

BIODATA PENULIS



Prof. Dr. Ruslin Hadanu, S.Pd., M.Si merupakan Alumnus Program Studi Pendidikan Kimia, Fakultas Keguruan dan Ilmu Pendidikan, Universitas Pattimura Ambon (1998), Magister Ilmu Kimia Program Pascasarjana UGM Yogyakarta (2004), dan Program Doktor Ilmu Kimia di UGM Yogyakarta (2008), serta meraih jabatan Guru Besar dalam Bidang Kimia

Organik di Universitas Pattimura pada Tahun 2015 di usia yang tergolong muda (42 Tahun).

Riwayat Jabatan Profesional beliau adalah mantan Direktur Lembaga Pengelola, Penelitian dan Pengkajian (**LP3M**) Universitas Darussalam (2009-2011), Ketua Pengelola Program Pengakuan Pengalaman Kerja dan Hasil Belajar (**PPKHB**) S1 Guru dalam Jabatan Kabupaten Buru (2010-2014) FKIP Universitas Pattimura, Pelaksana Tugas Dekan di FTI Universitas Sembilanbelas November Kolaka (Desember 2014-2015), Wakil Rektor Bidang Akademik di Universitas Sembilanbelas November Kolaka (November 2014-Februari 2019 dan Februari 2019-Sekarang).

Tulisan dalam Buku ini merupakan inti sari dari berbagai kajian literature dan hasil penelitian beliau selama ini yang dijabarkan secara konstruktif agar para pembaca dapat memahami konsep-konsep materi **Senyawa Organik** yang merupakan landasan utama cabang ilmu Kimia Organik.



ISBN 978-623-7045-57-1



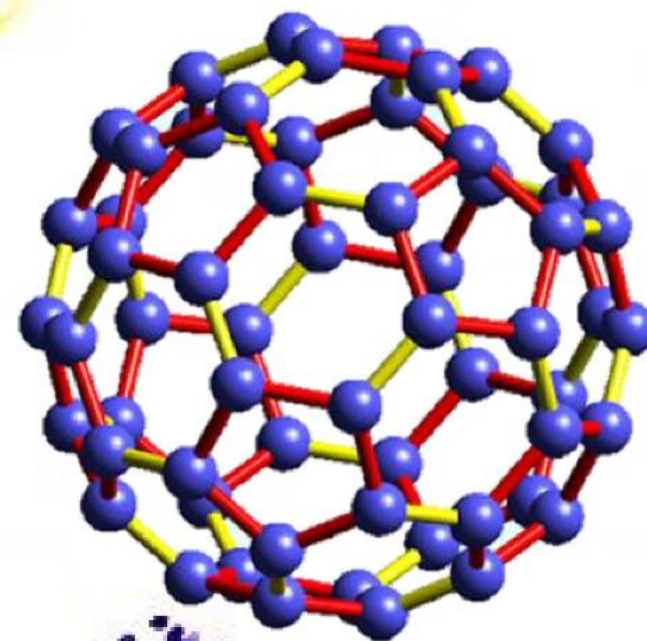
KIMIA ORGANIK
(Pengantar, Sifat, Struktur Molekul, Tata Nama, Reaksi, Sintesis, dan Kegunaan)

Prof. Dr. Ruslin Hadanu, S.Pd., M.Si

Prof. Dr. Ruslin Hadanu, S.Pd., M.Si

KIMIA ORGANIK

(Pengantar, Sifat, Struktur Molekul, Tata Nama, Reaksi, Sintesis, dan Kegunaan)



No. ISBN : 978-623-7045-57-1

Prof. Dr. Ruslin Hadanu, S.Pd., M.Si

KIMIA ORGANIK

**(Pengantar, Sifat, Struktur Molekul, Tata
Nama, Reaksi, Sintesis, dan Kegunaan)**

**Jilid 1
Edisi Pertama**

Cetakan Pertama

**Penerbit Leisyah
Makassar 2019**

Prof. Dr. Ruslin Hadanu, S.Pd., M.Si
KIMIA ORGANIK (Pengantar, Sifat, Struktur Molekul, Tata
Nama, Reaksi, Sintesis, dan Kegunaan)
Jilid 1 Edisi Pertama, Makassar, Leisyah, 2019
332 Hlm : 23 x 15 cm
Lay Out/ DESAIN Cover : Leisyah

Hak Cipta dilindungi Undang-Undang (UU. Nomor 6 Tahun 1982)

1. Barang siapa dengan sengaja dan tanpa hak mengumumkan atau memperbanyak suatu ciptaan atau memberi izin untuk itu, dipidana dengan penjara paling lama tujuh (7) tahun dan atau denda paling banyak Rp. 100.000.000 (Seratus Juta Rupiah).
 2. Barang siapa dengan sengaja menyiarkan, memamerkan, mengedarkan atau menjual kepada umum suatu ciptaan atau barang hasil pelanggaran Hak Cipta sebagaimana dimaksud dalam pasal (1) dipidana dengan pidana penjara paling lama lima (5) tahun dan atau denda paling banyak Rp. 50.000.000 (Lima Puluh Juta Rupiah).
-

Diterbitkan ;
“Leisyah”
Makassar

No. ISBN : 978-623-7045-57-1

Kata Pengantar

Alhamdulillah, akhirnya naskah buku ini dapat diselesaikan oleh penulis. Ada beberapa alasan yang mendorong penulis berusaha menerbitkan buku ini. *Pertama*, isi buku ini sebagian merupakan dari hasil penelitian yang telah dilakukan oleh penulis sebelumnya serta kajian dari berbagai buku dan atikel yang relevan. Penerbitan buku ini dimaksudkan agar hasil penelitian tersebut memberi manfaat maksimal bagi pengembangan ilmu kimia, khususnya bidang kimia organik.

Alasan *kedua*, buku ini disajikan dalam bentuk bab-bab yang setiap babnya hanya berisi satu jenis golongan senyawa organik dan terdiri sub-sub bab yang membahas tentang pengantar, klasifikasi senyawa, tata nama, sifat fisik dan karakteristik senyawa, sifat kimia, reaksi kimia senyawa, sintesis senyawa, isomeri, serta sumber dan kegunaan dari setiap golongan senyawa. Kebanyakan buku kimia organik tidak ditulis dalam bentuk bab seperti dalam buku ini, sehingga hal ini menjadi alasan penulis dalam menerbitkan buku ini untuk meningkatkan pemahaman para mahasiswa dan para pembaca dalam memahami seluk-beluk masing-masing jenis golongan senyawa organik. Buku ini direncanakan memuat semua golongan senyawa organik, tetapi karena keterbatasan waktu, maka pada kesempatan ini hanya kami mampu menulis 10 bab yang terdiri dari pengantar senyawa organik dan 9 jenis golongan senyawa organik. Pembahasan beberapa jenis golongan senyawa organik lain yang belum sempat disajikan pada buku ini akan dibahas pada jilid 2 buku ini yang dalam waktu dekat akan terbit.

Dalam kesempatan ini, perkenankan penulis mengucapkan terima kasih kepada segenap Rektor Universitas Sembilanbelas November Kolaka yang telah memberikan motivasi kepada penulis untuk menyelesaikan naskah buku ini. Ungkapan terima kasih tidak lupa pula kami haturkan kepada seluruh dosen dan staf Program studi Pendidikan Kimia serta semua pihak yang telah mendukung kami dalam menyusun naskah buku ini. Secara khusus kami haturkan terima kasih atas bantuan penerbit yang telah menerbitkan buku ini dan memberikan rekomendasi bahwa buku ini telah memenuhi syarat untuk diterbitkan.

Sebagai ungkapan terima kasih diberikan kepada kedua almarhum orang tuaku, mertuaku, istri saya tercinta *Andi Kumala Dewi, S.Kg*, ananda tersayang *Khairul Azzam Ar-razy Hadanu*,

Khairul Muzamil Az-zaky Hadanu, Khairul Fawwaaz Asshafi Hadanu, Khairul Izzat Assyauqi Hadanu, dan Khairul Muflih Adzra Hadanu serta kepada semua guruku atas dorongan dan motivasi selama ini, semoga Allah menerima amalan ibadah dan mengampuni dosa-dosa kami semua, aamiin.

Terakhir, kami menyadari tidak ada gading yang tak retak, tidak ada tulisan manusia yang sempurna karena manusia juga tidak sempurna dan karena itu saran dan kritik dari pembaca buku ini sangat kami nantikan untuk kesempurnaan buku ini pada edisi berikutnya.

Kolaka, Mei 2019

DAFTAR ISI

	Halaman
HALAMAN JUDUL	i.
KATA PENGANTAR	iii.
DAFTAR ISI	iii.
GLOSARIUM	vii.
BAB 1 STRUKTUR MOLEKUL ORGANIK	1.
1.1 Pengantar	1.
1.2 Sejarah Perkembangan Kimia Organik	2.
1.3 Lambang dan Struktur Lewis	3.
1.4 Ikatan Molekul Organik	6.
1.5 Hibridisasi sp^3 , sp^2 , dan sp	7.
1.6 Struktur Kekule	15.
1.7 Struktur Resonansi	23.
1.8 Penggambaran Struktur Molekul Organik	23.
1.9 Daftar Pustaka	27.
BAB 2 SENYAWA ALKANA	29.
2.1 Pengantar	29.
2.2 Nomenklatur Senyawa Alkana	30.
2.3 Aturan Penamaan Senyawa Alkana	31.
2.4 Isomer Senyawa Alkana	34.
2.5 Sifat-Sifat Fisik Senyawa Alkana	38.
2.6 Sifat Kimia Senyawa Alkana	41.
2.7 Struktur dan Hibridisasi Senyawa Alkana	42.
2.8 Konformasi Senyawa Alkana	43.
2.9 Reaksi Senyawa Alkana	47.
2.10 Sintesis Senyawa Alkana	51.
2.11 Kegunaan dan Dampak Senyawa Alkana	53.
2.12 Daftar Pustaka	54.
BAB 3 SENYAWA SIKLOALKANA	56.
3.1 Pengantar	56.
3.2 Tata Nama Senyawa Sikloalkana	57.
3.3 Sifat-Sifat Fisik Sikloalkana	60.
3.4 Tarikan, Kestabilan Cincin, dan Konformasi Siklo- alkana	61.
3.5 Isomer Senyawa Sikloalkana	69.
3.6 Hidrokarbon Cincin Besar	73.
3.7 Senyawa Hidrokarbon Siklik Cincin Terpadu	73.
3.8 Senyawa Bisiklik alkana	75.
3.9 Reaksi Senyawa Sikloalkana	77.

3.10	Sintesis Senyawa Sikloalkana	79.
3.11	Kegunaan Senyawa Sikloalkana	83.
3.12	Daftar Pustaka	83.
BAB 4	SENYAWA ALKENA	85.
4.1	Pengantar	85.
4.2	Ikatan dalam Alkena	86.
4.3	Tata Nama Senyawa Alkena	87.
4.4	Sifat-sifat Fisik Alkena	89.
4.5	Sifat-sifat Kimia Senyawa Alkena	90.
4.6	Isomeri dalam Alkena	94.
4.7	Penentuan Adanya Ikatan Rangkap	96.
4.8	Reaksi-Reaksi Senyawa Alkena	97.
4.9	Sumber dan Kegunaan Alkena	112.
4.10	Daftar Pustaka	112.
BAB 5	SENYAWA ALKUNA	114.
5.1	Pengantar	114.
5.2	Ikatan Senyawa Alkuna	115.
5.3	Tata Nama Senyawa Alkuna	117.
5.4	Sifat Fisik Senyawa Alkuna	119.
5.5	Keasaman Senyawa Alkuna	120.
5.6	Reaksi Kimia Senyawa Alkuna	122.
5.7	Sintesis Senyawa Alkuna	132.
5.8	Isomeri Senyawa Alkuna	132.
5.9	Sumber dan Kegunaan Senyawa Alkuna	134.
5.10	Daftar Pustaka	135.
BAB 6	SENYAWA ALKOHOL	137.
6.1	Pengantar	137.
6.2	Klasifikasi Senyawa Alkohol	138.
6.3	Tata Nama Senyawa Alkohol	138.
6.4	Sifat Fisik dan Karakteristik Senyawa Alkohol	141.
6.5	Keasaman Senyawa Alkohol	142.
6.6	Reaksi Kimia Senyawa Alkohol	143.
6.7	Sintesis Senyawa Alkohol	151.
6.8	Isomeri Senyawa Alkohol	161.
6.9	Sumber dan Kegunaan Senyawa Alkohol	163.
6.10	Daftar Pustaka	164.

