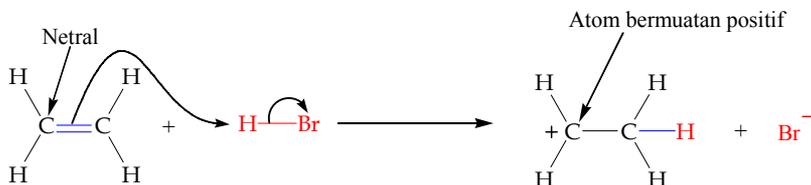
Gambar 5.18. gambaran perindahan elektron

Aturan kedua: Nukleofil dapat bermuatan negatif atau netral. Jika nukleofil bermuatan negatif, atom yang memberikan pasangan elektron akan menjadi bermuatan netral.



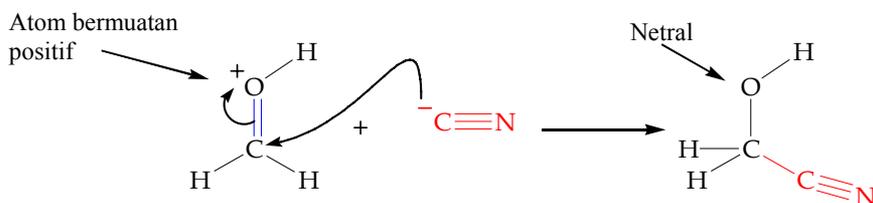
Gambar 5.19. Contoh nukleofil negatif

Jika nukleofil netral maka atom yang menyumbangkan pasangan elektron akan menjadi bermuatan positif. Contohnya:



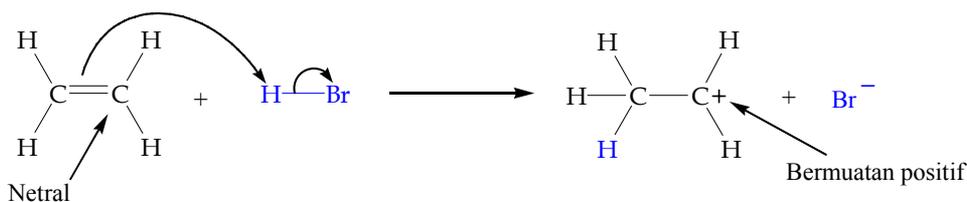
Gambar 5.20. Contoh nukleofil netral

Aturan ketiga: elektrofil dapat bermuatan positif atau netral. Jika elektrofil bermuatan positif, atom yang menerima pasangan elektron akan menjadi bermuatan netral. Contohnya:



Gambar 5.21. Contoh elektrofil positif

Jika elektrofilnya netral maka atom yang menerima pasangan elektron akan menjadi bermuatan negatif. Contohnya:

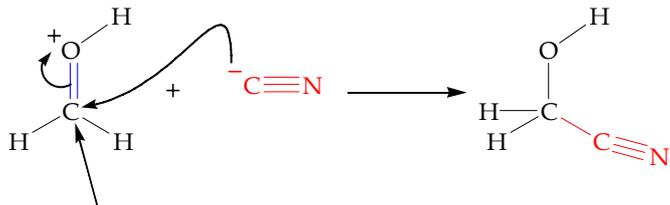
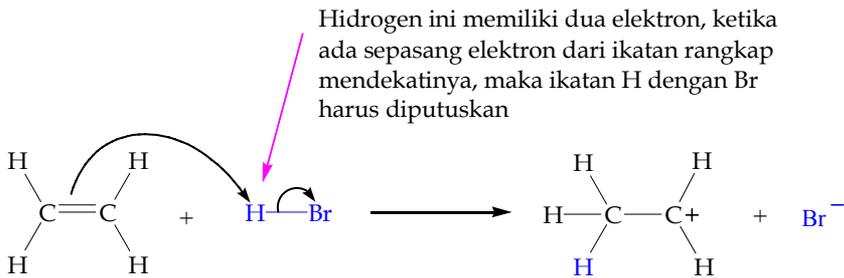


Gambar 5.22. Contoh elektrofil netral

Kesimpulan dari aturan kedua dan ketiga adalah bahwa muatan akan berubah selama berjalannya reaksi. Muatan negatif dalam reaktan

akan menghasilkan produk bermuatan negatif, sedangkan reaktan bermuatan positif akan menghasilkan produk bermuatan positif pula.

Aturan keempat: Harus mematuhi aturan oktet. Jika sepasang elektron berpindah ke atom yang sudah memenuhi oktet maka sepasang elektron lain harus meninggalkan atom tersebut supaya atom tersebut tetap oktet. Contohnya, ketika sepasang elektron berpindah dari ikatan rangkap etilena ke atom hidrogen dalam HBr maka sepasang elektron harus meninggalkan hidrogen tersebut. Hal ini berarti ikatan H-Br diputus di mana elektron ikatannya dimiliki sendiri oleh Br untuk membentuk ion bromin yang stabil.



Karbon ini memiliki delapan elektron. Ketika pasangan elektron dari CN- mendekatinya maka ikatan rangkap C=O harus diputuskan salah satu, supaya elektron karbon tetap delapan

Gambar 5.23. Contoh pemenuhan aturan oktet dalam reaksi etilena dengan HBr

Hal yang sama terjadi ketika elektron bergerak dari ion sianida (CN^-) ke atom karbon dalam asetaldehid terprotonasi ($\text{H}_2\text{C}=\text{OH}^+$), dua elektron harus meninggalkan karbon tersebut. Hal ini berarti bahwa ikatan rangkap $\text{C}=\text{O}$ harus menjadi ikatan tunggal di mana sepasang elektron π dari ikatan tersebut ditarik dan dimiliki oleh oksigen.

G. Kestimbangan, Kecepatan, dan Perubahan Energi dalam Reaksi

Setiap reaksi kimia dapat berlangsung secara bolak-balik. Reaktan akan diubah menjadi produk, dan produk dapat kembali reaktan. Reposisi tersebut akan menghasilkan kesetimbangan kimia yang dapat diekspresikan menggunakan persamaan K_{eq} , konstanta kesetimbangan. Konstanta kesetimbangan diperoleh dari hasil kali konsentrasi produk dibagi dengan hasil kali konsentrasi reaktan. Di mana tiap konsentrasi dipangkatkan dengan nilai koefisien masing-masing.



Dari persamaan di atas akan kita peroleh:

$$K_{eq} = \frac{[\text{Produk}]}{[\text{Reaktan}]} = \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}$$

Besarnya nilai konstanta kesetimbangan menceritakan kepada kita ke arah mana reaksi akan berlangsung. Jika nilai K_{eq} lebih besar

dari 1, berarti hasil kali konsentrasi produk lebih besar dari hasil kali reaktan, jadi reaksi berlangsung lebih banyak ke arah kanan (pembentukan produk). Jika nilai K_{eq} lebih kecil dari 1 berarti reaksi berlangsung sebaliknya, yaitu dari kanan ke kiri.

Reaksi etilena dengan HBr memiliki nilai K_{eq} sebesar 7.5×10^7 . hal ini berarti lebih dari 99.99999% etilena diubah menjadi bromoetana. Untuk kesimpulan praktisnya jika K_{eq} lebih besar dari 10^3 berarti jumlah reaktan dalam reaksi hampir tidak terdeteksi (kurang dari 0.1%).

Supaya diperoleh konstanta kesetimbangan besar maka energi produk harus lebih besar dari energi reaktan. Dengan kata lain, energi harus dilepaskan.

Perubahan energi yang terjadi selama reaksi kimia disebut dengan perubahan energi bebas Gibbs (ΔG).

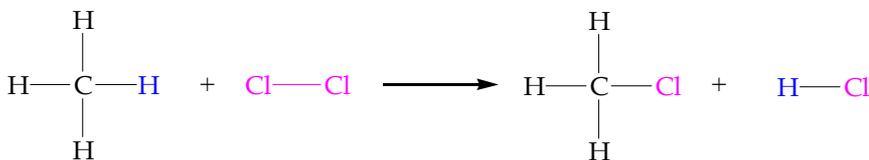
H. Energi Disosiasi Ikatan

Kita telah tahu bahwa panas akan dilepaskan (ΔH negatif) pada saat pembentukan ikatan, dan panas akan diserap (ΔH positif) ketika ikatan diputuskan. Ukuran perubahan panas yang terjadi pada pemutusan ikatan disebut energi disosiasi ikatan (D), yang didefinisikan sebagai jumlah energi yang dibutuhkan untuk memecah

ikatan dan menghasilkan dua fragmen radikal ketika molekul dalam bentuk gas pada suhu 25^o C.

Tiap ikatan memiliki karakteristik kekuatan yang berbeda. Misalnya ikatan C-H dalam metana memiliki energi disosiasi ikatan sebesar 438.4 kJ/mol (104.8 kkal/mol), artinya dibutuhkan energi sebesar 438.4 kJ/mol untuk memecah ikatan C-H untuk menghasilkan fragmen radikal $\cdot\text{CH}_3$ dan $\cdot\text{H}$.

