

BAB I

SENYAWA KARBON DAN IKATAN KIMIA

1.1. Pengantar

Di awal perkembangan ilmu kimia organik, senyawa-senyawa yang ditemukan pada organisme dikelompokkan sebagai senyawa karbon karena sebagian besar disusun oleh unsur karbon. Namun setelah diketahui adanya unsur selain karbon, orang cenderung menyebutnya senyawa organik, yaitu senyawa yang berasal dari organisme hidup. Seiring dengan perkembangannya, sebutan kimia organik pun dirasakan kurang tepat karena senyawa organik dapat juga disintesis dari senyawa anorganik, seperti yang dilakukan oleh Frederick Wohler. Wohler menunjukkan bahwa urea yang lazim ditemukan pada urin manusia dan hewan dapat disintesis dari senyawa anorganik yaitu ammonium sianat. Meskipun demikian, sebutan senyawa organik untuk senyawa-senyawa yang berhubungan dengan sistem kehidupan makhluk hidup tetap digunakan sampai sekarang.

Seiring dengan pesatnya penemuan dan pemanfaatan senyawa organik dalam kehidupan manusia, senyawa organik dijadikan salah satu cabang didalam ilmu kimia. Senyawa-senyawa organik banyak ditemukan dilingkungan di sekitar kita, seperti bahan bakar minyak yang berasal dari minyak bumi, karbohidrat dalam produk tumbuhan, protein dan lemak dari hewan, karet ban dari getah karet, serta bahan-bahan hasil sintesis dalam industri seperti obat-obatan, plastik, pestisida, dan sebagainya.

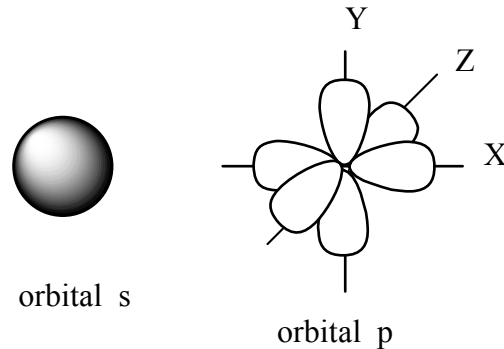
1.2. Teori Oktet dan Ikatan Kimia

Setiap atom atau unsur memiliki kecenderungan untuk saling berikatan baik sesama unsur tersebut ataupun dengan unsur yang lain untuk mencapai kestabilan. Unsur periode dua dan sebagian periode tiga yang memiliki orbital s dan p pada kulit terluar akan berusaha untuk memenuhi teori oktet, yaitu memiliki delapan elektron di kulit terluar seperti lazimnya terjadi dalam gas mulia. Jumlah ikatan yang mampu dibentuk oleh suatu unsur ditentukan oleh jumlah elektron terluarnya. Misalnya, unsur karbon yang memiliki 4 elektron terluar, harus membentuk empat ikatan untuk memenuhi teori oktet.

Ikatan tersebut dapat terjadi dengan sesama atom karbon atau dengan atom lain seperti H, N, O, S, maupun halogen.

${}_6\text{C} : 1s^2 2s^2 2p^2$	elektron valensi = 4	membentuk empat ikatan
${}_7\text{N} : 1s^2 2s^2 2p^3$	elektron valensi = 5	membentuk tiga ikatan
${}_8\text{O} : 1s^2 2s^2 2p^4$	elektron valensi = 6	membentuk dua ikatan

Saat berikatan, orbital masing-masing atom bergabung membentuk orbital baru, yaitu orbital molekul. Ikatan yang dibentuk suatu unsur dapat berupa ikatan ion maupun ikatan kovalen, tergantung pada seberapa besar perbedaan harga keelektronegatifan dari unsur-unsur yang berikatan tersebut. Bila perbedaan keelektronegatifannya kecil, seperti

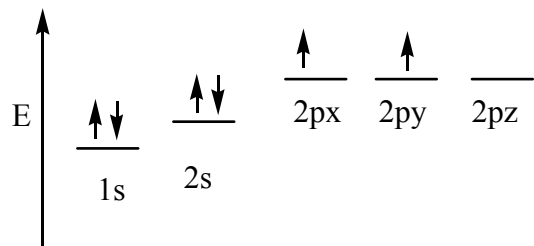


yang umumnya terjadi dalam senyawa organik, maka unsur-unsur tersebut membentuk ikatan kovalen.

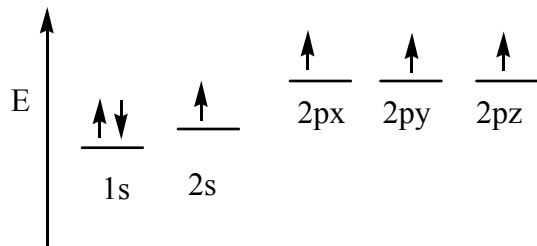
Ikatan kovalen dapat dibedakan menjadi dua, yaitu ikatan kovalen murni dan ikatan kovalen koordinasi. Pada ikatan kovalen murni, pasangan elektron ikatan berasal dari kedua atom yang berikatan, sedangkan pada ikatan kovalen koordinasi berasal dari salah satu atom yang berikatan. Berdasarkan cara tumpang tindih orbital masing-masing atom yang berikatan, ikatan kovalen dibedakan menjadi dua yaitu, ikatan sigma (σ) dan ikatan phi (π). Ikatan sigma (σ) terjadi akibat tumpang tindih orbital atom-atom sepanjang poros ikatan, sedangkan ikatan phi (π) terjadi akibat tumpang tindih orbital atom-atom yang tidak berada dalam poros ikatan. Adanya perbedaan cara tumpang tindih orbital dalam pembentukan ikatan tersebut menyebabkan perbedaan kekuatan ikatan. Ikatan sigma lebih kuat atau memiliki tingkat energi lebih rendah dibandingkan ikatan phi. Sebelum kita menggambarkan proses tumpang tindih orbital-orbital tersebut, ada baiknya kita pelajari dulu hibridisasi atom karbon

1.3. Teori Hibridisasi

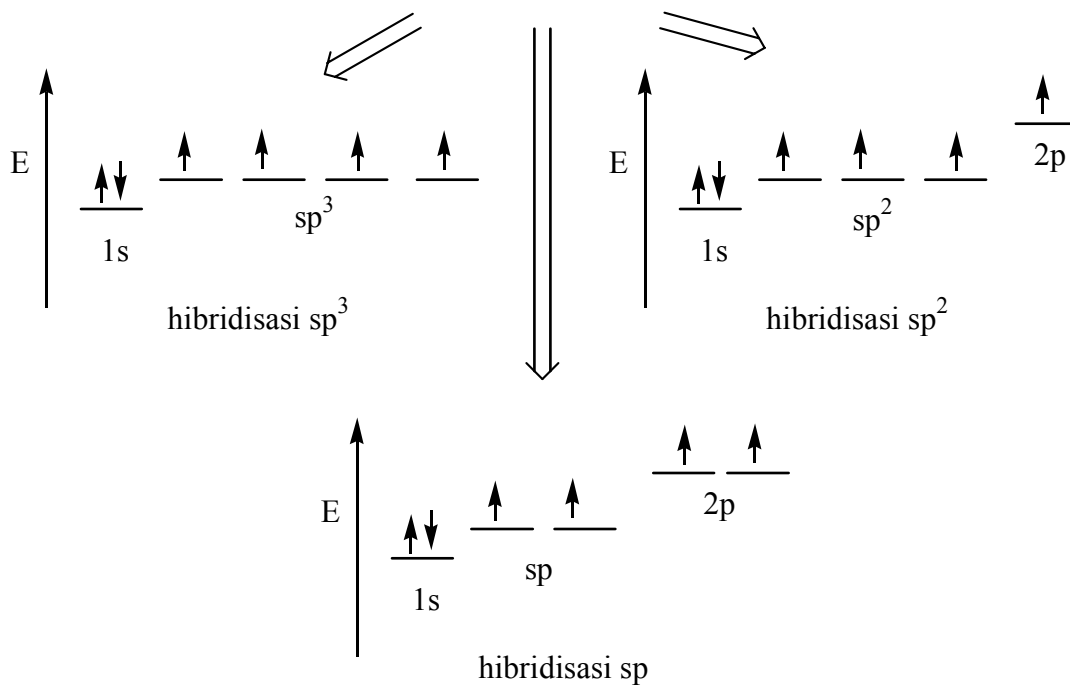
Teori hibridisasi muncul karena teori ikatan kimia yang telah ada tidak mampu menjelaskan fakta yang menunjukkan bahwa keempat ikatan C – H pada metana (CH_4) mempunyai sifat fisik dan kimia yang sama, padahal empat elektron valensi dari atom karbon memiliki tingkat energi yang berbeda. Dalam metana (CH_4) yang merupakan senyawa hidrokarbon paling sederhana, keempat elektron dari empat atom H tidak begitu saja berikatan dengan empat elektron valensi karbon, tetapi sebelum itu ada suatu proses hibridisasi. Dalam proses hibridisasi, orbital 2s dan 2p dari karbon membentuk empat orbital hibrid sp^3 yang memiliki tingkat energi yang sama, dimana sudut antara masing-masing orbital adalah $109,5^\circ$. Hibridisasi juga terjadi pada atom karbon yang membentuk ikatan rangkap dua dan ikatan rangkap tiga. Pada ikatan rangkap dua, atom karbon memiliki hibridisasi sp^2 dimana satu orbital 2s dan dua orbital 2p membentuk tiga orbital hibrid sp^2 , sementara satu orbital 2p yang sisa tidak mengalami hibridisasi. Hal yang sama juga terjadi pada senyawa karbon dengan ikatan rangkap tiga. Satu orbital 2p akan bergabung dengan orbital 2s membentuk orbital hibrid sp, dan dua orbital p yang sisa tidak mengalami hibridisasi. Orbital 2p yang tidak mengalami hibridisasi akan membentuk ikatan phi (π), sementara orbital yang berhibridisasi membentuk ikatan sigma (σ). Sesuai dengan teori VSEPR (Valence Shell Electrone Pair Repulsion), atom karbon yang memiliki hibridisasi sp^3 akan mempunyai bentuk tetrahedral, sementara karbon sp^2 berbentuk segitiga datar, dan karbon sp berbentuk linier.



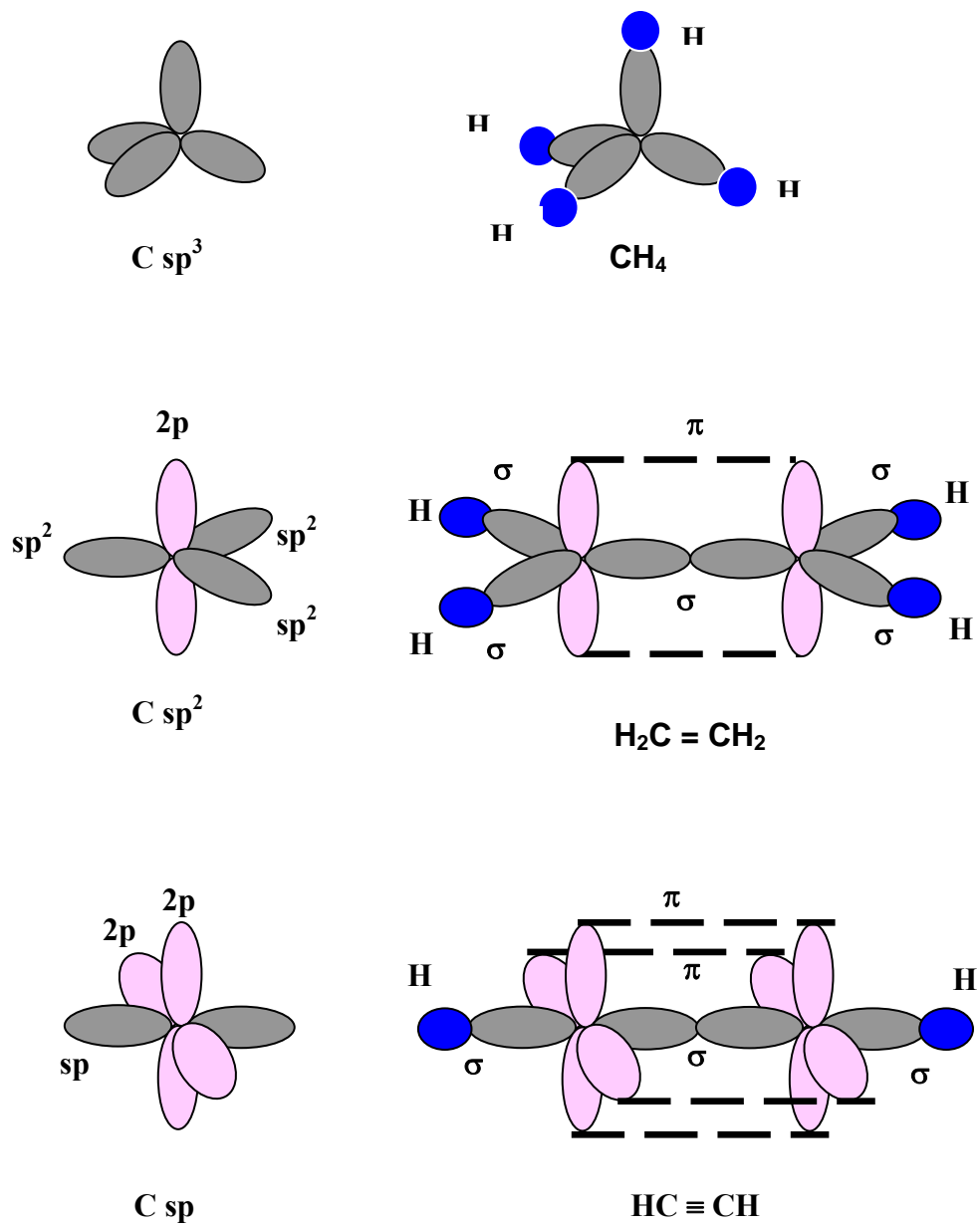
konfigurasi dan tingkat energi orbital atom C



salah satu elektron 2s dieksitasi ke orbital 2p



Gambar 1.1 Mekanisme Hibridisasi Elektron Atom Karbon



Gambar 1.2 Hibridisasi Atom Karbon dan Contoh Senyawanya

1.4. Gugus Fungsi dan Tatanama Senyawa Organik

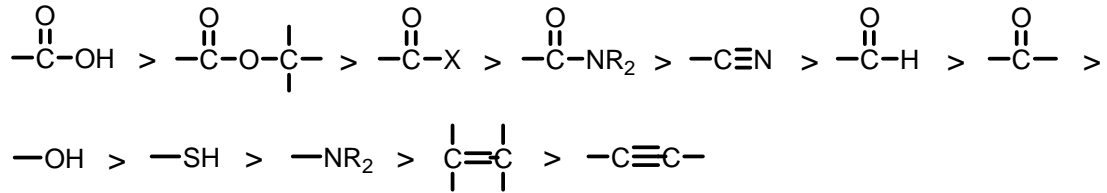
Gugus fungsi merupakan kelompok atom dengan pola ikatan tertentu yang bisa digunakan sebagai penanda (marker / ciri). Gugus fungsi berpengaruh terhadap sifat fisik dan sifat kimia kelompok senyawa tersebut.

Tabel 1.1 Kelompok Senyawa Organik

Kelompok	ALKANA	ALKENA	ALKUNA	AKIL HALIDA	ALKOHOL	ETER
CONTOH	CH ₃ - CH ₃	CH ₂ = CH ₂	HC ≡ CH	CH ₃ CH ₂ Cl	CH ₃ CH ₂ OH	CH ₃ OCH ₃
NAMA IUPAC	Etana	Etena	Etuna	Kloroetana	Etanol	Metoksi Metana
NAMA UMUM	Etana	Etilena	Asetilena	Etilklorida	Etilalkohol	Dimetil Eter
RUMUS UMUM	RH	RCH=CH ₂ RCH=CHR R ₂ C=CHR R ₂ C=CR ₂	RC ≡ CH RC ≡ CR	RX	ROH	ROR
GUGUS FUNGSI						

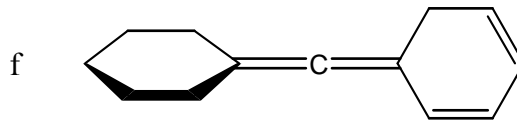
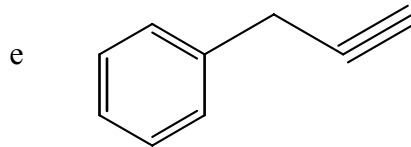
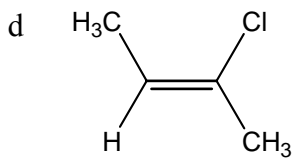
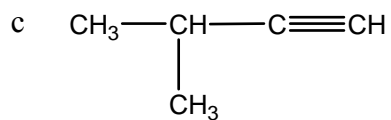
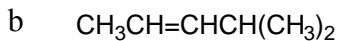
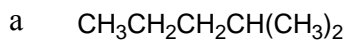
Kelompok	AMINA	ALDEHID	KETON	ASAM KAR BOKSILAT	ESTER	AMIDA
CONTOH	CH ₃ NH ₂	CH ₃ CHO	CH ₃ COCH ₃	CH ₃ COOH	CH ₃ COOCH ₃	CH ₃ CONH ₂
NAMA IUPAC	Metana mina	Etanal	Propanon	Asam etanoat	Metiletanoat	Etanamida
NAMA UMUM	Metilamina	Asetal dehid	Aseton	Asam Asetat	Metilasetat	Asetamida
RUMUS UMUM	RNH ₂ R ₂ NH R ₃ N	RCHO	RCOR	RCOOH	RCOOR	RCONH ₂ RCONHR RCONR ₂
GUGUS FUNGSI						

Jika dalam satu molekul terdapat lebih dari satu gugus fungsi, maka dalam penamaannya perlu memperhatikan deret prioritas gugus fungsi. Gugus fungsi yang prioritasnya lebih tinggi digunakan sebagai induk, sementara yang lainnya dianggap sebagai cabang (substituen). Berikut ini urutan prioritas gugus fungsi senyawa organik.



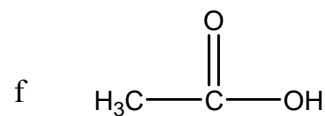
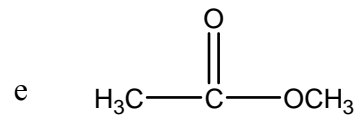
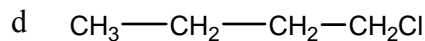
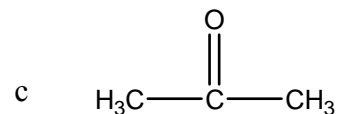
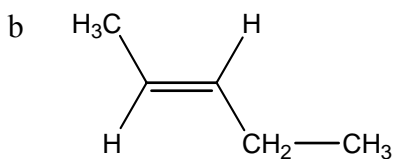
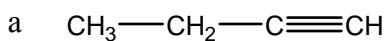
SOAL-SOAL LATIHAN

1. Tentukan hibridisasi masing-masing atom karbon pada senyawa-senyawa berikut :



2. Tentukan jenis masing-masing ikatan dan orbital yang digunakan untuk berikatan pada senyawa-senyawa diatas (soal 1) ! Jenis ikatan yang dimaksud adalah apakah ikatan sigma (σ) atau ikatan phi (π).

3. Tentukan golongan senyawa-senyawa berikut sesuai gugus fungsi yang dimilikinya !



BAB II

ALKANA DAN SIKLOALKANA

2.1. Tatanama

Alkana dan sikloalkana merupakan hidrokarbon jenuh, hanya mengandung atom karbon sp^3 . Alkana berupa rantai terbuka sedangkan sikloalkana berupa rantai siklik. Tatanama alkana dan sikloalkana biasanya didasarkan atas nama deret homolog alkana.

Tabel 2.1. Deret homolog alkana tak bercabang

Nama	Jumlah C	Struktur	Nama	Jumlah C	Struktur
Metana	1	CH_4	Heptadekana	17	$CH_3(CH_2)_{15}CH_3$
Etana	2	CH_3CH_3	Oktadekana	18	$CH_3(CH_2)_{16}CH_3$
Propana	3	$CH_3CH_2CH_3$	Nonadekana	19	$CH_3(CH_2)_{17}CH_3$
Butana	4	$CH_3(CH_2)_2CH_3$	Eikosana	20	$CH_3(CH_2)_{18}CH_3$
Pentana	5	$CH_3(CH_2)_3CH_3$	Heneikosana	21	$CH_3(CH_2)_{19}CH_3$
Heksana	6	$CH_3(CH_2)_4CH_3$	Dokosana	22	$CH_3(CH_2)_{20}CH_3$
Heptana	7	$CH_3(CH_2)_5CH_3$	Trikosana	23	$CH_3(CH_2)_{21}CH_3$
Oktana	8	$CH_3(CH_2)_6CH_3$	Triakontana	30	$CH_3(CH_2)_{28}CH_3$
Nonana	9	$CH_3(CH_2)_7CH_3$	Hentriakontana	31	$CH_3(CH_2)_{29}CH_3$
Dekana	10	$CH_3(CH_2)_8CH_3$	Tetrakontana	40	$CH_3(CH_2)_{38}CH_3$
Undekana	11	$CH_3(CH_2)_9CH_3$	Pentakontana	50	$CH_3(CH_2)_{48}CH_3$
Dodekana	12	$CH_3(CH_2)_{10}CH_3$	Heksakontana	60	$CH_3(CH_2)_{58}CH_3$
Tridekana	13	$CH_3(CH_2)_{11}CH_3$	Heptakontana	70	$CH_3(CH_2)_{68}CH_3$
Tetradekana	14	$CH_3(CH_2)_{12}CH_3$	Oktakontana	80	$CH_3(CH_2)_{78}CH_3$
Pentadekana	15	$CH_3(CH_2)_{13}CH_3$	Nonakontana	90	$CH_3(CH_2)_{88}CH_3$
Heksadekana	16	$CH_3(CH_2)_{14}CH_3$	Hektana	100	$CH_3(CH_2)_{98}CH_3$

Penamaan gugus alkil

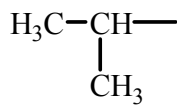
- Rantai alkana yang telah kehilangan satu atom H disebut gugus alkil, dan diberi nama dengan cara mengubah akhiran “ana” pada alkana menjadi “il” sesuai dengan nama panjang rantai C.

$CH_3 -$ metil

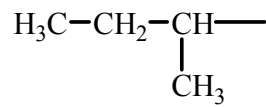
$CH_3 - CH_2 -$ Etil

$CH_3 - CH_2 - CH_2 -$ Propil

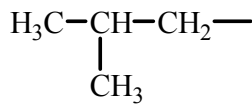
- Gugus alkil bercabang biasanya diberi nama awalan iso, “sek” untuk cabang pada atom C sekunder, dan “ter” untuk cabang pada atom C tersier



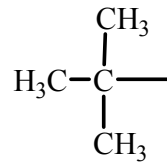
Isopropil



Sek-butil



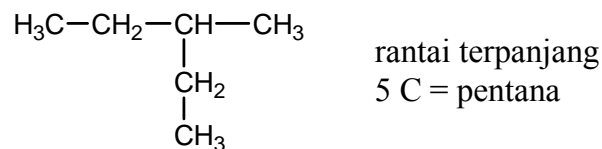
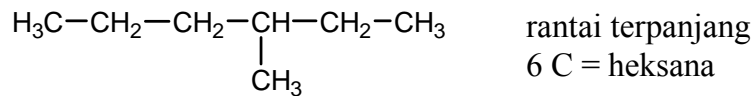
Isobutil



Tert-butil

Aturan penamaan alkana bercabang

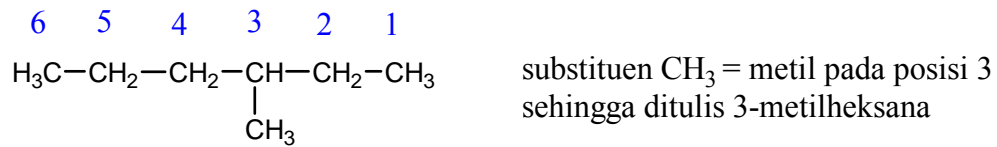
1. Pilih rantai alkana terpanjang dan tentukan namanya sesuai dengan deret homolog alkana



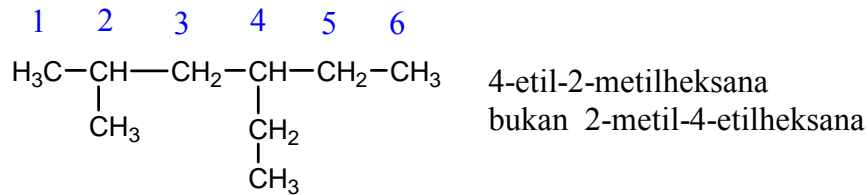
2. Rantai terpanjang diberi nomer dari ujung terdekat dengan percabangan. Usahakan rantai cabang mempunyai nomer sekecil mungkin.



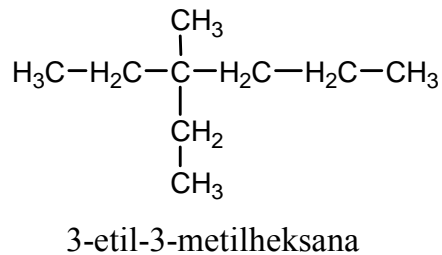
3. Tentukan nama rantai cabang (substituen) dan tuliskan nomer letak cabang tersebut pada rantai utama (rantai terpanjang / poin 1)



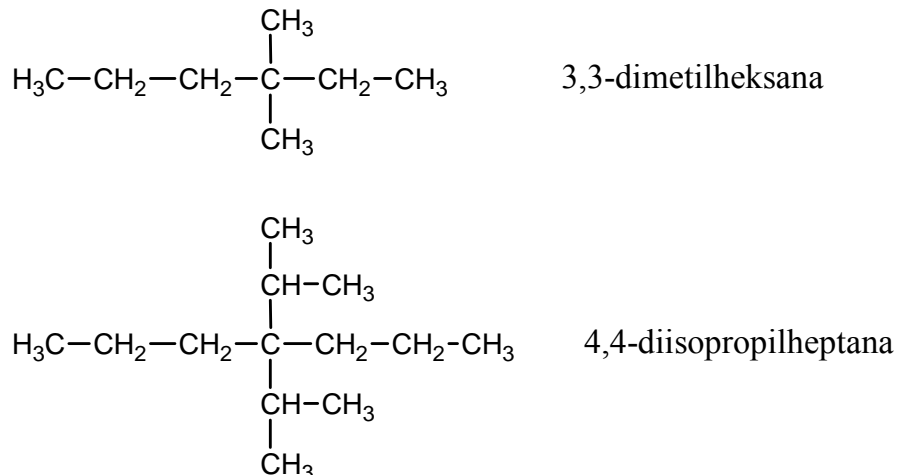
4. Jika ada rantai cabang (substituen) lebih dari satu, urutkan penulisannya berdasarkan abjad



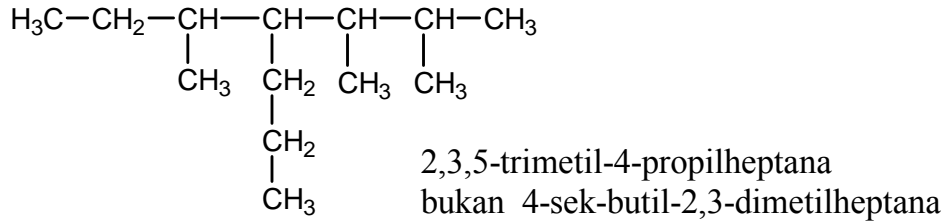
5. Jika ada dua rantai cabang (substituen) atau lebih pada satu atom karbon dari rantai utama, lakukan penomeran berulang.



6. Jika ada dua atau lebih rantai cabang (substituen) yang sama, gunakan awalan di, tri, tetra, dst. Ingatlah menuliskan nomer letak masing-masing substituen tersebut.

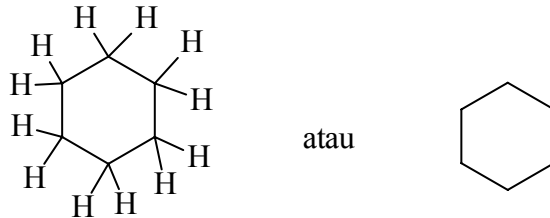


7. Jika dalam pemilihan rantai utama terdapat dua rantai utama yang mungkin dengan panjang rantai yang sama, pilihlah rantai utama yang memiliki percabangan lebih banyak.



Sikloalkana

Sikloalkana merupakan senyawa hidrokarbon jenuh yang memiliki paling kurang satu cincin karbon.

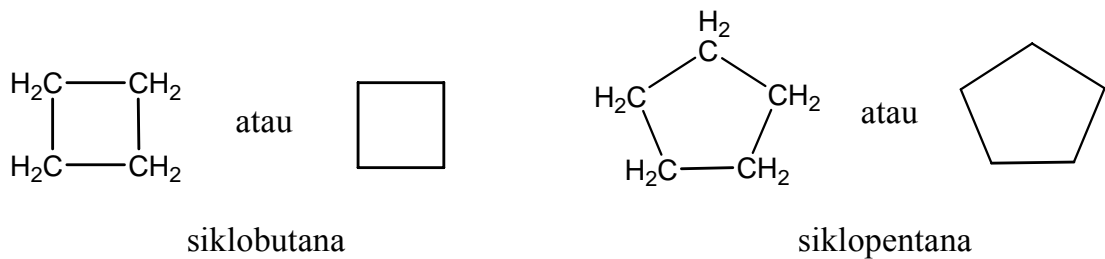


Contoh: sikloheksana

Tata nama

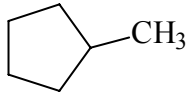
A. Senyawa monosilik (cincin tunggal)

1. Nama sikloalkana dengan satu cincin sama dengan nama alkana dengan jumlah atom sama dengan awalan **siklo**.

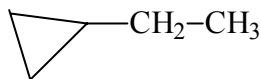


Tuliskan struktur siklopentana, sikloheksana, sikloheptana, siklooktana!

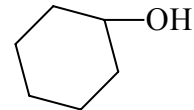
2. Sikloalkana dengan satu gugus cabang diberi nama dengan menyebut gugus cabang dan nama sikloalkananya.



metilsiklopentana

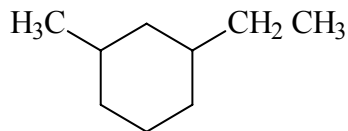


etilsiklopropana

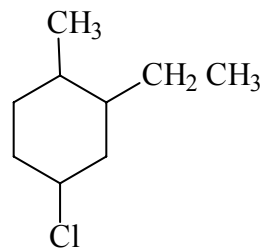


sikloheksanol

3. Jika terdapat beberapa rantai cabang, maka diberikan penomoran rantai cabang dari rantai terbesar, penamaan sesuai urutan abjad dan rantai cabang berikutnya mempunyai nomer serendah mungkin.