BAB 7 SENYAWA FENOL	166.
7.1 Pengantar	166.
7.2 Klasifikasi Senyawa Fenol	167.
7.3 Tata Nama Senyawa Fenol	170.
7.4 Sifat Fisik dan Karakteristik Senyawa Fenol	172.
7.5 Sifat Kimia Senyawa Fenol	173.
7.6 Reaksi Kimia Senyawa Fenol	180.
7.7 Sintesis Senyawa Fenol	186.
7.8 Isomeri Senyawa Fenol	188.
7.9 Sumber dan Kegunaan Senyawa Fenol	190.
7.10 Daftar Pustaka	190
BAB 8 SENYAWA ETER	192.
8.1 Pengantar	192.
8.2 Klasifikasi Senyawa Eter	193.
8.3 Tata Nama Senyawa Eter	196.
8.4 Sifat Fisik dan Karakteristik Senyawa Eter	198.
8.5 Sifat Kimia Senyawa Eter	200.
8.6 Reaksi Kimia Senyawa Eter	200.
8.7 Sintesis Senyawa Eter	203.
8.8 Isomeri Senyawa Eter	205.
8.9 Sumber dan Kegunaan Senyawa Eter	205.
8.10 Daftar Pustaka	206.
BAB 9 SENYAWA ALDEHID	208.
9.1 Pengantar	208.
9.2 Klasifikasi Senyawa Aldehid	209.
9.3 Tata Nama Senyawa Aldehid	209.
9.4 Sifat Fisik dan Karakteristik Senyawa Aldehid	211.
9.5 Sifat Kimia Senyawa Aldehid	212.
9.6 Reaksi Kimia Senyawa Aldehid	215.
9.7 Sintesis Senyawa Aldehid	243.
9.8 Isomeri Senyawa Aldehid	243.
9.9 Sumber dan Kegunaan Senyawa Aldehid	244.
9.10 Daftar Pustaka	244.
BAB 10 SENYAWA KETON	246.
10.1 Pengantar	246.
10.2 Klasifikasi Senyawa Keton	247.
10.3 Tata Nama Senyawa Keton	248.
10.4 Sifat Fisik dan Karakteristik Senyawa Keton	249.
10.5 Sifat Kimia Senyawa Keton	250.

10.6	Reaksi Kimia Senyawa Keton	252.
10.7	Sintesis Senyawa Keton	273.
10.8	Isomeri Senyawa Keton	281.
10.9	Sumber dan Kegunaan Senyawa Keton	284.
10.10	Daftar Pustaka	304.

GLOSARIUM

- Aktif optis; *optically active* : Sifat suatu bahan yang mampu memutar bidang getaran cahaya terpolarisasi, baik ke kiri maupun ke kanan.
- Alat ekstraksi Soxhlet; *Soxhlet extraction apparatus* : Alat yang terdiri atas tiga bagian, yaitu bawah, tengah, dan atas; bagian bawah: larutan ditampung dan dididihkan untuk menguapkan pelarut; bagian tengah: bahan padat dalam tabung terbuat dari bahan kertas saring, bertemu dengan uap pelarut atau pelarut panas; bagian atas: kolom pendingin untuk mengembunkan uap pelarut yang akan tertampung di bagian tengah.
- Alifatik; *aliphatic* : Senyawa karbon dengan rantai terbuka.
- Alisiklik; *alicyclic* : Senyawa organik yang mengandung lingkaran jenuh, misalnya sikloheksana dan turunannya.
- Alkali; *alkali* : Hidroksida dari logam Li, Na, K, Rb, dan Cs (logam-logam golongan I dalam sistem berkala); kadang-kadang karbonat logam-logam ini dan amonia juga termasuk.
- Aprotik; *aprotic* : tidak mengandung, tidak memberi, atau tidak menerima proton.
- Asam Lewis; *Lewis acid* : Senyawa yang dapat menerima pasangan elektron; misalnya, BF_3 jika menerima pasangan elektron dari amino akan membentuk senyawa koordinasi NH_3BF_3 .
- Atom asimetrik; *asymmetric atom* : Atom dalam senyawa dengan ikatan tunggal dengan gugus-gugus yang berlainan; misalnya, nitrogen asimetrik $\text{N}(\text{X})(\text{Y})(\text{Z})$, karbon asimetrik $\text{C}(\text{U})(\text{X})(\text{Y})(\text{Z})$.
- Basa Lewis; *Lewis base* : Senyawa yang dapat menyumbangkan

	pasangan elektron.
Bentuk enol; enol form	: keton (dan aldehida) R_1CH_2COR dapat memiliki bentuk enol $R_1CH=COHR$ (en = ikatan rangkap, -ol = gugus hidroksil).
Bentuk kursi; <i>chair form</i>	: bentuk biduk.
Biosintesis; <i>biosynthesis</i>	: Pembentukan senyawa kimia dalam sel-sel hidup.
Dehalogenasi; <i>dehalogenation</i>	: Proses membuang atom halogen dari dalam molekul suatu senyawa.
Dehidrasi; <i>dehydration</i>	: Proses membuang molekul air dari hablur atau senyawa; contoh: dehidrasi alkohol yang memberikan alkena atau eter.
Dehidrohalogenasi; <i>dehydrohalogenation</i>	: Proses membuang satu atom hidrogen dan satu atom halogen dari dalam molekul suatu senyawa; misalnya, bromoalkana menjadi alkena.
Dekarboksilasi; <i>decarboxylation</i>	: Proses membuang gugus $-COOH$ dari dalam molekul suatu senyawa organik.
Depolarisasi; <i>depolarization</i>	: Pengawakutuban.
Diazo; <i>diazo</i>	: Kata yang menunjukkan adanya gugus $-N-N-$
Efek pelarut; <i>solvent effect</i>	: Pengaruh pelarut pada suatu besaran, misalnya laju suatu reaksi.
.Eksitasi; <i>excitation</i>	: Penambahan energi kepada suatu sistem sehingga sistem itu berpindah dari keadaan energi dasar ke keadaan energi yang lebih tinggi, yang disebut keadaan eksitasi; apabila sistem itu sebuah atom, maka tambahan energi itu mengakibatkan pindahnya elektron ke lintasan dengan energi yang lebih tinggi.
Ekstrak; (1) <i>extract</i> (2)	: (1) sediaan farmasi yang diperoleh dari

<i>extracts</i>	jaringan hewan atau tumbuhan, dengan berbagai cara; misalnya ekstrak hati, (2) sari tanaman yang dikeringkan atau dipekatkan.
Ekstraksi; <i>extraction</i>	: Proses memisahkan suatu penyusun yang diinginkan dari penyusunpenyusun lain dalam suatu campuran; biasanya digunakan pelarut, tetapi juga cara mekanis (pemerasan).
Elektrofilik; <i>Electrophilic</i>	: Suka akan muatan negatif; dalam reaksi substitusi elektrofil aromatik, misalnya reaksi $C_6H_6 + Br_2$; ion bromonium (Br^+) memasuki inti benzena karena mencari muatan negatif.
Elektrofil/ keelektrofilan; <i>Electrophilicity</i>	: besar kecilnya sifat menyukai atau mencari muatan negatif, dari pereaksi-pereaksi elektrofil.
Elektron-pi; <i>pi-electron</i>	: Dalam atom: elektron valensi dengan orbital p yang telah siap untuk membentuk ikatan-pi; dalam molekul: elektron yang telah membentuk ikatan-pi; ikatan-pi terbentuk oleh dua orbital p (satu dari masing-masing atom) sejajar yang bertumpang-tindih secara adu sisi.
Elektron-sigma; <i>sigma-electron</i>	: Elektron valensi di alam sebuah molekul; ikatan sigma berbentuk bulat panjang dan bersumbukan garis antar atom.
Elektronegatif; (1) <i>electronegative</i> (2) <i>electronegativity</i>	: (1) memiliki kecenderungan besar untuk membentuk ion negatif; unsur yang paling elektronegatif ialah fluorin dan oksigen, (2) kemampuan menarik muatan negatif; diukur dalam elektronvolt dan selisih energi ikatan A-B dengan rata-rata energi ikatan A-A dan B-B .
Elektropositif; <i>electropositive</i>	: mudah melepas elektron dan menjadi bermuatan positif

-Enol; pengenolan; <i>enolization</i>	: Proses mengisomerkan suatu senyawa karbonil untuk memiliki bentuk enol; pengenolan.
Etilasi; <i>ethylation</i>	: Reaksi memasukkan gugus etil ke dalam suatu senyawa.
Filtrat; <i>filtrate</i>	: Cairan tertampung setelah melewati saringan.
Formilasi; <i>formylation</i>	: Pemasukan gugus formil (-CHO) ke dalam molekul organik.
Gaya Van der Waals; <i>Van der Waals force</i>	: Gaya-tarik antara atom molekul gas, yang disebabkan oleh interaksi momen dwikutub tak kekal molekul-molekul itu.
Gugus fungsi; <i>functional group</i>	: Gugus atom dalam molekul yang menentukan ciri atau sifat utama senyawa itu sehingga senyawa ini digolongkan pada kelompok tertentu, misalnya, gugus OH pada atom karbon jenuh menggolongkan senyawa itu dalam kelompok alkohol.
Halogenasi; <i>Halogenation</i>	: Pemasukan atom halogen ke dalam molekul organik, baik dengan cara adisi maupun dengan cara substitusi.
Heterolisis; <i>heterolysis</i>	: Penguraian molekul menjadi dua bagian yang dilihat dari segi muatan listrik, bagian-bagian ini tidak sama.
Hibridisasi; <i>hybridization</i>	: Kombinasi matematis antara beberapa orbital yang menghasilkan orbital-orbital baru dengan jumlah yang sama dengan jumlah semula (pembentukan orbital hibrid).
Hidrasi; <i>hydration</i>	: Bersenyawa/bereaksi dengan air meskipun tidak perlu harus terbentuk hidrat.
Hidrogenasi; <i>hydrogenation</i>	: Proses bersenyawa/bereaksinya suatu zat dengan hidrogen.
Hidrokarbon;	: Senyawa yang terdiri atas karbon dan

<i>hydrocarbon</i>	hidrogen; yang tersederhana ialah gas metana.
Hidrolosis; <i>hydrolysis</i>	: Reaksi penguraian oleh air, baik untuk senyawa anorganik, organik, maupun reaksi dengan melibatkan enzim.
Hiperkonjugasi; <i>hyperconjugation</i>	: Juga disebut resonans tanpa ikatan; dalam salah satu struktur resonans, suatu ikatan dianggap tidak ada.
Homolisis; <i>homoolysis</i>	: Penguraian dengan terbelahnya suatu ikatan menjadi dua bagian, yang dilihat dari segi muatan listriknya sama.
Ikatan hidrogen; <i>hydrogen bond</i>	: Ikatan lemah yang terjadi bila hidrogen dari molekul yang satu ditarik cukup kuat oleh sebuah atom dari molekul yang lain A-H.....O-B; dikatakan bahwa A dan B terikat dengan ikatan hidrogen; A dan B juga dapat berupa bagian-bagian dari sebuah molekul, hal ini ikatan disebut ikatan hidrogen intramolekul.
Ion katbonium; <i>carbonium ion</i>	: Ion organik bermuatan positif, terutama apabila muatan itu berada pada atom karbonnya.
Isomerisme; <i>isomerism</i>	: Gejala atau adanya senyawa yang rumusnya sama dengan senyawa lain, tetapi letak relatif atom-atomnya di dalam molekul berbeda sehingga sifat fisika dan kimianya juga berbeda; contoh: isomerisme struktur, isomerisme geometris, dan isomerisme ruang.
Isomerisme ruang; <i>stereoisomerism</i>	: Adanya dua molekul atau lebih, yang sama struktur kimianya, tetapi berbeda sikap atau orientasinya dalam ruang; isomerisme ruang, antara lain isomerisme geometris (misalnya isomerisme <i>cis-trans</i>), isomerisme optis (biasanya molekul itu memiliki atom karbon taksimetris).