Jika besarnya energi disosiasi ikatan telah diketahui maka akan mungkin untuk memperoleh nilai ΔH^0 untuk reaksi yang bersangkutan. Pada reaksi substitusi radikal klorin dengan metana, energi untuk membentuk ikatan dalam fase gas adalah lebih besar dari energi pemutusan ikatan, sehingga terjadi pelepasan panas dan reaksi bersifat eksotermis

**Energi pembentukan ikatan**

$$\text{C}-\text{Cl} \quad \mathbf{D} = 351 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{H}-\text{Cl} \quad \mathbf{D} = 432 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{Total} \quad \mathbf{D} = 783 \text{ kJ/mol}$$

Energi pemutusan ikatan

$$\text{C}-\text{H} \quad \mathbf{D} = 438 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{Cl}-\text{Cl} \quad \mathbf{D} = 243 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{Total} \quad \mathbf{D} = 681 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H^0 = 681 \text{ kJ/mol} - 783 \text{ kJ/mol} = -102 \text{ kJ/mol}$$

Gambar 5.24. Contoh perhitungan ΔH^0

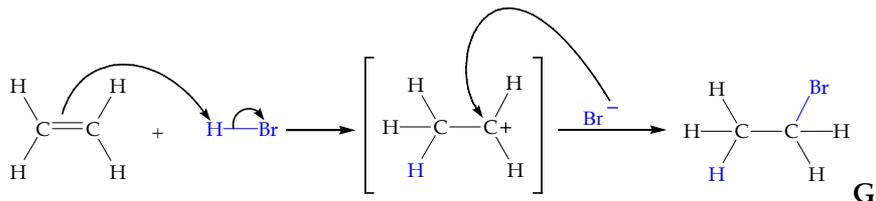
Akan tetapi terdapat beberapa masalah dalam perhitungan ini yang membatasi nilai yang diperoleh. Pertama, perhitungan di atas tidak menyatakan perubahan entropi ΔS^0 dalam reaksi yang dengan demikian tidak ada perubahan energi bebas ΔG^0 . Meskipun demikian, perhitungan di atas memberikan informasi tentang kecepatan reaksi di mana ΔG^0 tinggi. Kedua, energi disosiasi ikatan hanya untuk senyawa pada fase gas, sehingga kurang relevan jika diterapkan pada senyawa dalam fase cair.

Pada prakteknya, reaksi organik berlangsung dalam larutan, di mana molekul pelarut dapat berinteraksi dengan reaktan yang tidak larut. Fenomena ini dinamakan solvasi. Solvasi dapat memperlemah

ikatan yang menyebabkan penyimpangan besar nilai ΔH^0 dari fase gas untuk suatu reaksi. Di sisi lain nilai entropi ΔS^0 juga berbeda dalam larutan karena solvasi reaktan polar oleh pelarut polar menyebabkan berkurangnya ketidakteraturan reaktan.

I. Diagram Energi dan Transition State

Selama berlangsungnya reaksi, molekul reaktan harus saling bertumbukan dan atom-atom ditata kembali. Mari kita lihat kembali reaksi antara HBr dengan etilena.

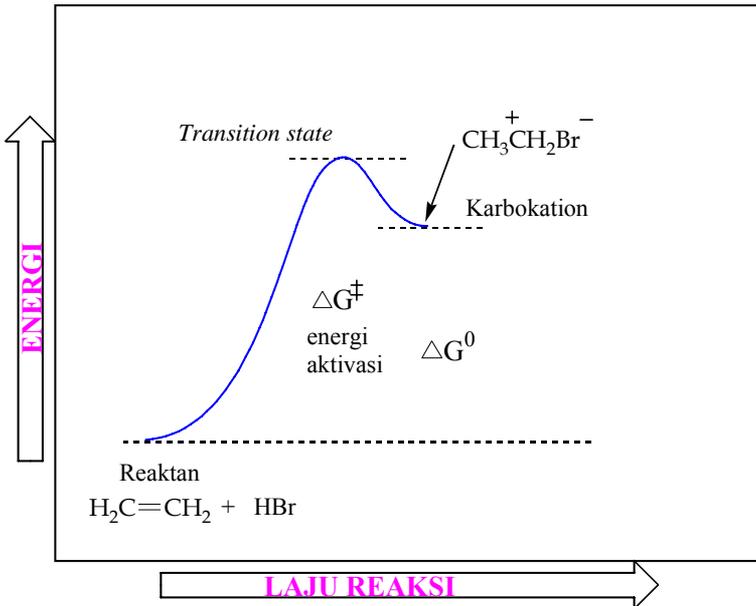


Gambar 5.25. Reaksi HBr dengan etilena

Untuk dapat bereaksi, etilen dan HBr harus saling mendekat, ikatan pi dalam etilena dan ikatan H-Br harus diputus. Ikatan C-H yang baru, dibentuk pada tahap pertama, sedangkan ikatan C-Br dibentuk pada tahap kedua.

Untuk menggambarkan perubahan energi selama berlangsungnya reaksi, ahli kimia menggunakan diagram energi reaksi. Garis vertikal merepresentasikan total energi dari keseluruhan

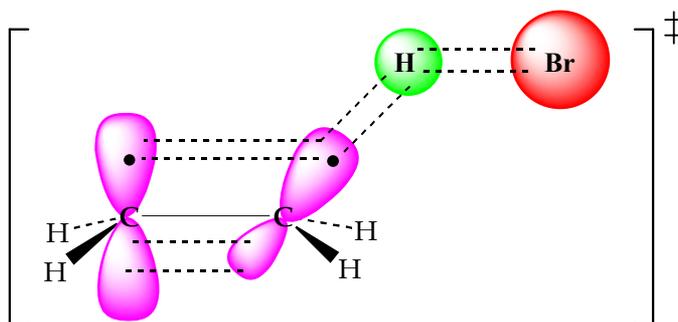
reaksi. Garis horisontal disebut dengan koordinat reaksi, merepresentasikan laju reaksi dari awal sampai akhir reaksi.



Gambar 5.26. Diagram energi reaksi HBr + etilena

Pada awal reaksi, etilena dan HBr memiliki energi total yang diperlihatkan pada titik awal garis di sebelah kiri. Ketika kedua molekul bertabrakan, reaksi dimulai, elektron-elektron mereka saling menolak sehingga energi menjadi meningkat. Jika tumbukan terjadi dengan energi yang cukup dan pada orientasi yang sesuai maka kedua reaktan akan terus saling mendekat hingga ikatan C-H yang baru mulai dibentuk. Pada titik yang sama, dicapai struktur dengan energi tertinggi yang disebut dengan *transition state*.

Struktur *transition state* tidak stabil dan tidak dapat diisolasi, tetapi dapat dibayangkan sebagai kompleks teraktivasi dari kedua reaktan dimana ikatan π karbon-karbon setengah terputus dan ikatan baru karbon-oksigen setengah terbentuk.



Gambar 5.27. Struktur hipotetik *transition state* pada reaksi tahap pertama
HBr + etilena

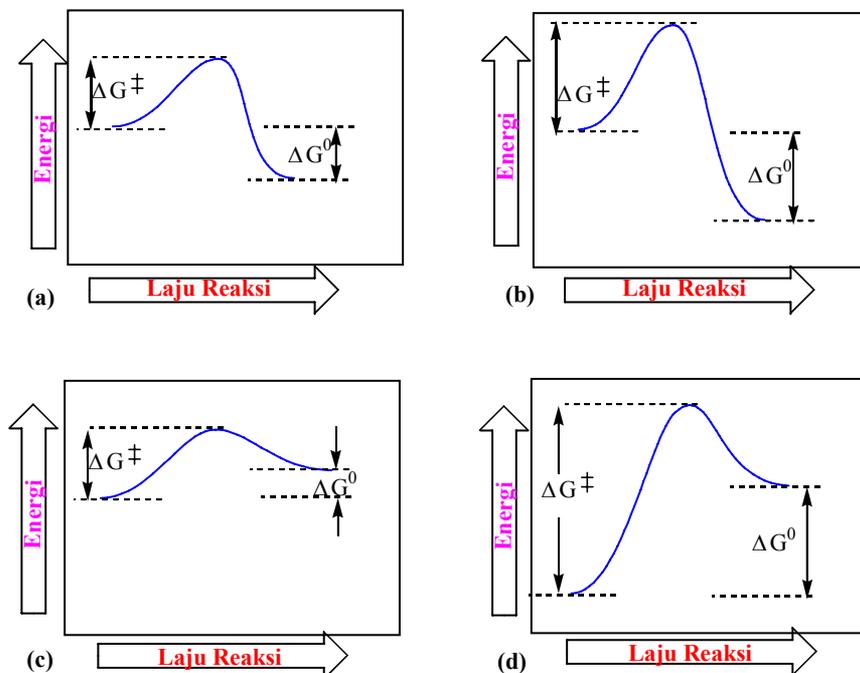
Perbedaan energi antara reaktan dengan *transition state* disebut dengan energi aktivasi, ΔG^\ddagger , yang dapat menjelaskan seberapa cepat reaksi dapat terjadi pada suhu yang diberikan. Energi aktivasi yang besar menyebabkan reaksi berjalan lambat karena memerlukan energi yang besar untuk mencapai *transition state*. Sebaliknya, energi aktivasi yang kecil akan membuat reaksi berjalan cepat karena hanya butuh energi kecil untuk mencapai *transition state*. Dalam suatu reaksi dibutuhkan energi yang cukup untuk menembus rintangan aktivasi guna mencapai *transition state*.

Kebanyakan reaksi organik memiliki energi aktivasi sebesar 40 hingga 150 kJ/mlo (10-35 kkal/mol). Contohnya reaksi antara etilena

dengan HBr memiliki energi aktivasi sekitar 140 kJ/mol (34 kkal/mol). Reaksi dengan energi aktivasi kurang dari 80 kJ/mol dapat berlangsung dengan baik dalam suhu kamar, sedangkan reaksi dengan energi aktivasi lebih besar dari 80 kJ/mol hanya dapat berlangsung lancar pada suhu lebih tinggi. Panas memberikan energi untuk mempermudah tercapainya *transition state*.

Sekali *transition state* tercapai maka reaksi dapat terus berlangsung menghasilkan karbokation atau kembali lagi menjadi reaktan. Ketika *transition state* kembali ke reaktan maka sejumlah energi yang setara dengan ΔG^\ddagger akan dilepaskan. Ketika reaksinya terus berlangsung dan menghasilkan karbokation maka ikatan baru antara C-H akan terbentuk sepenuhnya dan sejumlah energi yang setara dengan perubahan *transition state* ke bentuk karbokation akan dilepaskan. Oleh karena tingkat energi karbokation lebih tinggi dari tingkat energi reaktan maka tahap reaksi tersebut termasuk reaksi endergonik, memiliki nilai ΔG^0 positif, dan menyerap energi.