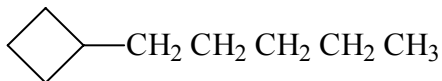


1-etil-3-metilsikloheksana
bukan
1-etil-5-metilsikloheksana

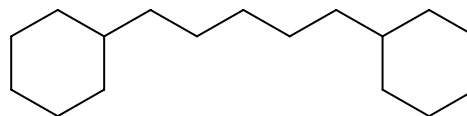


2-etil-1-metil-4-kloroheksana

4. Jika suatu cincin lingkaran memiliki rantai cabang dengan jumlah atom karbon lebih banyak atau ada dua cincin terikat pada satu rantai lurus, maka cincin dianggap substituen



1-siklobutilpentana

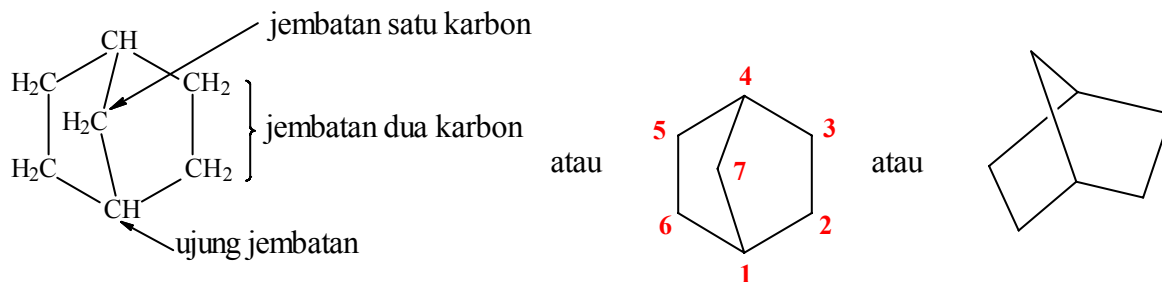


1,5-disikloheksilpentana

B. Senyawa bisiklik

Senyawa bisiklik adalah senyawa yang terdiri dari dua cincin yang bergabung atau membentuk jembatan. Nama senyawa bisiklik diturunkan dari nama cincin sesuai dengan jumlah atom karbonnya dan diberi awalan “bisiklo”. Jumlah atom C masing-masing rantai yang tersambung dengan atom C ujung jembatan bisiklik dimasukkan dalam kurung siku.

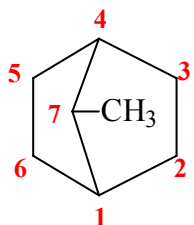
Misalnya



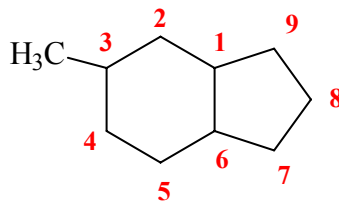
Bisiklo [2,2,1] heptana

Jika pada cincin lingkar terdapat rantai cabang maka posisinya dinyatakan dengan nomer.

Penomoran atom C dalam senyawa bisiklis selalu dimulai dari atom C ujung jembatan.

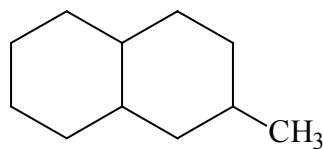
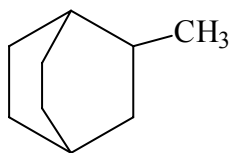
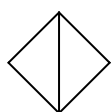


7-metilbisiklo[2,2,1] heptana



3-metilbisiklo[4,3,0]nonana

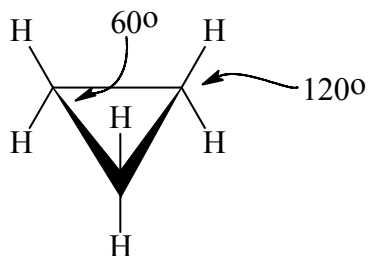
Tuliskan nama senyawa:



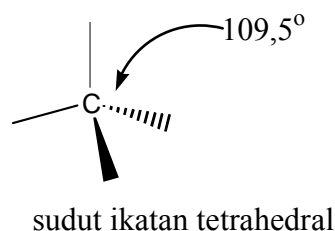
Kestabilan sikloalkana

Konformasi = bentuk molekul sesaat (sementara) akibat dari terjadinya rotasi ikatan tunggal. Karena adanya rotasi ikatan tunggal maka dikenal adanya konformasi eclipsed dan staggered dalam alkana yang dapat digambarkan menggunakan proyeksi Newman, kuda-kuda atau garis. Sedangkan dalam cincin sikloalkana, rotasi ikatan tunggal C-C sangat dibatasi.

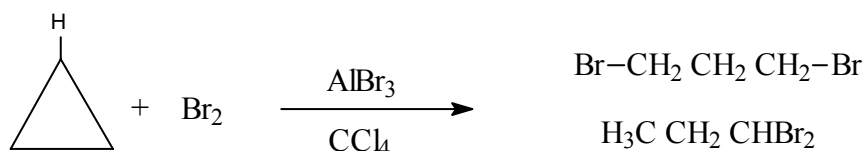
Siklopropana adalah sikloalkana paling sederhana dengan bentuk cincin karbon segitiga datar dengan sudut ikatan C-C-C = 60° , atom hidrogen terletak di atas dan di bawah bidang segitiga dengan sudut H-C-H = 120° .



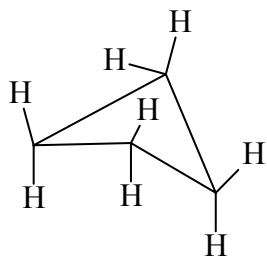
siklopropana



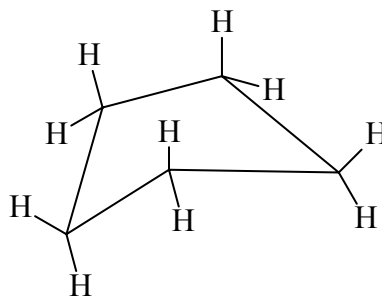
Jika suatu atom karbon membentuk 4 ikatan, maka sudut antara pasangan ikatan adalah $109,5^\circ$ (sudut tetrahedral). Sudut ikatan C-C dalam siklopropana adalah 60° dan siklobutana adalah 90° . Karena itu pada siklopropana dan siklobutana, sudut ikatan tetrahedral harus ditekan menjadi menjadi 60 dan 90° , sehingga cocok dengan susunan geometri dari cincin lingkarnya. Menurut Bayer, adanya penyimpangan sudut ikatan pada siklopropana dan siklobutana menyebabkan adanya tegangan dalam molekul dan menghasilkan struktur yang kurang stabil dibandingkan struktur yang mempunyai sudut ikatan mendekati tetrahedral. Adanya tegangan ikatan C-C yang cukup besar dalam siklopropana mempengaruhi reaksi kimianya, yaitu reaksi yang menghasilkan struktur yang mengurangi tegangan struktur dengan cara pembukaan cincin (reaksi adisi sikloalkana). Misalnya brominasi siklopropana dengan katalis AlCl_3 .



Sikloalkana dengan jumlah atom karbon lebih dari tiga akan membentuk lipatan/lekukan, sehingga tidak membentuk bidang datar. Meskipun lekukan menjadikan ikatan salah satu sudut C-C-C lebih kecil dari pada bila membentuk bidang datar, namun dengan lekukan maka atom-atom hidrogen menjadi kurang eclips, sehingga tegangan dan tolakan antar atom membentuk struktur yang paling stabil.



siklobutana

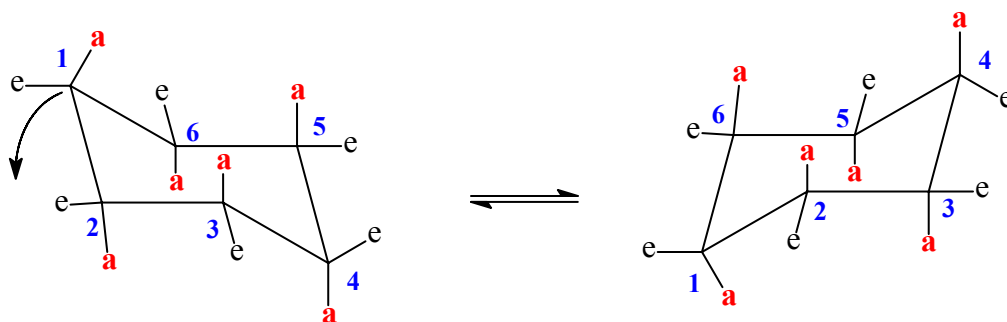


siklopentana

Terjadinya lekukan cincin lingkaran dengan enam karbon menghasilkan konformasi kursi. Dengan bentuk kursi, sudut ikatan C-C menjadi sama dengan sudut ikatan tetrahedral dan posisi atom hidrogen yang terikat pada atom karbon di sebelahnya staggered, sehingga tolakan antara atom H menjadi minimum.

Dalam konformasi kursi, ada dua jenis posisi atom hidrogen yang berbeda, yaitu **aksial** dan **ekuatorial**. Hidrogen **aksial** terletak **di bawah** dan **di atas** bidang yang dibentuk oleh cincin atom karbon, sedangkan hidrogen **equatorial** terletak **sepanjang bidang** (pada satu bidang) dengan atom-atom karbon.

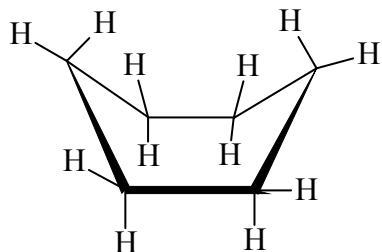
Bila tiga atom karbon yang berselang satu karbon yang lain ditekuk ke arah berlawanan (yang semula pada posisi atas dijadikan posisi bawah), maka atom hidrogen aksial pada cincin itu akan dirubah menjadi hidrogen ekuatorial. Perubahan konformasi ini pada suhu tinggi terjadi secara sangat cepat dan terus menerus. Tetapi pada suhu sangat rendah, misalnya -100°C , konformasi yang satu dapat dipisahkan dari konformasi yang lain.



Kestabilan termodinamika struktur sikloheksana tersubstitusi sangat ditentukan oleh posisi aksial atau ekuatorial substituenya. Misalnya, metil sikloheksana lebih stabil bila gugus metil ada pada posisi ekuatorial.

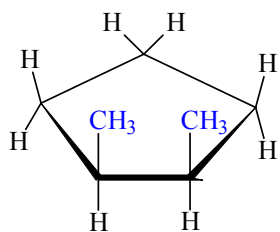
Gambarkan konformasinya untuk menjelaskan keadaan di atas!

Lekukan atom karbon dalam sikloheksana dapat membentuk konformasi perahu.

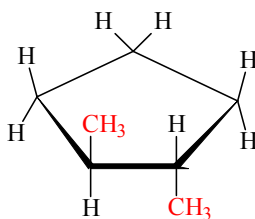


Berdasarkan uraian mengenai sudut ikatan dan lekukan bidang pada sikloalkana, dapat dikatakan bahwa kestabilan struktur sikloalkana dapat dilihat dari adanya tegangan sudut ikatan dan adanya interaksi dua atom atau gugus atom yang tidak terikat satu sama lain secara langsung tetapi dapat berinteraksi satu sama lain (dengan interaksi sterik dan dipol-dipol).

Stereoisomer merupakan cara menggambarkan penyusunan atom dalam ruang yang berbeda dari suatu senyawa dengan struktur yang sama, misalnya isomer cis-trans. Isomer cis-trans 1,2-dimetilsiklopentana dapat dituliskan tanpa melihat strukturnya akibat lekukan:



cis-1,2-dimetilsiklopentana



trans-1,2-dimetilsiklopentana

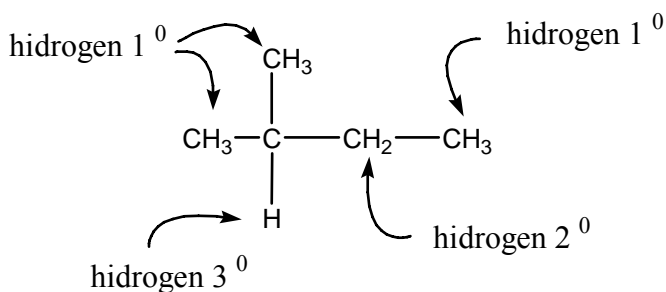
Dalam isomer cis, ke dua gugus metil berada di atas bidang cincin siklopentana.

Sedangkan dalam isomer trans, satu gugus metil ada di atas dan gugus metil lainnya berada di bawah. Isomer cis dan trans 1,2-dimetilsiklopentana merupakan dua senyawa

yang berbeda, sifat fisika dan kimia ke duanya berbeda. Terbentuknya isomer cis-trans 1,2-dimetilsiklopentana karena ikatan tunggal dalam cincin siklopentana tidak dapat berotasi.

2.2 Klasifikasi Atom Hidrogen

Hidrogen pada alkana atau sikloalkana dapat diklasifikasikan menjadi tiga macam sesuai dengan jenis karbon dimana hidrogen tersebut terikat. Hidrogen yang terikat pada karbon primer (1°) disebut hidrogen primer, sementara hidrogen yang terikat pada karbon sekunder (2°) disebut hidrogen sekunder (2°) dan yang yang terikat pada karbon tersier disebut hidrogen tersier (3°). Karbon kuartener tidak mengikat hidrogen.



2.3. Sifat-sifat Fisik Alkana Dan Sikloalkana

Semakin panjang rantai karbon titik didih, titik leleh, densitas, dan indeks refraksi bertambah karena gaya tarik Van der Waals antar molekul semakin besar. Namun adanya percabangan akan mengurangi gaya tersebut sehingga sifat-sifat fisiknya berkurang untuk senyawa dengan jumlah atom yang sama.

Tabel 2.2. Sifat Fisik n-alkana

Jumlah C	Nama	t.d ($^{\circ}\text{C}$)	t.l ($^{\circ}\text{C}$)	Density D_4^{20}	(n_D^{20}) Index Refraksi
1	Metana	- 161.5	- 183		1.3543
2	Etana	- 88.6	- 172		
3	Propana	- 42.1	- 188		
4	Butana	- 0.5	- 138		
5	Pentana	36.1	- 130	0.626	1.3579
6	Heksana	68.7	- 95	0.659	1.3748
7	Heptana	98.4	- 91	0.684	1.3876
8	Oktana	125.7	- 57	0.703	1.3974
9	Nonana	150.8	- 54	0.718	1.4054
10	Dekana	174.1	-30	0.730	1.4119

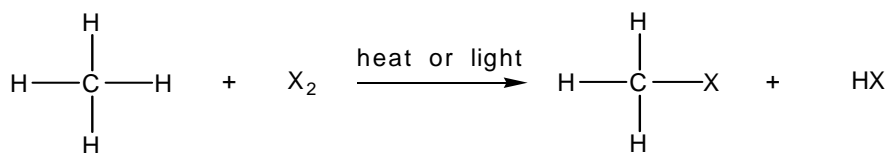
Hal yang sama juga berlaku pada senyawa sikloalkana. Semakin bertambah jumlah atom karbon anggota cincin, sifat-sifat fisiknya umumnya semakin bertambah.

Tabel 2.3. Sifat Fisik Sikloalkana

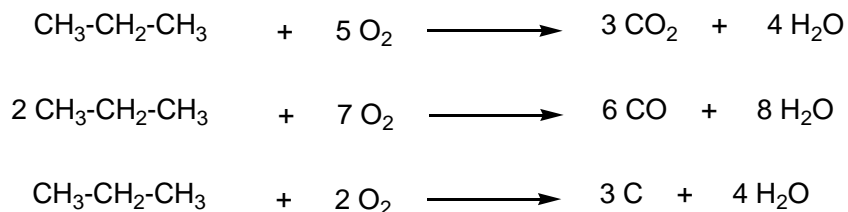
Jumlah C	Nama	t.d (°C)	t.l (°C)	Density D ₄ ²⁰	(n _D ²⁰) Index Refraksi
3	Siklopropana	- 33	- 126.6		
4	Siklobutana	13	- 50		1.4260
5	Siklopentana	49	- 94	0.751	1.4064
6	Sikloheksana	81	6.5	0.779	1.4266
7	Sikloheptana	118.5	- 12	0.811	1.4449
8	Siklooktana	149	13.5	0.834	

2.4. Reaksi-reaksi Kimia Alkana

Alkana mempunyai afinitas rendah dan sulit bereaksi, terkadang disebut paraffin. Alkana bereaksi dengan gas halogen (F₂, Cl₂, Br₂) dengan pemanasan atau sinar UV. Reaksi ini akan menghasilkan senyawa alkil halida, dimana atom hidrogen dari alkana akan disubstitusi oleh halogen sehingga reaksi ini bisa disebut reaksi substitusi atau reaksi halogenasi. Halogenasi dapat berlanjut sampai semua atom hidrogen disubstitusi oleh halogen bila ditambahkan gas halogen berlebih.

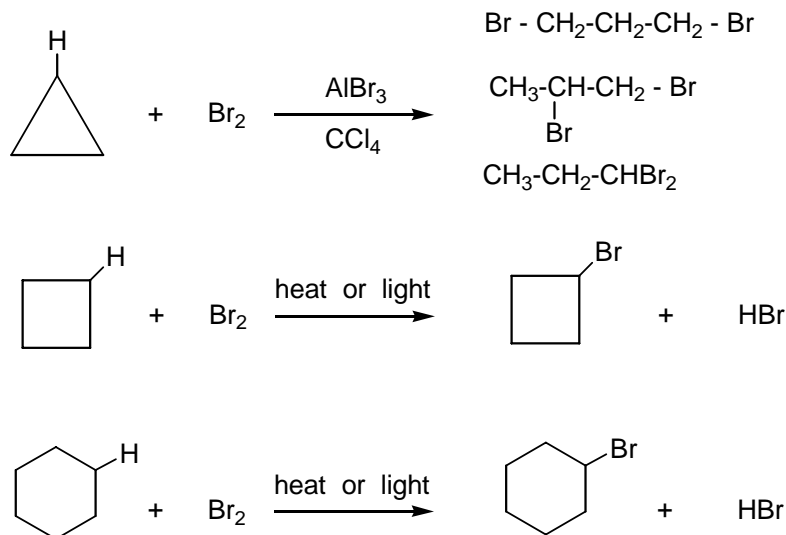


Reaksi lain dari alkana adalah reaksi pembakaran, yaitu reaksi cepat antara senyawa alkana dengan oksigen yang disertai dengan pelepasan panas. Reaksi ini banyak dimanfaatkan manusia sebagai sumber energi. Reaksi pembakaran ini dapat berlangsung sempurna ataupun tidak sempurna tergantung pada jumlah mol oksigen yang tersedia.



2.5. Reaksi-reaksi Kimia Sikloalkana

Seperti halnya alkana, sikloalkana juga dapat mengalami reaksi halogenasi dan reaksi pembakaran. Reaksi halogenasi pada siklopropana dapat disertai dengan pembukaan cincin karena tegangan cincin pada siklopropana sangat tinggi. Tumpang tindih antar orbital sp^3 dari atom-atom karbon yang berikatan memiliki energi tinggi akibat tidak tercapainya sudut 109° (sudut karbon tetrahedral).



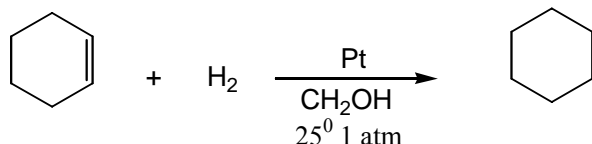
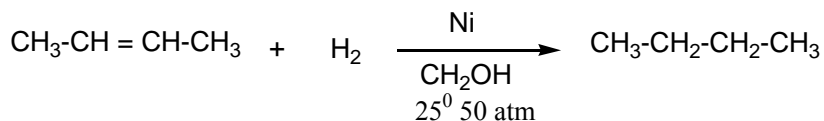
Tabel 2.4. Panas Pembakaran untuk Beberapa Hidrokarbon

Nama	$-\Delta H$ (kkal/mol)	Nama	$-\Delta H$ (kkal/mol)
Metana	213	siklopropana	500
Etana	373	siklobutana	656
Propana	531	siklopentana	794
Butana	688	sikloheksana	944

2.6. Reaksi Pembuatan Alkana

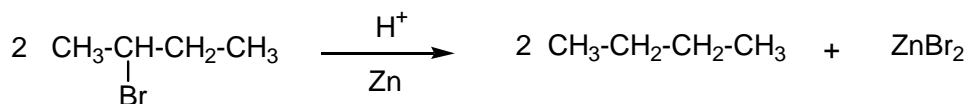
a. Hidrogenasi alkena

Hidrokarbon jenuh dapat disintesis dari hidrokarbon tak jenuh, misalnya reaksi hidrogenasi suatu alkena akan menghasilkan alkana. Reaksi ini efektif dalam suasana tekanan tinggi dan menggunakan katalis.



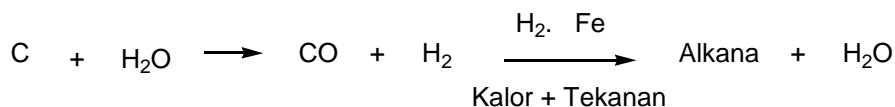
b. Reduksi alkilhalida

Alkana juga dapat disintesis dengan cara mereduksi suatu alkil halida dalam suasana asam menggunakan katalis Zn.



c. Sintesis Fischer-Tropsch

Pencairan batubara akan mengubah batubara menjadi alkana cair. Proses klasik ini dikembangkan Jerman pada masa Perang Dunia II dan saat ini masih diterapkan di Afrika Selatan untuk mensintesis bensin.



2.7. Sumber Alkana

Sumber alkana terbesar adalah minyak bumi. Minyak bumi mengandung alkana rantai lurus dan rantai bercabang mulai dari fraksi yang tersusun dari satu atom karbon hingga lebih dari dua puluh atom karbon. Komponen penyusun minyak bumi dapat dipisahkan dengan distilasi bertingkat (distilasi fraksional).

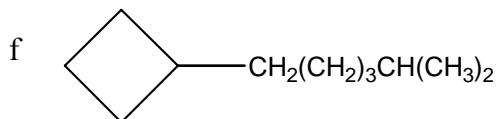
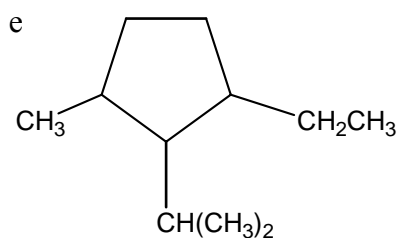
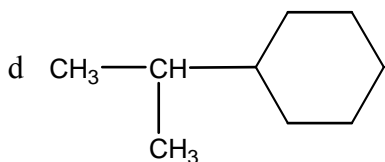
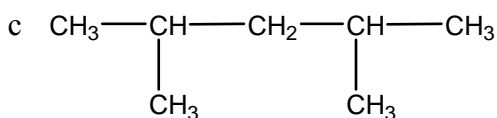
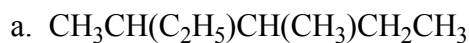
Komponen minyak bumi banyak digunakan sebagai bahan bakar, karenanya komponen dengan jumlah karbon tinggi banyak yang diubah menjadi komponen dengan jumlah karbon yang lebih rendah dengan cara Cracking. Cracking biasanya dilakukan pada tekanan tinggi dengan penambahan suatu katalis (tanah liat aluminium silikat).

Tabel 2.5. Komponen penyusun Minyak Bumi

Fraksi minyak bumi dengan kisaran titik didih ($^{\circ}\text{C}$)	Jumlah atom karbon dalam molekul	Kegunaan
< 20	$\text{C}_1 - \text{C}_4$	Natural gas
20 – 60	$\text{C}_5 - \text{C}_6$	Petroleum ether, solvent
60 – 100	$\text{C}_6 - \text{C}_7$	Ligroin, solvent
40 – 200	$\text{C}_5 - \text{C}_{10}$	Gasoline
175 – 325	$\text{C}_{12} - \text{C}_{18}$	Kerosene, Jet fuel
250 – 400	$> \text{C}_{12}$	Gas oil, Fuel oil, Diesel oil
Non volatil liquid	$> \text{C}_{20}$	Lubricating oil, Grease
Non volatil solid	$> \text{C}_{20}$	Paraffin wax, asphalt, tar

SOAL-SOAL LATIHAN

1. Tuliskan nama sistematis (IUPAC) dari senyawa-senyawa berikut :



2. Tuliskan rumus molekul dari senyawa-senyawa berikut :

a. 3-etilpentana

b. 2,3,4-trimetildekana

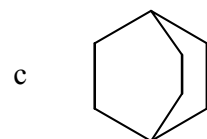
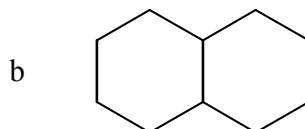
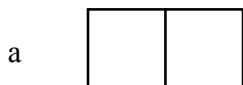
c. 4-isopropilnonana

d. 1,1-dimetilsiklopropana

e. Isopropilsikloheksana

f. Isopentana

4. Tuliskan nama sistematis dari senyawa bisikloalkana berikut :



3. Tuliskan struktur molekul dan nama sistematis dari senyawa-senyawa yang memiliki rumus molekul sebagai berikut :
- C_5H_{12} yang hanya memiliki hidrogen primer.
 - C_5H_{12} yang hanya memiliki satu hidrogen tersier.
 - C_5H_{12} yang hanya memiliki hidrogen primer dan hidrogen sekunder.
 - C_5H_{10} yang hanya memiliki hidrogen sekunder.
 - C_6H_{14} yang hanya memiliki hidrogen primer dan hidrogen tersier.
4. Ada empat senyawa sikloalkana yang dapat diubah menjadi metilsiklopentana melalui proses hidrogenasi katalitik. Sebutkan keempat senyawa tersebut dan tuliskan persamaan reaksinya !
5. Ada tiga senyawa alkilhalida yang dapat diubah menjadi isopentana melalui proses pengolahan dalam larutan asam berair dengan katalis Zn. Sebutkan keempat senyawa tersebut dan tuliskan persamaan reaksinya !

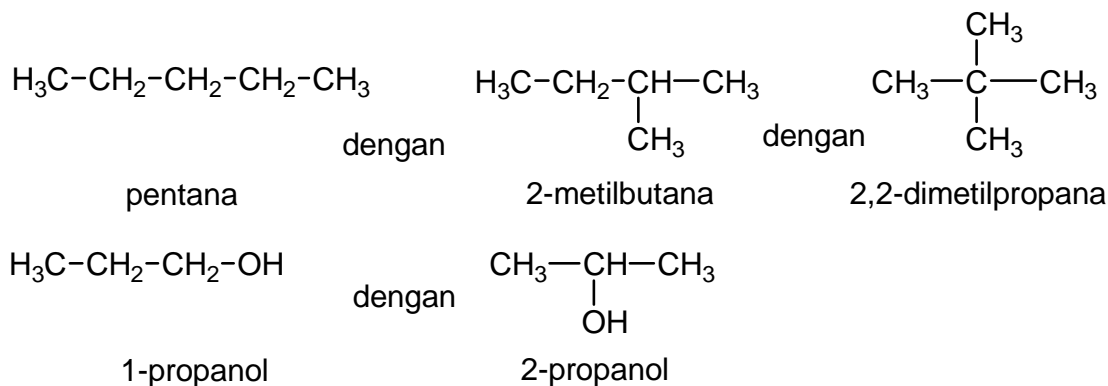
BAB III STEREOKIMIA

3.1. Isomer Konstitusional dan Stereoisomer

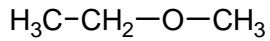
Banyak faktor yang menyebabkan timbulnya variasi dalam struktur senyawa organik. Selain akibat jumlah atom atau jenis atom dalam molekul, pola ikatan dan struktur ruang juga membuat senyawa organik memiliki banyak variasi. Adanya senyawa-senyawa organik yang memiliki rumus mekul sama tetapi berbeda dalam hubungan ikatannya atau berbeda susunan ruangnya disebut isomer (ke-isomeran).

Isomer dapat dibedakan menjadi dua kelompok besar, yaitu isomer konstitusional dan isomer ruang (stereoisomer). Isomer konstitusional memiliki ciri perbedaan hubungan ikatan atom-atomnya. Isomer konstitusional dapat dibagi lagi menjadi dua, yaitu isomer struktural dan isomer fungsional. Contoh isomer struktural adalah n-butana dengan 2-metilpropana, atau 1-butanol dengan 2-butanol. Sedangkan contoh isomer fungsional adalah 1-butanol dengan dietileter. Jadi isomer fungsional menyatakan senyawa dengan rumus molekul sama tetapi memiliki gugus fungsi yang berbeda. Untuk senyawa-senyawa yang memiliki rumus molekul sama tetapi susunan ruangnya berbeda, digunakan istilah stereoisomer. Stereoisomer dapat dibagi menjadi dua, yaitu enantiomer dan diastereomer. Enantiomer digunakan untuk menyatakan hubungan antara dua molekul yang merupakan bayangan cermin antara molekul satu dengan molekul yang lain. Sementara diastereomer kebalikan dari enantiomer, yaitu isomer ruang antar molekul yang tidak merupakan bayangan cermin satu sama lain. Isomer cis dan trans termasuk dalam golongan diastereomer.

Contoh isomer struktural

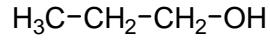


Contoh isomer fungsional

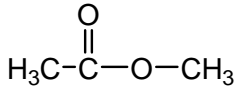


metiletiler

dengan

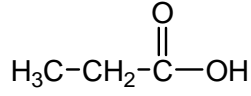


1-propanol



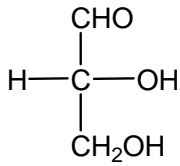
metiletanoat

dengan



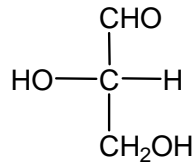
asam propanoat

Contoh enantiomer

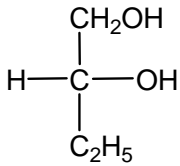


D-gliseraldehid

dengan

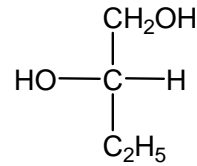


L-gliseraldehid



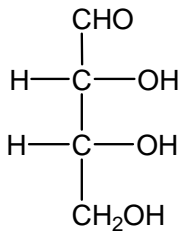
2R-butanol

dengan



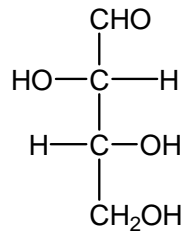
2S-butanol

Contoh diastereomer

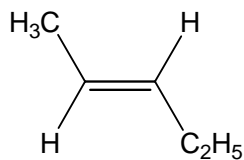


D-eritrosa

dengan

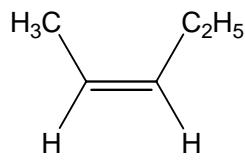


D-treosa



trans-2-butena

dengan

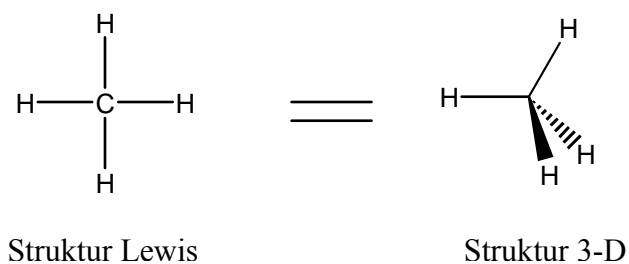


cis-2-butena

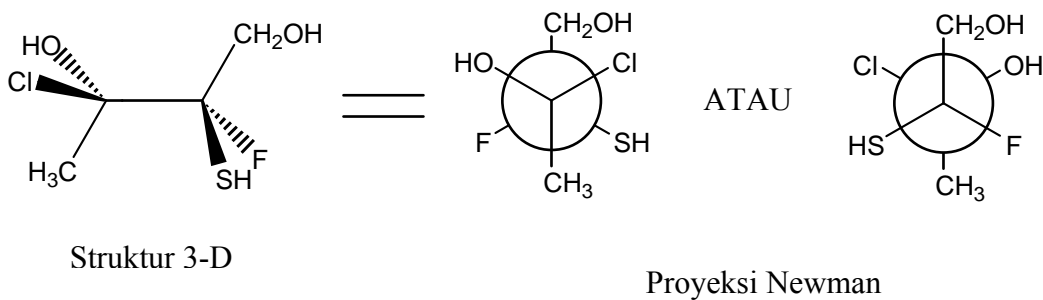
3.2. Struktur 3-D, proyeksi Newman dan proyeksi Fischer

Untuk memudahkan kita dalam mempelajari stereokimia, kita perlu menguasai teknik menggambar molekul yang lazim digunakan. Ada tiga teknik menggambar yang lazim digunakan adalah menggambar struktur 3-D (tiga dimensi), proyeksi Newman, dan proyeksi Fischer.