Karbanion; <i>carbanion</i>	: Ion organik bermuatan negatif, terutama bila muatan itu berada pada salah satu atom karbonnya.
Karboksilasi; <i>carboxylation</i>	: Reaksi pembentukan gugus -COOH atau -COOM (M+ logam); umumnya dengan mereaksikan CO ₂ pada senyawa logam-organik (RLi atau RMgBr).
Katalis; <i>catalyst</i>	: (1) Zat dalam jumlah kecil yang menunjukkan efek katalis; juga disebut katalisator, (2) efek yang dihasilkan oleh sejumlah kecil zat pada berlangsungnya suatu reaksi kimia; setelah reaksi berakhir zat itu kelihatan tidak berubah atau tidak muncul dalam hasil reaksi utama.
Kadaan peralihan; <i>transition state</i>	: Dalam teori kinetika kimia; keadaan peralihan atau kompleks leraktifkan, merupakan satuan yang terbentuk seketika karena bertemunya molekulmolekul pereaksi yang memiliki energi pengaktifan yang diperlukan; satuan ini kemudian terurai dengan laju khusus, membentuk basil reaksi.
Klorinasi; <i>chlorination</i>	: proses menjenuhkan suatu zat dengan klorin, memasukkan klorin dalam suatu senyawa, terutama menukarganti H dengan Cl dalam senyawa organik.
Kondensasi; <i>condensation</i>	: Perpaduan molekul yang sama atau tak sama; biasanya disertai dengan pembebasan molekul air atau semacamnya (HCl, NH ₃ . dll).
Kondensasi aldol; <i>aldol condensation</i>	: Reaksi kondensasi senyawa karbonil, dengan adanya asam atau basa, yang membentuk suatu aldol (aldehida yang memiliki gugus hidroksil).

Konformasi; <i>conformation</i>	: Penataan ruang dari atom-atom dalam molekul kovalen, dengan catatan bahwa rotasi mengelilingi ikatan tunggal dimungkinkan, jika rotasi ini benar-benar bebas, maka akan terdapat tak terhingga jumlah konformasi sebuah molekul dan molekul dengan mudah berubah dari konformasi yang satu ke konformasi yang lain; pada praktiknya rotasi itu dirintangi, misalnya, oleh halangan sterik, faktor sterik (ruang) ini menyebabkan hanya ada beberapa konformasi yang disukai; misalnya, molekul etana mempunyai dua konformasi: konformasi goyang (<i>staggered conformation</i>) dan konformasi jejal (<i>eclipsed conformation</i>); sikloheksana mempunyai dua konformasi: biduk dan kursi.
Liofilik; <i>lyophilic</i>	: Menarik cairan; sifat partikel dalam sistem koloid (padat dalam cair), yang menarik cairan pendispersi; bila cairan ini air, disebut hidrofilik
Liofobik, <i>lyophobic</i>	: Menolak cairan; sifat partikel dalam sistem koloid (padat dalam cair) yang menolak cairan pendispersi; bila cairan ini air, disebut hidrofobik
Mekanisme serempak; <i>concerted mechanism</i>	: Mekanisme yang di dalamnya dua ikatan dibentuk atau diputuskan secara serentak; mekanisme ini merupakan varian dari mekanisme bertahap; misalnya, dalam menerangkan reaksi adisi-1,4 (Diels-Alder)
Mesomerisme; <i>mesomerism</i>	: Peristiwa atau keadaan yang menunjukkan adanya bentuk meso
Meta-; <i>meta-</i>	: Awalan yang berasal dari bahasa Yunani kuno, yang menunjukkan: (1) posisi-1,3 dalam cincin benzena; (2) perubahan, pertukaran, atau alih bentuk; (3) bentuk polimer

	(metaldehida); (4) asam yang kurang mengandung atom hidrogen dan oksigen dalam perbandingan 2:1, misalnya asam metafosfat (HPO_3); (5) turunan senyawa rumit, misalnya metaprotein
Metamerisme; <i>metamerism</i>	: Isomerisme yang terjadi karena pergerakan elektron atau sebuah atom sehingga isomer yang satu dengan yang lain hanya berbeda karena posisi gugus-gugus, sedangkan ikatan utamanya masih sama; contoh $\text{RNHC}=\text{NR}'$ dan $\text{R}'\text{NHC}=\text{NR}$; lihat juga tautomerisme
Metilasi; <i>methylation</i>	: proses menggantikan atom H dengan gugus $-\text{CH}_3$
Monomer; <i>monomer</i>	: Zat yang partikel-partikelnya terdiri atas satu molekul tunggal; istilah yang digunakan untuk membedakan dari zat dengan susunan kimia yang sama, tetapi tiap partikelnya terdiri atas beberapa molekul (dimer, trimer, polimer)
Multiplet; <i>multiplet</i>	: Garis spektrum yang, jika diamati dengan lebih saksama, terdiri atas 4 garis atau lebih
Nitrasi; <i>nitration</i>	: Pemasukan gugus $-\text{NO}_2$ (nitro) ke dalam molekul organik; biasanya dengan menggunakan asam nitrat atau campuran asam sulfat dan asam Nitrat
Nukleofil; <i>nucleophile</i>	: Partikel (molekul atau ion) yang cenderung mencari bagian positif molekul lain di dalam suatu reaksi; misalnya, $-\text{OH}$ dalam reaksi dengan alkil halide
Nukleofilik; <i>nucleophilic</i>	: Sifat atau kecenderungan mencari muatan positif; reaksi nukleofii ialah

	reaksi antara sebuah nukleofii dengan molekul lain yang lebih besar; molekul lain ini biasanya elektrofil
Pasangan elektron bebas; <i>lone pair electron</i>	: Pasangan elektron di dalam sebuah molekul, yang tidak digunakan untuk membentuk ikatan, jadi hanya dimiliki oleh sebuah atom di dalam molekul itu
Polaritas; (1) <i>polarity</i> (2) <i>polarizability</i>	: (1) Ukuran untuk penunjuk sifat bahwa sesuatu itu memiliki sepasang kutub (2) Besarnya mo men dwikutub sebuah molekul, yang dihasilkan oleh medan listrik sebesar 1 satuan.
Polimer; <i>polymer</i>	: (1) senyawa yang terbentuk dari gabungan dua molekul atau lebih senyawa lain; perbandingan banyaknya unsur tetap; contoh; paraformaldehida dari tiga molekul formaldehida; (2) tiap-tiap anggota deret senyawa yang terbuat dari penyusun yang sama berdasarkan ikatan kovalen contoh PVC (polivinil klorida).
Polimerisasi; <i>polymerization</i>	: Reaksi penggabungan dua molekul atau lebih dari suatu senyawa membentuk senyawa baru; senyawa baru ini dapat diuraikan menjadi senyawa semula, dapat pula tidak.
Radikal; <i>radical</i>	: Kumpulan atau gugus atom yang terlibat dalam reaksi kimia sebagai satu satuan; radikal bebas biasanya memiliki elektron takberpasangan, netral, atau bermuatan listrik
Reaksi kondensasi; <i>condensation reaction</i>	: Dalam reaksi ini dua molekul atau lebih, sama, serupa, ataupun tidak, bergabung menjadi sebuah molekul yang lebih rumit, disertai pembebasan molekul air, alkohol, HCl, atau semacamnya.
Rendemen; <i>yield</i>	: Perbandingan hasil reaksi sebenarnya dan hasil reaksi teoretis, dinyatakan dalam %

Resonansi; <i>resonance</i>	: Banyak molekul yang dapat dinyatakan oleh beberapa rumus bangun; bangun molekul sebenarnya ialah mirip semua rumus itu; dikatakan bahwa molekul itu beresonans di antara rumus-rumus itu.
Retro-; <i>retro</i>	: Awalan yang menyatakan mundur atau di belakang.
Rumus empiris; <i>empirical formula</i>	: Dalam rumus empiris hanya ditunjuk macam-macam atom dan jumlah (relatif)nya tanpa ditunjuk penggugusan (gugus fungsinya).
Rumus kimia; <i>chemical formula</i>	: gabungan lambang kimia untuk menyatakan susunan molekul, senyawa, atau campuran.
Semi-; <i>semi-</i>	: Awalan yang berarti 'setengah' atau kurang sempurna'.
Senyawa aromatik; <i>aromatic compound</i>	: Senyawa karbon yang memiliki satu lingkaran benzena atau lebih; senyawa aromatik dicirikan oleh adanya elektron- <i>pi</i> yang sangat terdelokalisasi; banyaknya elektron- <i>pi</i> adalah $2n + 2$, sedangkan molekulnya harus datar.
Senyawa heterosiklis; <i>heterocyclic compound</i>	: Senyawa yang memiliki bentuk cincin dan cincin ini terbentuk dari atom-atom yang berlainan, misalnya piridin.
Siklik; <i>cyclic</i>	: Senyawa karbon dengan rantai tertutup.
Siklisasi; <i>cyclization</i>	: Pembentukan cincin dalam senyawa organik.
Solvolisis; <i>solvolysis</i>	: Proses bereaksinya molekul pelarut dan molekul zat terlarut; proses ini dapat Menghasilkan suatu kompleks (solvat). dapat pula mengakibatkan penguraian bila pelarut itu ialah air, maka disebut hidrolisis.
Spin; <i>spin</i>	: Perputaran mengelilingi sumbu sendiri.

Stereoisomerisme; <i>stereoisomerism</i>	: Lihat isomerisme ruang
Stereokimia; <i>stereochemistry</i>	: Cabang kimia yang mempelajari susunan ruang dari atom-atom dalam molekul, baik yang kompleks maupun yang sederhana, serta pengaruhnya terhadap sifat fisika dan kimia
Sterik; <i>steric</i>	: Berkenaan dengan letak di dalam ruang; misalnya, perintang sterik ialah rintangan bagi suatu reaksi kimia karena penataan atom dalam ruang dalam molekul adalah demikian rupa sehingga merintanginya terlaksananya salah satu tahap dari reaksi itu.
Struktur Lewis	: Struktur titik elektron yang menunjukkan pasangan elektron ikatan atom-atom dalam suatu molekul dan pasangan elektron sunyi yang mungkin ada dalam molekul.
Tak reversibel; <i>irreversible</i>	: Tidak dapat balik secara langsung, misalnya reaksi kimia; lihat lebih lanjut proses terbalikkan.
Tautomerisme; <i>tautomerism</i>	: Isomerisme yang terjadi karena berpindahnya atom atau gugus sehingga ikatan juga berubah; masing-masing isomer menunjukkan sifat kimia yang berbeda.
Valensi; <i>valence</i>	: Bilangan yang menyatakan kesanggupan bersenyawa suatu unsur dengan unsur lain; kesanggupan bergabung atom hidrogen diambil sama dengan satu; pada umumnya valensi adalah bilangan bulat dari 1 hingga 8; menurut konsep elektron, valensi berasal dari elektron valensi; valensi positif adalah jumlah elektron yang dapat diberikan oleh suatu atom, sedangkan valensi negatif ialah jumlah elektron yang dapat diterima oleh suatu atom; contoh: Be bervalensi +2

dan oksigen bervalensi -2.

BAB 1

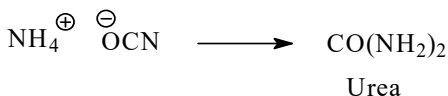
STRUKTUR MOLEKUL SENYAWA ORGANIK

- 1.1 Pengantar
- 1.2 Sejarah Perkembangan Kimia Organik
- 1.3 Lambang dan Struktur Lewis
- 1.4 Ikatan Molekul Organik
- 1.5 Hibridisasi
- 1.6 Struktur Kekule
- 1.7 Struktur Resonansi
- 1.8 Penggambaran Struktur Molekul Organik
- 1.9 Daftar Pustaka

1.1 Pengantar

Kebanyakan para ahli saat dulu menyangka bahwa hanya makhluk hidup sajalah yang dapat membentuk senyawa karbon. Ada anggapan bahwa senyawa organik hanya dapat terjadi dalam tubuh organisme hidup saja, bahkan ada dugaan bahwa senyawa karbon yang terdapat dalam tubuh manusia, hewan dan tanaman yang dinamakan senyawa organik itu hanya terbentuk di dalam makhluk hidup melalui proses biosintesis. Dugaan tersebut menyebabkan ahli kimia terdahulu tidak mencoba membuat senyawa organik di Laboratorium, tetapi hanya melakukan ekstraksi, pemurnian dan analisis dari zat yang berasal dari tanaman dan hewan. Selanjutnya, ada pendapat yang menyatakan bahwa senyawa organik hanya terdapat dan hanya dapat dibuat dari makhluk hidup terbukti tidak benar. Teori tersebut terbantahkan, ketika Michael Chevreul (1816) menemukan sabun sebagai hasil reaksi antara basa dengan lemak hewani. Lemak hewani dapat dipisahkan dalam beberapa senyawa organik murni yang disebut dengan asam lemak. Untuk pertama kalinya satu senyawa organik (lemak) diubah menjadi senyawa lain (asam lemak dan gliserin) tanpa intervensi dari energi vital. Beberapa tahun kemudian,

teori vitalitas semakin melemah ketika Friedrich Wohler (1828) mampu mengubah garam anorganik, ammonium sianat, menjadi senyawa organik yaitu urea yang sebelumnya telah ditemukan dalam urin manusia¹.