Tidak semua diagram energi reaksi sama seperti yang diperlihatkan untuk reaksi antara etilena dengan HBr. Beberapa reaksi berlangsung cepat (ΔG^\ddagger kecil) dan beberapa lambat (ΔG^\ddagger besar). Beberapa reaksi memiliki nilai ΔG^0 positif dan beberapa negatif.



Gambar 5.28. Diagram energi reaksi untuk beberapa reaksi

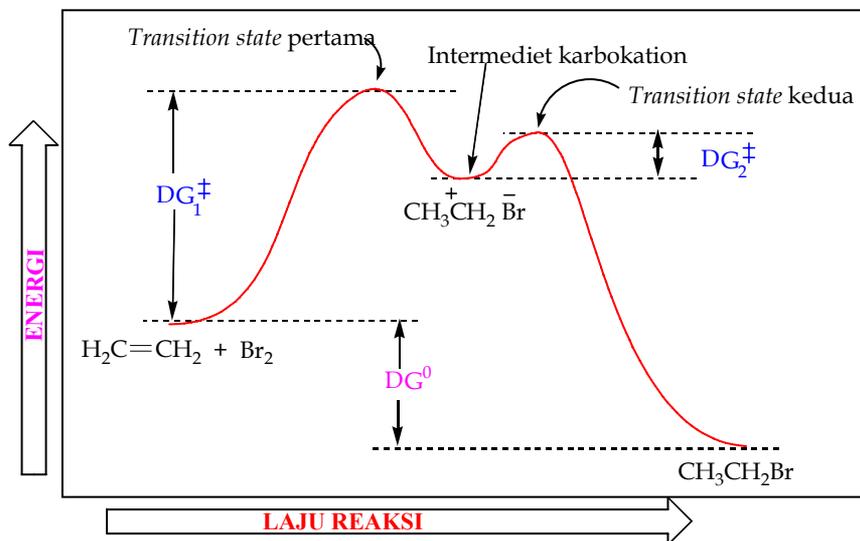
J. Intermediet

Bagaimanakah kita dapat menjelaskan pembentukan karbokation yang terbentuk pada reaksi antara etilena dengan HBr? Karbokation secara nyata berbeda dengan reaktan, ia bukan *transition state* dan bukan pula produk akhir.

Karbokation hanya bentuk sementara dalam reaksi yang berlangsung dalam banyak tahap, suatu intermediet reaksi. Intermediet terbentuk pada tahap pertama reaksi antara etilena

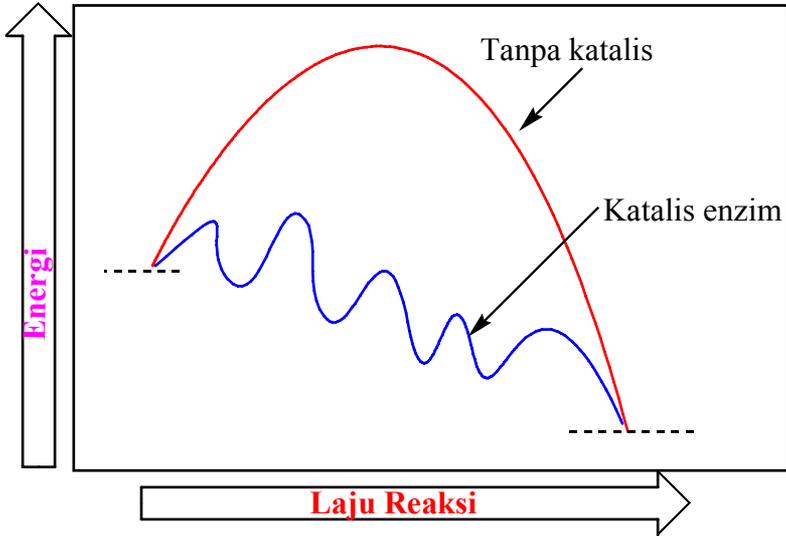
dengan H^+ yang kemudian bereaksi lebih lanjut dengan ion bromida pada tahap kedua menghasilkan produk akhir, bromoetana. Tahap kedua ini memiliki energi aktivasi (ΔG^\ddagger) dan perubahan energi (ΔH^0) sendiri. Kita dapat menggambarkan *transition state* kedua sebagai kompleks teraktivasi antara karbokation (elektrofil) dengan ion bromida (nukleofil). Di mana ion bromida menyumbangkan sepasang elektron pada karbokation sehingga terbentuk ikatan C-Br.

Diagram energi secara lengkap diperlihatkan pada gambar 5.29. pada gambar tersebut tampak bahwa karbokation bertindak sebagai produk dari tahap pertama dan sebagai reaktan untuk tahap kedua. Karena tingkat energi karbokation lebih tinggi dari tingkat energi reaktan (etilena + HBr) dan produk akhir maka karbokation dapat diisolasi. Karbokation lebih stabil dari pada kedua *transition state* yang mengapitnya.



Gambar 5.29. Diagram energi reaksi secara lengkap untuk reaksi etilena + HBr

Reaksi biologis yang berlangsung dalam tubuh makhluk hidup mirip dengan yang berlangsung di laboratorium dan dapat dijelaskan melalui jalur yang sama. Reaksi-reaksi dalam tubuh memerlukan energi aktivasi yang cukup rendah untuk dapat berlangsung pada suhu sedang serta harus melepaskan energi yang relatif kecil untuk mencegah pemanasan berlebih pada makhluk hidup yang bersangkutan. Pada kenyataannya, reaksi biologis tidak memerlukan panas berlebih untuk dapat berlangsung. Di dalam tubuh terdapat enzim yang berfungsi sebagai katalis yang mengubah mekanisme reaksi sehingga reaksi berlangsung melalui jalur lain yaitu melalui beberapa tahap pendek bukan hanya satu atau dua tahap yang panjang.



Gambar 5.30. Tipe diagram energi reaksi biologis

6

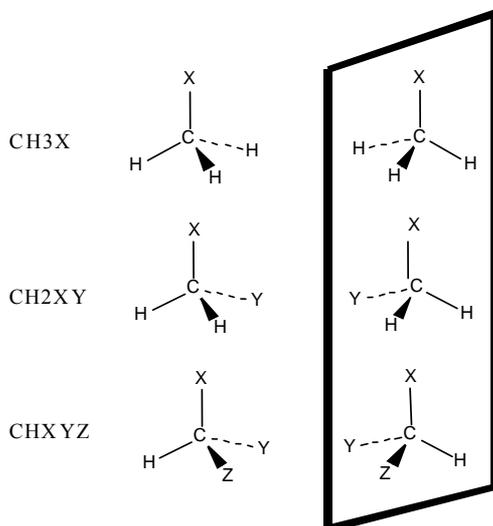
STEREOKIMIA

- A. Enantiomer dan Karbon Tetrahedral
- B. Kiralitas
- C. Aktivitas optikal
- D Aturan Konfigurasi Spesifik
- E. Diastereomer
- F. Senyawa Meso
- G Molekul yang Memiliki Lebih dari Dua Pusat Kiral
- H. Sifat Fisika Stereoisomer
- I. Campuran Rasemat
- J. Review Isomerisme
- K. Reaksi Stereokimia: Adisi HBr pada Alkena
- L. Reaksi Stereokimia: Adisi Br₂ pada Alkena
- M. Reaksi Stereokimia; Adisi HBr pada Alkena Kiral
- N. Kiralitas Selain Pada Atom Karbon
- O. Kiralitas Senyawa Alam
- P. Prokiralitas

A. Enantiomer dan Karbon Tetrahedral

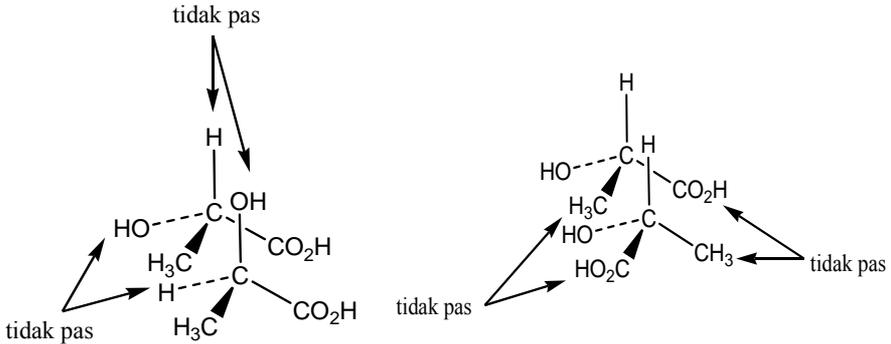
Cobalah untuk memperhatikan senyawa CH_3X , CH_2XY , dan CHXYZ . Pada sisi kiri adalah 3 molekul dan sebelah kanannya adalah bayangan cermin dari 3 senyawa tersebut. Senyawa CH_3X , dan CH_2XY adalah identik dengan bayangan cerminnya. Jika Anda membuat model molekul dari setiap molekul dan molekul bayangan cerminnya, maka akan didapatkan bahwa Anda dapat menghimpitkan suatu molekul dengan bayangan cerminnya (*superimposed*).

Tidak seperti CH_3X , dan CH_2XY , CHXYZ tidak identik dengan bayangan cerminnya. Anda tidak dapat melakukan *superimposed* model molekulnya dan model molekul bayangan cerminnya, sama seperti Anda menghimpitkan tangan kanan dengan tangan kiri Anda. Mungkin Anda dapat menghimpitkan 2 substituenya, misal X dan Y, namun H dan Z akan saling berkebalikan. Begitu pula H dan Z jika dihimpitkan, X dan Y akan juga saling berkebalikan.