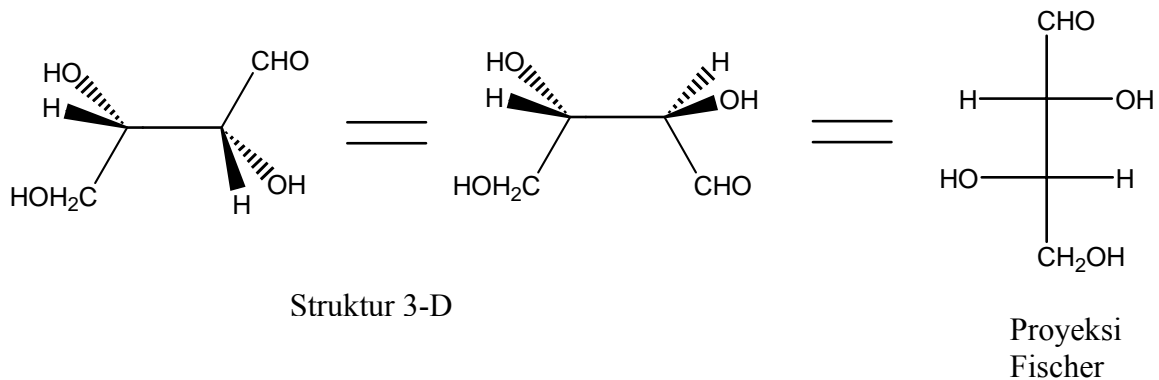
Struktur 3-D pertama kali diperkenalkan berdasarkan fakta bahwa atom karbon sp^3 mempunyai bentuk tetrahedral dengan sudut keempat ikatannya $\approx 109^\circ$. Dua atom atau gugus atom disekitar atom karbon pusat, yang berada dalam bidang kertas, digambarkan dengan garis biasa. Atom atau gugus atom ketiga digambarkan dengan garis putus-putus yang bermakna mengarah ke belakang (menjauhi pembaca). Sedangkan atom atau gugus atom keempat yang mengarah ke depan kearah pembaca ditngambarkan dengan garis tebal.



Sementara proyeksi Newman adalah bentuk lain dari struktur 3-D, dimana dua atom karbon bertetangga yang manjdi pusat perhatian, digambar berhimpit sehingga posisi masing-masing atom atau gugus atom disekitar kedua atom karbon tersebut tampak dengan jelas. Salah satu manfaat teknik menggambar struktur 3-D dan proyeksi Newman adalah pada penentuan konfigurasi absolut suatu senyawa.

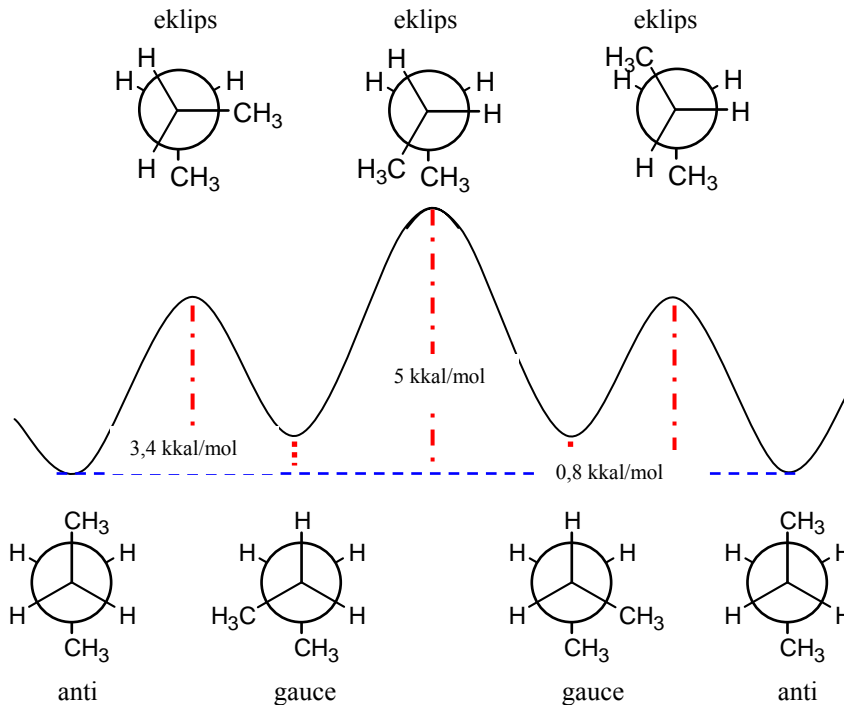


Sedangkan proyeksi Fischer sangat bermanfaat dalam penulisan struktur molekul gula (monosakarida). Ada beberapa hal yang harus diperhatikan dalam penulisan proyeksi Fischer. Proyeksi Fischer adalah penggambaran struktur 3-D dalam bentuk 2-D (dua dimensi). Pada proyeksi Fischer rantai karbon ditulis dari atas kebawah, dimana gugus yang paling tinggi prioritasnya diletakkan pada bagian atas. Setiap persilangan garis mengandung satu atom karbon. Atom atau gugus atom disebelah kiri dan kanan dari rantai karbon berarti berada dibagian depan bidang (mengarah kedepan kearah pembaca) dan yang bagian atas atau bawah dari atom karbon yang menjadi perhatian berada dibelakang bidang (menjauhi pembaca).



3.3. Konformasi Alkana dan Sikloalkana

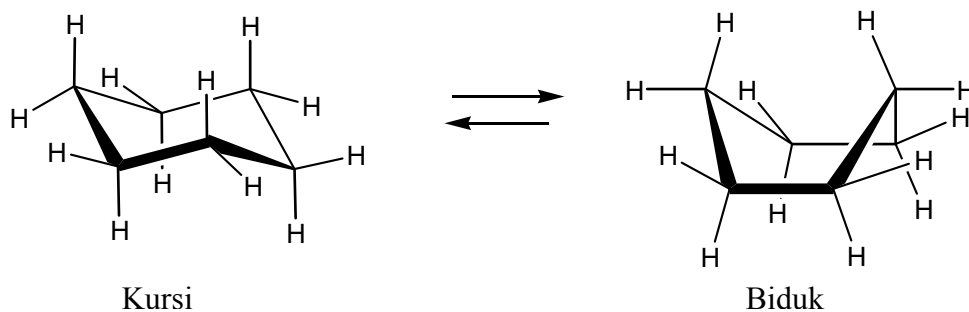
Setiap atom karbon dalam senyawa alkana dan sikloalkana membentuk empat ikatan tunggal atau memiliki hibridisasi sp^3 . Adanya ikatan tunggal ini menyebabkan atom-atom dalam molekul alkana dan sikoalkana bisa mengalami perubahan orientasi karena ikatan tunggal dapat berotasi. Perubahan orientasi ini disebut konformasi. Kecuali metana, etana, dan propana, setiap konformasi memiliki tingkat energi molekul yang berbeda-beda. Sebagai contoh molekul butana. Rotasi ikatan $C_2 - C_3$ dari $0 - 360^\circ$ akan menghasilkan perubahan konformasi dari anti-eklips-gauce-eklips-gauce-eklips-anti diikuti dengan perubahan energi mekanik molekul. Perubahan energi mekanik molekul dari konformasi anti ke konformasi eklips metil, konformasi anti ke konformasi eklips, dan konformasi anti ke konformasi gauge, berturut-turut adalah 5 kkal/mol; 3,4 kkal/mol dan 0,8 kkal/mol.



Gambar 3.1. Diagram energi dan konformasi butana

Pada kondisi (lingkungan) tertentu, setiap molekul berada pada konformasi tertentu pula, karena konformasi ini sangat dipengaruhi oleh tingkat energi dilingkungannya. Pada tingkat energi rendah, molekul butana berada dalam bentuk konformasi anti, dan dalam bentuk konformasi eklips metil pada tingkat energi tinggi.

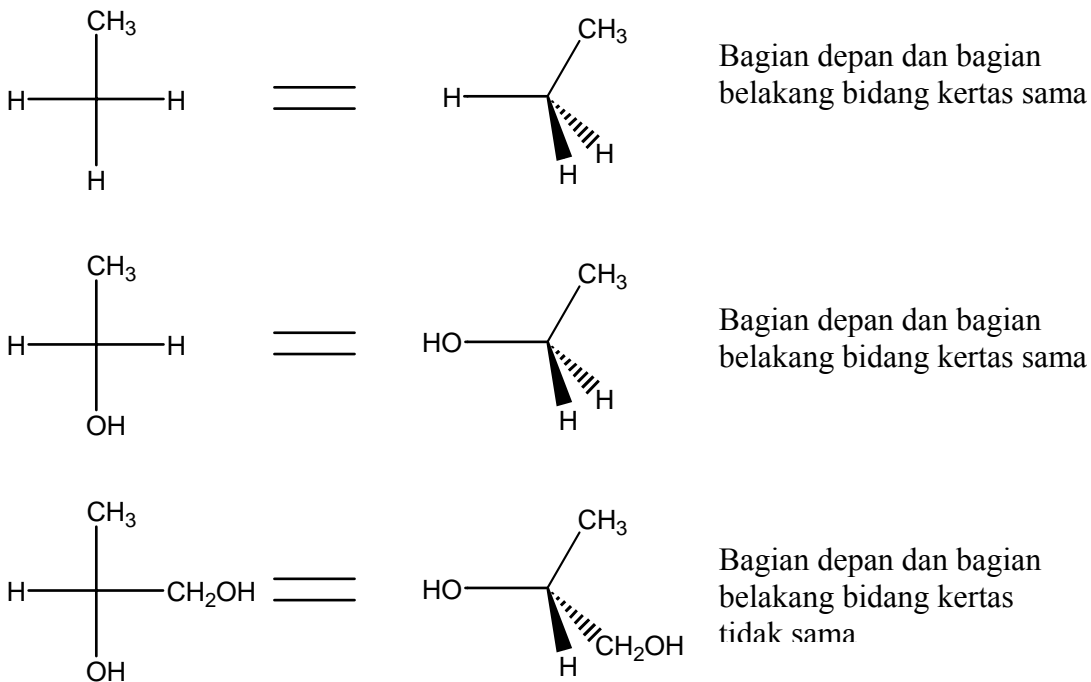
Untuk senyawa sikloalkana, konformasi juga terjadi seiring dengan perubahan tingkat energi lingkungannya. Misalnya sikloheksana yang berada dalam bentuk “konformasi kursi” pada temperatur rendah dan “konformasi biduk” pada temperatur tinggi. Pada konformasi kursi, tingkat energi molekul terendah karena jarak antar atom maksimum.



3.4. Enantiomer dan Molekul Kiral

Enantiomer hanya terjadi bila suatu senyawa molekulnya kiral, yaitu molekulnya tidak dapat berhimpit dengan bayangan cerminnya. Kata kiral berasal dari bahasa Yunani “Cheir” yang berarti tangan. Tangan kiri kita bila dicerminkan akan memiliki bayangan persis seperti tangan kanan. Namun dalam kenyataannya, tangan kanan tidak dapat dihipitkan dengan tangan kiri. Bila telapak tangan sama-sama dihadapkan kedepan, maka kelingking akan berhimpit dengan ibu jari begitu sebaliknya. Dalam konteks yang lebih luas termasuk dalam ilmu kimia organik, kata kiral digunakan untuk menyatakan sesuatu yang tidak dapat berhimpit dengan bayangan cerminnya. Salah satu syarat agar suatu benda bersifat kiral adalah tidak memiliki bidang simetri. Misalnya sepatu, sandal, kaki, dan telinga.

Dalam kimia organik, syarat yang dikemukakan diatas juga berlaku. Senyawa kiral pasti tidak memiliki bidang simetri. Hal ini hanya dapat dijumpai bila atom karbon penyusun senyawa tersebut mengikat empat atom atau gugus atom yang berbeda. Atom karbon yang demikian disebut atom karbon kiral atau karbon asimetris.

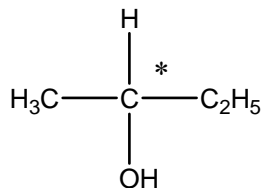


Suatu senyawa yang tidak dapat berhimpit dengan bayangan cerminnya disebut enantiomer. Bila ada dua senyawa dimana yang satu merupakan bayangan cermin yang lain, maka kedua senyawa tersebut dikatakan sebagai sepasang enantiomer.

3.5. Tatanama Enantiomer

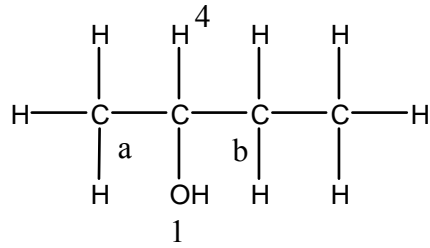
Adanya enantiomer telah menimbulkan masalah baru dalam sistem tatanama molekul organik. Sebagai contoh 2-butanol, yang atom karbon nomer duanya bersifat kiral. Permasalahan ini akhirnya dapat diselesaikan dengan sistem *R, S* yaitu suatu sistem penamaan yang dikembangkan oleh Chan-Ingold-Prelog. Sistem ini menggunakan aturan prioritas dari atom atau gugus atom disekitar karbon kiral. Konfigurasi atau susunan setiap atom disekitar karbon kiral dalam suatu molekul, ditandai sesuai dengan tahap-tahap berikut :

1. Identifikasi setiap karbon kiral beserta atom atau gugus atom disekitarnya.

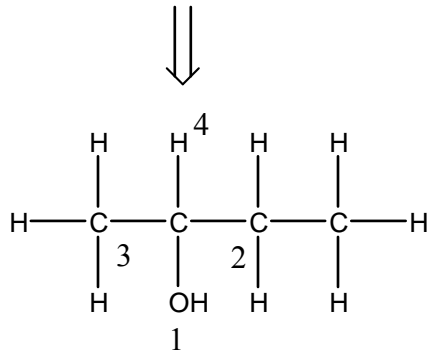


atom / gugus atom disekitarnya :
H, CH₃, C₂H₅ dan OH

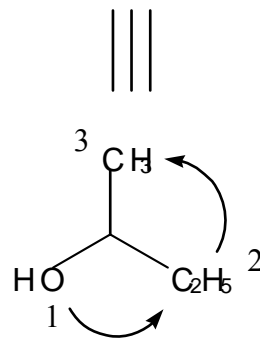
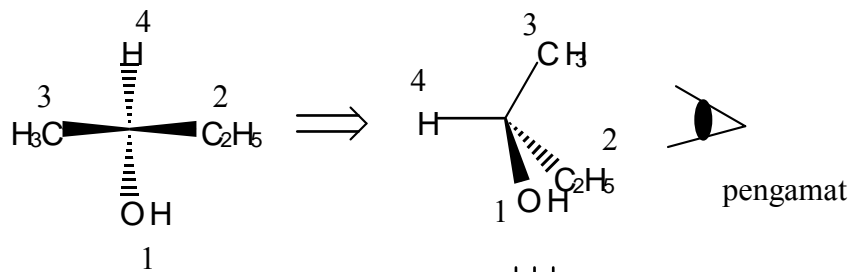
2. Tandai setiap atom atau gugus atom disekitar karbon kiral sesuai dengan prioritasnya. Atom dengan nomer atom lebih besar memiliki prioritas lebih tinggi. Bila terdapat isotop, maka isotop dengan bilangan massa lebih besar memiliki prioritas lebih tinggi. Atom berprioritas tertinggi diberi tanda 1, dan yang berikutnya diberi tanda 2, begitu seterusnya. Bila perbedaan prioritas tidak dijumpai pada atom yang langsung terikat ke karbon kiral, maka perbedaan prioritas ditentukan dari atom berikutnya.



ada dua atom karbon disekitar karbon kiral yaitu C-a dan C-b. Bila dilihat pada atom berikutnya C-a mengikat 3 H sedangkan C-b mengikat 2 H dan 1 C, karena itu C-b lebih tinggi prioritasnya.



- Tempatkan molekul sedemikian rupa sehingga atom atau gugus atom yang prioritasnya paling rendah berada dibelakang karbon kiral.
- Tarik garis melingkar dari atom berprioritas tertinggi ke atom berprioritas berikutnya. Bila garis melingkar searah jarum jam, karbon kiral tersebut dikatakan memiliki konfigurasi absolut *R* (rectus = kekanan) dan *S* (sinister = kiri) bila berlawanan arah.



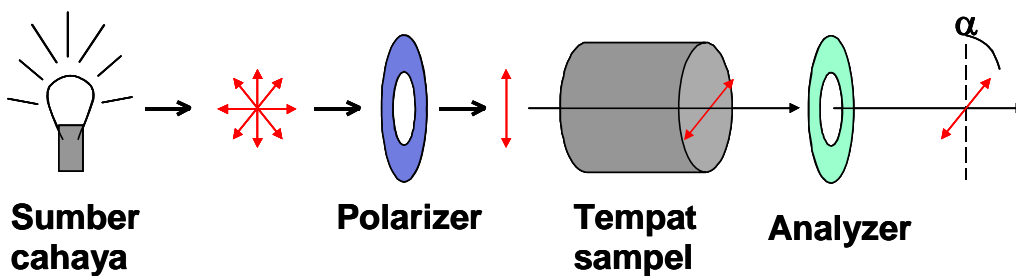
putaran kearah kiri atau berlawanan arah jarum jam sehingga konfigurasi absolutnya *S* dan diberi nama *S*-2-butanol

3.6. Sifat Optik Aktif Enantiomer

Sepasang enantiomer umumnya memiliki sifat kimia dan sifat fisik yang hampir sama. Sebagai contoh, *R*-2-butanol dan *S*-2-butanol sama-sama memiliki titik didih 99,5 °C. Indeks bias, kerapatan (densitas), panas pembentukan, dan energi bebas standar-nya pun sama. Jika sepasang enantiomer memiliki sifat-sifat yang mirip, lalu bagaimana kita dapat membedakannya? Suatu senyawa dapat dibedakan dari pasangan enantiomernya melalui sifat optik aktif-nya, yaitu kemampuan untuk memutar bidang cahaya terpolarisasi. Bila suatu senyawa memutar bidang cahaya terpolarisasi kekanan, maka pasangan enantiomernya umumnya memutar bidang cahaya terpolarisasi kearah yang berlawanan.

Sifat optik aktif suatu senyawa dapat diukur dengan suatu alat yang disebut polarimeter. Bila suatu senyawa memutar bidang cahaya terpolarisasi kekanan, maka senyawa tersebut disebut bersifat dekstrorotatori, dan bila sebaliknya disebut levorotatori. Besarnya putaran optik suatu senyawa dapat dihitung dari **rotasi spesifik** $[\alpha]$ yang teramati pada alat ini dikalikan dengan konsentrasi (g/ml) dan panjang kuvet (dm).

$$\alpha = [\alpha] c l$$

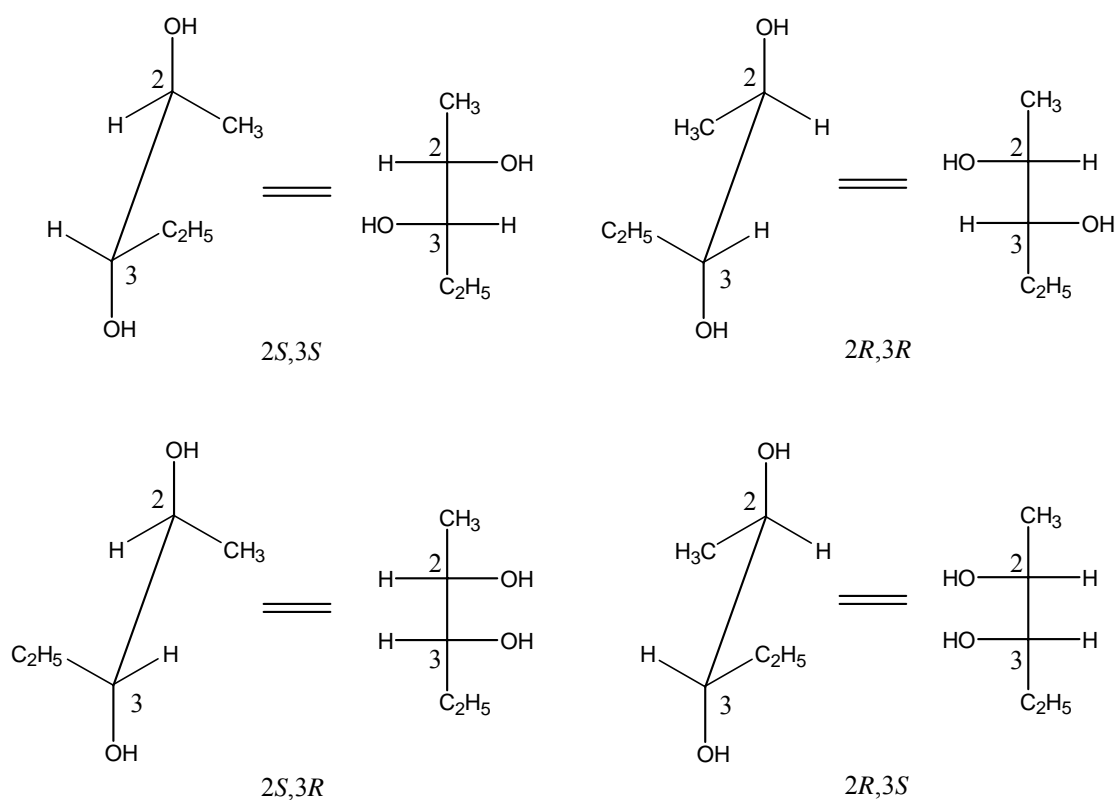


Gambar 3.2. Polarimeter

Bila larutan sampel merupakan campuran sepasang enantiomer, maka besarnya putaran optik yang teramati akan ditentukan oleh perbandingan campuran kedua enantiomer tersebut. Putaran optik yang teramati akan positif, jika jumlah enantiomer yang memutar bidang polarisasi cahaya kekanan lebih banyak, begitupula sebaliknya, dan akan sama dengan nol bila keduanya dalam jumlah yang sama. Campuran sepasang enantiomer dalam jumlah yang sama banyak disebut campuran rasemat.

3.7. Diastereomer

Pembahasan sebelumnya hanya menyangkut senyawa-senyawa yang memiliki satu karbon kiral. Bagaimana senyawa dengan karbon kiral lebih dari satu? Misalnya 2,3-pentanadiol. Molekul 2,3-pentanadiol memiliki dua karbon kiral, yaitu C-2 dan C-3. Karena kedua karbon tersebut dapat berada dalam konfigurasi *R* atau *S*, maka molekul 2,3-pentanadiol memiliki empat stereoisomer yang mungkin, yaitu (*2R,3R*), (*2R,3S*), (*2S,3R*), dan (*2S,3S*).

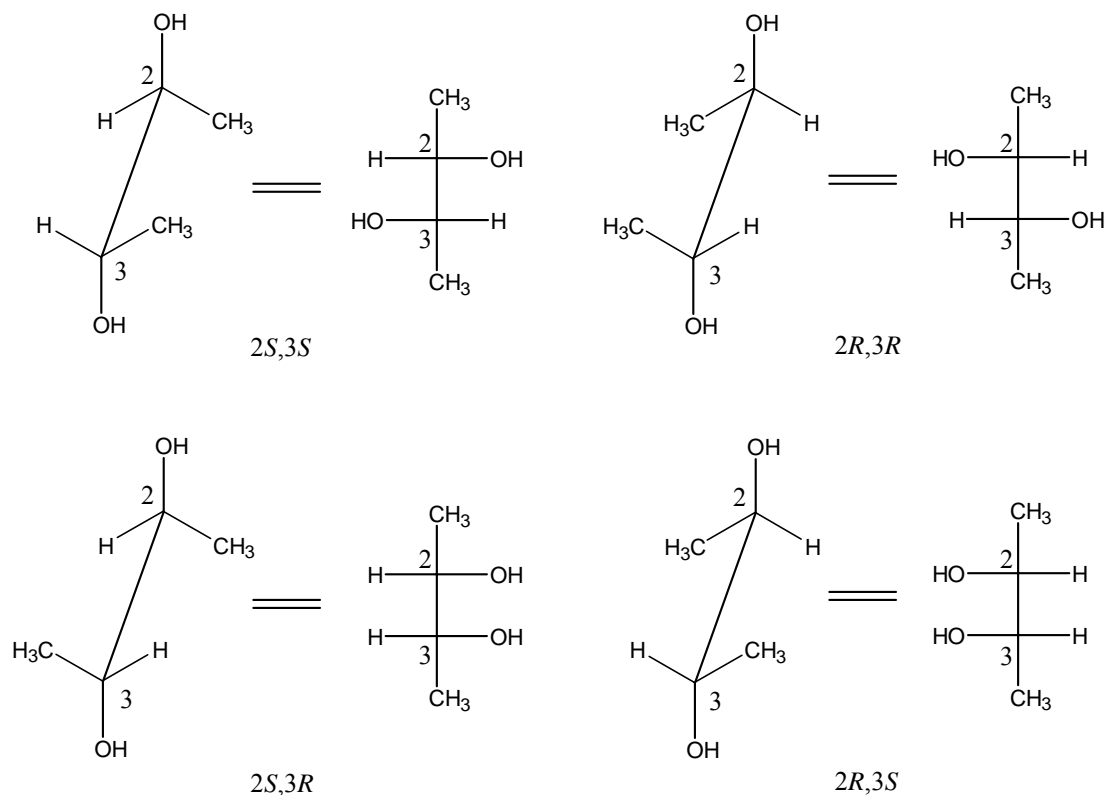


Bila kita perhatikan keempat molekul diatas, maka akan timbul pertanyaan bagaimana hubungan antara keempat molekul tersebut? Isomer *2S,3S* dengan *2R,3R* adalah sepasang enantiomer, karena keduanya merupakan bayangan cermin satu sama lain. Begitupula hubungan antara isomer *2S,3R* dengan *2R,3S*. Sementara isomer *2S,3S* dengan *2R,3S* ; *2S,3S* dengan *2R,3R* ; *2R,3S* dengan *2R,3R* dan *2S,3R* dengan *2R,3R* bukan merupakan bayangan cermin satu sama lain. Hubungan seperti ini disebut hubungan diastereoisomer atau lebih mudahnya disebut diastereomer.

Diastereomer memiliki sifat fisik yang berbeda. Titik didih, titik leleh, panas pembentukan, dan energi bebas standar diastereomer berbeda-beda. Karenanya, secara prinsipil diastereomer dapat dipisahkan dengan cara konvensional, seperti distilasi fraksinasi dan kristalisasi. Jika diastereomer memiliki karbon kiral, maka ia akan bersifat optik aktif. Dan, sifat optik aktif ini tidak ada hubungannya dengan pasangan diastereomernya.

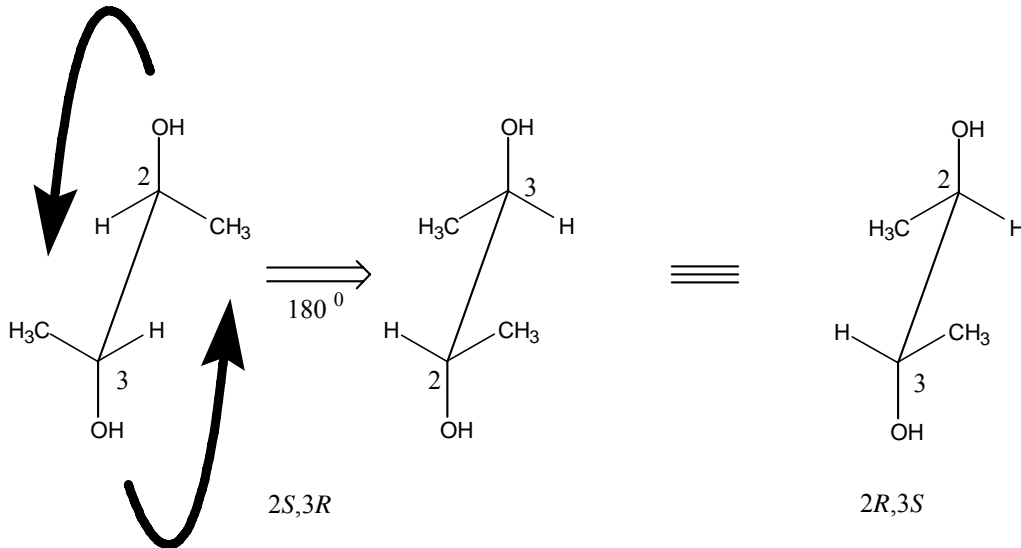
3.8. Senyawa Meso

Hingga saat ini, kita masih beranggapan bahwa setiap senyawa yang memiliki satu atau lebih karbon asimetrik bersifat kiral atau optik aktif. Bila kita teliti lebih jauh ternyata anggapan itu salah. Sebagai contoh senyawa 2,3-butanadiol. Seperti halnya 2,3-pentanadiol, stereokimia yang mungkin dari 2,3-butanadiol adalah $(2S,3S)$, $(2R,3R)$, $(2R,3S)$, dan $(2S,3R)$.