Senyawa Anorganik Senyawa Organik

Gambar 1.1 Reaksi pembentukan urea

1.2 Sejarah Perkembangan Kimia Organik

Kemajuan dalam penerapan kimia organik menunggu perkembangan teori struktur atom dan molekul serta pengertian mengenai ikatan dalam senyawa kimia. Kimia modern dapat dikatakan dimulai pada awal abad ke 19 dengan diperkenalkannya teori atom Dalton. Pembagian antara berbagai disiplin kimia dianggap tak penting waktu itu².

Ilmu kimia organik berkembang pesat seiring dengan perkembangan ilmu teknologi lainnya serta melalui percobaan-percobaan para ahli kimia. Ahli kimia yang berasal dari Perancis bernama Louis Pasteur (1822-1895) telah mengenali pengaruh struktur molekul individual pada gabungan beberapa molekul. Pada tahun 1848 mampu memisahkan senyawa rasemat asam tartarat menjadi (+) dan (-) berdasarkan sifat kristalnya. Kedua senyawa memiliki sifat fisika dan kimia yang sama, tetapi ada perbedaan dalam sifat optik. Keduanya memutar bidang polarisasi cahaya, dengan kata lain mempunyai **keaktifan optik**. Kekuatan rotasi kedua senyawa memiliki nilai absolut yang sama, namun tandanya berlawanan. Karena molekul berada bebas dalam larutan, perbedaan ini tidak dapat dijelaskan karena perbedaan struktur kristal. Sayangnya waktu itu, walaupun teori atom sudah ada, teori valensi belum ada. Dengan kondisi seperti ini Pasteur tidak dapat menjelaskan penemuannya.

Pada tahun 1860-an, ahli kimia Jerman Johannes Adolf Wislicenus (1835-1902) menemukan bahwa dua jenis asam laktat yang diketahui waktu itu keduanya adalah asam α -hidroksipropoat $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$, bukan asam β -hidroksipropoat $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$. Berdasarkan hal tersebut konsep baru untuk stereoisomer harus dibuat untuk menjelaskan fenomena ini. Konsep baru ini menyatakan bahwa kedua

senyawa yang memiliki rumus struktur yang sama dalam ruang dua dimensi dapat menjadi stereoisomer bila susunan atom-atomnya pada ruang tiga dimensi².

Selanjutnya, tahun 1874, van't Hoff dan Le Bel secara independen mengusulkan teori atom karbon tetrahedral. Menurut teori ini, kedua asam laktat dapat digambarkan, di mana salah satu asam laktat adalah bayangan cermin dari asam laktat satunya. Dengan kata lain, hubungan kedua senyawa tersebut seperti hubungan tangan kanan dan tangan kiri, biasa disebut antipoda atau enantiomer. Berkat teori van't Hoff dan Le Bel, bidang kimia baru stereokimia, berkembang dengan cepat³.

Senyawa asam laktat memiliki atom karbon pusat yang mengikat empat atom atau gugus yang berbeda. Atom karbon semacam ini disebut dengan atom karbonasimetrik atau atom C kiral. Umumnya, jumlah stereoisomer akan sebanyak 2^n , di mana n adalah jumlah atom karbon asimetrik. Asam tartarat memiliki dua atom karbon asimetrik. Namun, karena keberadaan simetri molekul, jumlah stereoisomernya kurang dari 2^n , dan lagi salah satu stereoisomer secara optik tidak aktif. Semua fenomena ini dapat secara konsisten dijelaskan dengan teori atom karbon yang berbentuk tetrahedral.

Selanjutnya, pada tahun 1928, seorang ahli kimia yang masih muda yaitu Friedrich Wohler asal Jerman secara kebetulan telah membuat urea yaitu senyawa penting yang terpat dari urin dengan cara memanaskan zat anorganik ammonium sianat. Sejak kejadian itu, para ahli kimia mulai mensintesis senyawa organik dari senyawa anorganik, dan sekaligus menggugurkan anggapan bahwa senyawa organik hanya dapat terdapat dalam tubuh organisme hidup saja. Berdasarkan kenyataan tersebut, sebutan kimia organik tidak tepat lagi dan sebaiknya diubah menjadi kimia karbon. Walaupun demikian, karena cabang ilmu ini telah lama dan disebut kimia organik, selain sebutan yang benar kimia karbon, nama kimia organik masih digunakan sampai sekarang.

1.3. Lambang dan Struktur Lewis

1.3.1 Lambang Lewis

Lewis pada tahun 1916, telah mengemukakan teori ikatan dalam molekul organik berdasarkan aturan oktet yaitu atom C, N, O dan F stabil, jika elektron terluarnya sebanyak 8 elektron pada saat membentuk senyawa. Struktur Lewis umumnya digunakan untuk menggambarkan distribusi elektron valensi

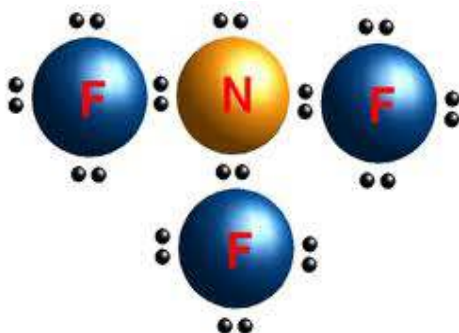
pada suatu molekul organik. Pada molekul organik yang mengandung heteroatom, struktur Lewis digunakan untuk menghitung jumlah pasangan elektron bebas (*lone pairs electron*) dan jumlah pasangan elektron ikatan pada atom-atom yang lain. Pengetahuan tentang penggambaran struktur Lewis dari suatu atom yang berikatan sangat dibutuhkan oleh kajian tersebut. Untuk menggambarkan ikatan kimia dalam suatu molekul, biasanya digunakan lambang Lewis. Lambang Lewis suatu unsur adalah lambang kimia unsur tersebut yang dikelilingi oleh elektron.

Li	[He]2s ¹	Li [•]
Be	[He]2s ²	•Be•
B	[He]2s ² 2p ¹	•B•
C	[He]2s ² 2p ²	•C•
N	[He]2s ² 2p ³	•N•
O	[He]2s ² 2p ⁴	•O•
F	[He]2s ² 2p ⁵	•F•
Ne	[He]2s ² 2p ⁶	•Ne•

Gambar 1.2 Lambang Lewis

1.3.2 Struktur Lewis

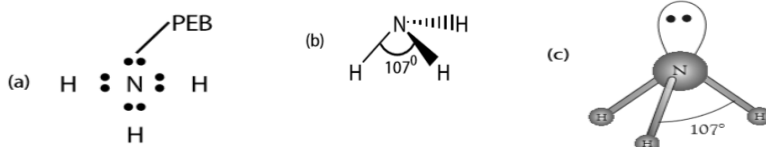
Penggunaan bersama pasangan elektron dalam ikatan kovalen dapat dinyatakan dengan **struktur Lewis**. Struktur Lewis menggambarkan jenis atom-atom dalam molekul dan bagaimana atom-atom tersebut terikat satu sama lain. Struktur Lewis dari molekul NF₃ dapat dilihat pada Gambar 1.2. Dari struktur Lewis NF₃ pada Gambar 1.2 terlihat adanya sejumlah pasangan elektron. Pasangan elektron tersebut dapat dibedakan menjadi dua, yakni: (1) pasangan elektron ikatan adalah pasangan elektron yang digunakan bersama, (2) pasangan elektron bebas adalah pasangan elektron yang tidak digunakan dalam ikatan.



Sumber: <http://ashadisasongko.staff.ipb.ac.id/files/2012/02/KIMIA-ORGANIK-I.pdf>.

Gambar 1.3 Struktur Lewis

Kajian lain pada molekul NH_3 dengan atom pusat N dan memiliki 5 elektron valensi. Rumus Lewis molekul NH_3 ditunjukkan oleh Gambar 1.4a. Pada atom N terdapat empat pasang elektron dalam kulit valensi. Tiga pasang merupakan pasangan elektron ikatan (PEI) dengan atom H dan satu pasang merupakan pasangan elektron bebas (PEB). Antara keempat pasang elektron dalam kulit valensi atom N terjadi tolakan satu sama lain sedemikian rupa sehingga dicapai tolakan minimum antara pasangan elektron tersebut. Berdasarkan data empirik, diketahui bahwa molekul NH_3 berbentuk limas alas segitiga dengan sudut ikatan 107° Gambar 1.4b. Bagaimana fakta ini dapat dijelaskan?



Gambar 1.4 a. Struktur Lewis NH_3 , (b) bentuk molekul NH_3 (trigonal piramidal) (c) struktur ruang pasangan elektron dalam kulit valensi atom N (tetrahedral)

Oleh karena terdapat empat pasang elektron dalam kulit valensi atom N, maka struktur ruang pasangan elektron yang paling mungkin adalah tetrahedral. Bentuk ini dapat diterima, seperti terlihat pada Gambar 1.4c. Akan tetapi, sudut ikatan dalam NH_3 tidak sesuai dengan sudut tetrahedral, yakni 109° . Jika tolakan antarpasangan elektron dalam kulit valensi atom N sama besar maka sudut ikatan harus 109° . Oleh karena faktanya 107° , ada perbedaan kekuatan tolakan antara PEI dan PEB, di mana PEB menolak lebih kuat dari PEI sehingga sudut ikatan di antara

ketiga PEI lebih kecil dari sudut ikatan tetrahedral. Hipotesis tersebut ternyata sangat tepat dan beralasan bahwa PEB menolak lebih kuat dari PEI sebab pasangan elektron bebas memerlukan ruang lebih besar dibandingkan pasangan elektron ikatan. Pada PEB, pergerakan elektron lebih leluasa dibandingkan PEI yang kaku dan tegar akibat terikat di antara dua atom. Akibatnya, PEB memerlukan ruang gerak yang lebih besar dari PEI dan berdampak pada tolakan PEB lebih besar dibandingkan tolakan di antara PEI.

1.4 Ikatan Molekul Organik

Pada umumnya senyawa organik mempunyai ikatan kovalen. Ikatan yang menggunakan pasangan elektron untuk mengikat atom A dan B disebut ikatan kovalen, dan ditulis sebagai A-B atau A:B. Untuk ikatan rangkap dua dan tiga, dapat ditunjukkan berturut-turut dengan $A=B$, $A\equiv B$ atau $A::B$, $A:::B$, karena ada 2 atau 3 pasang elektron yang terlibat dalam ikatan. Ikatan kovalen sangat sederhana, namun merupakan konsep yang sangat bermanfaat. Konsep ini diusulkan oleh G. N. Lewis di awal abad 20 dan representasinya disebut **struktur Lewis**. Pasangan elektron yang tidak digunakan bersama disebut pasangan elektron bebas dan disimbolkan dengan pasangan titik (bulir), seperti struktur Lewis dari molekul O_2 yang ditunjukkan pada Gambar 1.5 berikut.



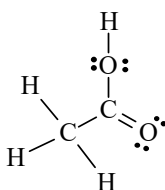
Gambar 1.5 Struktur Lewis oksigen

Delapan elektron diperlukan untuk mengisi satu orbital s dan tiga orbital p , dan bila jumlah total elektron yang digunakan untuk ikatan dan pasangan elektron bebasnya sama dengan delapan, struktur molekul yang stabil akan dihasilkan. Aturan ini disebut **aturan oktet** dan sangat bermanfaat dalam mendiskusikan struktur molekul senyawa golongan utama secara kualitatif. Jelas, aturan ini tidak berlaku untuk molekul hidrogen, H_2 , tetapi dapat digunakan untuk molekul kovalen, seperti O_2 atau CO dan bahkan senyawa organik yang rumit.