Gambar 6.1 Gambaran karbon tetrahedral dan pencerminannya

Molekul bayangan cermin yang tidak dapat dihimpitkan disebut enantiomer (dalam bahasa Yunani *enantio* berarti berlawanan/*opposite*). Enantiomer berkaitan dengan karbon tetrahedral. Misalkan asam laktat (asam 2-hidroksipropanoat) yang merupakan sepasang enantiomer karena mempunyai empat gugus yang berbeda ($-\text{OH}$, $-\text{H}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{CO}_2\text{H}$) pada atom karbon sebagai pusatnya. Enantiomer tersebut disebut (+)-asam laktat dan (-)-asam laktat.



Gambar 6.2 *Superimposed* dari asam laktat

Seberapa keras Anda mencoba, taruhan! Anda tidak mungkin menghimpitkan molekul (+) asam laktat pada molekul (-) asam laktat. Jika dua gugus dapat dihimpitkan, misalnya -H dan -COOH, dua gugus yang lain tak akan bisa berhimpitan.

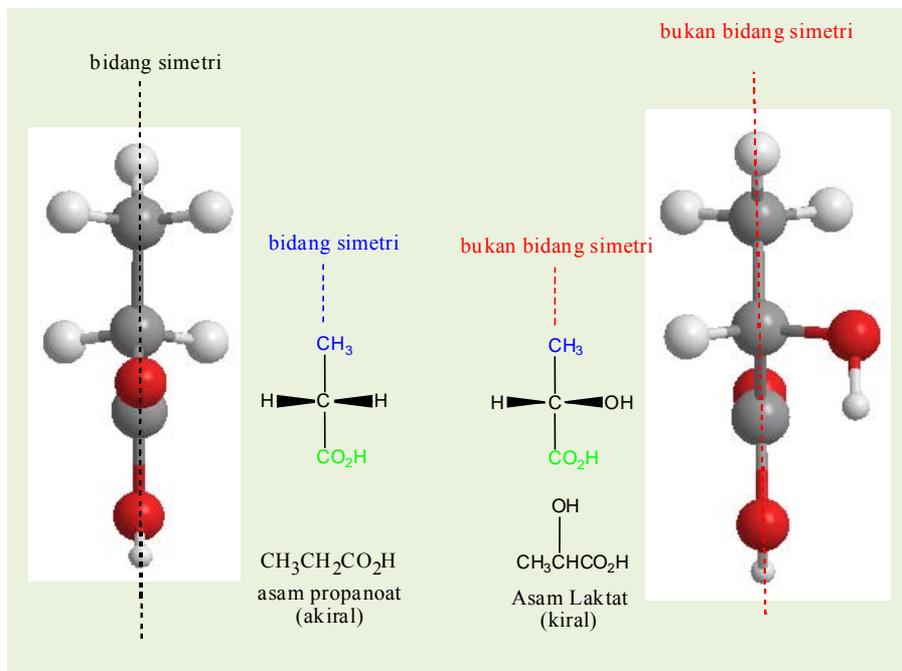
B. Kiralitas

Jika suatu molekul tidak dapat dihimpitkan dengan bayangan cerminnya berarti kedua senyawa enantiomer disebut kiral/*chiral* (**ky**-ral dalam bahasa Yunani *cheir*, berarti "tangan").

Bagaimana kita memprediksi apakah suatu molekul tersebut kiral atau tidak? Molekul yang tidak kiral jika mengandung sisi simetri (*plane of symmetry*). Sisi simetri yang dimaksud adalah sisi datar yang dipotong melewati tengah-tengah dari molekul. Sebagai contoh tabung Erlenmeyer mempunyai sisi simetri. Jika kita memotong tabung Erlenmeyer secara vertikal, akan nampak sisi satu akan merupakan bayangan cermin sisi yang lain. Salah satu tangan kita tidak mempunyai sisi simetri karena sisi setengahnya bukan merupakan bayangan cermin.

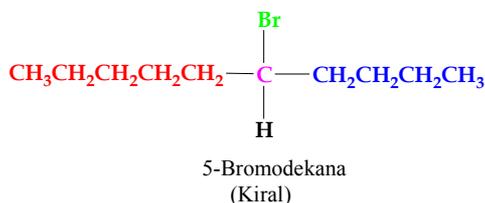
Molekul yang mempunyai sisi simetri dalam berbagai kemungkinan dalam konformasinya harus identik dengan bayangan cermin dan karena itu merupakan senyawa nonkiral atau biasa disebut akiral.

Kebanyakan, walau tidak semua, penyebab adanya kiralitas pada suatu senyawa dikarenakan adanya atom karbon yang mengikat 4 gugus berbeda. Atom karbon tersebut diistilahkan sebagai pusat kiralitas (*chirality centers*). Catatan, kiralitas merupakan sifat dari keseluruhan molekul, dimana pusat kiralitas adalah ciri struktur yang menyebabkan kiralitas.



Gambar 6.3 Kiralitas asam propanoat dan asam laktat

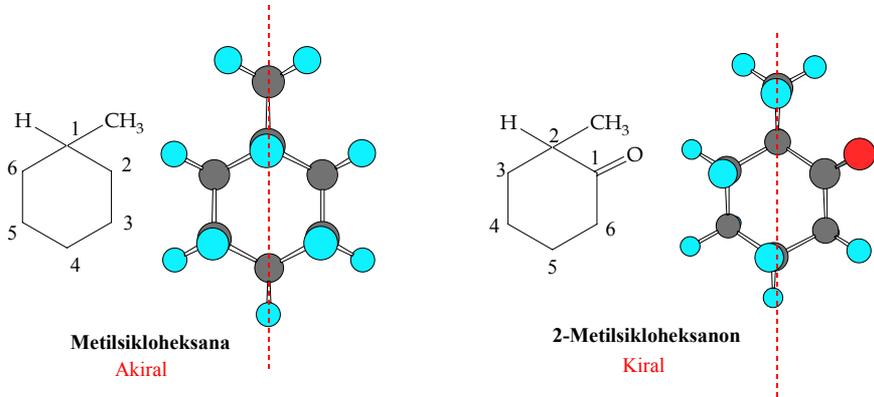
Kiralitas bukan hanya ditentukan berdasarkan perbedaan atom yang terikat langsung pada karbon, tetapi perbedaan keempat gugus yang terikat dengan karbon sebagai pusat kiral. Misalnya 5-bromodekana merupakan senyawa kiral karena mengikat empat gugus yang berbeda.



Gambar 6.4 Kiralitas 5-bromodekana

Substituen butil mirip dengan substituen pentil. Akan tetapi keduanya tidaklah sama

Contoh lainnya adalah metilsikloheksana. Apakah molekul tersebut kiral? Metilsikloheksana merupakan molekul akiral, sebab tidak memiliki empat gugus yang berbeda yang terikat pada satu karbon. Sebagaimana yang tampak pada gambar 6.5, atom C2, C3, C4, C5, dan C6 jelas bukan atom kiral sebab memiliki dua atom H yang identik (-CH₂-). Atom C1 terikat dengan H, CH₃, C2 dan C6, di mana atom C2 terikat pada C3-C4 sedangkan C6 terikat pada C5-C4. Oleh karena C2-C3-C4 identik dengan C6-C5-C4 maka atom C1 bukan atom kiral. Jadi secara keseluruhan, senyawa metilsikloheksana bukan molekul kiral. Coba bandingkan dengan 2-metilsikloheksanon yang memiliki pusat kiral pada karbon nomor 2.



Gambar 6.5 Kiralitas metilsikloheksana dan 2-metilsikloheksanon

C. Aktivitas Optikal

Di samping mengenai kiralitas, struktur-struktur pasangan enantiomer adalah sama. Oleh karena itu, hampir semua sifat fisika kimianya juga sama. Misalnya, tiap enantiomer murni mempunyai titik lebur dan titik didih yang sama dengan pasangannya. Hanya terdapat dua sifat yang berbeda untuk enantiomer-enantiomer dalam suatu pasangan enantiomer, yaitu:

1. Antaraksi dengan senyawa kiral lain
2. Antaraksi dengan cahaya terpolarisasi

Studi mengenai stereokimia diawali pada abad XIX oleh ilmuwan Prancis, Jean Batiste Biot. Biot menemukan sifat alami cahaya terpolarisasi bidang (*plane-polarized light*). Sebuah berkas cahaya

tersusun atas gelombang elektromagnetik yang berorientasi pada bidang tak terbatas pada sudut yang tegak lurus terhadap arah rambat gelombang. Ketika sebuah berkas cahaya melewati *polarizer*, hanya gelombang terorientasi pada sebuah bidang yang dapat melewatinya sehingga dinamakan cahaya terpolarisasi bidang.

Ternyata beberapa molekul optik aktif dapat memutar bidang polarisasi. Molekul optik aktif yang memutar bidang polarisasi ke kanan (*clockwise*) disebut dekstrorotatori (*dextrorotatory*) atau diberi notasi (+). Sebaliknya, bila molekul optis aktif memutar bidang polarisasi ke kiri (*counterclockwise*) dikatakan levorotatori atau diberi notasi negatif (-).

Rotasi spesifik, $[\alpha]_D$, dari suatu senyawa dapat didefinisikan sebagai rotasi cahaya ($\lambda = 589 \text{ nm}$) yang ditimbulkan ketika sampel berada pada panjang lintasan 1 dm, di mana konsentrasi sampel 1 g/mL. Cahaya dengan panjang gelombang 589 nm disebut dengan garis natrium D.

$$[\alpha]_D = \frac{\text{Rotasi yang diperoleh (derajat)}}{\text{Panjang lintasan, } l \text{ (dm)} \times \text{Konsentrasi, } C \text{ (g/mL)}} = \frac{\alpha}{l \times C}$$

Pasangan enantiomer memiliki rotasi spesifik yang nilainya sama, yang berbeda adalah pada arah perputarannya saja. Misalnya (+)-asam laktat memiliki $[\alpha]_D = +3.82^\circ$ sedangkan (-)-asam laktat memiliki $[\alpha]_D = -3.82^\circ$. Rotasi spesifik merupakan nilai yang konstan untuk tiap senyawa.