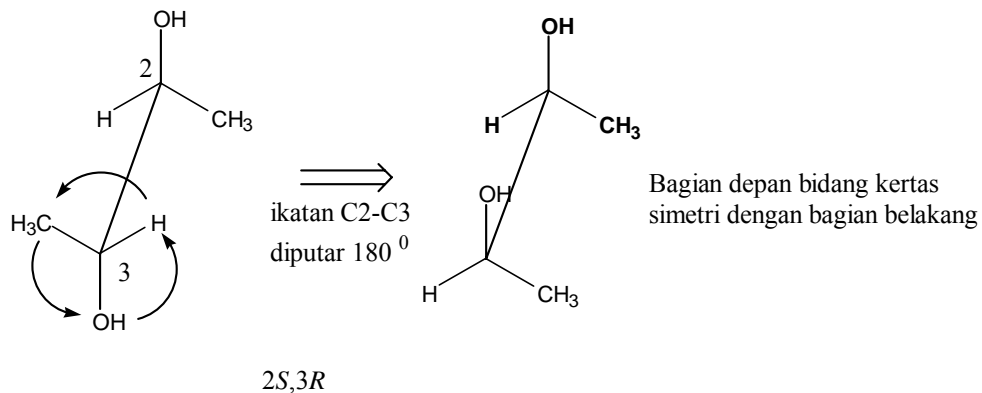
Isomer $(2S,3S)$ dengan $(2R,3R)$ sudah pasti memiliki hubungan enantiomer karena merupakan bayangan cermin satu sama lain; dan isomer $(2S,3S)$ dengan $(2R,3S)$, $(2S,3S)$

dengan (2*S*,3*R*), (2*R*,3*R*) dengan (2*S*,3*R*), serta (2*R*,3*R*) dengan (2*R*,3*S*) memiliki hubungan diastereomer. Nah yang jadi pertanyaan adalah hubungan antara isomer (2*R*,3*S*) dengan (2*S*,3*R*). Apakah memiliki hubungan enantiomer ? Bila senyawa (2*R*,3*S*) diputar 180° keluar bidang, maka akan diperoleh bentuk yang sama dengan isomer (2*S*,3*R*). Senyawa yang memiliki hubungan semacam ini disebut senyawa meso.



Untuk mengidentifikasi senyawa meso, ada dua cara mudah yang dapat dilakukan, yaitu :

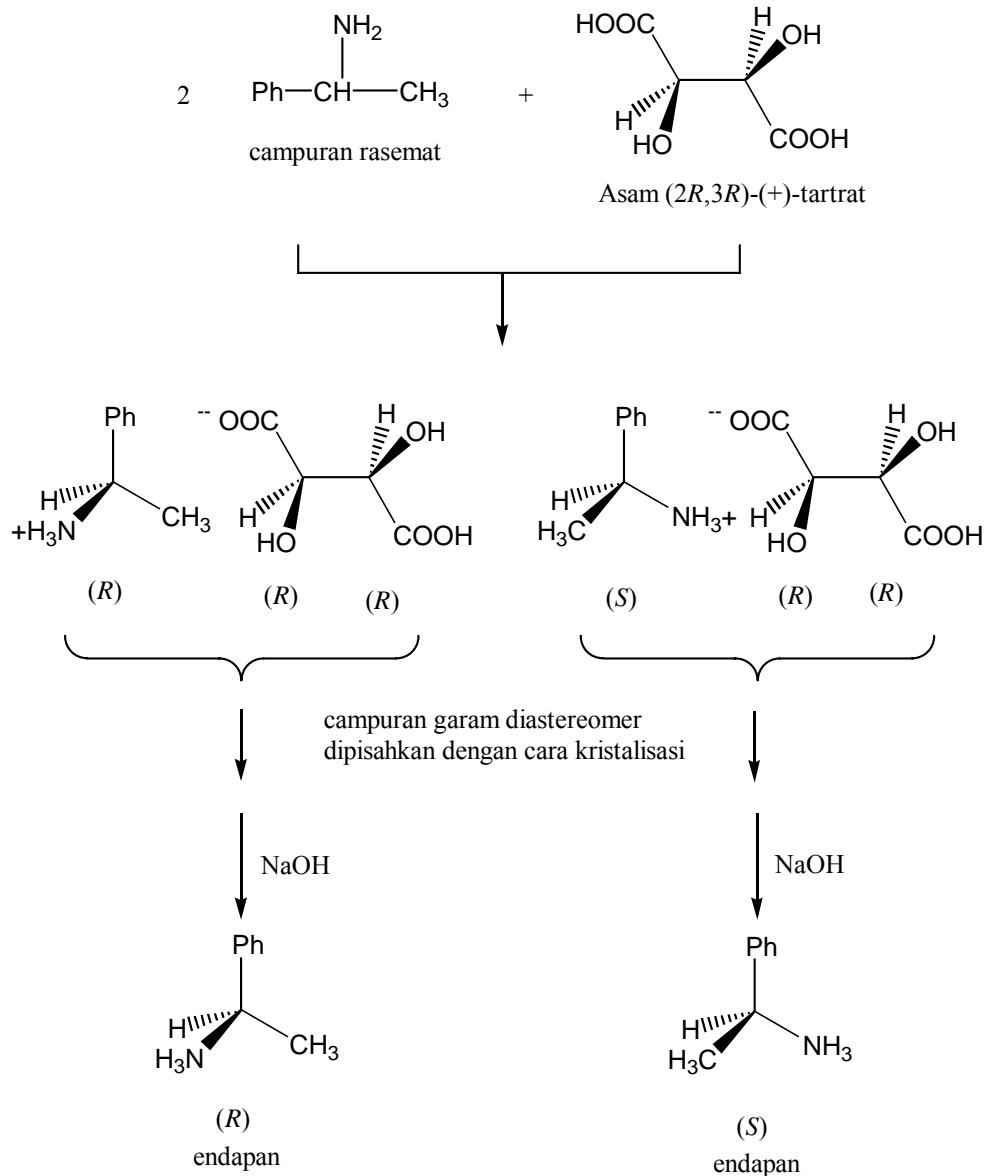
1. Senyawa meso memiliki bidang simetri (dapat dibagi menjadi dua bagian yang sama atau bagian yang satu merupakan bayangan cermin bagian yang lain).



2. Bagian yang terpisah oleh bidang simetri harus memiliki konfigurasi yang berlawanan.

3.9. Pemisahan Enantiomer

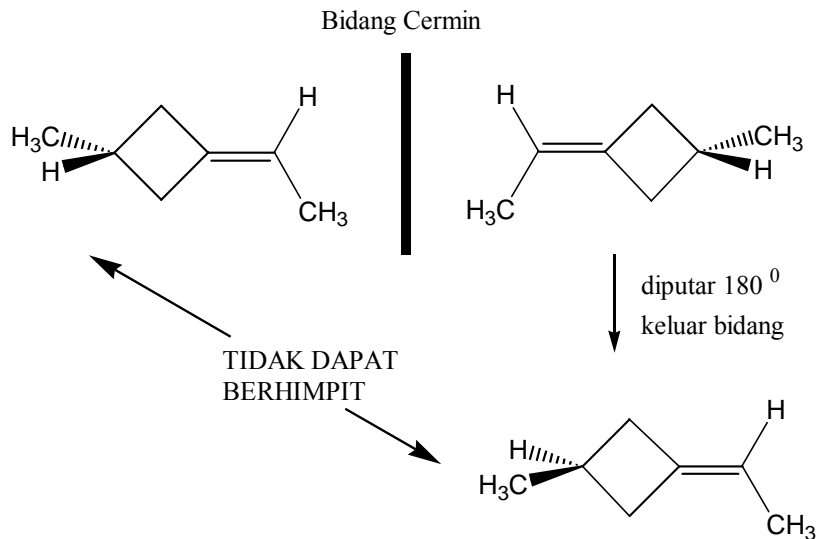
Sepasang enantiomer memiliki sifat fisik yang identik. Karenanya, campuran sepasang enantiomer (misalnya, campuran rasemat) sulit dipisahkan dengan cara konvensional seperti distilasi fraksinasi dan kristalisasi. Untuk memisahkannya, kita harus mengambil keuntungan dari sifat sepasang diastereomer. Sepasang diastereomer memiliki sifat fisik yang berbeda dan dapat dipisahkan dengan cara konvensional. Jadi sebelum dipisahkan, sepasang enantiomer harus diubah dulu menjadi sepasang diastereomer dengan cara mereaksikannya dengan senyawa kiral enantiomer murni, yang lazim disebut **resolving agent**. Sebagai contoh adalah pemisahan campuran rasemat dari α -feniletilamina dengan enantiomer murni asam-(2*R*,3*R*)-(+)-tartrat. Reaksi ini memanfaatkan sifat basa dari gugus amina sehingga mudah bereaksi dengan gugus asam membentuk garam. Reaksi ini bersifat kuantitatif. Karenanya pastikan bahwa perbandingan mol asam-(2*R*,3*R*)-(+)-tartrat dengan campuran rasemat α -feniletilamina adalah 2 : 1. Campuran garam diastereomer yang dihasilkan dapat dipisahkan dengan cara kristalisasi menggunakan pelarut metanol. Garam diastereomer murni yang telah terpisah akan mengalami dekomposisi dalam suasana basa berair menghasilkan endapan α -feniletilamina yang bersifat optik aktif dan larutan garam dari asam-(2*R*,3*R*)-(+)-tartrat.



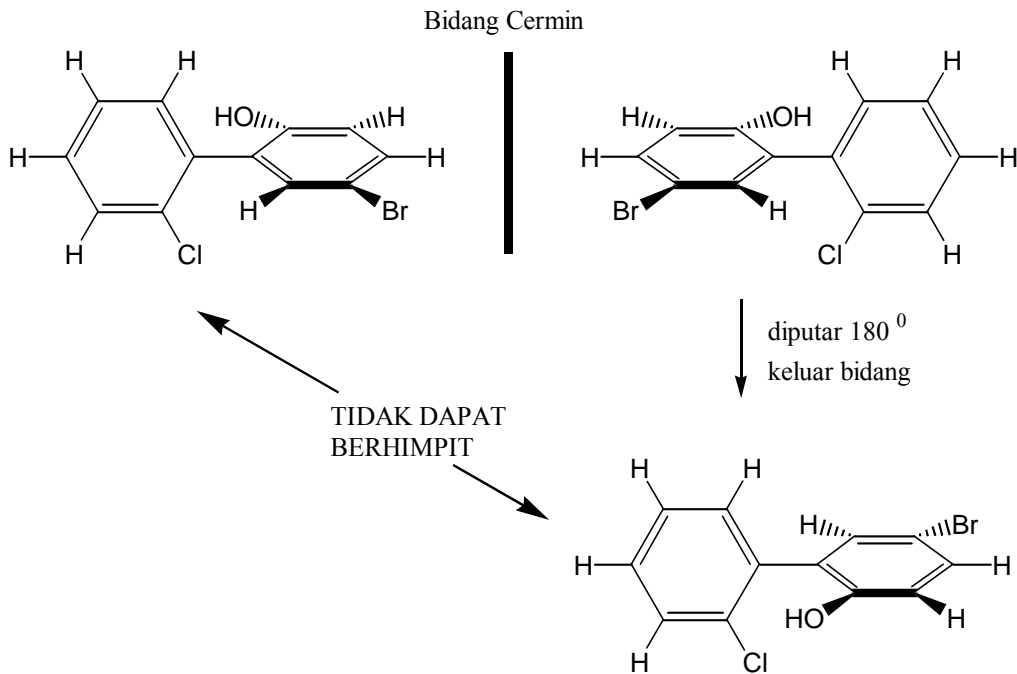
3.10. Molekul Kiral Tanpa Karbon Asimetri

Adanya senyawa meso telah menunjukkan bahwa tidak semua senyawa yang memiliki karbon asimetri bersifat kiral. Pengecualian yang lain juga muncul, bahwa tidak semua senyawa yang bersifat kiral memiliki karbon asimetri. Kejadian seperti ini dapat dijumpai pada senyawa-senyawa siklik dan bifenil.

Contoh senyawa siklik



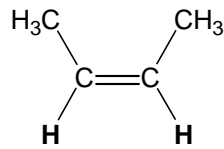
Contoh senyawa bifenil



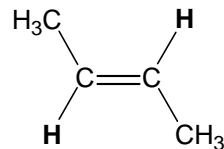
3.11. Sistem *Cis-Trans* dan Sistem *E-Z*

Sistem *cis-trans* didesain oleh IUPAC untuk menyatakan kestereoisomeran disekitar atom karbon berikatan rangkap (alkena). Pada awalnya sistem ini sangat bermanfaat untuk menyatakan stereokimia atom atau gugus atom disekitar karbon alkena. Sistem ini dapat diterapkan bila masing-masing karbon berikatan rangkap mengikat satu

atom hidrogen. Contohnya *cis*- dan *trans*-2-butena. Awalan *cis* digunakan untuk menyatakan bahwa setiap hidrogen yang diikat oleh masing-masing karbon berikatan rangkap berada disisi yang sama. Bila posisinya bersebarangan ditambahkan awalan *trans*.

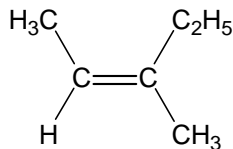


cis-2-butena

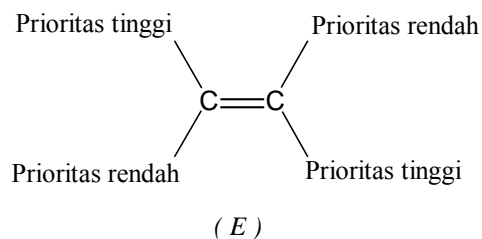
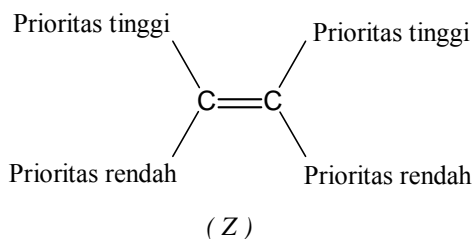


trans-2-butena

Seiring dengan berkembangnya ilmu kimia khususnya kimia organik, ternyata sistem *cis-trans* menimbulkan kebingungan bila karbon berikatan rangkap tidak mengikat hidrogen, misalnya 3-metil-2-pentena. Seseorang mungkin menyatakan senyawa ini sebagai *trans* isomer karena gugus yang sama dalam hal ini gugus metil berada pada sisi yang berseberangan. Sebaliknya orang tidak bisa disalahkan bila menyatakan senyawa ini sebagai *cis* isomer karena kedua gugus besar berada disisi yang sama dari ikatan rangkap. Untuk mengatasi masalah ini, Chan-Ingold-Prelog membuat suatu sistem penamaan yang disebut sistem *E-Z* atau sistem Chan-Ingold-Prelog.



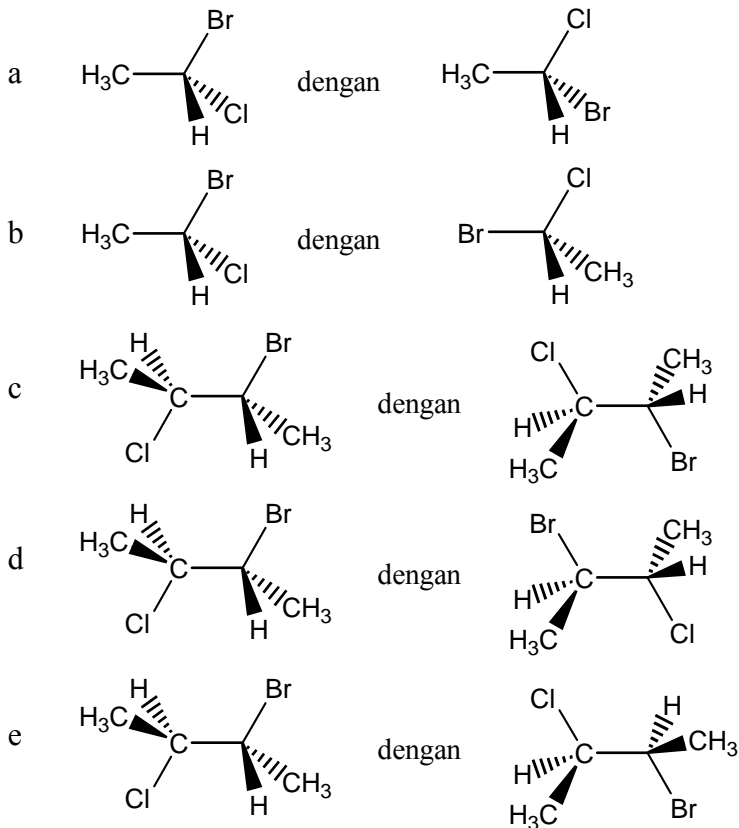
Pada sistem *E-Z*, atom atau gugus atom disekitar karbon berikatan rangkap diurut berdasarkan prioritas relatifnya. Bila kedua gugus yang lebih tinggi prioritasnya berada pada sisi yang sama dari ikatan rangkap, maka senyawa tersebut diberi labeli atau dinyatakan memiliki konfigurasi *Z* (*Z* = *zusammen*, German, “bersama”), dan bila kedua gugus yang lebih berprioritas terletak berseberangan dari ikatan rangkap, dinyatakan memiliki konfigurasi *E* (*E* = *entgegen*, German, “berseberangan”).

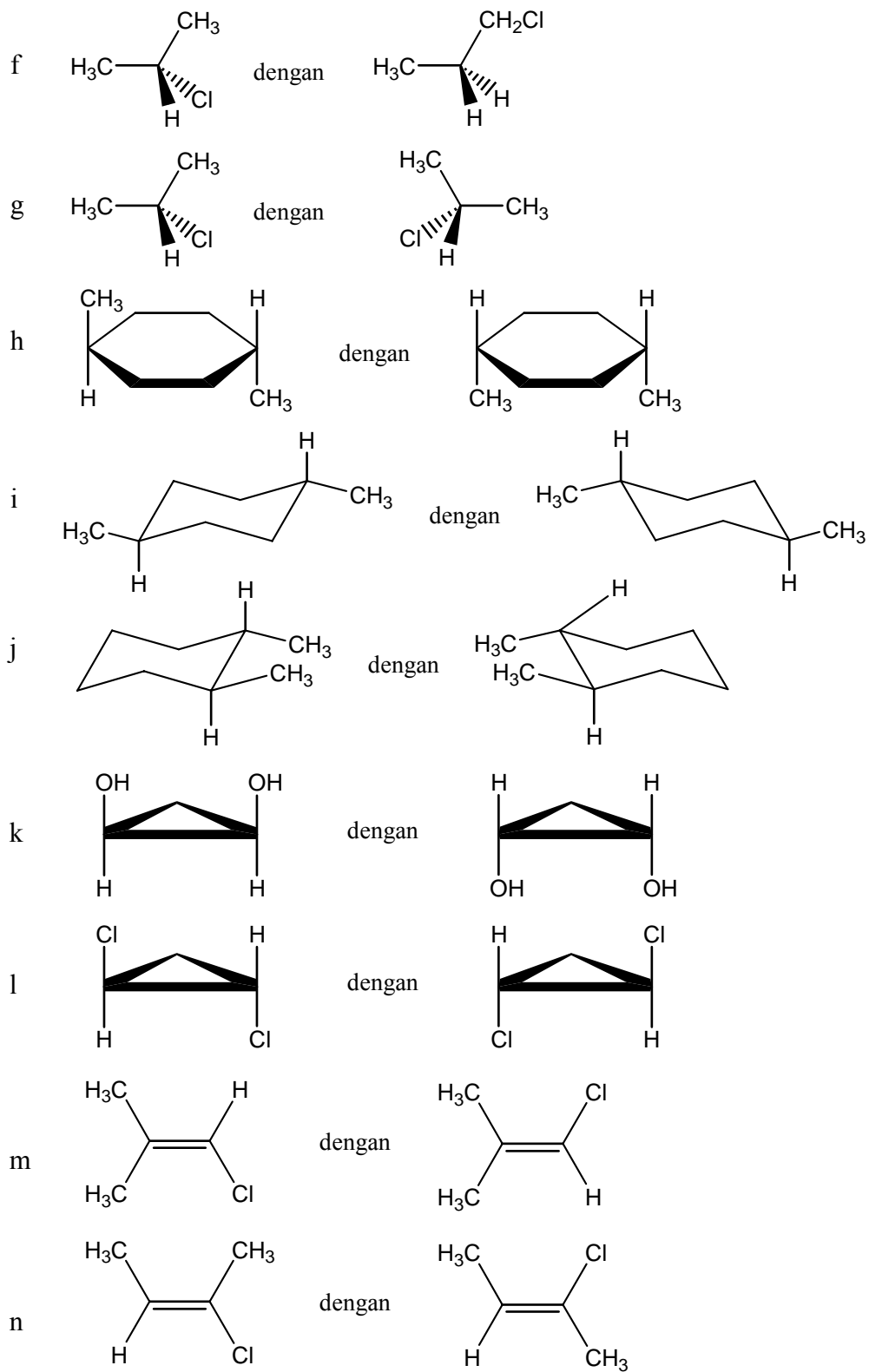


Aturan yang digunakan untuk menentukan urutan prioritas atom atau gugus atom disekitar karbon berikatan rangkap, sama dengan aturan yang digunakan pada penamaan enantiomer. Oleh karena itu, molekul 3-metil-2-pentena yang digambarkan diatas memiliki konfigurasi Z, dan ditulis lengkap menjadi (Z)-3-metil-2-pentena.

SOAL-SOAL LATIHAN

- Jelaskan apa yang dimaksud dengan :
 - Isomer
 - Isomer struktural
 - Stereoisomer
 - Diastereomer
 - Enantiomer
 - Senyawa Meso
 - Campuran rasemat
 - Bidang simetri
 - Atom kiral
 - Molekul kiral
 - Molekul akiral
 - Senyawa Optik aktif
 - Dextrorotatori
- Tentukan bagaimana hubungan dari pasangan molekul berikut, apakah sepasang enantiomer, diastereomer, isomer struktural, atau dua molekul yang sama ?





3. Berikan nama sistematis beserta stereokimianya (jika ada) dari senyawa-senyawa pada soal 2 !

BAB IV

ALKENA DAN SENYAWA AROMATIK

Alkena atau olefin merupakan hidrokarbon yang mengandung satu atau lebih ikatan rangkap dua. Atom karbon alkena yang berikatan rangkap dua memiliki hibridisasi sp^2 . Ikatan rangkap dua ini menjadi penanda / ciri dan karakteristik sifat fisik dan sifat kimia dari alkena.

Seperti halnya alkena, senyawa aromatik juga mengandung ikatan rangkap dua, namun karakternya sedikit berbeda. Ikatan rangkap pada senyawa aromatik mudah mengalami delokalisasi (resonansi) elektron, karenanya ikatan rangkap dua pada alkena mudah diadisi.

4.1. Tatanama

A. Tatanama Alkena dan Sikloalkena

1. Tentukan rantai induk (rantai karbon yang paling panjang) dan berikan nama sesuai dengan deret homolog alkana, tetapi akhiran “ana” diganti dengan “ena”.
2. Tandai ikatan rangkap dengan nomer dan usahakan penomerannya sekecil mungkin.

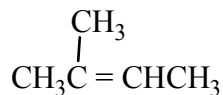


1-butena
bukan 3-butena



2-heksena
bukan 4-heksena

3. Jika ada substituen, identifikasi dan tandai keberadaannya dalam rantai utama.

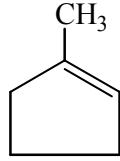


2-metil-2-butena

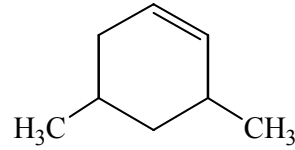


2,5-dimetil-2-heksena

4. Untuk senyawa sikloalkena, tandai ikatan rangkap dengan nomer 1 dan 2. Selanjutnya tandai substituen dengan nomer sekecil mungkin.

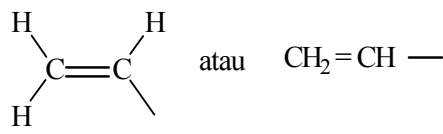


1-metilsiklopentena
bukan 2-metilsiklopentena

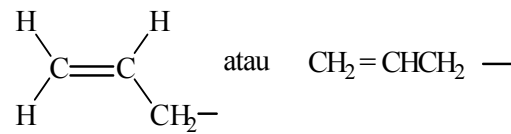


3,5-dimetilsikloheksena
bukan 4,6-dimetilsikloheksena

5. Ada dua gugus alkenil yang lazim digunakan dalam penamaan alkena. Kedua gugus alkenil tersebut biasanya dianggap sebagai substituen.

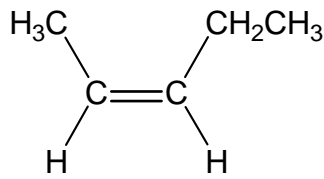


gugus vinil

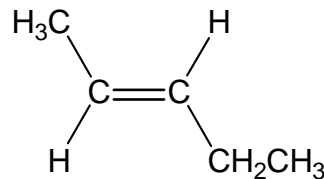


gugus alil

6. Bentuk geometri dari alkena biasanya ditandai dengan awalan “cis” atau “trans”



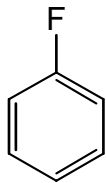
cis-2-pentena



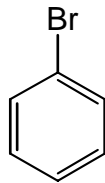
trans-2-pentena

B. Tatanama Senyawa Aromatik

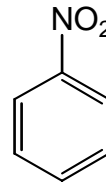
1. Senyawa aromatik monosubstitusi dimana benzena dijadikan nama dasar



fluorobenzena

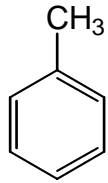


bromobenzena

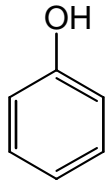


nitrbenzena

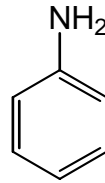
2. Senyawa aromatik monosubstitusi dimana benzena dan substituen bersama-sama digunakan sebagai nama dasar.



toluen

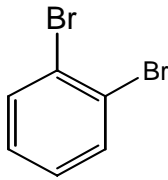


fenol

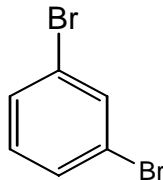


anilin

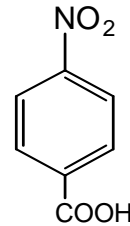
3. Adanya dua substituen pada cincin benzena biasanya ditandai dengan nomer atau dengan awalan *orto*, *meta*, dan *para* (disingkat *o*, *m*, dan *p*).



1,2-dibromobenzena
(*o*-dibromobenzena)

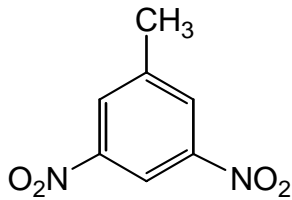


1,3-dibromobenzena
(*m*-dibromobenzena)

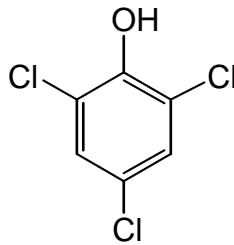


asam-4-nitrobenzoat
(asam-*p*-nitrobenzoat)

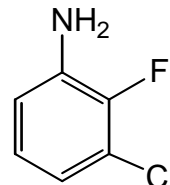
4. Jika substituen yang terikat lebih dari dua, maka setiap substituen ditandai dengan nomer. Untuk substituen yang sama digunakan awalan di, tri, tetra, dst.



3,5-dinitrotoluen

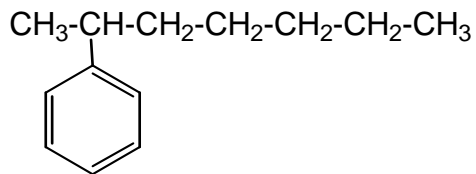


2,4,6-triklorofenol



2-fluoro-3-kloroanilin

5. Jika rantai alkil yang terikat pada cincin benzena memiliki atom karbon enam atau lebih, maka cincin benzena dijadikan substituen sebagai gugus fenil.

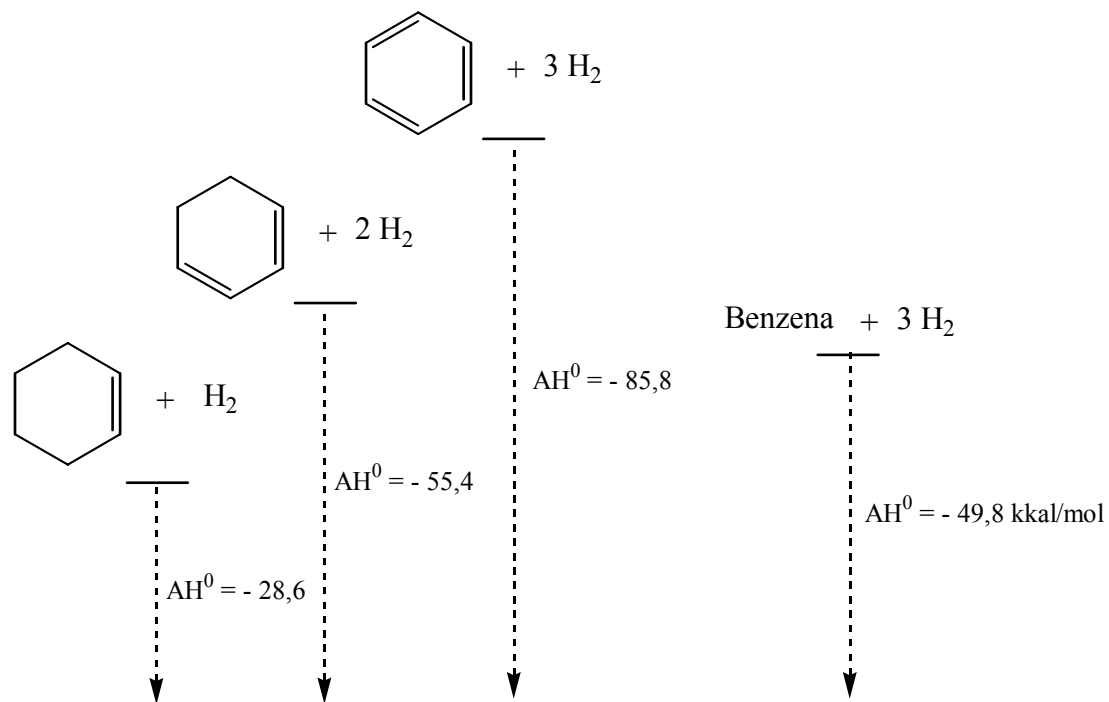


2-fenilheptana

4.2. Kestabilan Benzena dan Hukum Huckel

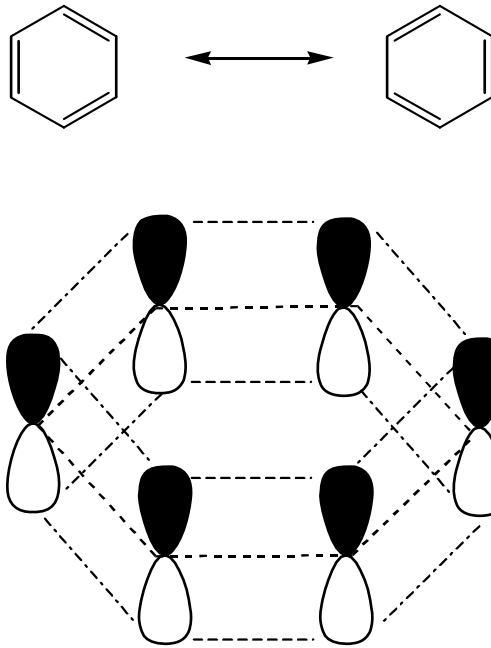
A. Kestabilan Benzena

Meskipun sama-sama senyawa siklik enam karbon dan mempunyai tiga ikatan rangkap dua, benzena dan sikloheksatriena mempunyai sifat fisik dan sifat kimia yang berbeda. Reaksi hidrogenasi benzena lebih sulit dilakukan. Hal ini berarti benzena lebih stabil dibandingkan sikloheksatriena. Ada perbedaan energi kestabilan sebesar 36,0 kkal/mol. Perbedaan kestabilan ini terjadi karena pada benzena ketiga ikatan rangkap tersebut mengalami resonansi. Jadi ikatan rangkap tersebut terus pindah ke ikatan disebelahnya. Resonansi akan tampak dapat jelas bila masing-masing atom karbon pada benzena digambarkan orbitalnya



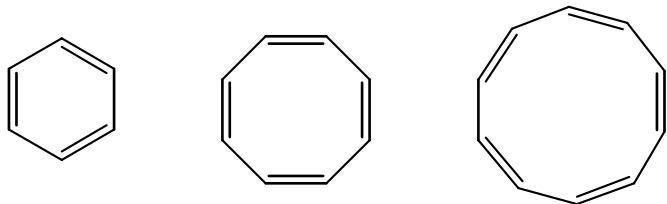
Stabilitas relatif sikloheksena, 1,3-sikloheksadiena, 1,3,5-sikloheksatriena, dan benzena

Penggambaran struktur resonansi dari Benzena



B. Hukum Huckel

Hukum Huckel merupakan hukum yang mengatur tentang kearomatisan senyawa organik monosiklik. Suatu senyawa monosiklik dapat dikatakan sebagai senyawa aromatik atau akan memiliki sifat-sifat aromatik bila mempunyai elektron phi (π) sebanyak $2n + 2$, dimana n merupakan bilangan bulat 0, 1, 2, 3, 4, dst, serta mempunyai struktur planar (orbital 2p sejajar) agar proses delokalisasi elektron π dapat berlangsung. Sebagai contoh misalnya benzena ([6] annulena), siklooktatetraena ([8] annulena), dan [10] annulena. Siklooktatetraena ([8] annulena) tidak bersifat aromatik karena jumlah elektron π nya tidak mengikuti aturan $2n + 2$, sementara [10] annulena meskipun memenuhi aturan $2n + 2$, tetapi mempunyai struktur yang tidak planar, karenanya tidak bersifat aromatik. Jadi hanya benzena yang bersifat aromatik.