Aturan penulisan struktur Lewis:

1. Semua elektron valensi ditunjukkan dengan titik di sekitar atomnya.

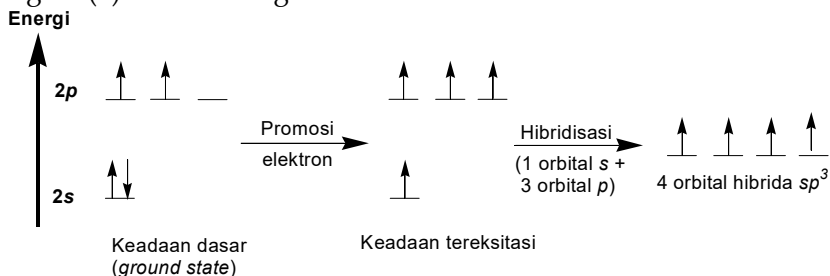
- Ikatan tunggal antara dua atom dibentuk dengan penggunaan bersama dua elektron yang berasal dari masing-masing atom.
- Satu garis sebagai ganti pasangan titik (bulir) sering digunakan untuk menunjukkan pasangan elektron ikatan.
- Elektron yang tidak digunakan untuk ikatan, disebut sebagai pasangan elektron bebas. Dua titik (bulir) digunakan untuk menyimbolkan pasangan elektron bebas.
- Pada umumnya atom memiliki delapan elektron untuk memenuhi aturan oktet, kecuali untuk atom hidrogen hanya memiliki dua elektron bila berikatan. Berikut contoh bagaimana cara penulisan struktur Lewis.



Gambar 1.6 Struktur Lewis asam asetat

1.5 Hibridisasi sp^3 , sp^2 , dan sp

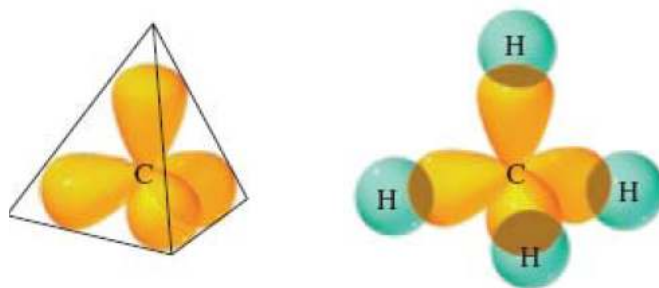
Konsep hibridisasi digunakan untuk menerangkan pembentukan ikatan tunggal, ikatan rangkap 2 dan ikatan rangkap 3. Untuk *ikatan tunggal*, 1 orbital s bergabung dengan 3 orbital p membentuk **4 orbital hibrida sp^3** . Setiap orbital diisi 1 elektron valensi dari atom C. Semua elektron valensi ikut terhibridisasi. Diagram energi hibridisasi terbentuknya ikatan sigma (δ) adalah sebagai berikut.



Gambar 1.7 Diagram energi hibridisasi pembentukan ikatan tunggal

Pada CH_4 , satu orbital $2s$ dan tiga orbital $2p$ pada karbon membentuk empat orbital hibrid sp^3 . Keempat orbital hibrid sp^3 mempunyai tingkat energi setara dan mempunyai penataan geometris berbentuk tetrahedral. Masing-masing orbital hibrid

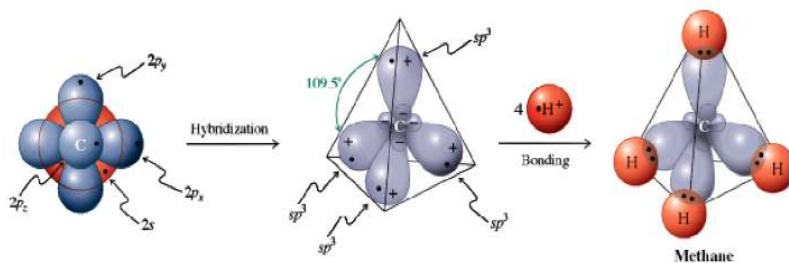
tersebut membentuk satu ikatan sigma dengan orbital 1s dari hidrogen. Setiap ikatan kovalen C-H mempunyai kekuatan sama (436 kJ/mol), panjang ikatan sama (109 pm). Letak keempat orbital hibrida sp^3 terdapat pada bidang dan mengarah ke pojok-pojok bangun tetrahedral yang membentuk sudut di antaranya $109,8^\circ$. Sumbu orbital $2p$ tegak lurus pada bidang yang dibentuk oleh keempat orbital hibrida sp^3 tersebut³.



Sumber: <http://ashadisasonko.staff.ipb.ac.id/files/2012/02/KIMIA-ORGANIK-I.pdf>.

Gambar 1.8 Empat bentuk orbital hibrida sp^3 pada metana

Pada CH_4 , keempat orbital hibrid sp^3 mempunyai tingkat energi setara dan mempunyai penataan geometris berbentuk tetrahedral. Masing-masing orbital hibrid tersebut membentuk satu ikatan sigma dengan orbital 1s dari hidrogen. Untuk lebih jelasnya pembentukan ikatan δ (sp^3 -s) pada molekul CH_4 disajikan dengan jelas pada Gambar 1.9 berikut.

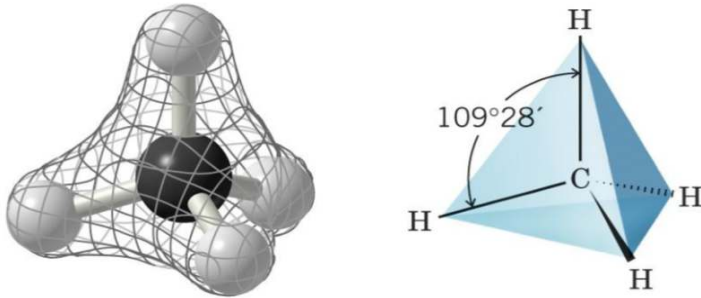


Sumber: http://file.upi.edu/Direktori/FPMIPA/JUR._PEND._KIMIA/RATNANINGSIH_EKO_SARDJONO/modul_P_LPG_Organik.pdf

Gambar 1.9 Hibridisasi sp^3 pada metana

Hal yang sama dengan konsep di atas, terjadi pula pada pembentukan empat ikatan kovalen dengan empat atom lainnya, seperti pada CH_4 , CCl_4 , atau H_3C-CH_3 , ternyata keempat atom lain yang terikat pada karbon tersebut tidak berada pada satu bidang datar, tetapi dalam penataan tetrahedral, yaitu

menempati posisi pada keempat sudut dari suatu tetrahedron, dengan sudut ikatan sama.

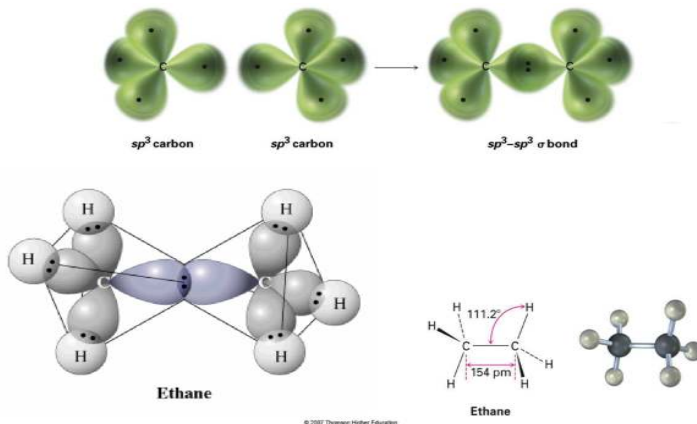


Sumber: http://file.upi.edu/Direktori/FPMIPA/JUR._PEND._KIMIA/RATNA_NINGSIH_EKO_SARDJONO/modul_PLPG_Organik.pdf

Gambar 1.10 Penataan tetrahedral dari empat ikatan kovalen pada karbon yang mengikat empat atom lain

Pada penataan di atas menunjukkan bahwa atom karbon tidak menggunakan orbital s atau orbital p ketika membentuk ikatan, tetapi menggunakan orbital baru yang mempunyai tingkat energi setara sebagaimana yang disajikan dengan jelas seperti pada Gambar 1.12.

Struktur molekul senyawa etana atau $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$, dua karbon membentuk ikatan satu sama lain melalui overlap σ orbital sp^3 dari setiap karbon. Tiga orbital sp^3 lain pada setiap karbon overlap dengan orbital $1s$ atom H untuk membentuk enam ikatan σ C-H.

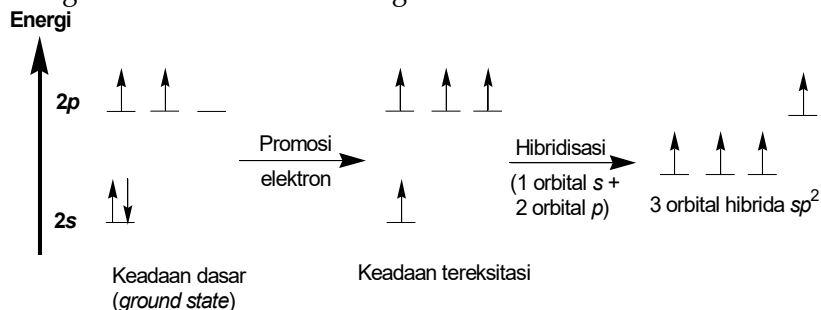


Sumber:

http://file.upi.edu/Direktori/FPMIPA/JUR._PEND._KIMIA/RATNANINGSIH_EKO_SARDJONO/modul_PLPG_Organik.pdf

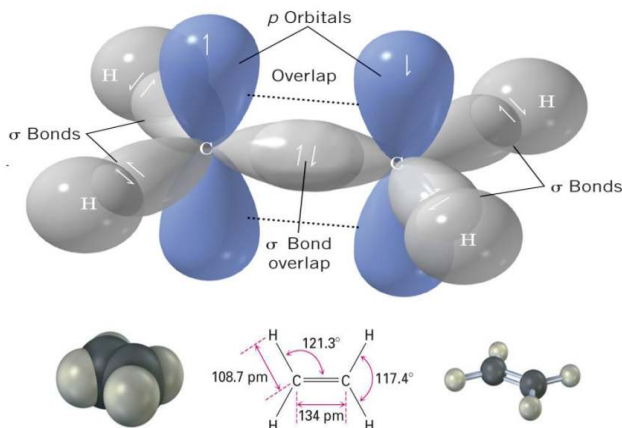
Gambar 1.11 Pembentukan ikatan pada etana

Berbeda halnya dengan hibridisasi pembentukan *ikatan rangkap-dua*, 1 orbital *s* bergabung dengan 2 orbital *p* membentuk **3 orbital hibrida sp^2** . Setiap orbital diisi 1 elektron valensi dari atom C. Elektron valensi keempat menempati orbital $2p$ yang tidak ikut terhibridisasi. Konsep tersebut salah satunya terdapat pada struktur molekul etena, $H_2C=CH_2$, keenam atom karbon seluruhnya terletak pada bidang yang sama. Fakta tersebut menunjukkan atom karbon pada etena menggunakan orbital hibrid sp^2 dalam membentuk ikatan dengan atom-atom lainnya. Pada orbital hibrid sp^2 , orbital $2s$ bergabung dengan dua orbital $2p$, menghasilkan orbital 3 orbital hibrid sp^2 . Orbital sp^2 mempunyai penataan geometris segitiga datar, sehingga terletak pada satu bidang datar dengan sudut 120° . Satu orbital p yang tersisa terletak tegak lurus pada bidang orbital sp^2 . Diagram energi hibridisasi tersebut sebagai berikut.



Gambar 1.12 Diagram energi hibridisasi ikatan rangkap 2

Dua orbital sp^2 dari kedua atom karbon, yang masing-masing berisi satu elektron, overlap ujung ke ujung sehingga terbentuk ikatan σ C-C. Dua orbital p yang masing-masing juga berisi satu elektron, overlap sisi ke sisi (*side to side*) sehingga membentuk ikatan π antara atom C dan C. Jadi antara C dan C terbentuk ikatan rangkap, satu berupa ikatan σ dan satu lagi berupa ikatan π . Sementara itu, empat orbital $1s$ dari H, masing-masing membentuk ikatan σ dengan 4 orbital sp^2 dari atom karbon⁴.