D. Aturan Konfigurasi Spesifik

Aturan Cahn Ingold Prelog

Aturan 1: Perhatikan 4 atom yang menempel langsung pada pusat kiralitas dan buatlah prioritas berdasarkan penurunan nomer atom. Atom yang memiliki nomer atom tertinggi menduduki prioritas pertama, sedangkan atom yang memiliki nomer atom terendah (biasanya hidrogen) menduduki prioritas keempat.

Aturan 2: Jika pembuatan prioritas tidak bisa menggunakan aturan 1, bandingkan nomor atom pada atom kedua masing-masing substituen, dilanjutkan pada atom ketiga dan seterusnya sampai ditemukan perbedaan nomer atomnya sehingga bisa dibuat prioritas.

Aturan 3: *Multibonding* atom adalah sama dengan nomer atom dengan ikatan tunggal. Contohnya:



Gambar 6.6. Contoh ekivalensi ikatan

Setelah dibuat prioritas pada keempat substituen yang berikatan langsung pada pusat kiral karbon, kita dapat menentukan konfigurasi stereokimia dengan mengubah orientasi molekul sehingga substituen

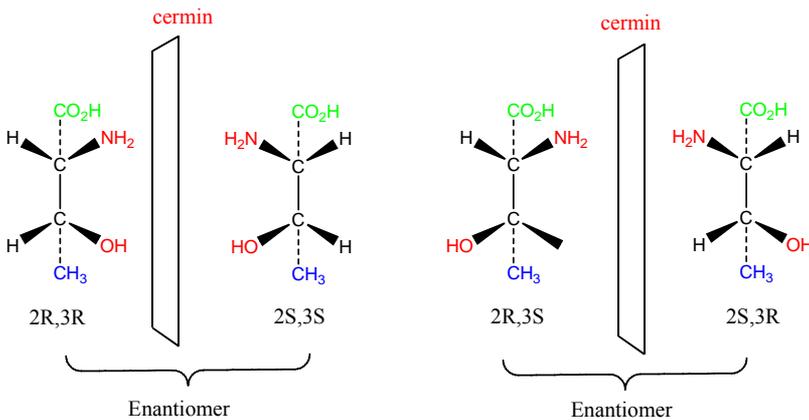
prioritas keempat dibuat menjauhi kita. Tiga substituen yang tersisa akan nampak seperti *steer* mobil. Langkah berikutnya membuat arah putaran *steer* mobil kita berdasarkan urutan dari prioritas pertama sampai pada akhirnya prioritas ketiga. Jika ternyata arah *steer* yang kita buat searah jarum jam (*clockwise*) maka dikatakan pusat kiralitas mempunyai konfigurasi *R* (huruf *R* berasal dari Bahasa Latin *rectus* yang artinya “kanan”). Jika arah *steer* kita berlawanan dengan arah jarum jam (*counterclockwise*) maka dikatakan pusat kiralitas mempunyai konfigurasi *S* (huruf *S* berasal dari Bahasa Latin *sinister* yang artinya “kiri”)



Gambar 6.7 Megurutkan konvigurasi pada pusat kiral

E. Diastereomer

Mari kita lihat pasangan enantiomer dari asam 2-amino-3-hidroksibutanoat.



Gambar 6.8 Pasangan diastereomer asam 2-amino-3-hidroksibutanoat

Akan nampak enantiomer 2R,3R yang bayangan cerminnya merupakan enantiomer 2S,3S dan enantiomer 2R,3S yang bayangan cerminnya merupakan enantiomer 2S,3R. Kemudian muncul pertanyaan bagaimana hubungan antar 2 molekul yang bukan merupakan bayangan cerminnya? Misalkan antara 2R,3R dan 2R,3S? Memang kedua molekul tersebut stereoisomer, namun bukan merupakan enantiomer. Untuk menjelaskan hubungan yang istimewa ini diperlukan terminologi baru yaitu *diastereomer*.

Diastereomer adalah stereoisomer yang bukan bayangan cerminnya. Diastereomer kiral mempunyai konfigurasi yang

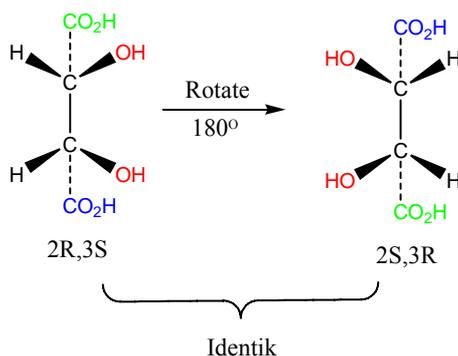
berlawanan pada beberapa pusat kiral namun mempunyai konfigurasi yang sama dengan yang lainnya. Sebagai pembandingnya, enantiomer yang mempunyai konfigurasi berlawanan pada semua pusat kiral.

Tabel 6.1. Empat stereoisomer dari treonin

Stereoisomer	Enantiomer dengan:	Diastereomer dengan:
2R,3R	2S,3S	2R,3S dan 2S,3R
2S,3S	2R,3R	2R,3S dan 2S,3R
2R,3S	2S,3R	2R,3R dan 2S,3S
2S,3R	2R,3S	2R,3R dan 2S,3S

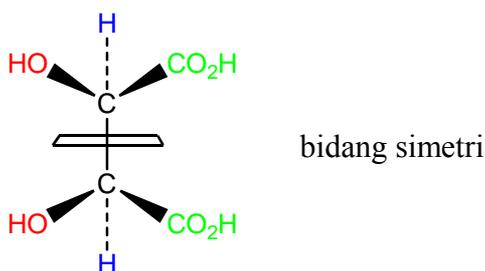
F. Senyawa Meso

Struktur bayangan cermin 2R,3R dan 2S,3S adalah tidak identik namun merupakan pasangan enantiomer. Jika diperhatikan benar-benar, struktur 2R,3R dan 2S,3S adalah identik jika salah satu strukturnya diputar 180°.



Gambar 6.9. Contoh senyawa meso

Struktur 2R,3S dan 2S,3R adalah identik karena molekul tersebut mempunyai bidang simetri sehingga akiral. Bidang simetri memotong pada ikatan C2-C3 sehingga setengahnya merupakan bayangan cermin dari setengah berikutnya.



Gambar 6.10. Pencerminan dalam senyawa meso

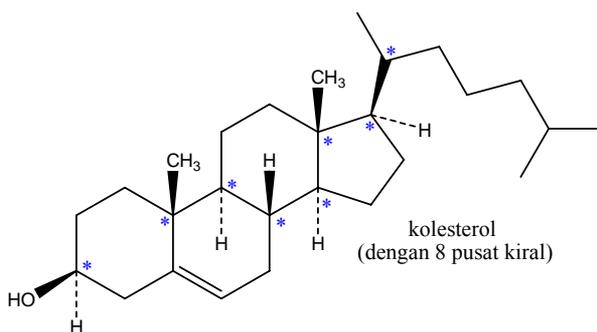
Senyawa diatas merupakan akiral, namun mengandung 2 pusat kiral yang disebut senyawa meso.

G. Molekul yang memiliki lebih dari dua

Pusat Kiral

Ternyata sebuah pusat kiral dalam satu molekul memberikan 2 stereoisomer (sepasang enantiomer) dan 2 pusat kiral dalam satu molekul memberikan maksimum 4 stereoisomer atau 2 pasang enantiomer. Secara umum, sebuah molekul dengan n pusat kiral mempunyai maksimum 2^n stereoisomer atau 2^{n-1} pasang enantiomer, walaupun mungkin bisa kurang karena mungkin beberapa stereoisomer adalah senyawa meso. Contohnya kolesterol

mengandung 8 pusat kiral, memungkinkan $2^8 = 256$ stereoisomer, walaupun beberapa diantaranya terlalu rumit untuk eksis, hanya ada 1 yang terdapat di alam.



Gambar 6.11 Pusat kiral dalam kolesterol

H. Sifat Fisika Stereoisomer

Beberapa sifat fisika dari tiga stereoisomer asam tartrat ditulis pada tabel 6.2. Pada tabel tersebut tampak adanya kesamaan pada titik didih, titik leleh, kelarutan, dan bobot jenis. Sifat yang berbeda hanyalah rotasi terhadap cahaya terpolarisasi bidang. Di sisi lain, isomer meso dari asam tartrat ternyata memiliki sifat fisika yang berbeda.

Tabel 6.2. Sifat fisika asam tartrat

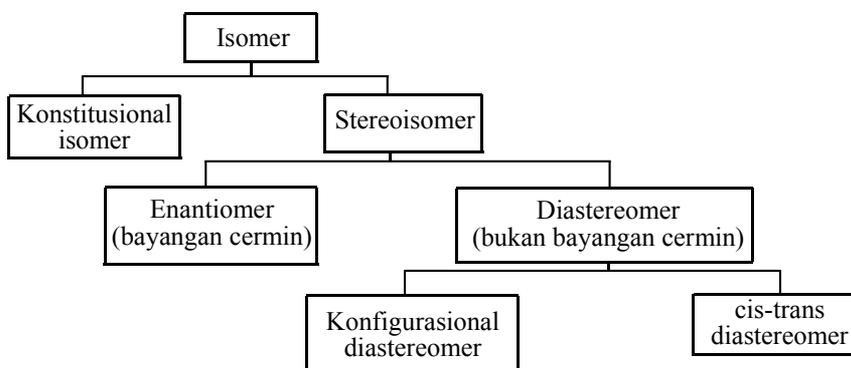
Stereoisomer	Titik leleh (0C)	$[\alpha]_D$ (derajat)	Bobot jenis (g/cm ³)	Kelarutan pada 20 ⁰ C (g/100mL air)
(+)	168-170	+12	1.7598	139.0
(-)	168-170	-12	1.7598	139.0
Meso	146-148	0	1.6660	125.0

I. Campuran Rasemat

Campuran rasemat adalah campuran yang terdiri jumlah yang sama enantiomer (+) dan (-) dari substansi kiral. Oleh sebab itu, campuran rasemat menunjukkan *zero optical rotation* karena rotasi (+) dari satu enantiomer dilawan oleh rotasi (-) dari enantiomer yang lain.