[6] annulena

[8] annulena

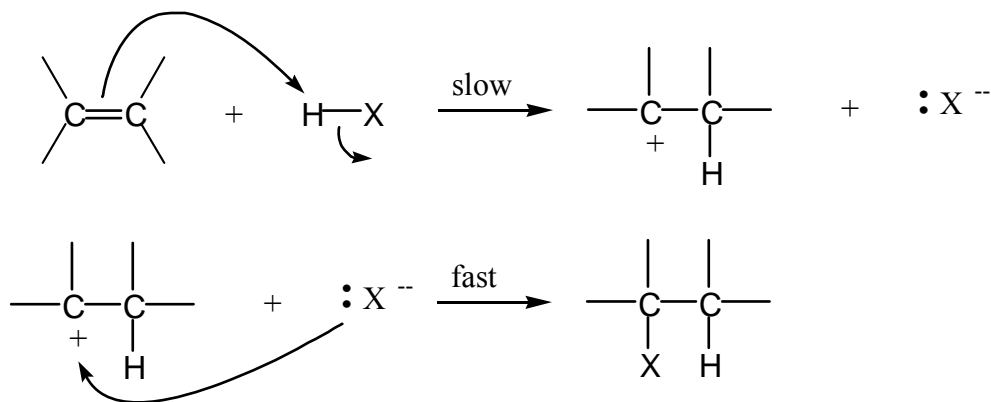
[10] annulena

4.3. Reaksi-reaksi Kimia Alkena

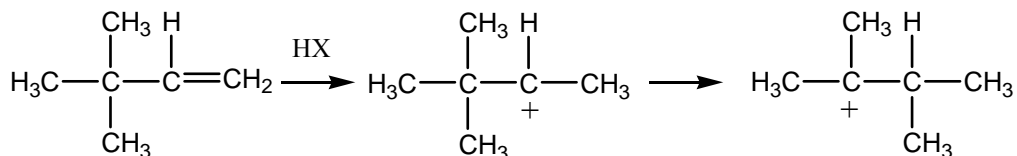
Pusat reaktivitas senyawa alkena terletak pada ikatan rangkapnya. Selain dapat diaddisi (penjenuhan), ikatan rangkap alkena juga dapat dioksidasi yang diikuti dengan pemutusan. Berikut ini akan dituliskan beberapa reaksi-reaksi yang penting pada alkena.

1. Addisi hidrogen halida (HX)

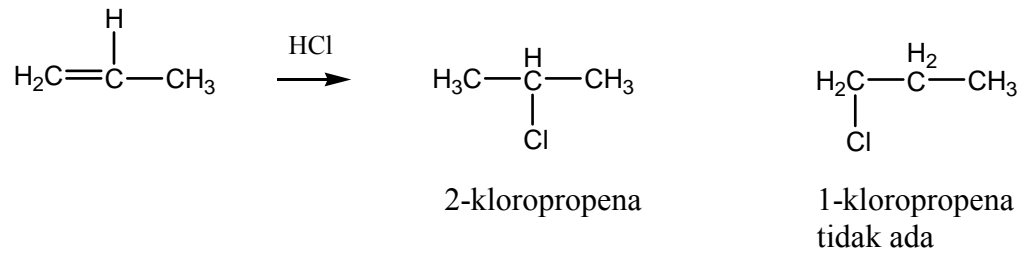
Pada reaksi addisi alkena tak simetri berlaku hukum Markovnikov. Hukum ini menyatakan bahwa ion positif (H^+) akan menyerang ikatan rangkap sedemikian rupa sehingga dihasilkan karbokation yang lebih stabil.



Reaksi pembentukan karbokation berlangsung lambat dan menjadi tahap penentu laju reaksi. Karbokation yang terbentuk distabilkan oleh hiperkonjugasi, sehingga urutan kestabilannya adalah karbokation tersier > sekunder > primer. Pada tahap pembentukan karbokation juga dapat terjadi reaksi penataan ulang untuk menghasilkan karbokation yang lebih stabil.

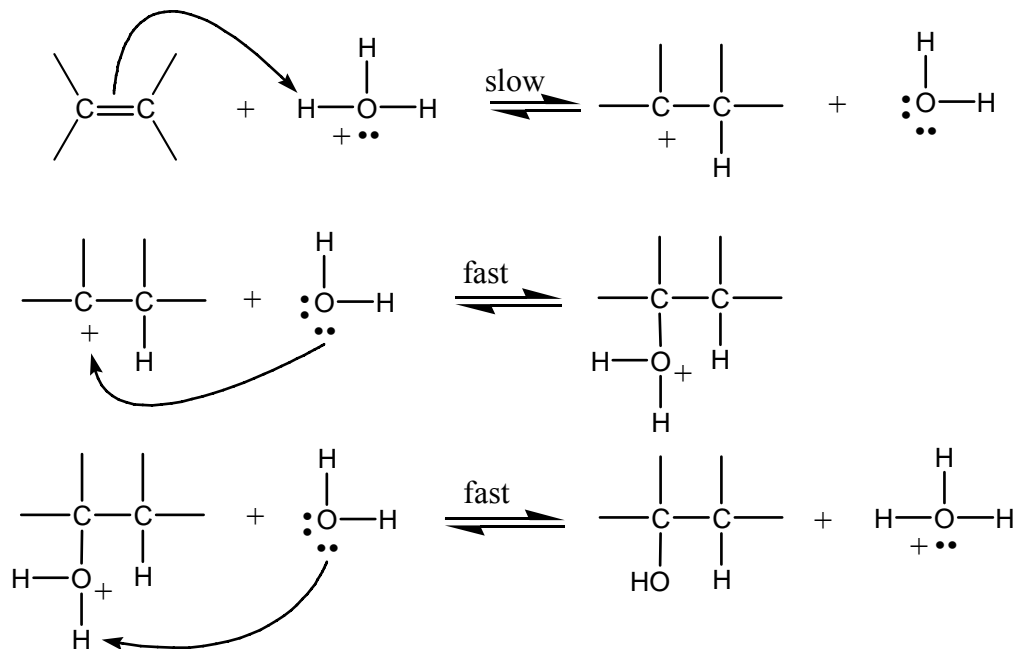


contoh reaksi

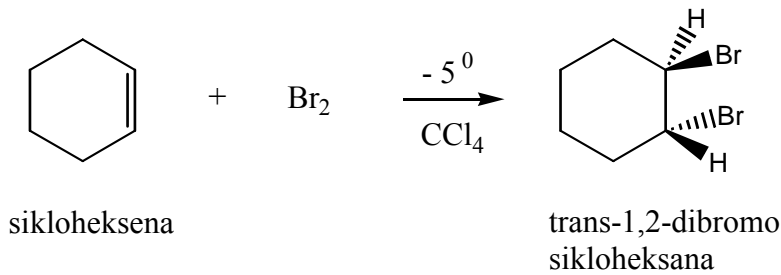


2. Hidrasi alkena (addisi alkena dengan H₂O)

Reaksi hidrasi alkena berlangsung beberapa tahap dalam suasana asam dengan produk akhir suatu alkohol. Reaksi ini juga mematuhi Hukum Markovnikov.

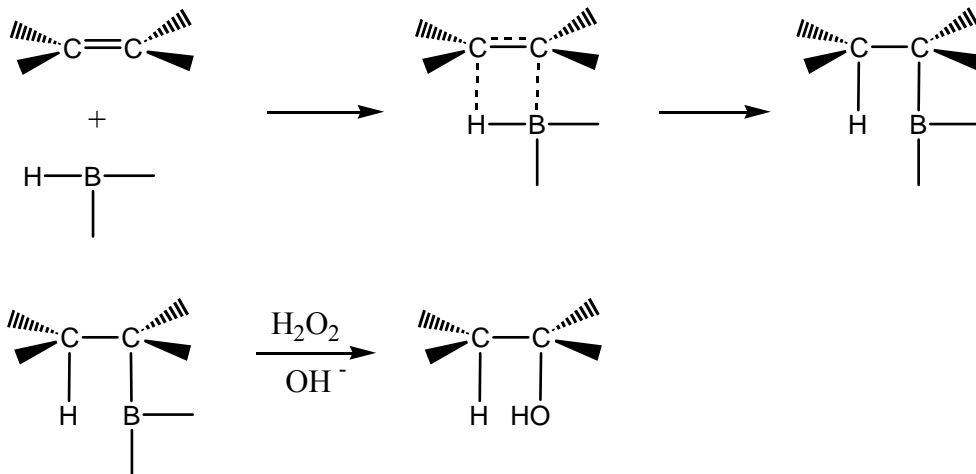


Contoh reaksi

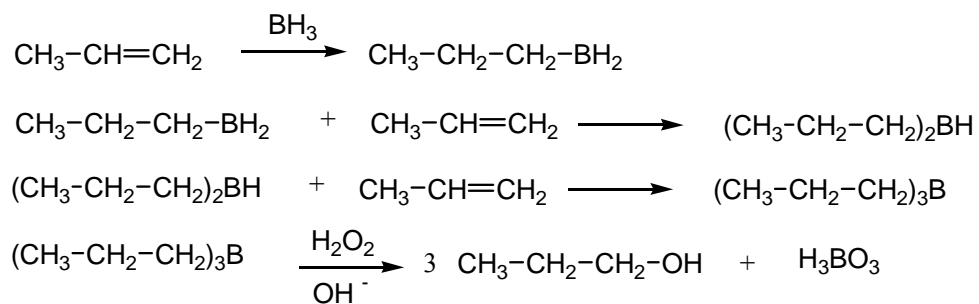


4. Reaksi Hidroborasi-Oksidasi

Reaksi ini dapat dibagi menjadi dua tahap, yang diawali dengan addisi ikatan rangkap menggunakan reagen borohidrida (BH_3), kemudian diikuti dengan oksidasi menggunakan suatu peroksida (H_2O_2) dalam suasana basa menghasilkan produk alkohol dan asam borat. Addisi dengan borohidrida merupakan reaksi addisi sin (sin addition), karena ion hidrida dan boron menyerang ikatan rangkap dari satu sisi dan produk akhirnya juga berada satu sisi. Reaksi ini tidak mematuhi Hukum Markovnikov sehingga sering disebut reaksi addisi anti-Markovnikov.



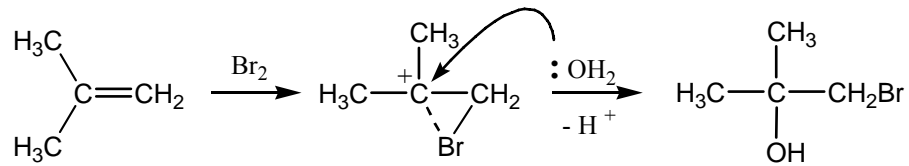
Contoh reaksi



5. Reaksi Pembentukan Halohidrin

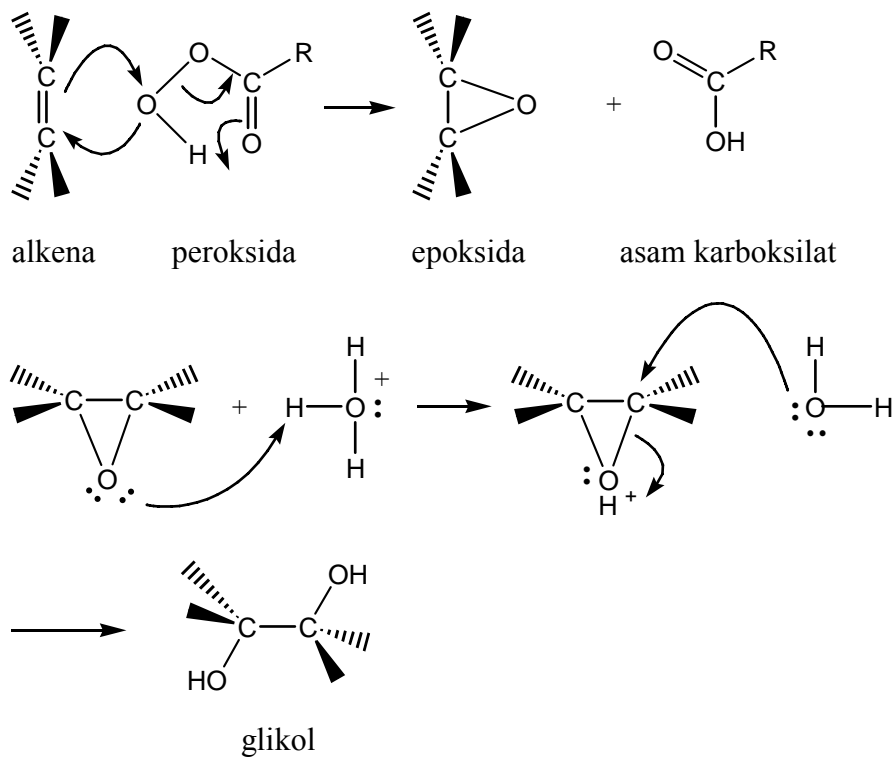
Jika reaksi halogenasi alkena dilakukan dalam suasana berair, maka hasil yang diperoleh bukan saja dihaloalkana, melainkan juga senyawa halohidrin (haloalkohol). Mekanisme reaksi pembentukan halohidrin juga mengikuti pola addisi halogen pada alkena, hanya saja yang bertindak sebagai nukleofil adalah molekul air.

Contoh reaksi



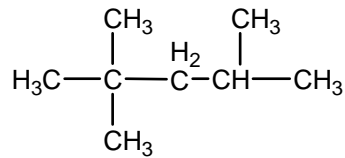
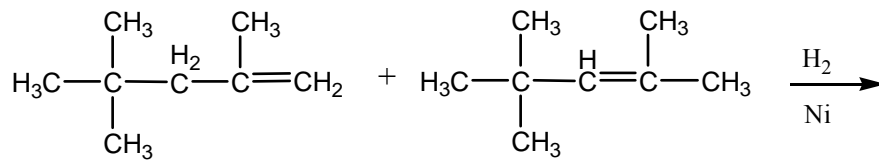
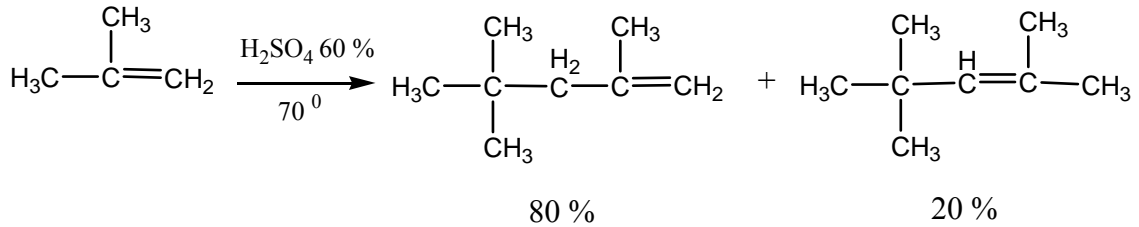
6. Epoksidasi Alkena

Alkena dapat bereaksi dengan suatu peroksida menghasilkan senyawa siklik yang disebut epoksida (oksiran), dan bila reaksi diteruskan dengan hidrolisis menggunakan katalis asam, maka akan diperoleh senyawa diol (glukol). Reaksi antara alkena dengan peroksida merupakan reaksi addisi sin, sedangkan reaksi antara epoksida dengan air akan menghasilkan senyawa glukol yang gugus OH-nya berseberangan.



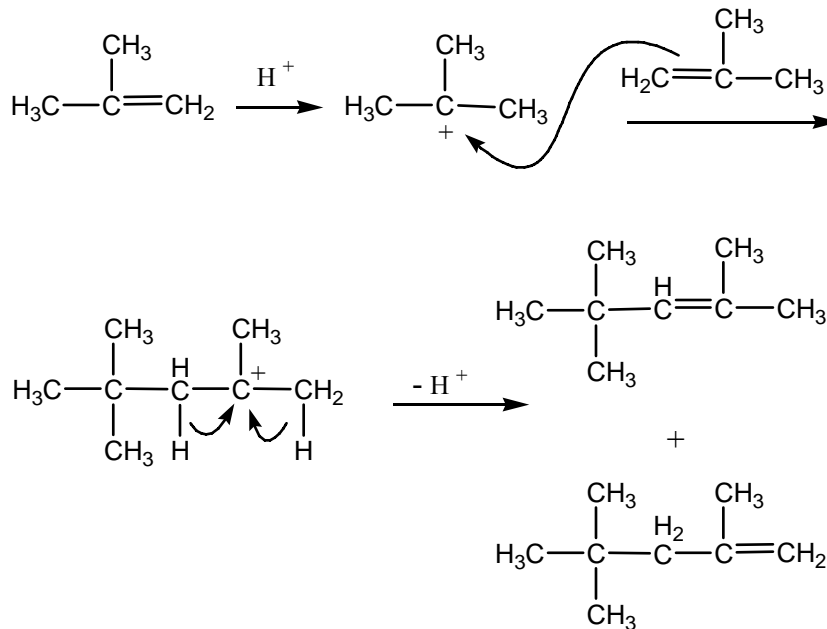
7. Addisi alkena dengan asam sulfat (H₂SO₄)

Alkena dapat diaddisi asam sulfat pekat menghasilkan alkilhidrogensulfat. Reaksi ini mematuhi hukum Markovnikov dengan mekanisme reaksi yang mirip dengan reaksi alkena dengan hidrogen halida (HX). Sementara dalam larutan H₂SO₄ 60 %, alkena akan mengalami dimerisasi.



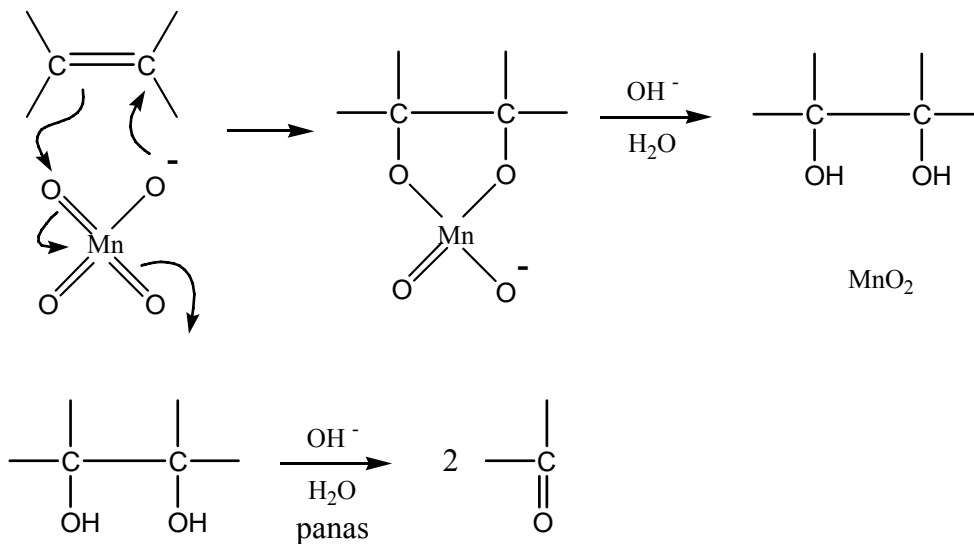
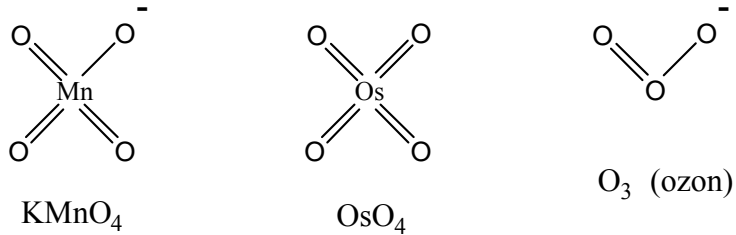
2,2,4-trimetilpentana
(isooktan)

Mekanisme reaksinya adalah



8. Reaksi oksidasi alkena

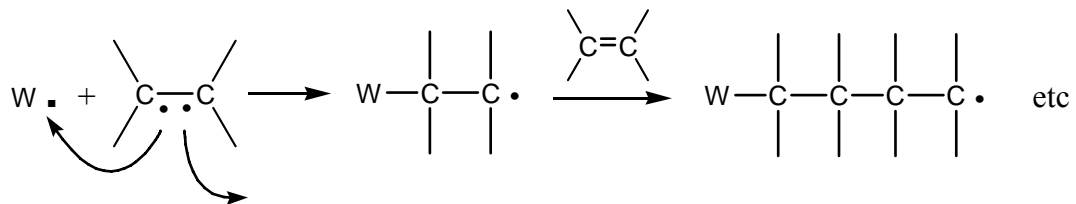
Ikatan rangkap alkena dapat dioksidasi dengan pereaksi KMnO_4 , OsO_4 , dan ozon (ozonisasi). Bila produk yang dihasilkan diolah lebih lanjut, maka ikatan rangkap alkena akan mengalami pemutusan menghasilkan senyawa keton atau aldehid.



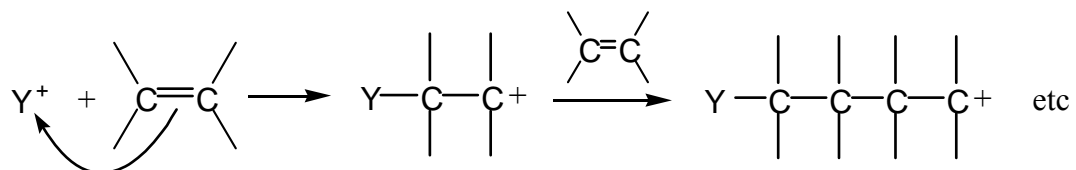
9. Reaksi polimerisasi alkena

Mekanisme reaksi polimerisasi alkena dapat dibagi menjadi tiga, yaitu :

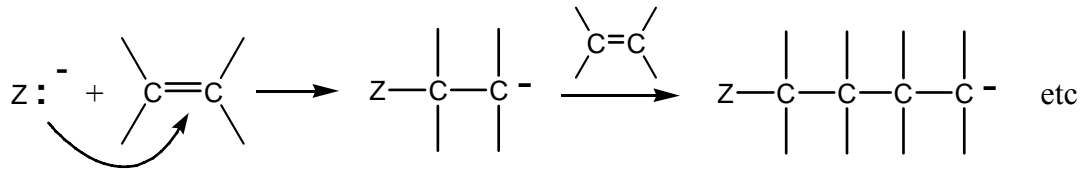
a. Polimerisasi radikal bebas



b. Polimerisasi kationik



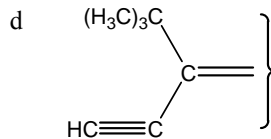
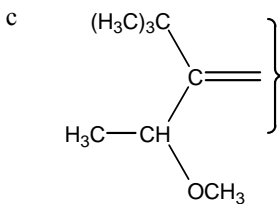
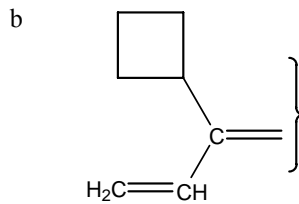
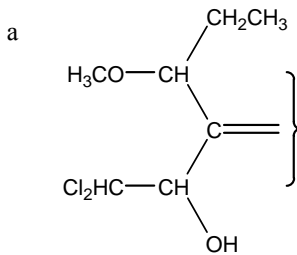
c. Polimerisasi anionik



Reaksi polimerisasi alkena biasanya berlangsung dalam tiga tahap reaksi, yaitu inisiasi (reaksi dimulai), propagasi (perpanjangan rantai), dan terminasi (reaksi diakhiri). Ada beberapa contoh polimer yang lazim ditemukan dalam kehidupan sehari-hari, seperti PVC (polivinilklorida), poliakrilonitril, teflon, poliester, poliakrilamida, dan sebagainya.

SOAL-SOAL LATIHAN

- Diantara senyawa-senyawa berikut, manakah yang dapat berada dalam bentuk *cis-trans* atau *E-Z* ?
 - 1-pentena
 - 3-heksena
 - 1,3-pentadiena
 - 2-metil-2-pentena
 - siklobutena
- Gugus manakah yang memiliki prioritas lebih tinggi ?



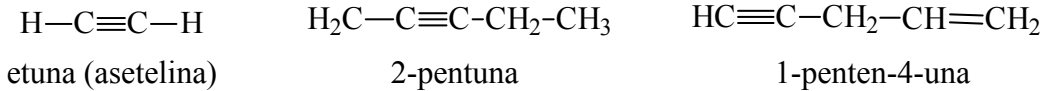
- Gambarkan struktur molekul senyawa-senyawa berikut !
 - (3*E*,5*Z*)-2,3,5,6-tetrametiloktana
 - (*E*)-4-allil-1,5-oktadiena
 - (*Z*)-2-isopropil-2-heksena
 - (*E*)-3-metil-2-pentena

4. Gambarkan mekanisme reaksi addisi ionik HI terhadap 1-butena !
5. Kenapa reaksi addisi hidrogen klorida terhadap 3,3-dimetil-1-butena menghasilkan dua produk, yaitu 3-kloro-2,2-dimetilbutana dan 2-kloro-2,3-dimetilbutana. Jelaskan dengan menggambarkan mekanisme reaksinya !
6. Kenapa hidrasi propena dalam suasana asam hanya menghasilkan isopropil alkohol (1-propanol tidak terbentuk). Jelaskan mekanisme reaksinya !
7. Senyawa produk berikut disintesis melalui proses hidroborasi-oksidasi. Tuliskan reaktan (X, Y, Z) yang diperlukan dalam sintesis tersebut !
X → n-butanol
Y → 3-metil-2-butanol
Z → 2-metilsikloheksanol
8. Tentukan produk termasuk stereokimianya dari reaksi $\text{Br}_2 / \text{CCl}_4$ dengan 2-metil-1-heksena ! Jelaskan dengan menggambarkan mekanisme reaksinya !
9. Bila $\text{Br}_2 / \text{CCl}_4$ diganti dengan $\text{Br}_2 / \text{H}_2\text{O}$ pada soal nomer 8. Bagaimana produknya?
10. Suatu alkena dioksidasi dengan KMnO_4 dalam suasana basa disertai dengan pemanasan menghasilkan produk propanaldehid dan etanon. Tentukanlah struktur alkena tersebut !

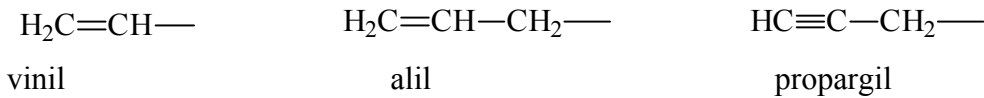
BAB V ALKUNA

5.1 Tatanama

Nama sistematis alkuna diturunkan dengan mengganti akhiran **ana** dari alkana yang sesuai dengan **una**. Namun, beberapa alkuna sederhana lebih sering digunakan nama umumnya, (hafalkan beberapa nama umum itu).



Beberapa nama umum gugus:

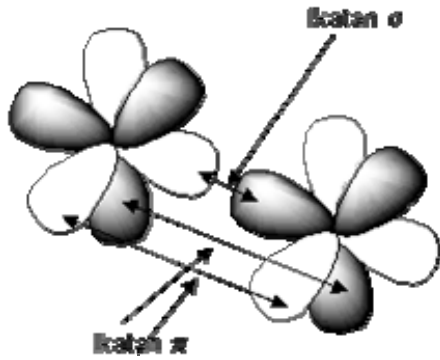


5.2 Sifat-sifat alkuna

Sifat fisika alkuna mirip dengan alkana dan alkena yang jumlah atom karbonnya sesuai, namun pada umumnya memiliki titik leleh dan titik didih yang sedikit lebih tinggi. 2-butuna mendidih pada suhu 27°C. Alkuna yang lebih rendah adalah gas, pentuna dan alkuna yang lebih tinggi, sama seperti alkana, berwujud cair pada suhu kamar. Alkuna dapat mengalami reaksi addisi dengan beberapa reagen seperti halnya pada alkena,

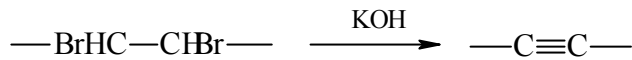
5.3 Ikatan C-C dalam alkuna

Atom karbon yang merupakan bagian dari ikatan rangkap 3 hanya berikatan dengan satu atom C lain, karena itu sudut ikatan 180°C, maka asetena berbentuk linear (tidak terdapat cis-trans isomer). Panjang ikatan C-C rangkap tiga (1,21 Å) lebih pendek dari rangkap 2 (1,34 Å) dan ikatan tunggal (1,54 Å). Ikatan rangkap 3 dalam alkuna, tersusun dari 1 ikatan σ dan 2 ikatan π . Kedua ikatan π saling tegak lurus satu sama lain sepanjang ikatan σ (perhatikan bahwa dalam alkena, ikatan π terletak di bawah dan di atas ikatan σ).