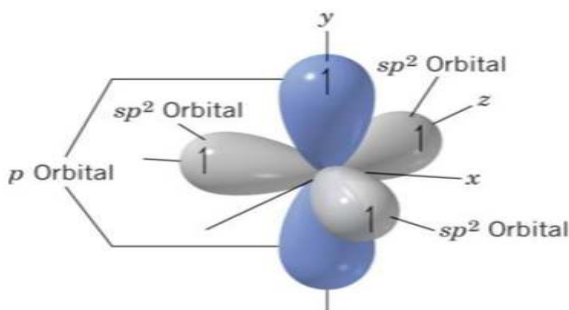
© 2007 Thomson Higher Education

Sumber:

http://file.upi.edu/Direktori/FPMIPA/JUR._PEND._KIMIA/RATNANINGSIH_EKO_SARDJONO/modul_PLPG_Organik.pdf

Gambar 1.13 Pembentukan ikatan pada etena

Pada etena ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$), pembentukan orbital hibrid sp^2 orbital $2s$ bergabung dengan dua orbital $2p$, menghasilkan orbital 3 orbital hibrid sp^2 . Orbital sp^2 mempunyai penataan geometris segitiga datar, sehingga terletak pada satu bidang datar dengan sudut 120° . Satu orbital p yang tersisa terletak tegak lurus pada bidang orbital sp^2 .

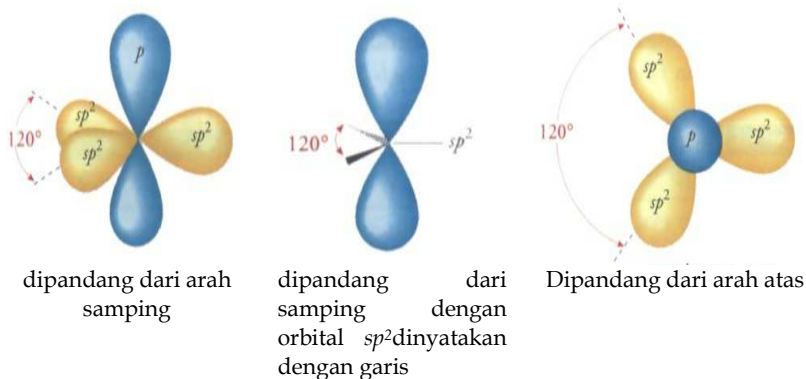


Sumber:

http://file.upi.edu/Direktori/FPMIPA/JUR._PEND._KIMIA/RATNANINGSIH_EKO_SARDJONO/modul_PLPG_Organik.pdf

Gambar 1.14 Bentuk orbital sp^2 pada etena

Letak ketiga orbital hibrida sp^2 terdapat pada bidang dan mengarah ke pojok-pojok segitiga sama sisi yang membentuk sudut 120° . Sumbu orbital $2p$ tegak lurus pada bidang yang dibentuk oleh ketiga orbital hibrida sp^2 ini.

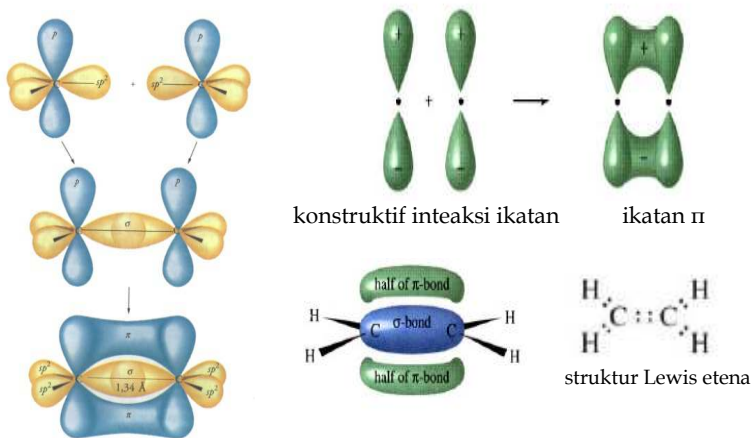


Sumber:

http://file.upi.edu/Direktori/FPMIPA/JUR._PEND._KIMIA/RATNANINGSIH_EKO_SARDJONO/modul_PLPG_Organik.pdf

Gambar 1.15 Tiga bentuk orbital hibrida sp^2

Jika dua atom C sp^2 didekatkan, terjadi tumpang tindih antar muka membentuk **ikatan σ (sp^2-sp^2)** dan tumpang tindih tepi antarorbital $2p$ yang tak terhibridisasi membentuk **ikatan π** . Jadi, **ikatan rangkap-dua = 1 ikatan σ + 1 ikatan π** .

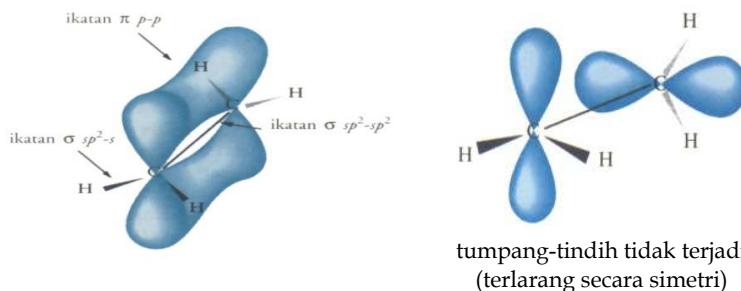


Sumber: <http://ashadisasongko.staff.ipb.ac.id/files/2012/02/KIMIA-ORGANIK-I.pdf>.

Gambar 1.16 Tumpang tindih orbital p

Sisa 2 orbital hibrida sp^2 pada setiap atom C senyawa etena akan bertumpang tindih dengan orbital $1s$ dari 4 atom H, membentuk **4 ikatan σ (sp^2-s)**. Untuk dapat bertumpang-tindih

secara efektif dalam membentuk ikatan π , orientasi orbital p haruslah tepat dan sejajar. Agar orientasi itu tercapai, keempat ikatan C-H harus terletak pada bidang yang sama, yang tegak lurus terhadap orbital p tersebut.



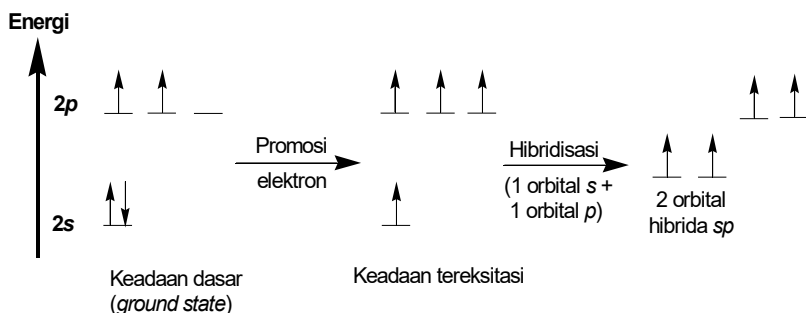
Sumber: <http://ashadisasonko.staff.ipb.ac.id/files/2012/02/KIMIA-ORGANIK-I.pdf>.

Gambar 1.17 Posisi tumpang tindih yang terjadi/tidak terjadi

Konsekuensi adanya ikatan π :

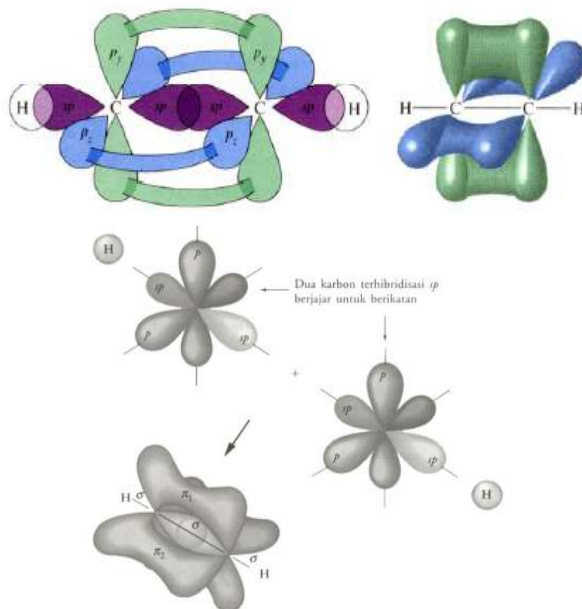
1. Rotasi ikatan rangkap sangat terbatas. Agar terjadi rotasi, ikatan π harus diputus dengan energi yang tidak tersedia pada suhu kamar, sebagai contoh pemutusan ikatan π pada senyawa etilena membutuhkan energi sebesar 62 kkal/mol. Alkena tidak memiliki conformer, sebagai gantinya terdapat isomer geometrik.
2. Panjang ikatan $C=C < C-C$. Penggunaan bersama 2 pasang elektron lebih mendekatkan kedua inti daripada jika hanya 1 pasang, atau dilihat persentase orbitas s pada orbital hibrid yang terbentuk (33,3% pada sp^2 dan 25% pada sp^3). Semakin tinggi persentase orbitas s ikatan yang terbentuk semakin pendek.
3. Posisi elektron π yang jauh lebih terpapar daripada ikatan σ membuat ikatan rangkap mudah diserang oleh berbagai reagen pencari-elektron (elektrofilik).

Pada ikatan rangkap-tiga, 1 orbital s hanya bergabung dengan 1 orbital p membentuk **2 orbital hibrida sp** . Setiap orbital diisi 1 elektron valensi dari atom C. Dua elektron valensi yang tersisa menempati 2 orbital $2p$ yang tidak ikut berhibridisasi¹¹.



Gambar 1.18 Diagram energi hibridisasi pembentukan ikatan rangkap 3

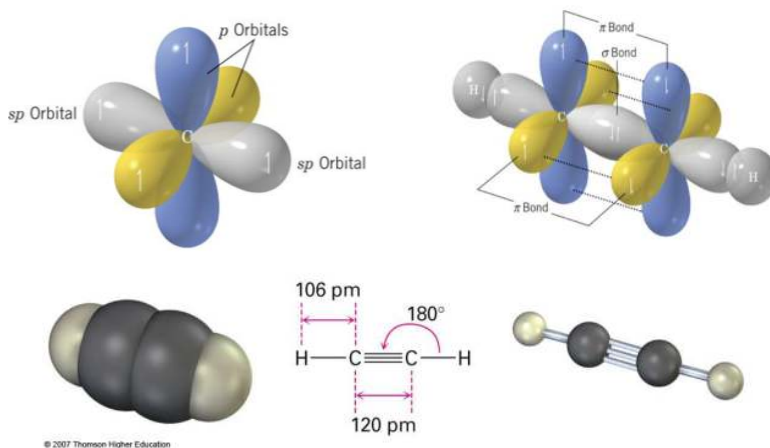
Berdasarkan Gambar 1.18 dan 1.19, kedua orbital hibrida sp saling bertolak belakang membentuk garis lurus. Kedua orbital p saling tegak lurus, dan juga tegak lurus terhadap orbital sp . Bentuknya mirip dengan sumbu x , y , dan z . Apabila 2 atom C yang terhibridisasi sp berpasangan, terbentuk **1 ikatan σ ($sp-sp$)** dan **2 ikatan π** . Pada asetilena (C_2H_2), dua orbital sp yang tersisa, masing-masing 1 pada setiap atom C, akan bertumpang-tindih dengan orbital $1s$ dari 2 atom H, membentuk **2 ikatan σ ($sp-s$)**. Jadi, **ikatan rangkap tiga = 1 ikatan σ + 2 ikatan " π "**⁵.



Sumber: <http://ashadisasonko.staff.ipb.ac.id/files/2012/02/KIMIA-ORGANIK-I.pdf>.

Gambar 1.19 Ikatan rangkap 3 karbon-karbon σ ($sp-sp$) pada C_2H_2

Pada etuna $\text{HC}\equiv\text{CH}$, ditemukan keempat atom terletak pada satu garis (linier). Hal tersebut menunjukkan atom karbon dalam etuna menggunakan orbital hibrid sp untuk berikatan dengan atom-atom lain. Orbital hibrid sp pada karbon terbentuk sebagai hasil hibridisasi satu orbital $2s$ dan satu orbital $2p$. Dua orbital $2p$ yang lain tidak berubah. Penataan geometri orbital sp adalah linier, bersudut 180° . Dua orbital p terletak tegak lurus pada orbital " sp "⁴. Bentuk orbital sp dan pembentukan ikatan rangkap tiga tersebut disajikan pada Gambar 1.20 berikut.