J. Review Isomerisme

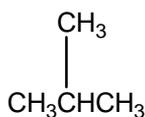
Isomerisme adalah senyawa yang mempunyai rumus kimia yang sama namun berbeda strukturnya.



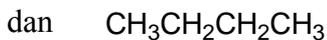
Dalam tabel di atas, ada 2 tipe dasar dari isomer yaitu: isomer konstitusional dan stereoisomer.

1. **Isomer konstitusional** adalah senyawa-senyawa yang atom-atomnya berikatan secara berbeda. Beberapa senyawa isomer konstitusional yang kita kenal meliputi isomer rangka (berbeda rangka), isomer fungsional (berbeda group fungsional), dan isomer posisi (berbeda posisi group fungsional).

Contoh isomer rangka:
isobutana dan butana



Isobutana



Butana

Contoh isomer fungsional: etil alkohol dan dimetil eter



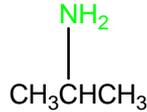
Etil alkohol

dan



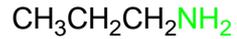
Dimetil eter

Contoh isomer posisi: isopropilamin dan propilamin



Isopropilamin

dan



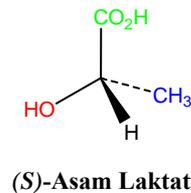
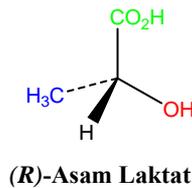
Propilamin

Gambar 6.12 Beberapa contoh isomer konstitusional

2. **Stereoisomer** adalah senyawa dimana atom-atomnya berikatan pada aturan yang sama namun berbeda geometrinya. Diastereomers, enantiomer dan *cis-trans* isomer merupakan stereoisomer.

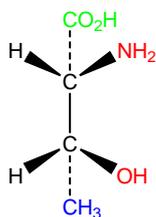
Enantiomer

(*Non-superimposable mirror image stereomer*)

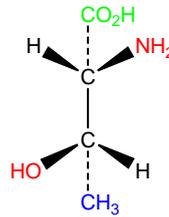


Diastereomer

(Non-superimposable, non-mirror-image stereoisomer)



Asam 2*R*,3*R*-2-Amino-3-hidroksibutanoat

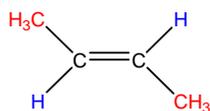


Asam 2*R*,3*S*-2-Amino-3-hidroksibutanoat

Cis-trans

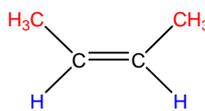
diastereomer

(subtituen pada sisi yang sama atau pada sisi yang berlawanan dari ikatan ganda atau cincin)

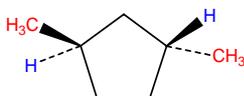


trans-2-Butana

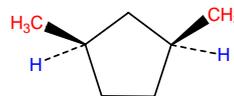
dan



cis-2-Butana



trans-1,3-Dimetil-siklopentana

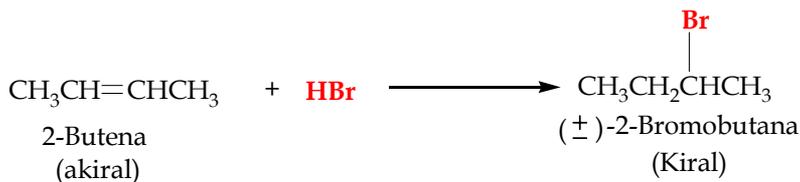


cis-1,3-Dimetil-siklopentana

Gambar 6.13 Beberapa contoh stereoisomer

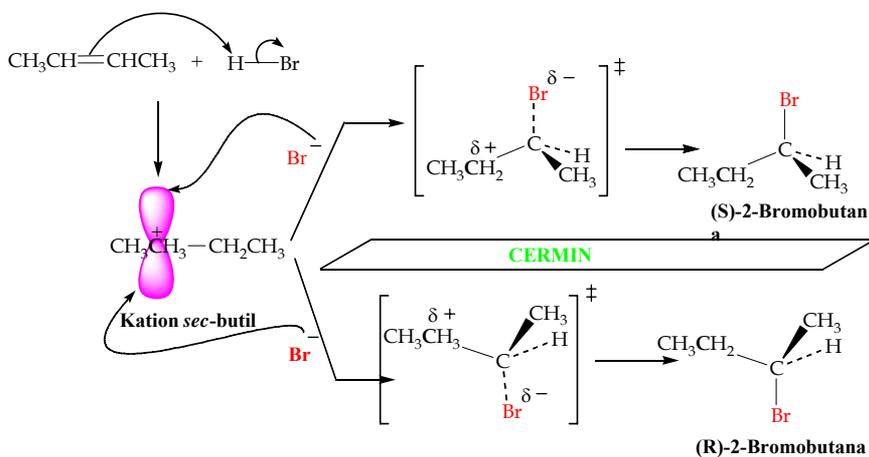
K. Reaksi Stereokimia: Adisi HBr pada Alkena

Kebanyakan reaksi biokimia yang terjadi di dalam tubuh sama seperti reaksi organik yang terjadi di laboratorium menghasilkan produk yang mengandung pusat kiral. Contohnya reaksi adisi HBr pada 2-butena menghasilkan 2-bromobutana, suatu molekul kiral. Bagaimanakah stereokimia dari produk reaksi tersebut? Jika merupakan senyawa kiral, konformasinya R atau S? jika hasilnya merupakan campuran R dan S, berapa banyak proporsi masing-masing? Pada kenyataannya, 2-bromobutana yang dihasilkan dari reaksi tersebut merupakan campuran rasemat.



Gambar 6.14 reaksi HBr dengan 1-butena

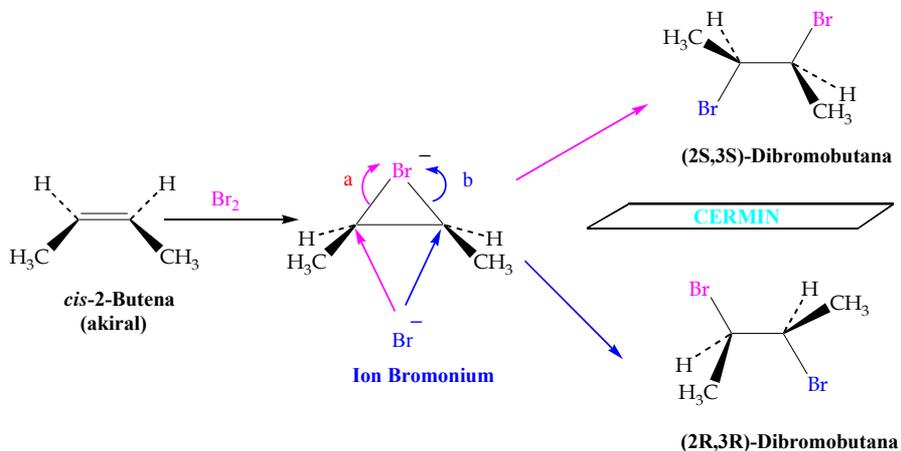
Ketika 2-butena terprotonasi akan menghasilkan intermediet karbokation sekunder. Karbokation ini memiliki bentuk trigonal planar. Oleh karena itu, nukleofil Br⁻ dapat menyerang karbokation dari dua sisi yang berlawanan. Dengan demikian akan dihasilkan dua produk yaitu (S)-2-bromobutana dan (R)-2-bromobutana.



Gambar 6.15 Mekanisme reaksi HBr dengan 2-butena

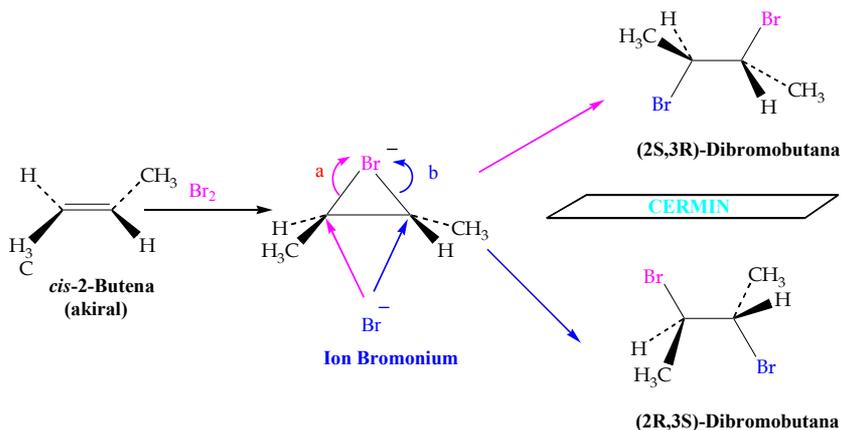
L. Reaksi Stereokimia: Adisi Br_2 pada Alkena

Adisi Br_2 pada 2-butena akan menghasilkan 2,3-dibromobutana dan memiliki dua pusat kiral. Bagaimanakah stereokimia reaksi ini? Dimulai dari bentuk planar 2-butena (akiral), dengan demikian Br_2 dapat mengadisi ikatan rangkap dari sisi atas atau bawah bidang. Hasilnya adalah intermediet ion bromonium yang kemudian membentuk (2S,3S)-dibromobutana dan (2R,3R)-dibromobutana. Reaksinya adalah sebagai berikut:



Gambar 6.16 Mekanisme reaksi adisi Br_2 pada *cis*-2-butena

Bagaimana dengan reaksi antara Br_2 dengan *trans*-2-butena? Apakah hasilnya adalah campuran rasemat? Jawabannya adalah bukan. Sekilas memang hasilnya diduga sebagai campuran rasemat. Akan tetapi kedua senyawa yang dihasilkan adalah identik, kedua struktur merepresentasikan senyawa meso-2,3-dibromobutana.