5.4 Pembuatan alkuna

Alkuna dibuat dengan dehidrohalogenasi dihalida menggunakan basa kuat (KOH atau NaNH_2), baik dari dihalida geminal maupun dihalida visinal. Dalam dihalida visinal, kedua atom halogen diikat oleh satu atom karbon yang sama, sedangkan dalam dihalida geminal kedua atom halogen diikat oleh dua atom karbon yang berikatan (bergandengan, bersebelahan). Dihalida geminal dapat dihasilkan dengan halogenasi aldehida atau keton yang memiliki gugus metilena alfa dengan PCl_5 dan dihalida visinal dapat dihasilkan dengan halogenasi suatu alkena.



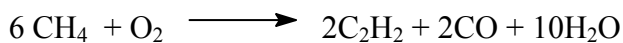
atau



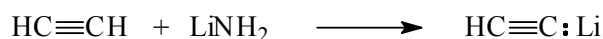
Asetilena

Merupakan senyawa alkuna penting dalam industri. Dibuat dari reaksi antara kalsium karbida (CaC_2) dalam air. CaC_2 dalam industri dibuat dengan memanaskan batu bara dan batu kapur pada suhu tinggi dalam tanur listrik.

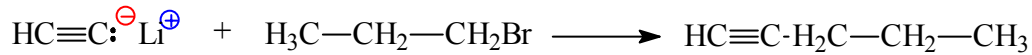
Dalam industri petrokimia, asetilena dibuat dengan oksidasi parsial CH_4 pada suhu 1500°C .



Alkuna yang lebih tinggi, bisa dibuat dari alkuna yang lebih rendah melalui reaksi asetilida dengan alkil halida primer.



Li amida



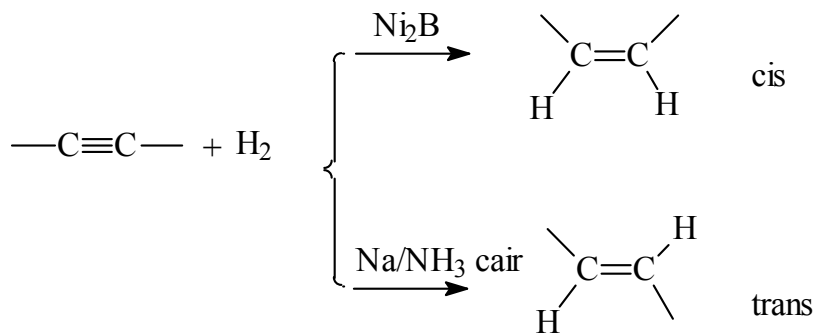
Li asetilida

5.5 Reaksi dari alkuna

Seperti reaksi alkena, karena adanya elektron π , alkuna dapat melakukan reaksi addisi elektrofilik. Addisi hidrogen, halogen, hidrogen halida pada alkuna sangat mirip dengan addisi pada alkena, namun pada alkuna setiap ikatan rangkap 3 ekuivalen (dapat beraksi) dengan 2 molekul tersebut. Di samping itu alkuna dapat bereaksi sebagai asam, karena sifat asam hidrogen yang terikat pada C yang berikatan rangkap 3.

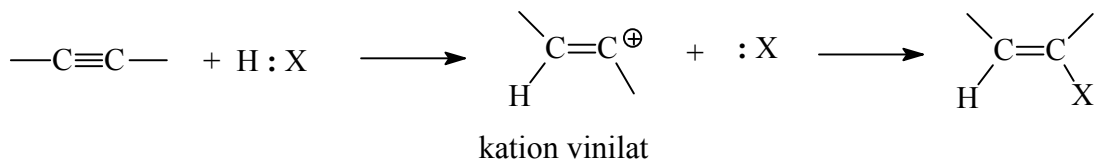
Addisi hidrogen (reduksi alkuna),

Dikatalisis oleh Na, Li, Ni, Pt, Ni_2B (nikel borida) atau Pd/CaCO_3 (Lindlar). Addisi dengan 1 molekul hidrogen pada setiap ikatan rangkap 3, menghasilkan alkena. Alkena yang dihasilkan secara geometry bisa trans atau cis, tergantung dari katalisnya. Dengan katalis Ni_2B (nikel borida) atau Pd/CaCO_3 (Lindlar) dihasilkan cis dan dengan Na atau Ni dalam ammonia cair dihasilkan trans. Addisi lebih lanjut menghasilkan alkana.



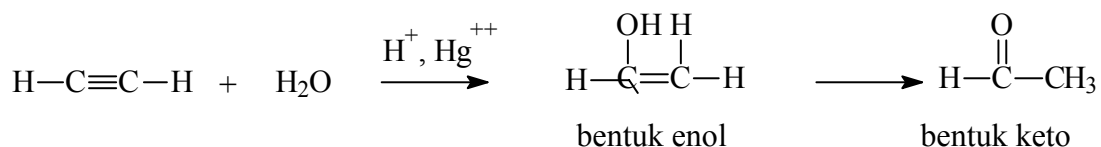
Addisi hidrogen halida,

Mirip dengan addisi pada alkena, tetapi dengan intermediate kation vinilat.



Addisi air (hidrasi)

Memerlukan katalis asam dan ion merkuri. Ion merkuri diperkirakan membentuk kompleks dengan ikatan rangkap 3 dan mengaktifkan reaksi addisi terhadapnya. Hasil hidrasi adalah vinil alkohol (enol) yang dapat melakukan penyusunan ulang menghasilkan senyawa karbonil, aldehida atau keton.

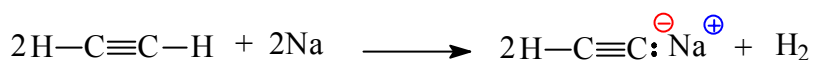


Keasaman alkuna

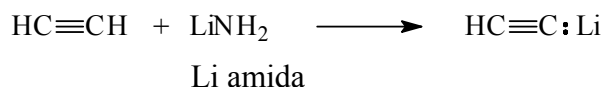
Keasaman suatu spesies atau senyawa ditentukan oleh kecenderungannya untuk melepaskan proton, menetralkan basa atau memerahkan kertas lakmus. Karena itu suatu senyawa yang mengandung hidrogen yang terikat pada atom atau gugus yang elektronegatif diperkirakan dapat bersifat asam. Meskipun demikian, dalam senyawa organik, sering dijumpai karena lemahnya keasaman, senyawa tersebut tidak mampu memerahkan lakmus atau menetralkan basa, tetapi masih digolongkan sebagai asam karena mampu melepaskan proton walaupun sangat sedikit.

Alkuna dengan ikatan C-C rangkap 3 merupakan gugus yang lebih elektronegatif dari pada C-C dengan ikatan ganda atau ikatan tunggal, sehingga hidrogen yang terikat pada C-C rangkap 3 menunjukkan sifat asam.

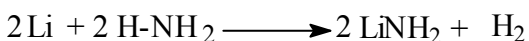
Misalnya, reaksi antara asetilena dengan logam Na atau Li menghasilkan Na atau Li asetilida dan gas hidrogen.



Pada reaksi pembuatan alkuna dengan rantai yang lebih panjang,



LiNH₂ diperoleh dengan mereaksikan Li dengan NH₃,



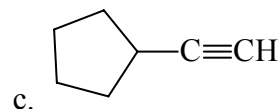
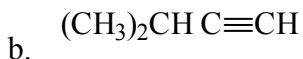
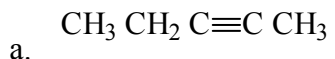
NH_3 dalam persamaan di atas berfungsi sebagai asam. Jika LiNH_2 direaksikan dengan asetilina, akan dihasilkan Li asetilida dan NH_3 , maka asetilina merupakan asam yang lebih kuat dari NH_3 .

Berdasarkan teori mekanika kuantum, orbital s lebih dekat terhadap inti dari pada orbital p. Ikatan dalam $-\text{CH}_3$ mengikuti hibridisasi sp^3 , ikatan $=\text{CH}_2$ pada alkena berdasarkan sp^2 dan pada $\equiv\text{C}$ adalah sp . Perbandingan sifat orbital s dengan orbital p pada sp^3 adalah $1/3$, dalam sp^2 adalah $1/2$ dan dalam sp adalah $1/1$. Makin besar karakter orbital s, makin besar tarikan elektron ikatan oleh inti sehingga makin mudah H^+ dilepaskan dari ikatan C-H.

Soal-soal

1. Tuliskan struktur dan nama isomer alkuna dengan rumus kimia C_6H_{10}

2. Berikan nama sistematis senyawa berikut:



3. Bagaimana alkuna berikut harus dibuat dari senyawa yang diberikan:

a. 1-butuna dari butiraldehida

b. 1-heksuna dari butil bromida

c. 2-pentuna dari propuna

4. Tuliskan hasil dari reaksi antara 1-pentuna dengan:

a. 1 ekivalen HBr

b. NaNH_2

c. 1 ekivalen H_2 dengan katalis Pd.

5. Tuliskan reaksi antara natrium-1-butinida dengan

a. etil iodida

b. t-butil bromida

BAB VI

ALKIL HALIDA

Senyawa halogen organik pada umumnya merupakan hasil sintesis di laboratorium, meskipun halogen organik di alam juga ditemukan dalam jumlah yang kecil. Senyawa halogen organik sangat penting karena peranannya sebagai **reagen organik** yang canggih/mudah digunakan dalam sintesis. Halogen dalam senyawa organik sederhana dengan mudah dapat diganti dengan gugus fungsional lain. Senyawa halogen organik juga dengan mudah disintesis seperti sudah dibahas dalam addisi ikatan rangkap. Senyawa halida organik dapat dirubah menjadi senyawa tak jenuh melalui reaksi dehidrohalogenasi, seperti pada pembuatan alkuna. Di samping itu senyawa dengan dua atau lebih halogen per molekul mempunyai penggunaan praktis seperti sebagai pelarut, insektisida, herbisida, cairan pembersih, gas pengisi mesin pendingin, dll.

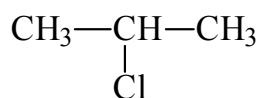
Alkil halida mempunyai rumus umum RX, di mana R adalah gugus alkil atau gugus organik lain yang diturunkan dari alkil. Keistimewaan struktur alkil halida terletak pada atom halogennya. Atom atau gugus yang menentukan struktur dari senyawa organik tertentu dan menentukan sifatnya disebut gugus fungsional, sehingga dalam senyawa alkil halida, atom halogen merupakan gugus fungsional.

6.1 Tatanama

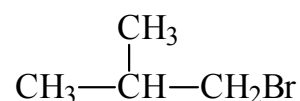
Nama alkil halida dapat diturunkan dari aturan sistematis atau dari nama umum (terutama untuk alkil halida sederhana). Nama sistematis diturunkan dari nama alkana dengan halogen sebagai rantai samping/rantai cabang.



1-kloropropana
(n-propil klorida)

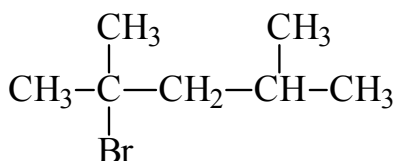


2-kloropropana
isopropil klorida

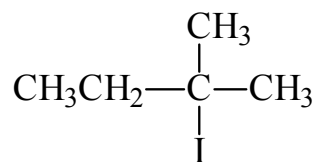


1-bromo-2-metilpropana
isobutil bromida

Alkil halida bisa juga dikelompokkan sesuai jenis atom karbon yang mengikat halogen, yaitu atom karbon primer, sekunder dan tertier.



2-bromo-2,4-dimetilpentana



2-iodo-2-metilbutana

(tert-pentil iodida)

6.2 Sifat fisika alkil halida

Substitusi (penggantian) dengan halogen pada alkana menghasilkan alkil halida yang sifat fisiknya cukup berbeda dari alkana yang jumlah atom karbonnya sama. Misalnya titik didih alkil halida rata-rata 30-40°C lebih tinggi dari pada alkana yang ekuivalen. Untuk suatu gugus alkil yang sama, titik didihnya semakin tinggi dengan bertambahnya massa atom halogen, sehingga titik didih alkil iodida paling tinggi di antara alkil halida yang lain, bandingkan harga dalam tabel berikut.

Nama	klorida		bromida		iodida	
	ttd, °C	ρ , g/cm ³	ttd, °C	ρ , g/cm ³	ttd, °C	ρ , g/cm ³
metil	-24	-	5	-	4,3	2,28
etil	12,5	-	38	1,44	72	1,93
n-propil	47	0,89	71	1,34	102	1,75
n-butil	78,5	0,88	102	1,27	130	1,61
n-pentil	108	0,88	130	1,22	157	1,52
vinil	-14	-	16	-	56	-
bensil	179	1.12	201	-	93	-
dihalometana	40	1,34	99	2,49	180	3,32
trihalometana	61	1,49	151	2,89	sublim	4,00
tetrahalometana	77	1,59	189	3,42	sublim	4,32

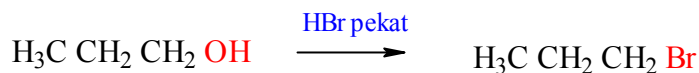
Meskipun alkil halida bersifat polar dan larut dalam pelarut organik dengan polaritas rendah, tetapi tidak larut dalam air. Hal ini diperkirakan karena ketidakmampuannya membentuk ikatan hidrogen. Haloalkana tidak dapat mengionkan senyawa ion, utamanya garam-garam anorganik, tetapi dapat mempolarisasikan senyawa-senyawa polar. Bromo,

iodo, dihalo, trihalo dan tetrahaloalkana mempunyai massa jenis lebih besar dari pada air. Karena itu haloalkana banyak digunakan dalam ekstraksi senyawa organik dalam matriks tumbuhan.

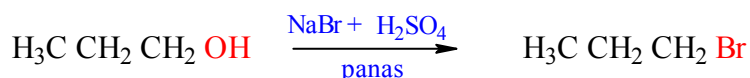
6.3 Pembuatan alkil halida

Alkil halida hampir selalu disintesis di laboratorium dengan halogenasi alkohol menggunakan HX atau PX₃. Meskipun reaksi addisi halogen atau hidrogen halida pada alkena atau alkuna atau reaksi substitusi radikal bebas halogen dengan alkana juga dapat menghasilkan alkil halida, namun cara ini jarang digunakan karena cenderung menghasilkan berbagai isomer yang tidak diinginkan. Alkil halida juga dapat dibuat berdasarkan reaksi penggantian, misalnya pembuatan alkil iodida dari reaksi alkil klorida atau alkil bromida dengan NaI dalam aseton.

Misalnya, pembuatan n-propil bromida dapat dilakukan dengan mereaksikan n-propil alkohol dengan HBr pekat atau dengan memanaskan campuran n-propil alkohol, NaBr dan H₂SO₄ pekat.



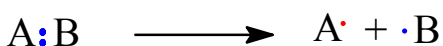
atau



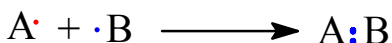
6.4 Reaksi substitusi dan eliminasi pada alkilhalida

Reaksi kimia dari senyawa organik hampir selalu melibatkan pemutusan ikatan kovalen lama dan pembentukan ikatan kovalen baru. Pemutusan dan pembentukan ikatan kovalen dapat terjadi dengan dua cara, yaitu **homolisis** dan **heterolisis**.

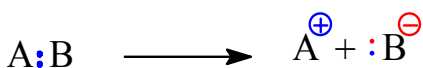
Homolisis berarti pemutusan elektron ikatan kovalen secara homolitik, yaitu pasangan elektron ikatan terbagi menjadi dua, setiap fragmen menerima satu elektron dan membentuk suatu radikal bebas.



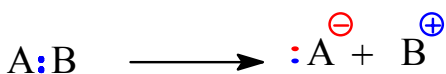
Reaksi sebaliknya, yaitu penggabungan dua fragmen yang menyumbangkan masing-masing satu elektron juga merupakan reaksi homolitik.



Heterolisis adalah pemutusan elektron ikatan kovalen secara heterolitik, yaitu pasangan elektron ikatan dipisahkan atau diberikan secara berpasangan kepada atom atau gugus atom yang lebih elektronegatip, sehingga menghasilkan ion negatif dan ion positif.

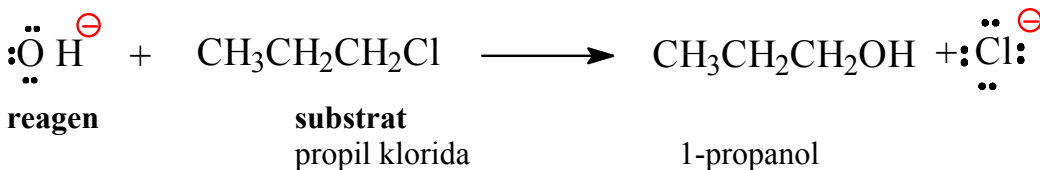


atau

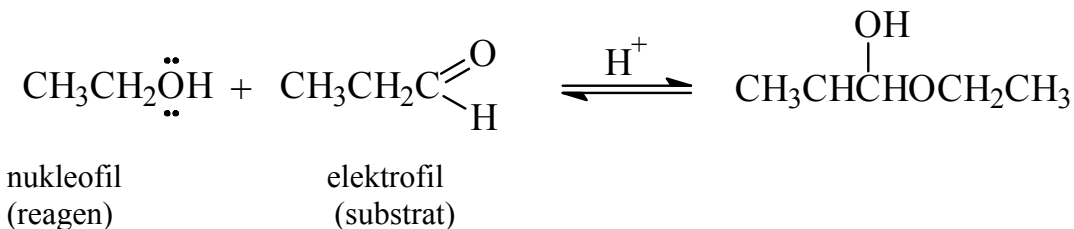


Reaksi **homolitik** melibatkan reaksi dengan **elektron tunggal** (radikal bebas). Reaksi ini pada umumnya dilakukan dalam **phase gas** atau dalam larutan dengan **pelarut inert**, yaitu pelarut yang hanya berfungsi memberi kesempatan partikel-partikel yang bereaksi bergerak dengan tidak mempengaruhi polarisasi pasangan elektron ikatan. Misalnya reaksi halogenasi alkana dalam fasa gas yang berlangsung dengan bantuan cahaya (fotokimia). Sedangkan dalam reaksi **heterolitik**, hampir selalu berlangsung dalam larutan dengan **pelarut** yang mampu **mendorong pasangan elektron**, misalnya **reaksi substitusi nukleofil**.

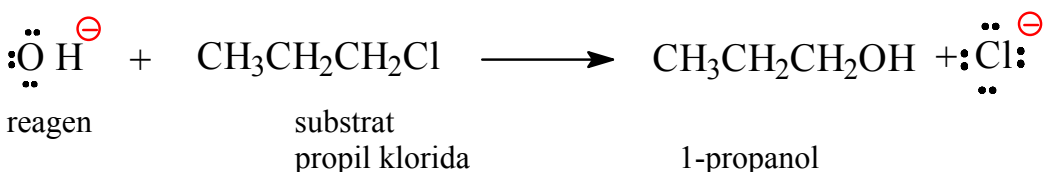
Dalam reaksi organik, senyawa yang mengalami **perubahan struktur** atau **gugus fungsional** disebut dengan **substrat**. Sedangkan komponen lainnya, **seringkali** spesies **anorganik**, disebut **reagen**. Suatu reagen yang memberikan pasangan elektron (kadang bermuatan negatif) untuk membentuk ikatan kovalen disebut **nukleofil** dan reagen yang dapat menerima pasangan elektron disebut **elektrofil**. Karena itu, nukleofil merupakan suatu basa Lewis dan elektrofil merupakan asam lewis.



Dalam reaksi yang melibatkan dua senyawa organik yang keduanya mengalami perubahan struktur, maka substrat dan reagen menjadi sulit dibedakan, namun seringkali hanya dikatakan bahwa satu senyawa sebagai **nukleofil** dan yang lain sebagai **elektrofil**.

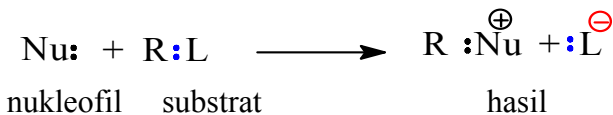


Reaksi antara propil klorida (substrat) dengan ion hidroksida (reagen) merupakan contoh **reaksi substitusi nukleofil**, Cl⁻ disebut dengan gugus pergi (**leaving group**).

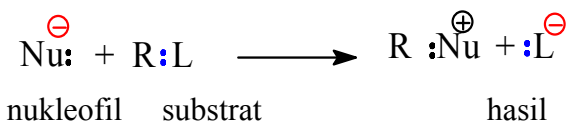


Dalam reaksi itu, satu pasang elektron ikatan kovalen lama diputuskan (C-Cl) dan satu pasang elektron ikatan kovalen baru dibentuk (C-O). Cl⁻ sebagai **gugus pergi membawa satu pasang elektron** ikatan C-Cl, kemudian ion hidroksida sebagai **nukleofil memberikan sepasang elektron** untuk membentuk ikatan baru C-O.

Reaksi **substitusi nukleofil** secara umum biasa dituliskan:



atau

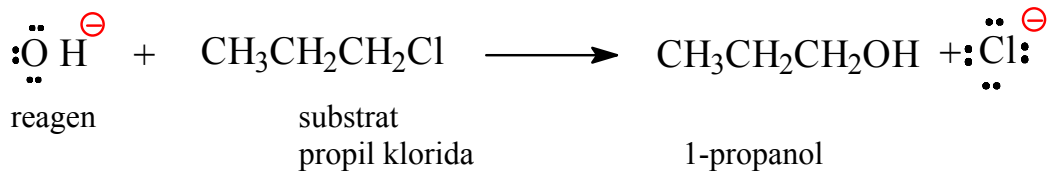


Jika substrat dan nukleofil keduanya netral, maka hasilnya bermuatan positif dan jika nukleofil bermuatan negatif (anion) dan substrat netral, maka hasilnya adalah netral.

Reaksi substitusi di atas, pada dasarnya merupakan reaksi dapat balik, karena gugus pergi juga mempunyai pasangan elektron bebas yang bisa digunakan untuk membentuk ikatan.

Namun, dalam praktik reaksi di atas dapat didorong ke kanan dengan berbagai cara, misalnya menggunakan Nu yang kuat dan gugus pergi yang mudah.

Nukleofil dapat dikelompokkan berdasarkan pada jenis atom yang membentuk ikatan kovalen baru. Misalnya reaksi substitusi nukleofil

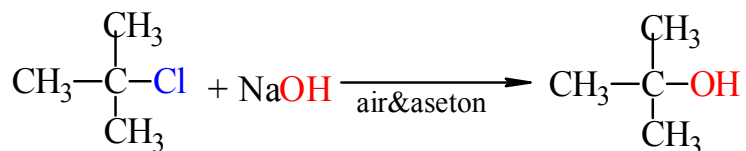


ion hidroksida adalah suatu **nukleofil oksigen**.

Jenis nukleofil yang sering dijumpai adalah **oksigen, nitrogen, belerang, halogen dan karbon**.

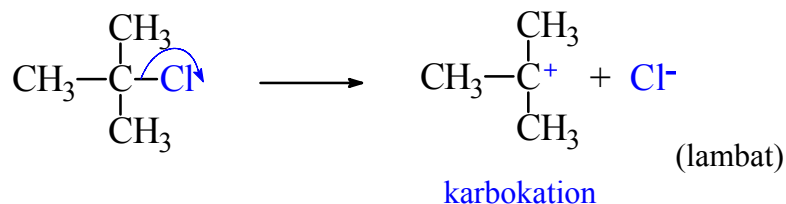
Nu		R-Nu	
Rumus	Nama	Rumus	Nama
HO^{\ominus}	Hidroksida	$\text{R}-\text{OH}$	alkohol
RO^{\ominus}	Alkoksida	$\text{R}-\text{OR}$	eter
$\text{H}\ddot{\text{O}}\text{H}$	Air	$\text{R}-\overset{\oplus}{\text{O}}\begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix}$	Ion alkiloksonium
ROH	Alkohol	$\text{R}-\overset{\oplus}{\text{O}}\begin{matrix} \text{R} \\ \text{H} \end{matrix}$	Ion alkiloksonium
$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\ominus}{\text{O}}$	karboksilat	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OR}$	ester
NH_3	ammonia	RNH_3^+	Alkilammonium
RNH_2	amina	$\text{RR}'\text{NH}_2^+$	Dialkil ammonium
HS^-	Hidrogen sulfida	RSH	tiol
CN^-	sianida	RCN	Nitril
I^-	iodida	RI	Alkil iodida

Contoh:

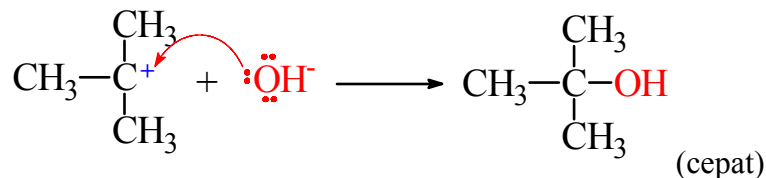


S_N1 merupakan reaksi dengan dua tahap reaksi, yaitu:

- ▣ ikatan antara karbon dengan gugus pergi putus secara heterolitik (karena pengaruh kepolaran pelarut) dan menghasilkan karbokation (ion positif)



- ▣ karbokation bergabung dengan nukleofil menghasilkan produk



Pada reaksi S_N1,

- ▣ Kecepatan reaksi hanya tergantung pada konsentrasi substrat dan lebih menyukai nukleofil netral
- ▣ Bila karbon yang mengikat gugus pergi bersifat asimetris, maka dihasilkan campuran rasemat
- ▣ Kecepatan reaksi terbesar terjadi pada alkil halida tersier, kemudian sekunder dan terakhir adalah alkil halida primer.

Perbandingan S_N2 dan S_N1

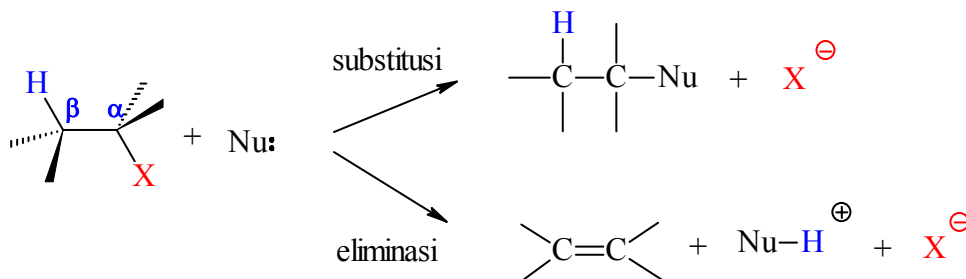
- ▣ Substitusi nukleofil pada alkil halida primer hampir selalu mengikuti mekanisme S_N2 dan pada alkil halida tersier hampir selalu S_N1.

- Substitusi nukleofil pada alkil halida sekunder bisa mengikuti S_N2 atau S_N1 , tergantung kondisi reaksinya. Bila reaksi dilakukan di dalam pelarut polar yang dapat terprotonasi, akan mengikuti S_N1 dan dalam pelarut tidak polar akan mengikuti S_N2 .
- S_N2 memerlukan elektrofil kuat yang dapat mendorong elektron lebih besar, maka nukleofil bermuatan negatif lebih disukai. Misalnya $\text{OH}^- > \text{HOH}$, $\text{RO}^- > \text{ROH}$

Pelarut dengan kemampuan mengionkan substrat, H_2O , HCOOH , CH_3SOCH_3 (DMSO), $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ (DMF), CH_3CN , CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CH_3COCH_3 , CH_3COOH .

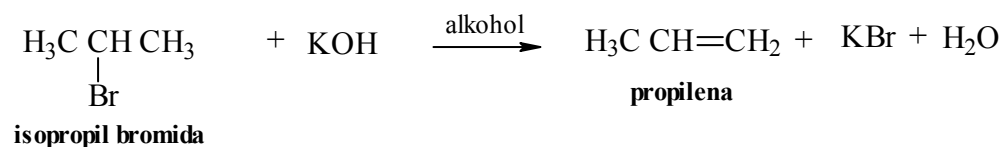
Eliminasi

Ada dua kemungkinan reaksi berbeda yang dapat terjadi antara alkil halida yang mempunyai **hidrogen β** dengan nukleofil, yaitu **substitusi** dan **eliminasi**. Dalam alkil halida, **karbon** yang **mengikat halogen** sering disebut dengan **karbon α** , karbon yang terikat pada **karbon α** disebut **karbon β** dan hidrogen yang terikat pada karbon β disebut dengan **hidrogen β** . Jika karbon β tidak mempunyai atom hidrogen β , maka tidak mungkin terjadi reaksi eliminasi kecuali terjadi rearrangement struktur terlebih dahulu.

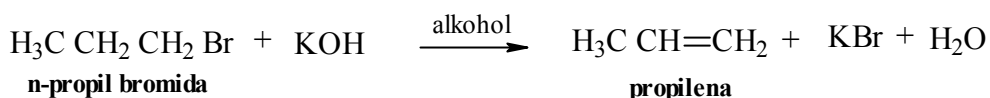


Dalam reaksi **eliminasi**, **Nu** bertindak sebagai **basa kuat**, mengambil **H- β** yang terikat pada **C- β** dan meninggalkan pasangan elektron pada **C- β** yang akan membentuk ikatan π dengan atom **C- α** karena halogen (gugus pergi) **X** meninggalkan alkil halida dengan membawa serta pasangan elektron ikatannya.

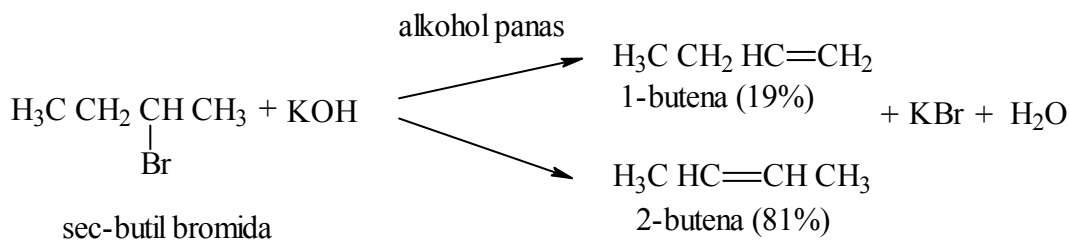
Misalnya, jika isopropil bromida direaksikan dengan nukleofil yang bersifat basa kuat seperti KOH (OH^-) dalam larutan alkohol panas, maka akan didapatkan propilena, KBr dan air. Dalam reaksi eliminasi ini, unsur hidrogen dari C-1 dan bromin dari C-2 dieliminasi dari isopropil bromida dalam suatu reaksi eliminasi hidrogen bromida 1,2, atau dapat disebut sebagai reaksi dehidrohalogenasi.



Jika dalam reaksi di atas digunakan n-propil bromida, maka hasil reaksi eliminasinya adalah sama, yaitu propilena.