Sumber:
http://file.upi.edu/Direktori/FPMIPA/JUR._PEND._KIMIA/RATNANINGSIH_EKO_SARDJONO/modul_PLPG_Organik.pdf

Gambar 1.20 Bentuk orbital sp dan pembentukan ikatan pada etuna

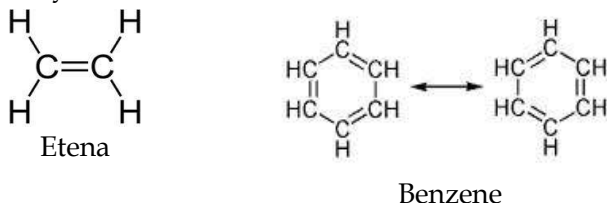
Berdasarkan Gambar 1.20 dua orbital hibrid sp dari dua atom C membentuk satu ikatan σ C-C, sedangkan orbital-orbital p_z dari setiap karbon membentuk ikatan π p_z - p_z melalui overlap sisi ke sisi, dan orbital p_y overlap dengan cara serupa. Dengan demikian, terbentuk tiga ikatan (atau ikatan rangkap tiga) antara C dan C, yaitu satu ikatan σ (sp^2 - sp^2), dan dua ikatan π p_y - p_y dan π p_z - p_z .

1.6 Struktur Kekulé

Dua ahli kimia, kimiawan Jerman Stradouity Friedrich August Kekulé (1829-1896) dan kimiawan Inggris Archibald Scott Couper (1831-1892) berkolaborasi membentuk teori valensi¹. Kekulé menganggap bahwa satu atom karbon memiliki empat satuan afinitas (dalam terminologi modern, valensi) dan menggunakan satuan afinitas ini dengan empat atom hidrogen membentuk CH_4 atau berkombinasi dengan dua atom oksigen

membentuk CO_2 . Ia juga menyarankan kemungkinan atom karbon dapat berkombinasi dengan atom karbon lain, menggunakan satu dari empat valensinya, dan setiap atom karbon dapat berkombinasi dengan atom lain termasuk atom karbon, dengan menggunakan tiga valensi sisanya.

Kekulé mengusulkan metoda menggambarkan molekul yang disebut struktur Kekulé seperti di Gambar 1.21. Pada tahap ini, valensi hanya sejenis indeks yang mengindikasikan rasio atom yang menyusun molekul.



Gambar 1.21 Struktur molekul yang diusulkan oleh Kekulé

Couper memformulasikan teorinya dengan cara yang mirip, tetapi ia mendahului Kekulé dalam menggunakan istilah “ikatan” yang digunakan seperti saat ini untuk menyatakan ikatan antar atom. Konsep fundamental dalam kimia organik modern, yakni rantai atom karbon, secara perlahan diformulasikan. Jadi konsep ikatan kimia digunakan oleh Kekulé dan Couper didasarkan atas teori valensi dan ikatan kimia pada dasarnya identik dengan konsep modern ikatan kimia. Harus ditekankan bahwa di abad 19 tidak mungkin menjawab pertanyaan mendasar mengapa kombinasi tertentu dua atom membentuk ikatan sementara kombinasi dua atom lain tidak akan membentuk ikatan.

Valensi dari suatu unsur tidaklah selalu sepadan dengan status oksidasi yang paling tinggi kecuali ruthenium dan osmium yang mempunyai valensi enam seperti heksafluorid tetapi campuran oksigen yang berbilangan oksidasi +8, dengan khlor yang mempunyai valensi 7 sedangkan oksidasi paling tinggi yaitu +7 di dalam perklorat.

Konsep kombinasi tidak bisa disamakan dengan banyaknya ikatan yang dibentuk oleh suatu atom. Senyawa lithium florida mempunyai struktur sama dengan NaCl , masing-masing atom litium dikelilingi oleh enam atom fluorin, sedangkan valensi litium yang bersifat umum ada pada larutan LiF .

Kekule telah membangun suatu pemahaman yang ilmiah walaupun bersumber dari sesuatu yang dianggap sama sekali bukan metode ilmiah. Setiap kali membuka buku Kimia Organik dan melihat struktur benzena tentu akan mengingatkan kita pada sosok ilmuwan yang terkemuka dalam sejarah ilmu kimia. Ilmuwan itu bernama Kekule yang memiliki nama lengkap Friedrich August Kekule. Dilahirkan di Darmstadt, Hesse, Jerman pada 7 September 1829 silam, Kekule di masa kecilnya dikenal sebagai seorang yang ramah, cerdas dan mempunyai bakat menggambar sekaligus menguasai tiga bahasa, yaitu Perancis, Italia dan Inggris. Ketika kuliah di Universitas Geissen, sebuah keputusan besar telah merubah alur kehidupannya. Ia memilih untuk pindah disiplin ilmu dari Arsitektur ke Ilmu kimia, walaupun harus ditentang oleh keluarganya yang menganggap tidak ada masa depan dalam ilmu kimia. Tetapi semangat Kekule tidak luntur karena Kekule menganggap tidak ada bedanya antara arsitektur dan kimia sebab kimia juga merupakan arsitektur molekul. Keberaniannya mengambil keputusan ini tidak terlepas dari pengaruh yang diberikan oleh Justus Von Liebig kimiawan terkemuka di waktu itu yang menciptakan imajinasi yang menarik tentang ilmu kimia².

Di tahun 1851 Kekule lulus kuliah dan melanjutkan studinya ke Paris untuk mendapatkan gelar Doktor. Dan di tahun 1856 Kekule kembali ke Jerman dan diangkat sebagai guru besar kimia di Universitas Heidelberg. Sewaktu itu Kekule tertarik pada teori valensi yang dikembangkan oleh Frankland yakni setiap atom mempunyai kemampuan untuk bergabung dengan atom lain. Teori valensi ini membantu para ahli kimia untuk menentukan molekul senyawa kimia, tetapi tidak semua dapat ditentukan dengan pendekatan teori ini, karena molekul senyawa kimia bukan sekedar sekumpulan atom tetapi juga merupakan sekumpulan atom yang mempunyai susunan tertentu. Dari hal itu, Kekule mengemukakan gagasannya mengenai struktur molekul, di mana kumpulan atom mempunyai susunan tertentu untuk membentuk suatu senyawa kimia. Struktur ini kemudian lebih dikenal sebagai struktur Kekule¹.

1.6.1 Struktur Kekule Benzena

Salah satu masalah dalam rumus kimia yang sulit terpecahkan lebih dari 100 tahun adalah struktur benzena. Tidak ada yang dapat menggambarkan bagaimana enam atom karbon

dan enam atom hidrogen membentuk struktur benzena serta dalam bentuk apa sebaiknya rumus itu ditampilkan. Kemudian Kekule (setelah menemukan struktur kekule) berusaha untuk memecahkan misteri tersebut.

Ada beberapa versi cerita yang menceritakan proses penemuan benzena. Salah satu versi yang diyakini kebenarannya adalah bahwa pada suatu malam di tahun 1865 Kekule tertidur di dekat perapian. Kekule melihat ular bergerak menari-nari. Tiba-tiba bagian ekor dari ular itu bersambungan dengan kepalanya, maka terjadilah gelang rantai yang terus berputar-putar. Mimpi inilah yang menghantarkan Kekule pada penemuan struktur benzena.

Perihal mimpi ini sempat diceritakan kepada ahli kimia yang lain. Tetapi mereka menganggap bahwa mimpi tersebut hanyalah bunga tidur yang tidak ada hubungannya dengan ilmu kimia. Tetapi Kekule tetap berpendapat bahwa ini bukanlah mimpi yang biasa saja, karena mimpi tersebut selalu teringat dalam benaknya. Akhirnya Kekule berusaha menghubungkan antara mimpinya dengan struktur benzena yang masih misterius tersebut.

Berdasarkan mimpi tersebut Kekule mengeluarkan hipotesisnya yang menggambarkan bahwa struktur benzena berupa enam atom karbon yang terdapat di sudut-sudut heksagon beraturan dengan satu atom hidrogen melekat pada setiap atom karbon, seperti penggambaran pada mimpi Kekule. Agar setiap atom karbon mempunyai valensi empat disarankan ikatan tunggal dan ganda dua berselang di sekeliling cincin, yang sekarang lebih dikenal sebagai sistem konjugasi ikatan ganda dua. Kekule menyarankan ikatan tunggal dan ganda dua bertukar posisi di sekeliling dengan cepat sehingga reaksi-reaksi khusus pada alkena tidak dapat terjadi.

Sisa hidup Kekule dihabiskan di Universitas Bonn sebagai guru besar kimia. Di tahun 1895 Maharaja Wilhelm II menambahkan Von Stradonitz kepada namanya. Setahun kemudian Kekule akhirnya meninggal dunia tetapi hasil karya besarnya sampai sekarang menjadi kontribusi utama pada kemajuan ilmu kimia terutama penentuan struktur benzena serta tentang tetravalensi karbon/struktur atom Kekule yang kemudian hari diperluas ke bentuk tiga dimensi oleh Jacobus Henricus van't Hoff. Selanjutnya struktur itu diteruskan ke

bentuk teori elektron oleh Joseph Achille Le Bel dan G. N Lewis, serta ke bentuk mekanika kuantum oleh Linus Carl Pauling.

Suatu waktu Kekule pernah berujar “mari kita belajar ke mimpi” barangkali akan kita temukan kebenaran (itu). Tetapi mari kita waspada menerbitkan mimpi hingga mereka telah teruji oleh bangun pemahaman. Penemuan yang harus diakui tidak terlepas karena adanya *factor lucky*, tetapi setidaknya hal ini mengajarkan bahwa di tengah perjuangan berat yang menguras waktu, pikiran dan tenaga serta mungkin keringat darah dalam melaksanakan penelitian, siapa tahu Tuhan berbaik hati kepada kita dengan memberikan semacam 'hadiah' atas jerih payah kita itu.

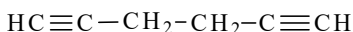
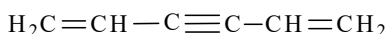
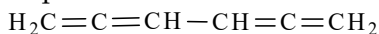
Mengutip ucapan Sir Harold Walter Kroto, peraih Nobel Kimia 1985 untuk penemuan molekul C-60, "Teruslah mencari, karena sesuatu yang tak terduga bisa muncul di saat kita berhenti berharap". Tetapi haruslah diingat bahwa penemuan karena *factor lucky*/kebetulan kadang-kadang berkat suatu nasib mujur, karena seperti yang diamati oleh Louis Pasteur, bahwa "dalam sains, kebetulan biasanya memilih pikiran yang telah dipersiapkan". Seorang Kekule juga telah membangun (mempersiapkan) suatu pemahaman yang ilmiah walaupun bersumber dari sesuatu yang dianggap sama sekali bukan metode ilmiah.

1.6.2 Sejarah Benzena

Pada abad ke-17 para ilmuwan berhasil mengisolasi suatu asam dari kemenyan tersebut, yang diberi nama *acidium benzoicum* (asam benzoat). Kemudian pada tahun 1834 **Eilhart Mitscherlich** dari Jerman mengeluarkan atom-atom oksigen dari molekul asam benzoat sehingga ia memperoleh senyawa baru berwujud cair yang hanya mengandung atom-atom C dan H. Mitscherlich menamai senyawa itu **benzol**.

Ternyata senyawa “benzol” itu sama dengan senyawa yang disintesis oleh **Michael Faraday** dari Inggris pada tahun 1825. Faraday membuat senyawa tersebut dari gas asetilena yang saat itu dipakai untuk lampu penerangan. Setelah diketahui bahwa senyawa ini memiliki rumus molekul C_6H_6 dan mengandung ikatan tak jenuh, maka sejak tahun 1845 nama benzol diubah menjadi **benzena**, sebab akhiran *-ena* lebih tepat untuk senyawa-senyawa tak jenuh, sedangkan akhiran *-ol* hanya lazim untuk senyawa-senyawa alkohol.