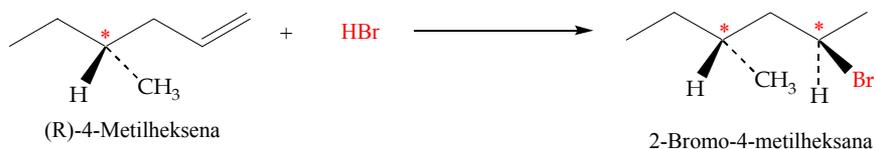


Gambar 6.17 Mekanisme reaksi adisi Br_2 pada *trans*-2-butena

Kesimpulan dari contoh-contoh reaksi di atas adalah bahwa reaksi antara dua senyawa yang tidak aktif optis (akiral) akan menghasilkan senyawa yang tidak aktif optis atau campuran rasemat.

M. Reaksi Stereokimia: Adisi HBr pada Alkena Kiral

Ketika enantiomer tunggal diadisi oleh HBr akan dihasilkan dua pusat kiral. Misalnya reaksi antara HBr dengan (R)-4-metil-1-heksena akan dihasilkan 2-bromo-4-metilheksana, memiliki dua pusat kiral dan empat kemungkinan stereoisomer.

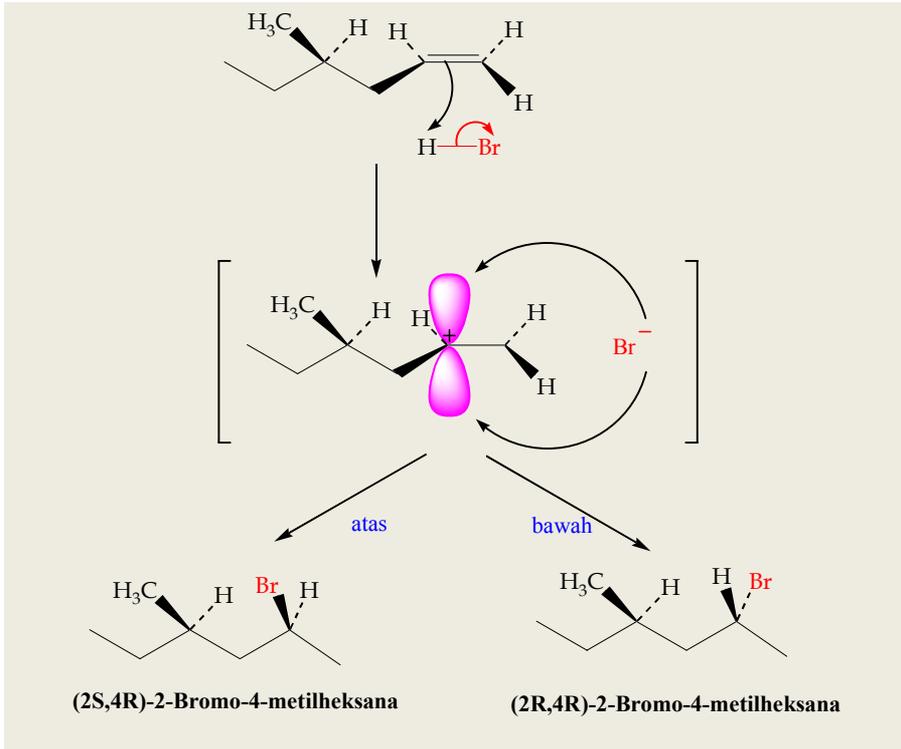


Gambar 6.18 Adisi HBr pada (R)-4-metilheksena

Reaksi antara reaktan kiral dengan reaktan akiral akan menghasilkan produk-produk diastereoisomer dengan jumlah yang tidak sama (bukan campuran rasemat). Dengan demikian hasil reaksinya masih memiliki sifat optis aktif.

Mari kita lihat mekanisme reaksi adisi HBr pada (R)-4-metilheksena. Dari reaksi tersebut akan dihasilkan campuran produk yaitu (2S,4R)-2-bromo-4-metilheksena dan (2R,4R)-2-bromo-4-

metilheksana dalam jumlah yang tidak sama banyak, sehingga tetap memiliki sifat aktif optis.

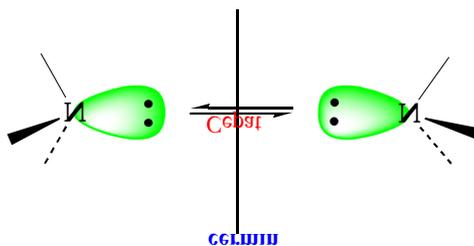


Gambar 6.19 Mekanisme Adisi HBr pada (R)-4-metilheksena

N. Kiralitas Selain Pada Atom Karbon

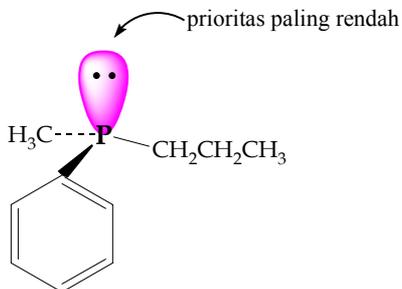
Sejak ditemukan penyebab kiralitas, yaitu karena adanya 4 substituen yang berikatan pada atom tetrahedral, atom tetrahedral selain karbon dapat juga menjadi pusat kiralitas. Silikon, nitrogen, fosforus dan sulfur dapat menjadi pusat kiralitas. Misalkan trivalen

nitrogen adalah tetrahedral dengan sepasang elektron bebas yang “beraksi” sebagai substituen keempat.



Gambar 6.20 Kiralitas atom nitrogen

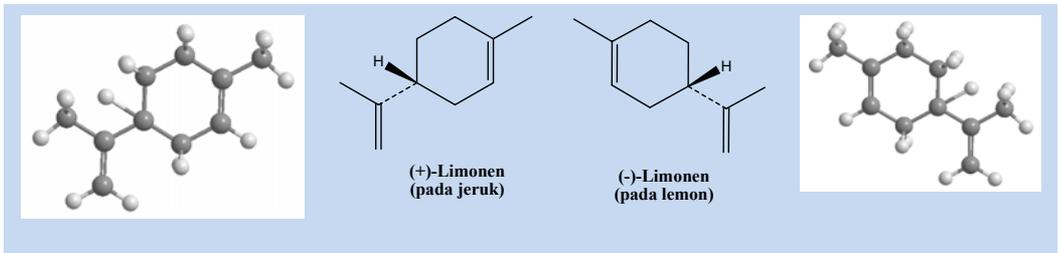
Hal yang sama juga dialami oleh fosfor, misalnya dalam fosfin. Bedanya dengan nitrogen adalah inversi pencerminannya lebih lambat dibandingkan pada senyawa nitrogen.



Gambar 6.21 Kiralitas atom fosfor

O. Kiralitas Senyawa Alam

Walau enantiomer yang berbeda dari molekul kiral mempunyai sifat fisik yang sama, biasanya molekul-molekul tersebut mempunyai sifat biologis yang berbeda. Contohnya enantiomer (+) dari limonen mempunyai bau seperti jeruk namun enantiomer (-) mempunyai bau seperti lemon.

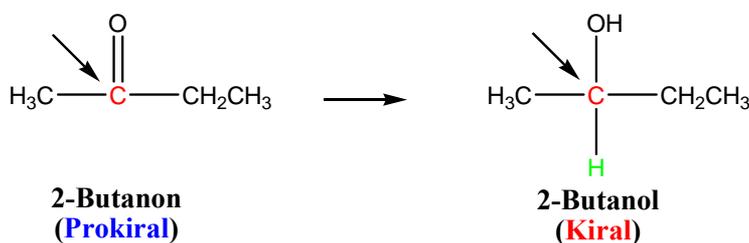


Gambar 6.22 Contoh senyawa alam yang bersifat kiral

Mengapa stereoisomer yang berbeda mempunyai sifat biologis yang berbeda? Untuk menggunakan aksi sifat biologis, sebuah molekul kiral harus sesuai dengan reseptor kiral pada beberapa *target site*, seperti halnya tangan kiri hanya cocok untuk sarung tangan kiri. Sama seperti tangan kanan tidak cocok untuk sarung tangan kiri, begitu pula stereoisomer tertentu hanya dapat cocok dengan konfigurasi bentuk komplementernya. Jika stereoisomer yang lain dipasangkan pada reseptor yang tidak sesuai maka akan terjadi ketidakcocokan seperti tangan kanan menggunakan sarung tangan kiri.

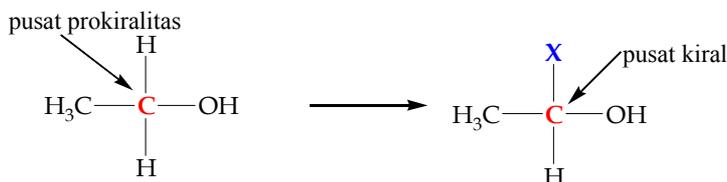
P. Prokiralitas

Prokiralitas adalah molekul akiral yang dapat diubah menjadi molekul kiral dengan reaksi kimia sederhana. Contohnya adalah 2-butanon merupakan prokiral karena dapat diubah menjadi kiral alkohol 2-butanol dengan adisi hidrogen.



Gambar 6.23 Prokiralitas karbon sp^2

Atom karbon yang terhibridisasi sp^3 juga dapat bertindak sebagai prokiral. Atom yang terhibridisasi sp^3 dikatakan sebagai pusat prokiralitas, dengan perubahan satu gugusnya maka akan terbentuk pusat kiral. Misalnya atom karbon dari $-\text{CH}_2\text{OH}$ pada etanol merupakan pusat prokiralitas karena dengan mengganti satu $-\text{H}$ akan terbentuk pusat kiral.