Dalam hal lain, dua atom C-β yang terikat atom C-α yang sama dari suatu alkil halida dan keduanya mempunyai atom H-β, kedua atom H-β memiliki kesempatan untuk dieliminasi, sehingga memungkinkan dua senyawa (alkena) hasil reaksi eliminasi yang berbeda. Misalnya, reaksi antara sec-butil bromida dengan KOH dalam alkohol panas:

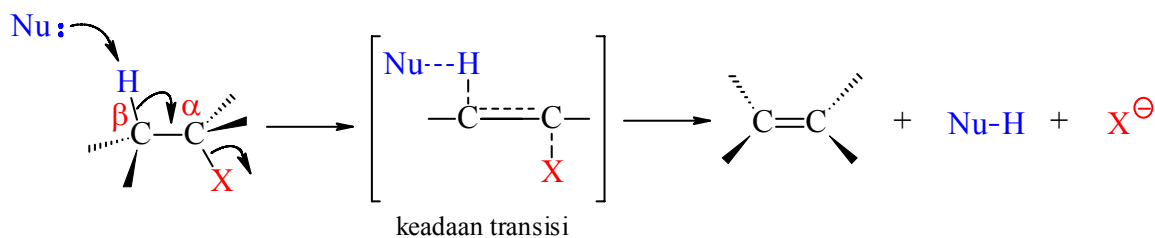


Berdasarkan pada studi kinetika reaksinya, Ingold dan Hughes mendapatkan bahwa mekanisme reaksi eliminasi alkil halida sangat mirip dengan reaksi substitusi nukleofilik, sehingga reaksi eliminasi juga dibedakan menjadi E2 dan E1.

E2, Eliminasi bimolekuler

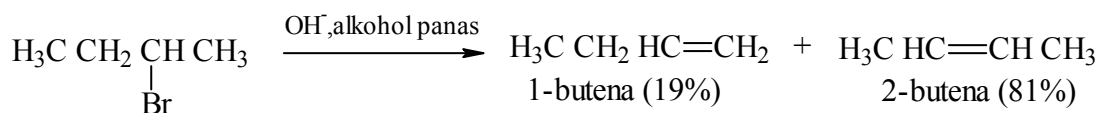
E2 adalah reaksi eliminasi bimolekuler, terjadi seperti S_N2, merupakan reaksi yang berlangsung dalam satu tahap dan mengikuti kinetika reaksi orde kedua. Kecepatan reaksinya tergantung pada konsentrasi alkil halida dan konsentrasi nukleofil. **Nu:** bertindak sebagai **basa** kuat yang menarik **H⁺** yang terikat pada atom C-β dan pada saat

yang bersamaan atom halogen (leaving group) melepaskan ikatan dari atom C- α dan dihasilkan ikatan rangkap.



Konformasi yang paling disukai untuk substrat pada reaksi E2 adalah ikatan H-C-C-X terletak dalam bidang datar dan gugus pergi berseberangan dengan atom hidrogen yang terikat pada atom karbon di sebelahnya. Dalam posisi itu orbital ikatan C-H dan C-X dalam posisi sejajar sehingga dengan mudah akan overlapping dan membentuk ikatan π dalam ikatan rangkap yang dihasilkan.

Seperti diuraikan sebelumnya, eliminasi sec-butil bromida oleh basa kuat (OH^-) dalam alkohol panas menghasilkan campuran isomer 1-butena dan 2-butena dengan komposisi 1/3. Hal ini sesuai dengan aturan Saytzeff, karena alkena yang lebih tersubstitusi lebih stabil dari pada alkena yang kurang tersubstitusi, sehingga 2-butena dihasilkan lebih cepat dari pada 1-butena.



Kestabilan alkena:



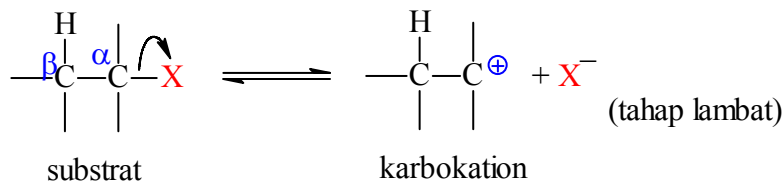
Jika dilihat urutan kereaktifan alkil halidanya terhadap eliminasi E2 (dengan Nu yang sama), maka: alkil halida tersier > alkil halida sekunder > alkil halida primer.

E1, eliminasi unimolekuler

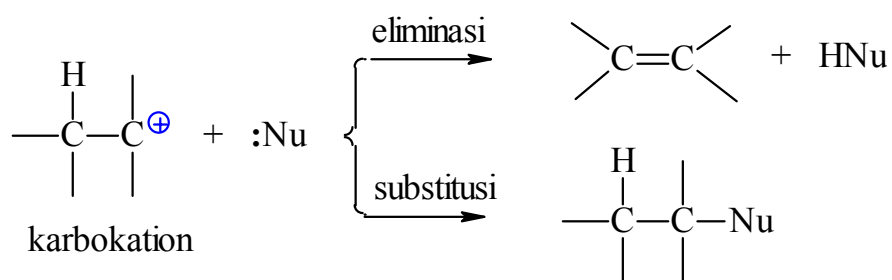
E1 adalah reaksi eliminasi dua tahap dan mengikuti reaksi orde pertama, terjadi seperti $\text{S}_\text{N}1$. Setelah tahap lambat pada pembentukan karbokation karena lepasnya halogen

(leaving group), kemudian H-β yang terikat pada atom C-β ditarik oleh nukleofil (basa kuat) pada tahap cepat dan menghasilkan alkena.

tahap 1,



tahap 2,



Dalam reaksi E1, tahap yang berlangsung lambat sebagai penentu kecepatan adalah tahap pembentukan karbokation dan hanya tergantung pada konsentrasi substrat (dalam hal ini, alkil halida). Karbokation yang lebih stabil terbentuk lebih cepat dari pada yang kurang stabil, Karena itu kereaktifan alkil halida terhadap kecepatan reaksi E1 adalah:

alkil halida tersier > alkil halida sekunder > alkil halida primer.

Maka untuk reaksi eliminasi sec-butyl bromida oleh basa kuat OH⁻ dalam alkohol panas dengan mudah dapat ditentukan hasil reaksi terbanyaknya didasarkan pada reaksi E1, yaitu 2-butena.

Kereaktifan alkil halida pada reaksi E2 dan E1 (terhadap Nu yang sama) mempunyai urutan yang sama, yakni alkil halida tersier > alkil halida sekunder > alkil halida primer. Maka untuk menentukan apakah reaksi eliminasi tersebut mengikuti mekanisme E1 atau E2, harus didasarkan pada studi kinetika. Pada E1 kecepatan reaksi hanya tergantung pada konsentrasi substrat (dalam hal ini alkil halida), sedangkan pada E2 tergantung pada konsentrasi substrat dan konsentrasi nukleofil. Maka pada E2 kecepatan reaksinya tergantung pada kekuatan basa nukleofilnya, sedangkan pada E1 tidak terpengaruh kekuatan basa nukleofilnya karena apapun kekuatannya harus menunggu

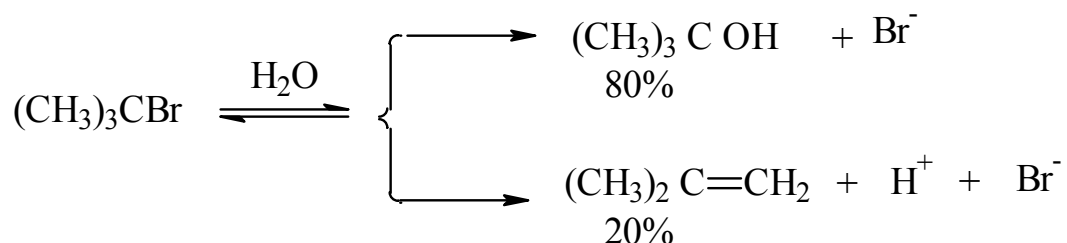
terbentuknya karbokation. Untuk jenis substrat dan nukleofil yang sama, misalnya reaksi antara sec-butil bromida dengan KOH dalam alkohol panas, makin besar konsentrasi basanya, makin besar kecenderungannya mengikuti mekanisme E2. Sebaliknya, untuk menggeser ke mekanisme E1, maka dapat digunakan konsentrasi basa yang sangat kecil. Secara umum E1 hanya ditemui pada substrat alkil halida sekunder dan tersier.

Kompetisi antara eliminasi dan substitusi

Alkil halida tersier

Reaksi antara alkil halida tersier dengan nukleofil akan mengalami substitusi dengan mekanisme S_N1 dan eliminasi E2 dan E1.

Contoh

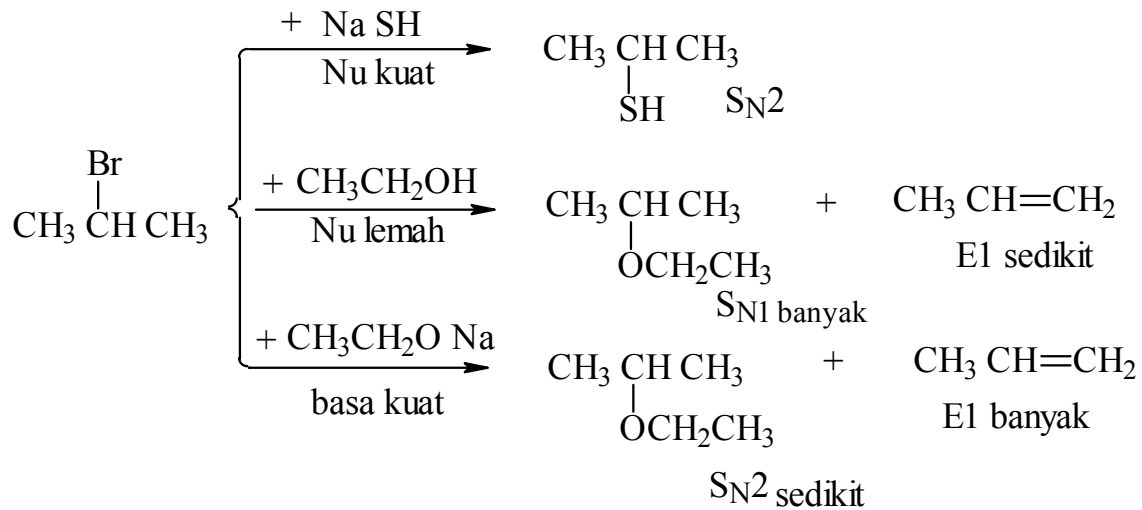


Halida tersier dengan Nu kuat (CN⁻ dan OH⁻) dan dalam pelarut kurang polar dihasilkan hanya reaksi E2. CN⁻ dan OH⁻ bersifat sebagai basa sangat kuat.

Alkil halida sekunder

Alkil halida sekunder dengan nukleofil dapat mengikuti mekanisme S_N2, S_N1, E2 dan E1. Komposisi zat dihasilkan tergantung dari sifat nukleofil dan pelarut yang digunakan. Dengan nukleofil yang bersifat basa sangat kuat akan menghasilkan mayoritas E2 dan sedikit S_N2, dengan nukleofil kuat bersifat basa lemah menghasilkan S_N2, dengan nukleofil lemah (misalnya alkohol) akan menghasilkan S_N1 dan sedikit E1.

Contoh



Alkil halida primer

Halida primer, hanya mungkin $\text{S}_{\text{N}}2$ dan $\text{E}2$, tergantung dari sifat nukleofil

Berdasarkan uraian mengenai reaksi $\text{S}_{\text{N}}1$, $\text{S}_{\text{N}}2$, $\text{E}1$ dan $\text{E}2$, maka $\text{S}_{\text{N}}2$ merupakan reaksi yang dipengaruhi oleh reagen (nukleofil). Sedangkan reaksi $\text{E}2$ dipengaruhi oleh kekuatan basa nukleofilnya. Jika reagen merupakan nukleofil kuat, maka mekanisme $\text{S}_{\text{N}}2$ lebih disukai. Kekuatan suatu nukleofil pada dasarnya ditentukan oleh kemampuan suatu atom/gugus memberikan elektron, maka kekuatan nukleofil dapat diperkirakan berdasarkan acuan umum sebagai berikut:

1. Ion negatif merupakan nukleofil yang lebih baik dari pada molekul netralnya.
Contoh, $\text{OH}^- > \text{H}_2\text{O}$; $\text{RO}^- > \text{ROH}$; $\text{RS}^- > \text{RSH}$; $\text{RCOO}^- > \text{RCOOH}$
2. Unsur yang posisinya lebih bawah dalam sistem periodik cenderung sebagai nukleofil lebih kuat.
Contoh, $\text{HS}^- > \text{HO}^-$; $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$; $\text{RSH} > \text{ROH}$
3. Unsur dalam satu perioda, semakin besar keelektronegatifannya semakin kecil kekuatan nukleofilnya.
Contoh, $\text{H}_3\text{N} > \text{H}_2\text{O} > \text{HF}$; $\text{R}_3\text{C}^- > \text{R}_2\text{N}^- > \text{RO}^- > \text{F}^-$.

Soal-soal

- Tuliskan nama sistematis dan struktur kimia senyawa berikut:
 - $(\text{CH}_3)_2 \text{CH CH}_2\text{Br}$
 - $\text{CH}_3 \text{CHCl C}(\text{CH}_3)_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_3$
 - $(\text{CH}_3)_2 \text{CH CHCl CH}_2 \text{CH}_3$
- Tuliskan satu persamaan reaksi substitusi yang terjadi dari zat-zat berikut:
 - 1-bromobutana dengan natrium iodida dalam aseton
 - 2-kloropropana dengan natrium hidrogen sulfida
 - ter-butyl bromida dengan air
 - p-klorobensil klorida dengan natrium sianida
 - 1-metil-1-bromoheksana dengan metanol
- Jika (R)-2-iodobutana dilarutkan dalam campuran pelarut aseton/air = 95/5 w/w akan bereaksi dengan menghasilkan (S)-2-butanol dan jika dilarutkan dalam campuran pelarut aseton/air = 30/70 w/w diperoleh 60% (S)-2-butanol dan 40% (R)-2-butanol. Jelaskan terjadinya gejala tersebut!
- Perkirakan hasil-hasil yang mungkin diperoleh reaksi antara 1-kloro-1-metil siklopentana dengan:
 - Natrium etoksida dalam etanol
 - etanol panas
- Tuliskan semua hasil reaksi antara 3-bromo-3metilheksana dengan
 - KOH dalam metanol
 - metanol
- Rancanglah sintesis 2-metoksibutana dari 2-butena berdasarkan tahap-tahap reaksi berdasarkan mekanisme addisi elektrofilik dan substitusi nukleofilik (dengan menuliskan rumus strukturnya);

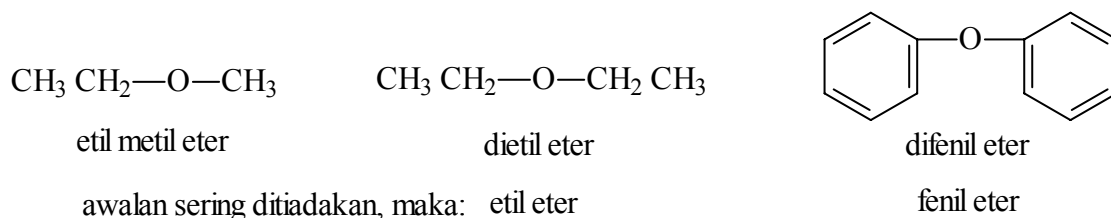
BAB VII

ETER, ALKOHOL DAN SULFIDA

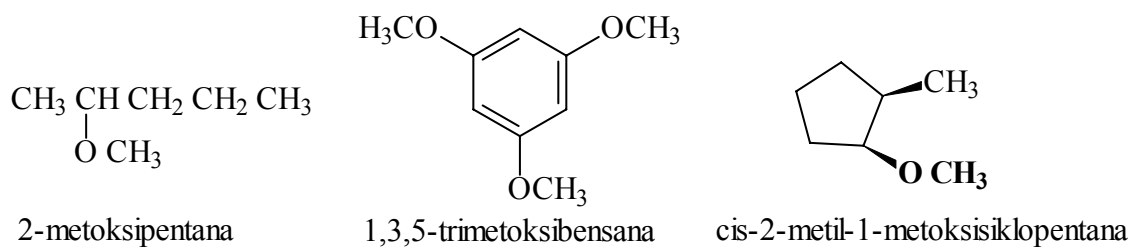
Eter yang dikenal sebagai anestetik umum, pada dasarnya merupakan salah satu senyawa dari satu **kelompok senyawa** eter, yaitu dietil eter. Secara umum suatu eter merupakan **dua gugus organik** yang **dihubungkan** oleh atom **oksigen**, sehingga sering dituliskan sebagai **R – O – R'**, R dapat berupa gugus yang sama atau gugus berbeda.

7.1 Tata nama

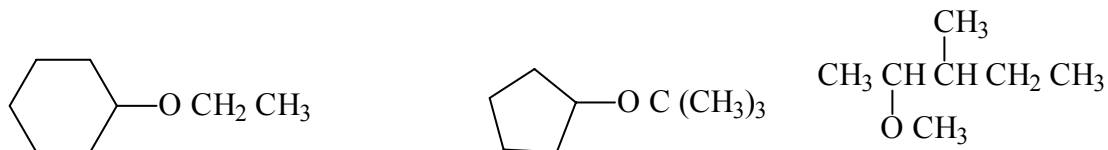
Eter diberi nama dengan nama setiap **alkil** atau **aril** yang diurutkan berdasarkan abjad ditambah kata **eter**.



Untuk eter yang lebih kompleks, seringkali gugus – **OR** yang lebih sederhana dianggap sebagai cabang (substituen) yang disebut gugus **alkoksi** dari suatu rantai utama.



Beri nama beberapa eter berikut:



Tuliskan struktur eter berikut:

dipropil eter, t-butil etil eter, 2-metoksipropena, disiklopropil eter

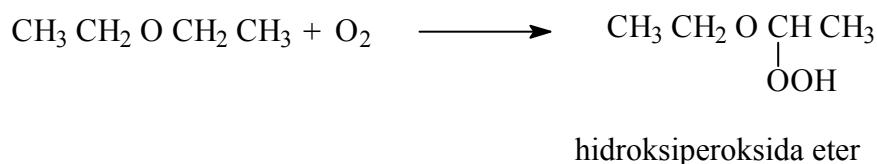
7.2 Sifat-sifat eter

Eter merupakan senyawa dengan bau (menyenangkan?), tidak berwarna, non polar, mempunyai massa jenis lebih kecil dari pada air dan mempunyai titik didih yang hampir sama dengan alkana yang jumlah atom karbonnya sama. Tidak dapat membentuk ikatan hidrogen dengan sesama molekul eter, tetapi dapat membentuk ikatan hidrogen dengan alkohol, sehingga eter dan alkohol rendah dapat saling melarutkan.

Dimetil eter cukup larut dalam air, tetapi eter yang lebih tinggi kelarutannya makin kecil. Eter sering digunakan sebagai pelarut organik non polar, karena bersifat inert, tidak bereaksi dengan asam dan basa encer, tidak bereaksi dengan zat pengoksidasi dan pereduksi yang umumnya digunakan dalam kimia organik dan tidak bereaksi dengan logam Na seperti halnya alkohol.

Etil eter sering digunakan sebagai pelarut dalam ekstraksi senyawa bahan alam, karena titik didihnya yang rendah memudahkan untuk dipisahkan dari ekstraksinya.

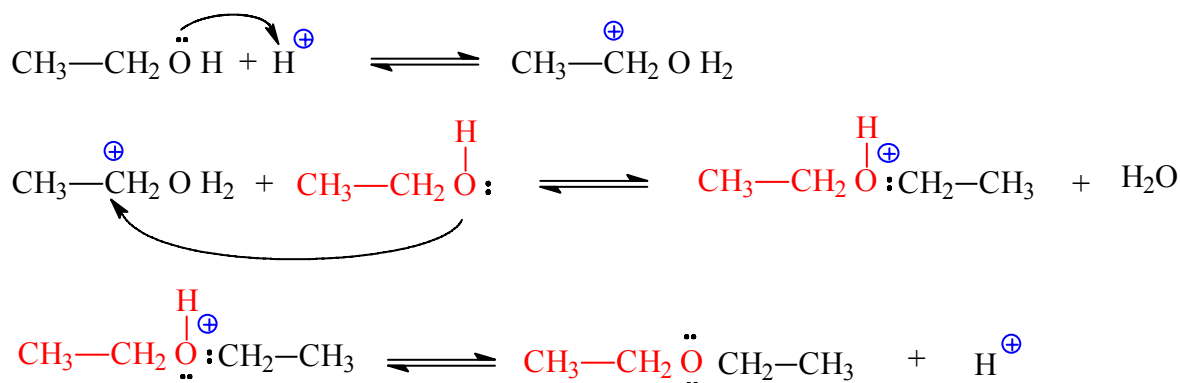
Satu hal yang perlu diperhatikan bila bekerja dengan eter adalah karena sifatnya yang mudah terbakar. Bila eter dibiarkan cukup lama dan berhubungan dengan udara (oksigen), dapat membentuk suatu **hidroperoksida eter** yang sangat mudah meledak. Hidroperoksida eter dapat dihilangkan dengan mengocok eter dengan fero sulfat.



7.3 Pembuatan eter

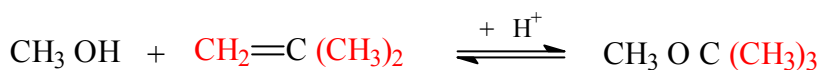
Dehidrasi alkohol primer

Proses pembuatan dietil eter, salah satu eter terpenting, adalah melalui dehidrasi etanol dengan asam sulfat pekat pada suhu 140°C, karena dehidrasi pada suhu yang lebih tinggi (180°C) menghasilkan etena. Pembentukan eter tersebut pada dasarnya mengikuti mekanisme reaksi S_N2. Pertama terjadi aktivasi melalui protonasi etanol diikuti substitusi gugus OH dengan OCH₂CH₃.



Reaksi dehidrasi alkohol di atas merupakan contoh pembuatan eter simetris (dua gugus R nya sama) dan pada umumnya hanya bekerja pada alkohol primer.

Untuk menghasilkan eter tidak simetris, misalnya pembuatan t-butil metil eter, suatu senyawa yang berfungsi untuk menaikkan angka oktan (sebagai pengganti tetra etil lead) suatu bahan bakar, adalah dengan adisi metanol kepada 2-metilpropena dengan katalis asam,

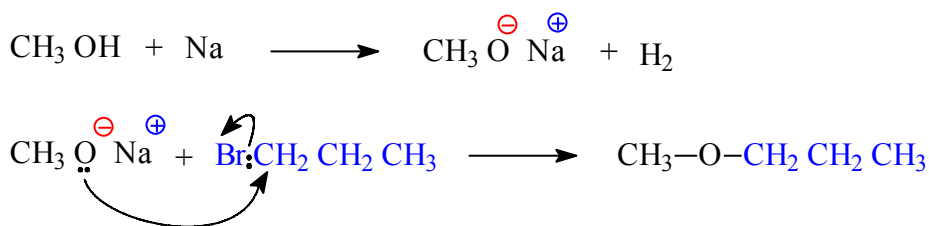


Tuliskan mekanisme reaksi addisi metanol ke pada 2-metilpropena di atas!

Sintesis Williamson

Sintesis eter unsimetris terpenting di laboratorium adalah sintesis Williamson. Sintesis ini terdiri dari dua tahap, yaitu reaksi pengubahan alkohol menjadi Na alkoksida dengan cara mereaksikannya dengan logam Na atau K atau hidrida logam, kemudian mereaksikan Na alkoksida dengan alkil halida berdasarkan mekanisme S_N2.

Misalnya, sintesis metil propil eter dapat dilakukan dengan reaksi berikut



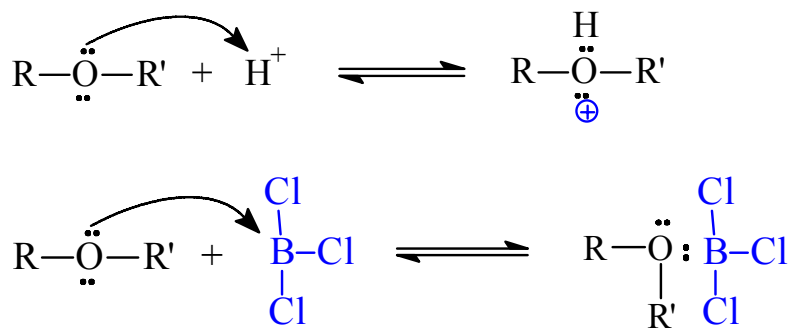
Tuliskan mekanisme reaksi

- sintesis Williamson metil propil eter dengan reaksi yang lain!
- sintesis propil eter
- sintesis williamson 3-metoksiheksana

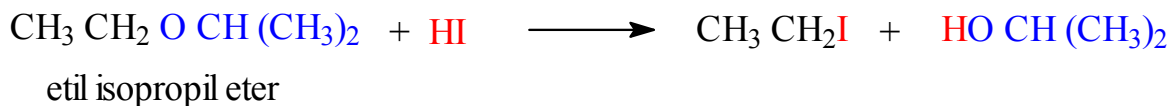
7.4 Reaksi-reaksi eter

Pemutusan ikatan C-O

Adanya dua pasang elektron bebas pada oksigen dalam eter, menjadikan eter dapat berfungsi sebagai basa (dapat memberikan pasangan elektron pada asam kuat). Misalnya



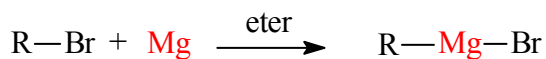
Setelah eter mengikat asam, maka ikatan C-O dalam eter mudah diputuskan melalui mekanisme S_N2 dengan nukleofil kuat seperti I⁻ dan Br⁻.



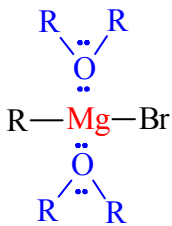
Tuliskan mekanisme reaksi di atas!

Reagen Grignard

Eter merupakan pelarut organik non polar, melarutkan alkil dan aril halida, terutama alkil bromida yang dapat bereaksi dengan logam Mg menghasilkan Mg-alkil bromida. Larutan Mg-alkil bromida dalam eter disebut dengan reagen Grignard.



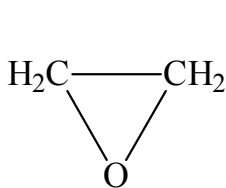
eter berfungsi menstabilkan R-Mg-Br dengan membentuk ikatan koordinasi, menggunakan pasangan elektron bebas yang terdapat pada oksigen



Dalam reagen Grignard, **R** menjadi bermuatan **negatif**, suatu **karbonion** yang dapat berfungsi sebagai basa kuat dan atau nukleofil, sehingga dapat bereaksi dengan asam lemah seperti air.

7.5 Eter siklis, epoksida dan eter crown (mahkota)

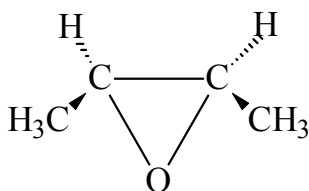
Epoksida atau **oksiran** adalah eter siklis dengan **cincin tiga atom** yang satu atomnya adalah **oksigen**.



etilena oksida

oksiran

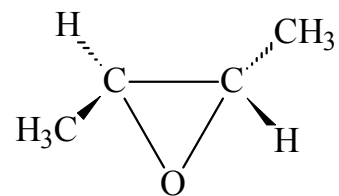
ttd = 13,5°C



cis-2-butenaoksida

cis-2,3-dimetil oksiran

ttd = 60°C



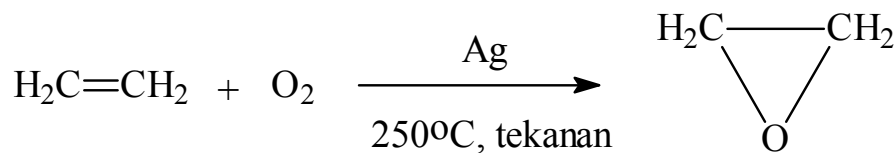
trans-2-butenaoksida

trans-2,3-dimetil oksiran

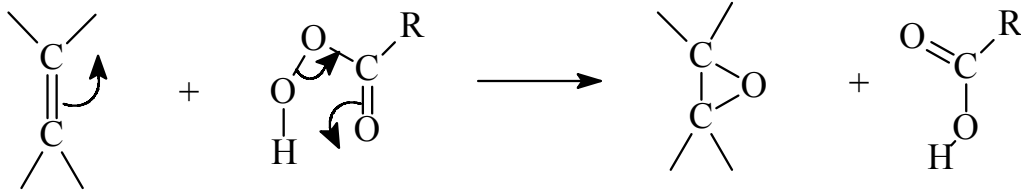
ttd = 54°C

Pembuatan epoksida

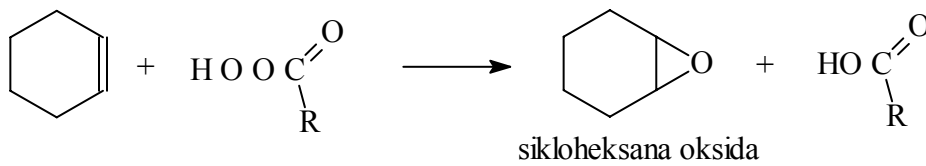
Epoksida yang paling banyak diproduksi adalah etilena oksida (oksiran), digunakan sebagai bahan polimer, disintesis melalui oksidasi etena dengan katalis Ag



Epoksida selain etilena oksida disintesis dari alkena dengan asam peroksi organik. Dalam industri biasanya digunakan asam peroksiasetat, sedangkan dalam laboratorium adalah asam m-kloroperoksibensoat



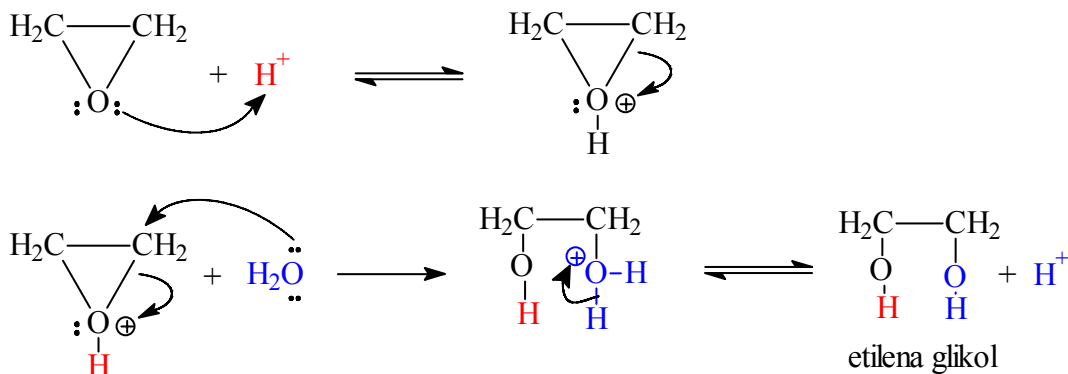
Contoh



Reaksi epoksida

Seperti pada siklopropana, cincin tiga atom dalam epoksida menyebabkan adanya tegangan dalam strukturnya, sehingga epoksida bersifat jauh lebih reaktif dari pada eter biasa dan reaksinya diikuti dengan pembukaan cincin.