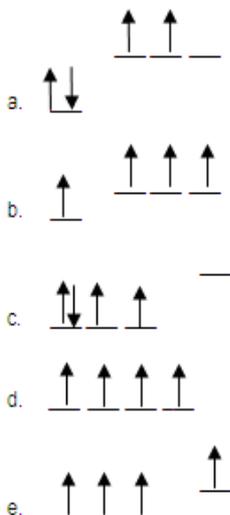


Gambar 6.24 Prokiralitas karbon sp^3

SOAL-SOAL LATIHAN

Pilihlah jawaban yang paling benar!

1. Konfigurasi atom karbon yang terhibridisasi sp^2 adalah



2. Berikut ini pernyataan yang benar tentang atom Oksigen adalah

- memiliki 2 pasang elektron bebas dan mampu membentuk dua ikatan pi
- dapat mengalami hibridisasi sp^3 , sp^2 , dan sp
- mengalami hibridisasi sp^2 pada molekul aseton
- memiliki 2 elektron bebas dan masih dapat berikatan dengan dua atom lain.
- memiliki nomor masa 8 dan dapat membentuk dua ikatan sigma

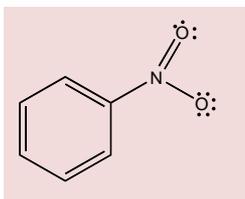
3. Pada gugus fungsi apakah yang atom karbon terhibridisasi sp^2 ?

- Alkohol
- Aldehid
- Alkana
- Tiol
- Alkuna

4. Pernyataan di bawah ini benar, kecuali:

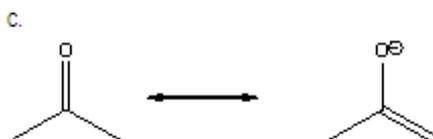
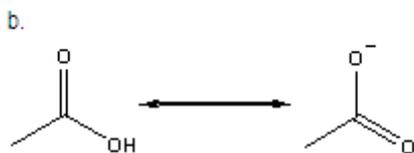
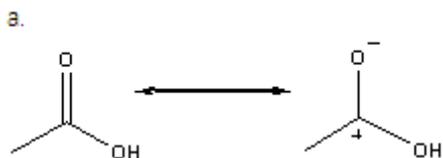
- atom oksigen memiliki 6 elektron valensi
- atom karbon memiliki nomor atom 12

- c. atom oksigen memiliki nomor atom 8
d. atom karbon memiliki 4 elektron valensi
e. atom oksigen dan karbon dapat membentuk ikatan σ (sigma)
5. Senyawa berikut ini yang memiliki ikatan hibrida antara C sp^2 dengan O sp^3 adalah
- a. Asetaldehid b. Etil metil-eter
c. Propanon d. Asam asetat e. Metanol



Muatan formal dari atom N adalah:

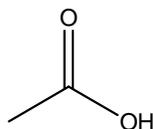
- a. 0 b. +1
c. +2 d. -1 e. -2
6. Bentuk tiga dimensi dari atom yang terhibridisasi sp^2 adalah:
- a. tetrahedral b. trigonal planar
c. linear d. prisma sama sisi e. jawaban A dan D benar
7. Senyawa berikut ini yang tidak dapat melakukan resonansi adalah:
- a. Dietileter b. Propanon
c. Butena d. Asam asetat e. Butanal
8. Senyawa berikut ini yang memiliki momen dipol lebih besar dari 0 (nol) adalah:
- a. 2-propena b. Karbon tetraklorida
c. Propana d. Propanon e. Metana
9. Pasangan struktur di bawah ini yang menunjukkan adanya resonansi adalah:



d. a dan b benar

e. a dan c benar

|



10.

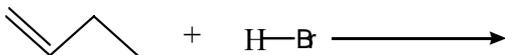
Informasi yang benar mengenai senyawa di atas adalah:

- Memiliki 2 atom karbon yang terhibridisasi sp^2
- Atom oksigen karbonil terhibridisasi sp^3
- Atom oksigen hidroksil terhibridisasi sp^2
- Memiliki momen dipole lebih besar dari 0 (no)
- sudut yang terbentuk pada atom karbon karbonil sebesar 109.5°

11. Sesuai dengan sistem tata nama Cahn-Ingold-Prelog, maka gugus fungsi di bawah ini yang mempunyai prioritas tertinggi adalah:

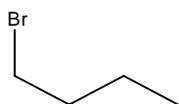
- | | | |
|--------------|----------------|---------|
| a. $-OCH_3$ | b. $-CO_2CH_3$ | |
| c. $-CH_2OH$ | d. $-OH$ | e. $-H$ |

12.

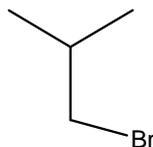


Produk yang paling stabil dari reaksi di atas adalah:

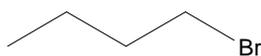
a.



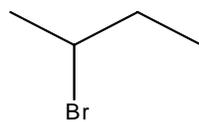
b.



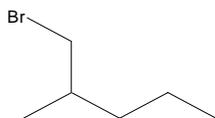
c.



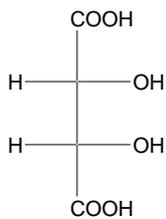
d.



e.



13.



Senyawa tersebut di atas memiliki konfigurasi

a. 2R, 3S

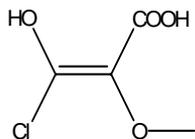
b. 2R, 3R

c. 2S, 3R

d. 2S, 3S

e. Jawaban A dan C benar

14. Hasil akhir dari reaksi addisi 2-pentena oleh Cl_2 adalah:
- a. 3-kloropentana
 - b. 1,2-dikloropentana
 - c. 1,3-dikloropentana
 - d. 2,3-dikloropentana
 - e. 2-kloropentana
15. Struktur di bawah ini yang merupakan basa Lewis adalah?
- a. BF_3
 - b. I_2
 - c. ZnCl_2
 - d. H_2O
 - e. SnCl_2
16. Untuk memperoleh senyawa 1,2-dibromoetana maka kita dapat mereaksikan:
- a. Etena + air
 - b. Etena + air dengan katalis Br_2
 - c. Etena + air dengan katalis HBr
 - d. Etena + HCl dalam pelarut dietileter
 - e. Etena + Br_2 dalam pelarut CCl_4
17. Etanol dapat diperoleh dengan mereaksikan:
- a. Etena + air
 - b. Etena + air dengan katalis Br_2
 - c. Etena + air dengan katalis HBr
 - d. Etena + HCl dalam pelarut dietileter
 - e. Etena + Br_2 dalam pelarut CCl_4



18. Molekul di atas memiliki konformasi:
- a. Cis
 - b. Trans
 - c. Entgegen
 - d. Zusammen
 - e. semua BENAR

19. Produk hasil reaksi tahap pertama antara etena dengan Br_2 adalah:
- cis-1,2-dibromoetena
 - trans-1,2-dibromoetena
 - E-1,2-dibromoetena
 - Z-1,2-dibromoetena
 - b dan c benar
20. Dan ketika hasil reaksi tersebut di atas bereaksi kembali dengan Br_2 (reaksi tahap kedua), maka produk yang terbentuk adalah:
- 1,1,2,2-tetrabromoetena
 - 1,2,3-tribromoetana
 - 1,1,2,2-tetrabromoetana
 - 1,2,3-tribromoetena
 - 1,2-dibromoetana

Soal uraian

- Senyawa 3-metil butena jika direaksikan dengan hidrogen bromida (HBr) akan menghasilkan produk penataan ulang supaya diperoleh produk yang stabil. Tulis mekanisme reaksinya!
- Gambarkan struktur molekul dari (E)-1-kloro-3,4-dimetil-3-heksena
- Apa yang dimaksud dengan terminal alkuna dan internal alkuna, serta bagaimana perbedaan keduanya dalam menjalani reaksi hidroborasi!
-

PUSTAKA

Bruice, P.Y., *Organic Chemistry*, 4th edition,

Fessenden, R.J. dan Fessenden, J.S., 1986, *Organic Chemistry*, 3rd edition,

Hoffman, R.V., 2004, *Organic Chemistry An Intermediate Text*, 2nd edition,
John Willey and Sons Inc, New Mexico

McMurry, J., 1984., *Organic Chemistry*, Wadsworth Inc., California.

McMurry, J., 2004, *Organic Chemistry*, Wadsworth Inc., California.

RIWAYAT HIDUP PENULIS



Nama : St. Layli Prasojo, S. Farm., Apt.

Tgl lahir : Ambarawa/ 14 Juli 1982

Email : leli_prasojo@yahoo.com

Penulis menyelesaikan studi di Fakultas Farmasi Universitas Sanata Dharma Yogyakarta (2001-2005). Selama menjadi mahasiswa, penulis aktif menjadi asisten Praktikum, di antaranya Praktikum Anatomi Fisiologi Tumbuhan, Biologi Umum, Farmakologi, Biokimia, Farmakognosi Fitokimia II dan III, Kimia Organik II, Botani Dasar, dan Praktikum Spektroskopi. Setelah lulus, penulis menjadi asisten dosen mata kuliah kimia organik I dan II (2005), mata kuliah kimia komputasi (2005), dan kimia medisinal (2006) di Fakultas Farmasi Universitas Sanata Dharma.

Selain menjadi asisten praktikum, penulis juga menjadi penyuluh mengenai tanaman obat dan obat tradisional kepada masyarakat di lokasi kuliah kerja nyata (KKN) Universitas Sanata Dharma (2002-2006) dan masyarakat di lokasi KKN Universitas Atma Jaya Yogyakarta (2005-2006).

Setelah menempuh studi S1 Farmasi, penulis menjadi asisten apoteker di RS. MISI Lebak Rangkasbitung, Banten (Juni 2006 - Mei 2007). Penulis menyelesaikan studi Profesi Apoteker di Fakultas Farmasi Universitas Sanata Dharma Yogyakarta (2007-2008) kemudian menjadi dosen di Sekolah Tinggi Ilmu Farmasi "Yayasan Pharmasi" Semarang.