Misalnya, reaksi dengan air dan dikatalis asam menghasilkan dietilena glikol, melalui mekanisme S_N2 .



Tuliskan mekanisme reaksi sikloheksana oksida dengan air dan dikatalis oleh asam!

Nukleofil lain, misalnya alkohol dan reagen Grignard, dapat bereaksi dengan epoksida mengikuti reaksi S_N2 yang sama seperti dengan air.

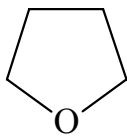
Tuliskan mekanisme reaksi yang dikatalis oleh asam antara etilena oksida dengan:

- metanol
- reagen Grignard fenil magnesium bromida
- etanol
- ammonia

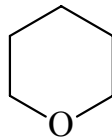
Epoksida tidak simetris juga bereaksi dengan nukleofil yang dikatalis oleh asam mengikuti mekanisme yang sama dengan etilena oksida.

Tuliskan mekanisme reaksi antara cis-2-butena oksida dengan metanol yang dikatalis oleh asam

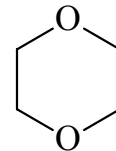
Eter siklis dengan cincin lingkaran lebih dari tiga atom adalah:



tetrahidrofuran (THF)
(oksolan)
ttd = 67°C



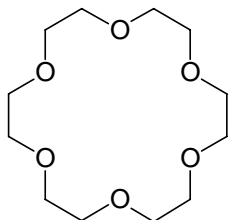
tetrahidropiran
(oksan)
ttd = 88°C



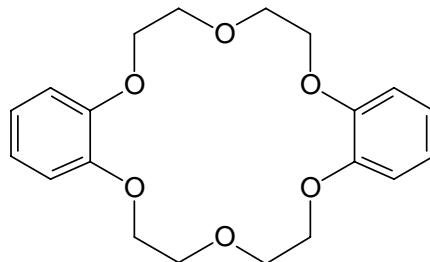
1,4-dioksan
ttd = 101°C

THF merupakan pelarut organik yang baik, dapat larut dalam air dengan segala perbandingan, pelarut reagen Grignard yang lebih baik dari dietil eter karena atom oksigen kurang terlindungi.

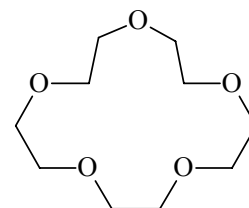
Senyawa eter makrosiklis (*crown ether*) merupakan cincin besar beratom banyak dari polieter, saat ini banyak disintesis terutama didisain untuk membantu kompleks dengan ion logam positif.



[18]crown-6

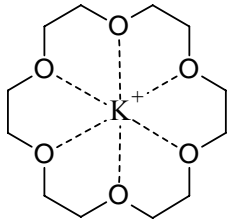


dibenzo[18]crown-6



[15]crown-5

[18]crown-6 digunakan karena larut dalam air tetapi tidak larut dalam bensena. Tetapi jika di dalam bensena dilarutkan sedikit [18]crown-6, kemudian dikocok dengan larutan KMnO_4 , maka didapatkan bahwa bensena dapat mengandung KMnO_4 (berwarna ungu), sehingga dapat digunakan sebagai zat pengoksidasi. Hal ini terjadi karena ion K^+ distabilkan oleh kemampuan [18]crown-6 mengkoordinasi ion K^+ .

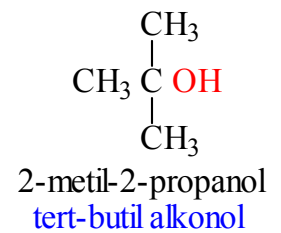
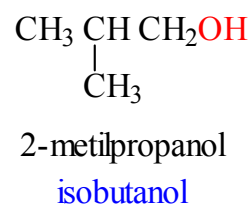
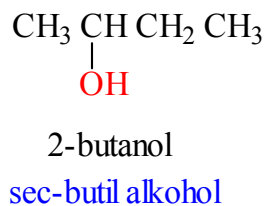
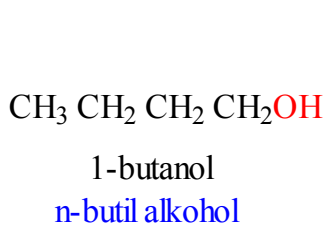
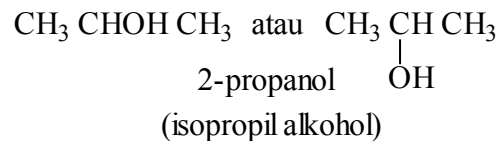
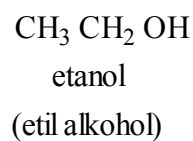
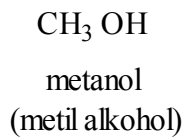


7.6 Alkohol

Alkohol memiliki struktur yang mirip dengan air, tetapi satu atom H diganti dengan gugus alkil, sehingga rumus umum alkohol adalah **R-OH** dan gugus hidroksil OH sebagai gugus fungsional. Jika gugus fungsional OH terikat pada **cincin aromatis** maka dihasilkan senyawa **fenol**.

7.7 Tatanama dan sifat-sifat alkohol

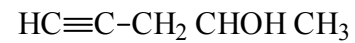
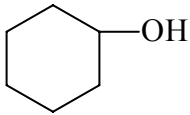
Nama sistimatis alkohol diturunkan dari **nama alkana** yang sesuai diakhiri dengan **ol**. Nama umum diturunkan dari nama alkil ditambah dengan kata alkohol, kata alkohol ditambahkan secara terpisah setelah nama alkil.



Alkohol dengan ikatan rangkap diberi nama dengan dua akhiran, prioritas gugus hidroksil lebih tinggi dari pada ikatan rangkap.



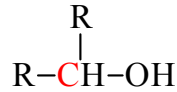
Tuliskan nama alkohol berikut:



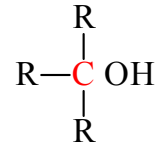
Tergantung pada jumlah atom karbon yang terikat pada atom karbon yang mengikat gugus hidroksil, maka alkohol dibedakan menjadi alkohol primer, sekunder atau tersier.



primer (1^o)

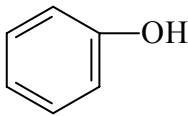


sekunder (2^o)

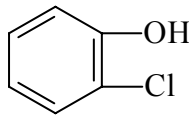


tersier (3^o)

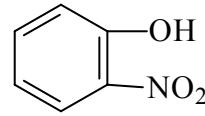
Jika gugus **hidroksil** terikat pada **cincin bensen**a, maka dihasilkan senyawa induk yang umumnya disebut **fenol**.



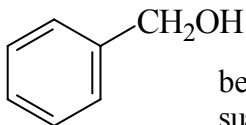
fenol



2-klorofenol



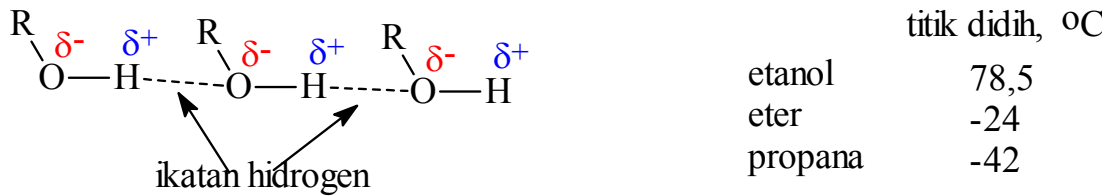
2-nitrofenol



bensil alkohol
suatu alkohol, bukan fenol

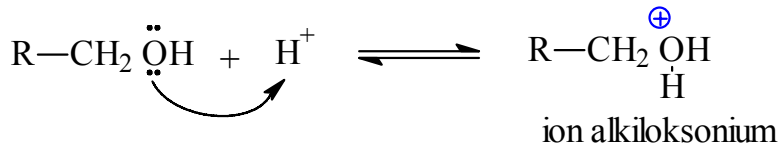
7.8 Sifat-sifat alkohol

Alkohol dapat membentuk ikatan hidrogen sesama molekul, karena ikatan O-H dipolarisasikan oleh atom oksigen yang mempunyai keelektronegatifan yang tinggi. Sehingga alkohol mempunyai titik didih yang lebih tinggi dari pada alkana atau eter yang jumlah atom karbonnya sama.

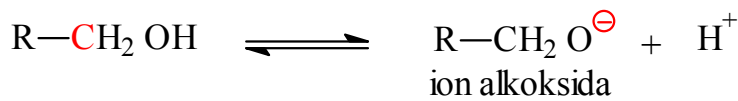


Metanol, etanol dan propanol larut dalam air dengan segala perbandingan, sedangkan alkohol yang lebih tinggi kelarutannya dalam air sangat kecil. Metanol, etanol dan propanol mempunyai kekuatan asam yang hampir sama dengan air.

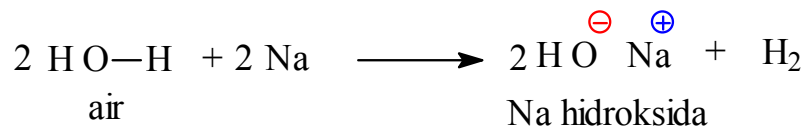
Dengan spesies yang lebih asam dari pada alkohol, maka terjadi kesetimbangan:



Alkohol dengan basa akan melepaskan H^+ dan menghasilkan ion alkoksida:

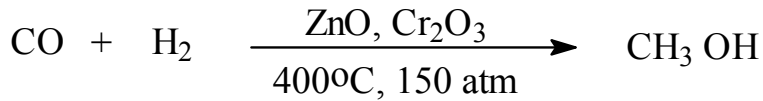


Ion alkoksida merupakan basa sangat kuat, larut dalam alkohol seperti halnya ion hidroksida dalam air, namun lebih kuat dari pada KOH atau NaOH. Maka, ion alkoksida dalam alkohol dapat dihasilkan dengan mereaksikan alkohol dengan logam aktif atau dengan hidrida, tidak dengan NaOH atau KOH.

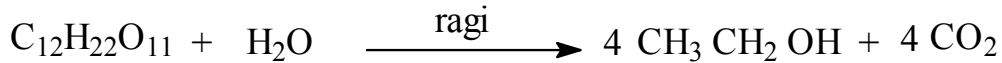


7.9 Pembuatan alkohol

Alkohol rendah ($C < 4$) merupakan yang banyak diproduksi karena digunakan sebagai bahan untuk pembuatan material lain yang bermanfaat. Produksi metanol yang mencapai 10 juta ton per tahun terutama dihasilkan dalam industri dari reaksi antara gas CO dan gas hidrogen yang dikatalis dengan $ZnO-Cr_2O_3$ pada suhu dan tekanan tinggi. Metanol terutama digunakan untuk membuat formaldehida dan sebagai pelarut. Sangat beracun bila dimakan.

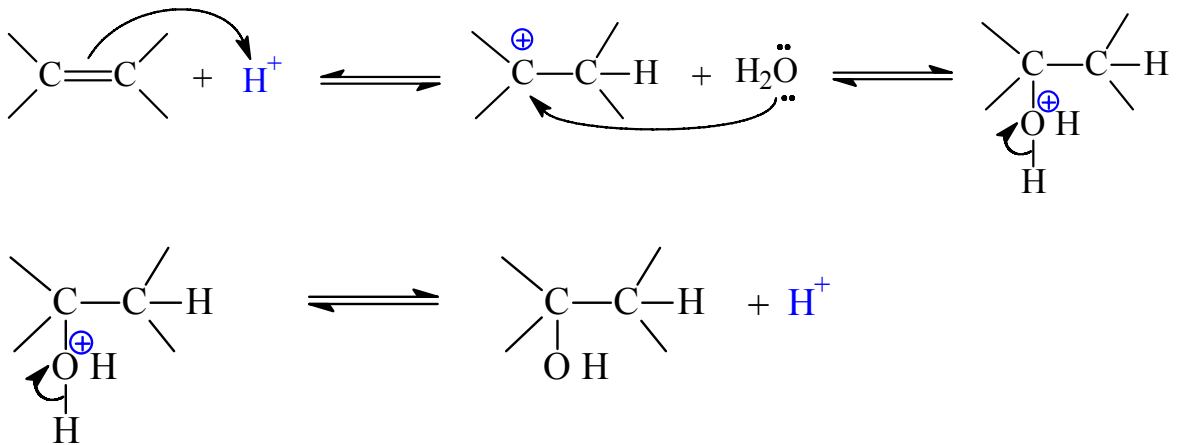


Etanol banyak dihasilkan dengan fermentasi karbohidrat dan dalam industri juga dihasilkan dari dehidrasi etilen glikol dengan asam sulfat. Etanol digunakan dalam jumlah besar sebagai pelarut, bahan bakar dan bahan untuk mensintesis senyawa lainnya.



Isopropil alkohol merupakan alkohol ketiga terbanyak diproduksi dengan hidrasi propena, digunakan sebagai bahan pembuat aseton dan eter.

Dalam laboratorium, alkohol dibuat dengan cara hidrasi alkena dengan katalis asam.



Alkohol dengan struktur khusus biasanya dibuat dalam laboratorium melalui reaksi addisi senyawa karbonil dengan reagen Grignard, yang akan dibahas lebih detail pada pokok bahasan aldehida dan keton.

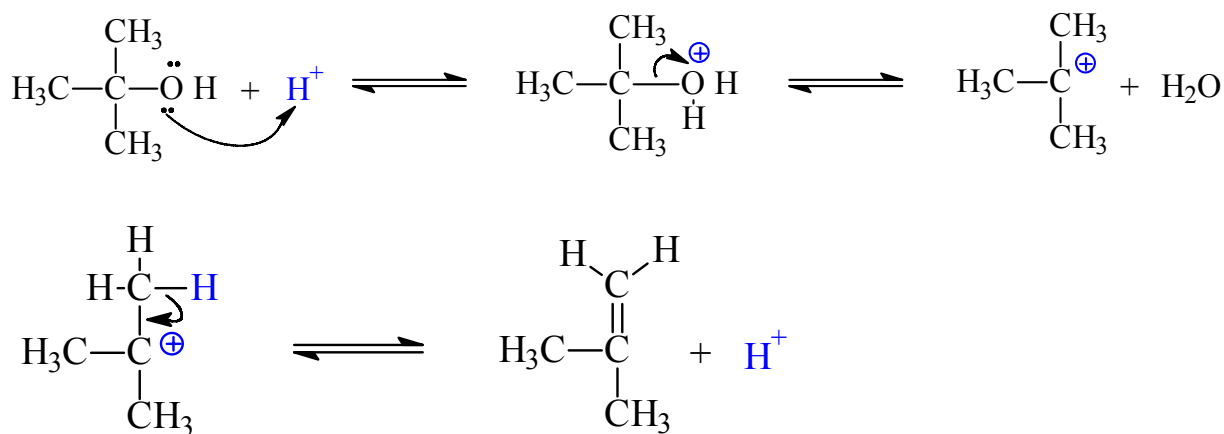
7.10 Reaksi-reaksi alkohol

1. Dehidrasi alkohol menggunakan asam sulfat pekat menghasilkan alkena.

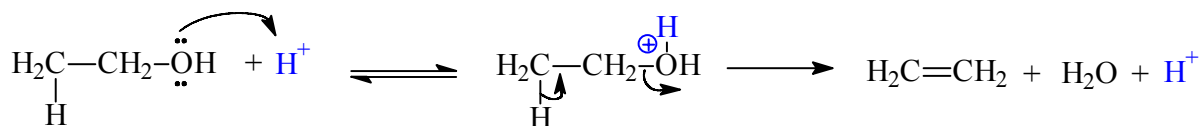
Reaksi dehidrasi alkohol dengan katalis asam pada kondisi yang tepat dapat menghasilkan reaksi eliminasi dan pada kondisi yang lainnya menghasilkan eter (alkohol primer).

Tergantung dari jenis alkoholnya, alkohol primer dan sekunder mengikuti E2 sedangkan alkohol tersier mengikuti E1.

E1, melalui terbentuknya karbokation.



E1, lepasnya proton dan air terjadi bersamaan

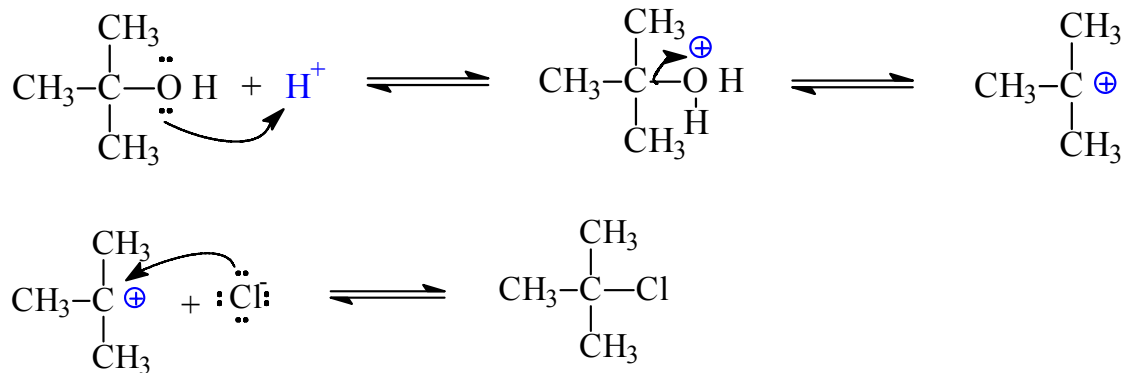


Dehidrasi alkohol tertentu dapat menghasilkan dua alkena berbeda, misalnya 2-metil-2-butanol menghasilkan 2-metil-1-butena dan 2-metil-2-butena (lebih dominan).

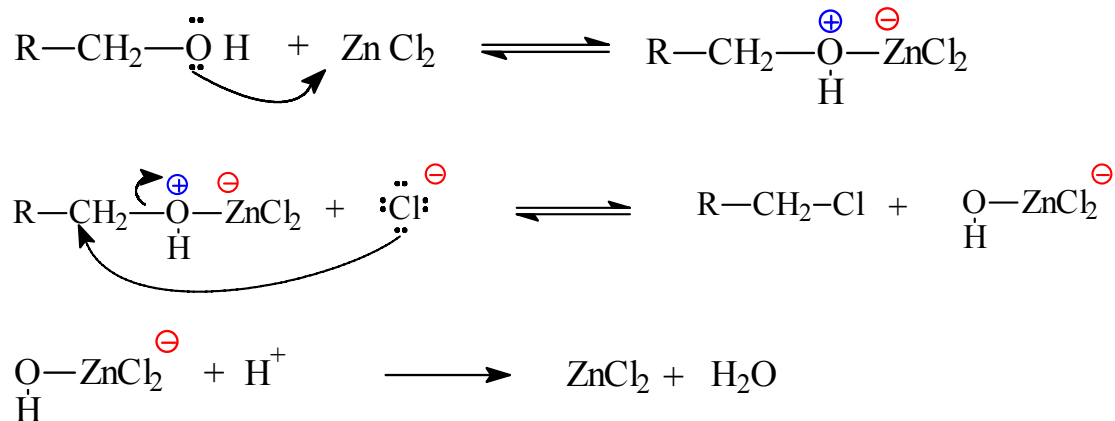
Tuliskan reaksi dehidrasi 2-metil-2-butanol.

2. Reaksi antara alkohol dengan hidrogen halida

Reaksi alkohol dengan hidrogen halida yang dikatalis oleh asam menghasilkan alkil halida dan merupakan suatu reaksi substitusi. Alkohol primer mengikuti mekanisme S_N2 , alkohol tersier dengan S_N1 , sedangkan alkohol sekunder bisa dengan S_N2 dan S_N1 . Alkohol tersier bereaksi dengan cepat, misalnya dengan mengocok ter-butyl alkohol dengan HCl pekat dalam beberapa menit akan dihasilkan tert-butyl klorida. Seperti sudah dijelaskan dalam bahasan sebelumnya, bahwa alkil halida mempunyai massa jenis lebih besar dari 1 g/ml dan tidak dapat larut dalam air, maka hasil reaksi substitusi di atas mudah dipisahkan.

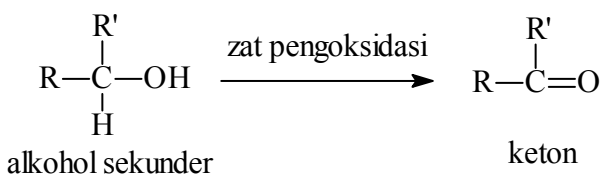
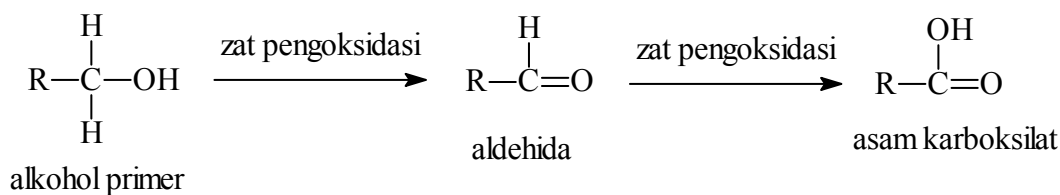


Sedangkan reaksi alkohol sekunder dengan hidrogen halida berjalan lambat dan memerlukan katalis asam Lewis seperti ZnCl_2 . Asam Lewis akan berikatan dengan oksigen alkohol dengan menggunakan pasangan elektron yang disediakan oleh atom oksigen dan membentuk suatu kompleks. Masuknya nukleofil Cl^- kepada atom yang mengikat OH terjadi secara serempak.

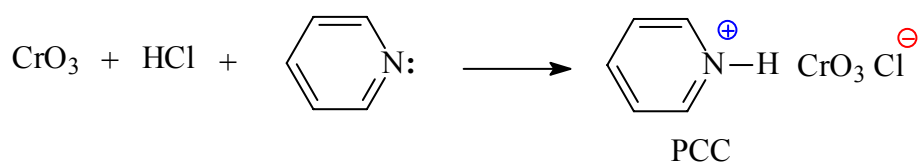


Reaksi oksidasi alkohol

Alkohol yang mengikat atom hidrogen pada atom karbon yang mengikat gugus hidroksil (alkohol primer dan sekunder) dapat dioksidasi menjadi senyawa karbonil (dalam reaksi organik, oksidasi sering dikaitkan dengan peristiwa yang berhubungan dengan lepasnya hidrogen (proton)). Alkohol primer menghasilkan aldehida dan alkohol sekunder menghasilkan keton. Aldehida dengan sangat mudah dapat mengalami oksidasi lebih lanjut menghasilkan asam karboksilat. Pengoksidasi yang sering digunakan dalam laboratorium adalah CrO_3 . Jika oksidasi alkohol primer diharapkan hanya menghasilkan aldehida, maka digunakan reagen PCC (piridin kloro kromat).



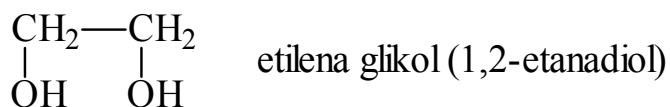
PCC dapat dibuat dengan melarutkan CrO_3 ke dalam asam klorida dan kemudian ditambah piridin.



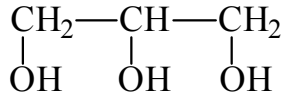
Oksidasi alkohol primer dengan reagen PCC dilakukan dalam larutan CH_2Cl_2 .

Diol dan poliol

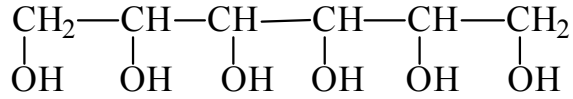
Alkohol yang mengandung dua gugus hidroksil pada dua atom karbon yang bersebelahan disebut glikol, suatu diol.



Alkohol dengan tiga atau lebih gugus hidroksil yang penting adalah:



gliserol



sorbitol

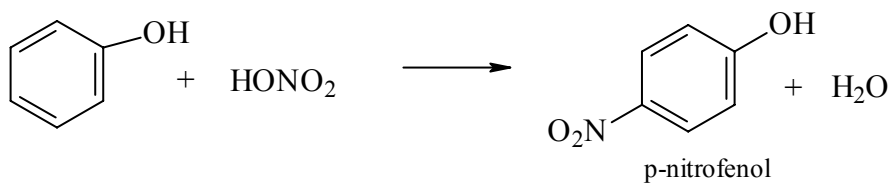
Etilena glikol banyak digunakan sebagai bahan campuran untuk air radiator dan sebagai pembentuk polimer.

Gliserol, merupakan cairan yang cukup kental, berasa manis dan titik didih tinggi (290°C). Dapat memberi efek sejuk bila dirasa, maka digunakan sebagai campuran obat batuk, sabun mandi dan sabun cukur, juga digunakan untuk melembabkan tembakau. Jika gliserol direaksikan dengan asam nitrat pekat dihasilkan nitrogliserin, digunakan sebagai bahan peledak.

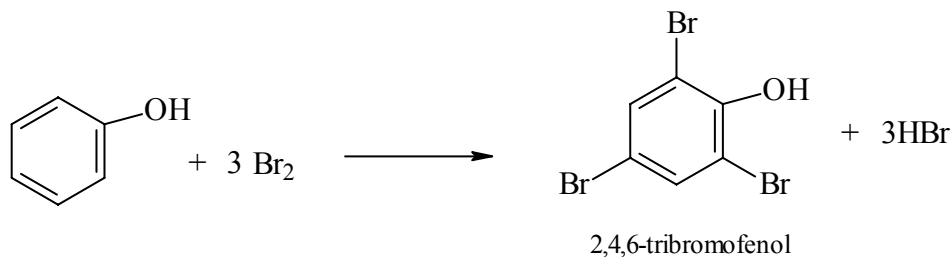
Sorbitol yang berasa semanis gula dan larut dalam air, sehingga banyak digunakan sebagai pemanis pasta gigi, permen dan pengganti gula bagi penderita kencing manis.

Reaksi fenol

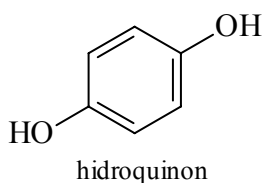
Gugus hidroksil dalam fenol bersifat mengaktifkan cincin aromatik, sehingga memudahkan reaksi terhadap cincin benzena. Misalnya, reaksi brominasi dapat dengan mudah terjadi dengan mereaksikan fenol dengan air brom dan reaksi nitrasi terjadi dengan mencampurkan fenol dalam larutan encer asam nitrat encer.



dan



Cincin bensen dari fenol juga mudah dioksidasi, misalnya dengan membiarkan fenol dalam udara akan menghasilkan 1,4 dihidroksibensen (hidroquinon)

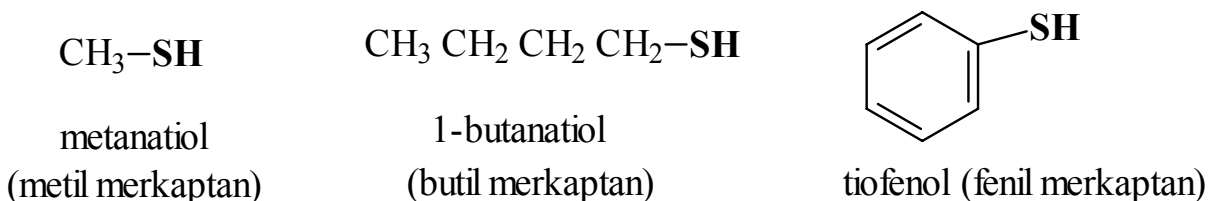


7.11 Tiol, Thioeter atau Sulfida dan disulfida

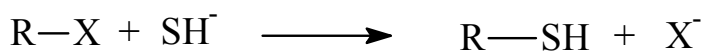
Jika oksigen dalam eter diganti dengan belerang, maka dihasilkan suatu thioeter.



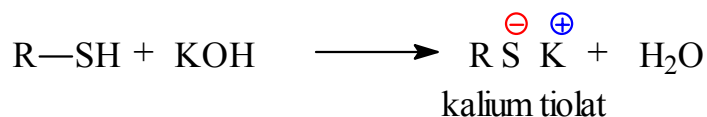
Belerang juga dapat mengganti oksigen dalam beberapa struktur senyawa organik. Gugus **—SH** disebut gugus **sulfhidril** dan merupakan gugus fungsional yang disebut **tiol**. Tiol diberi nama mirip dengan alkohol. Tiol disebut juga **merkaptan**, perhatikan contoh:



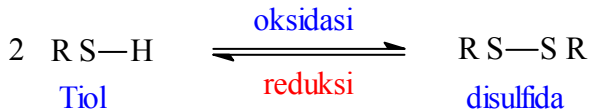
Alkanatiol mempunyai bau busuk, dapat dibuat dengan reaksi substitusi alkil halida dengan ion hidrogen sulfida atau tiourea dengan alkil halida (kemudian dihidrolisis dengan asam).



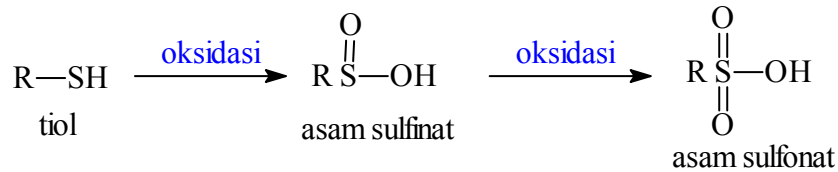
Alkanatiol bersifat asam sejuta kali lebih kuat dari pada alkohol yang sesuai, sehingga dapat bereaksi dengan basa kuat menghasilkan tiolat (alkohol tidak dapat bereaksi!)



Tiol dapat dioksidasi dengan mudah menjadi disulfida dengan pengoksidasi sedang, misalnya peroksida atau iodium dan disulfida dapat direduksi balik menjadi tiol



Dengan pengoksidasi sedang atau kuat yang direaksikan berlebih, tiol dan disulfida akan dioksidasi menjadi asam sulfinat dan asam sulfonat,



Soal-soal

- Tuliskan struktur senyawa berikut:
 - 2,2-dimetil-1-butanol
 - Natrium etoksida
 - trans-3-metilsikloheksanol
 - 3-metoksi-1-butanol
 - etilena glikol dimetil eter
- Tuliskan nama dan struktur semua isomer alkohol dan eter dengan rumus $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$
- Tuliskan reaksi yang mungkin terjadi antara:
 - etil eter dengan asam sulfat pekat dingin
 - dibutil eter dengan NaOH panas
 - metil propil eter dengan HBr panas
- Diantara kalium tert-butoksida dan natrium etoksida, manakah yang bersifat basa lebih kuat?
- Tuliskan struktur dan nama senyawa yang diperoleh jika 1-propanol direaksikan dengan:
 - Natrium, kemudian 1-bromobutana
 - Asam sulfat pekat pada suhu 140°C
 - HBr pekat (dengan refluks)

Buku acuan

1. Solomons, T.W.G., 1982, *Fundamentals of Organic Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc. New York, USA.
2. Marc Loudon, G., 1995, *Organic Chemistry*, 3rd ed., The Benjamin/Cummings Publishing Company, Inc., USA
3. Morrison Boyd, 1991, *Organic Chemistry* 5th, Allyn and Bacon Inc, London
4. Harold Hard, 1991, *Organic Chemistry; a Short Course*, 9th ed, Houghton Mifflin Company, Boston