Berdasarkan rumus molekulnya, C_6H_6 , para pakar kimia saat itu berpendapat bahwa senyawa ini memiliki ikatan tak jenuh yang lebih banyak dari alkena atau alkuna. Oleh karena itu, diusulkanlah beberapa rumus struktur benzena seperti:

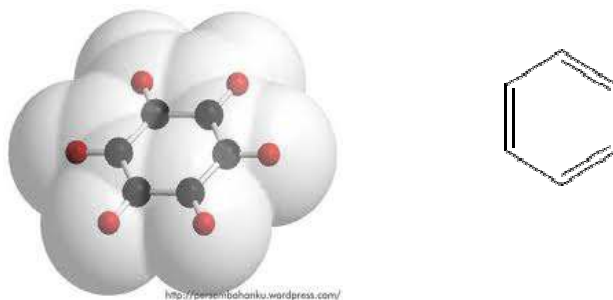


Gambar 1.22 Usulan struktur C_6H_6 oleh para pakar

Akan tetapi alangkah kagetnya para ilmuwan saat itu ketika mengamati bahwa benzena tidak dapat mengalami adisi dan justru reaksi-reaksi benzena umumnya reaksi substitusi. Akhirnya pada tahun 1865, **Friedrich August Kekule** dari Jerman berhasil menerangkan struktur benzena. Keenam atom karbon pada benzena tersebut melingkar berupa segi enam beraturan dengan sudut ikatan 120 derajat.

1.6.3 Kelemahan Struktur Kekule

Kekule adalah orang pertama yang mengemukakan struktur benzena yang dapat diterima. Karbon tersusun dalam bentuk hexagon (segi enam) dan ia mengemukakan ikatan tunggal dan rangkap yang bergantian di antara karbon-karbon tersebut. Setiap karbon terikat pada sebuah hidrogen. Diagram berikut ini merupakan penyederhanaan dengan menghilangkan karbon dan hidrogen.



Sumber: <http://ashadisasonko.staff.ipb.ac.id/files/2012/02/KIMIA-ORGANIK-I.pdf>.

Gambar 1.23 Struktur Kekule senyawa benzena

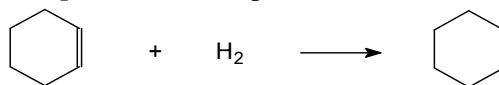
Meskipun struktur Kekule merupakan struktur benzena yang dapat diterima, namun ternyata terdapat beberapa kelemahan dalam struktur tersebut. Kelemahan itu di antaranya:

1. Pada struktur Kekule, benzena digambarkan memiliki 3 ikatan rangkap yang seharusnya mudah mengalami adisis seperti etena, heksena dan senyawa dengan ikatan karbon rangkap dua lainnya. Tetapi pada kenyataannya benzena sukar diadisi dan lebih mudah disubstitusi.
2. Bentuk benzene adalah molekul planar (semua atom berada pada satu bidang datar), dan hal itu sesuai dengan struktur Kekule. Permasalahannya adalah ikatan tunggal dan rangkap dari karbon memiliki panjang yang berbeda yaitu C-C sepanjang 0,154 nm dan C=C sepanjang 0,134 nm.
3. Artinya bentuk heksagon akan menjadi tidak beraturan jika menggunakan struktur Kekule, dengan sisi yang panjang dan pendek secara bergantian. Pada benzena yang sebenarnya semua ikatan memiliki panjang yang sama yaitu di antara panjang C-C and C=C di sekitar 0,139 nm. Benzena yang sebenarnya berbentuk segienam sama sisi.
4. Benzena yang sebenarnya lebih stabil dari benzena dengan struktur yang diperkirakan Kekule. Kestabilan ini dapat dijelaskan berdasarkan perubahan entalpi pada hidrogenasi. Hidrogenasi adalah penambahan hidrogen pada sesuatu senyawa. Untuk mendapatkan perbandingan yang baik dengan benzena, maka benzena akan dibandingkan dengan sikloheksena C_6H_{10} . Sikloheksena adalah senyawa siklik heksena yang mengandung satu ikatan rangkap 2.



Gambar 1.24 Struktur senyawa sikloheksena 1 ikatan rangkap 2

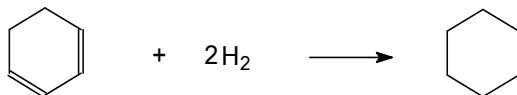
Saat hidrogen ditambahkan pada sikloheksena akan terbentuk sikloheksana, C_6H_{12} . Bagian "CH" menjadi CH_2 dan ikatan rangkap menjadi ikatan tunggal. Persamaan hidrogenasi dari sikloheksena dapat ditulis sebagai berikut:



Gambar 1.25 Reaksi adisi hidrogenasi senyawa sikloheksena 1 ikatan rangkap 2

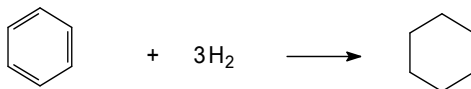
Perubahan entalpi pada reaksi ini -120 kJ/mol. Setiap reaksi 1 mol sikloheksena dilepaskan energi sebesar 120 kJ. Jika cincin memiliki dua ikatan rangkap (*cyclohexa-1,3-diene*), dua kali lipat ikatan yang harus diputuskan dan dibentuk. Dengan kata

lain perubahan entalpi pada hidrogenasi *cyclohexa-1,3-diene* akan menjadi 2 kali lipat dari perubahan entalpi pada sikloheksena yaitu, -240 kJ/mol.



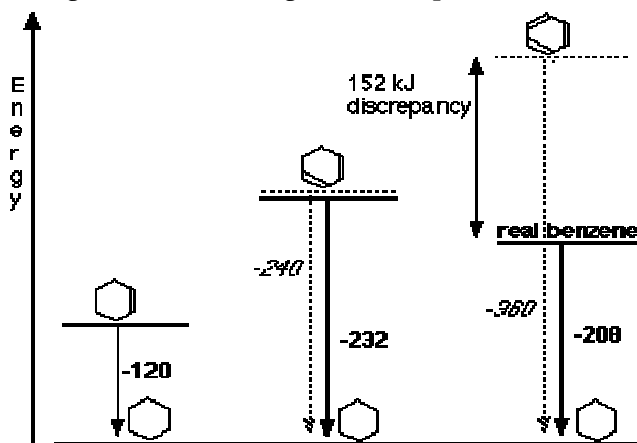
Gambar 1.26 Reaksi adisi hidrogenasi senyawa sikloheksena 2 ikatan rangkap 2

Namun perubahan entalpi ternyata sebesar -232 kJ/mol yang jauh berbeda dari yang diprediksikan. Bila hal yang sama diterapkan pada struktur Kekule dari benzena yang juga disebut *cyclohexa-1,3,5-triene*, perubahan entalpi dapat diprediksi sebesar -360 kJ/mol, karena 3 kali lipat pada kasus sikloheksena yang diputuskan dan dibentuk.



Gambar 1.27 Reaksi adisi hidrogenasi senyawa benzena

Namun ternyata hasil yang benar adalah sekitar -208 kJ/mol, sangat jauh dari prediksi. Hal ini akan lebih mudah untuk dimengerti dengan membaca diagram enthalpi di bawah ini:



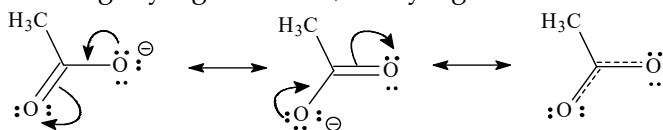
Gambar 1.28 Diagram energi struktur sikloalkana dan benzena

Garis, panah dan tulisan yang dicetak tebal melambangkan perubahan yang sebenarnya, sedangkan garis titik-titik melambangkan perubahan yang diprediksikan. Hal yang penting dari diagram ini adalah, bahwa benzena yang

sebenarnya memiliki struktur yang lebih stabil dari prediksi yang dibentuk oleh struktur Kekule, sehingga perubahan entalpi hidrogenasinya lebih rendah, dibandingkan dengan perubahan entalpi dari hidrogenasi struktur Kekule. Diagram perubahan entalpi di atas menunjukkan bahwa benzena yang sebenarnya lebih stabil sekitar 150 kJ/mol, dibandingkan dengan perkiraan perubahan entalpi dari struktur benzena yang diperkirakan Kekule. Peningkatan stabilisasi ini disebut juga sebagai delokalisasi energi atau resonansi energi dari benzena.

1.7 Struktur Resonansi

Kebanyakan struktur kimia dapat digambarkan dengan mudah menggunakan struktur Lewis maupun Kekule, akan tetapi masalah menarik akan muncul berhubungan dengan penggambaran struktur resonansi. Mari kita lihat struktur nitrometana. Dalam menggambarkan struktur Lewis dari asam asetat, kita membutuhkan ikatan rangkap pada satu oksigen dan ikatan tunggal pada oksigen yang lainnya. Tetapi pada atom oksigen yang manakah akan kita tempatkan ikatan rangkap atau tunggal tersebut? Oksigen yang bawahkah, atau yang atas?

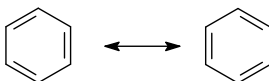


Gambar 1.29 Resonansi dalam asam asetat

Nitrometana memiliki dua atom oksigen yang berbeda apabila kita menggambarkannya dengan struktur Lewis, pada hal hasil eksperimen membuktikan bahwa kedua oksigen tersebut adalah ekuivalen. Kedua ikatan nitrogen-oksigen memiliki panjang ikatan yang sama, yaitu 122 pm, padahal panjang ikatan tunggal antara nitrogen-oksigen adalah 130 pm dan nitrogen-oksigen rangkap dua adalah 116 pm⁵. Dengan kata lain, kedua struktur Lewis di atas adalah benar secara individual, tetapi struktur yang lebih tepat adalah intermediet dari keduanya. Bentuk intermediet tersebut dinamakan hibrida resonansi. Masalah yang kemudian muncul adalah bahwa struktur Lewis dan struktur garis-ikatan tidak dapat menggambarkan dengan tepat bentuk dari hibrida resonansi.

Kedua bentuk struktur Lewis secara individual disebut bentuk resonan, dan lambing dari resonansi adalah tanda panah dengan mata panah di kedua ujungnya ($\leftrightarrow$). Perbedaan bentuk resonan hanya terdapat pada letak ikatan π dan pasangan electron

bebasnya. Atom-atom itu sendiri tidak mengalami perubahan posisi. Contoh lain yang menggambarkan dengan jelas mengenai resonansi adalah struktur benzena. Benzena memiliki enam atom karbon ekivalen dan membentuk suatu cincin aromatik.



Gambar 1.30 Bentuk resonansi dari benzena

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

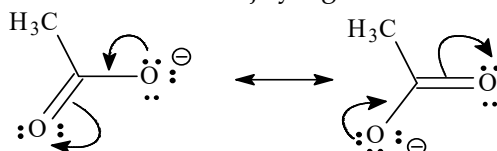


Gambar 1.31 Bentuk hibrida dari benzena

1.7.1 Aturan penggambaran bentuk resonansi

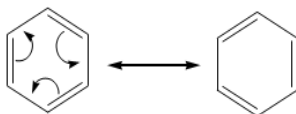
Untuk menggambarkan bentuk resonansi dengan benar, kita harus mematuhi beberapa aturan berikut ini:

- Masing-masing bentuk resonansi adalah imajiner, tidak nyata. Bentuk yang nyata adalah bentuk hibridanya.
- Bentuk resonansi hanya berbeda pada posisi ikatan π dan pasangan electron bebas. Dalam struktur resonansi tidak terjadi perubahan posisi atom. Lihat resonansi asam asetat, hanya posisi ikatan π dalam ikatan C=O dan pasangan electron bebas dari atom O saja yang berbeda satu sama lain.



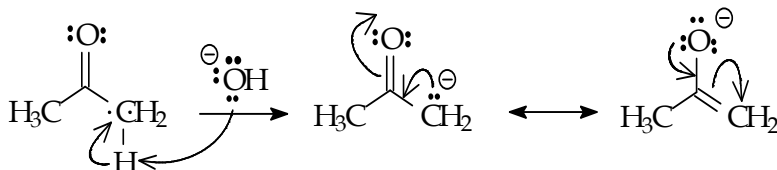
Gambar 1.32 Perpindahan ikatan π dan pasangan electron bebas dalam asam asetat

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



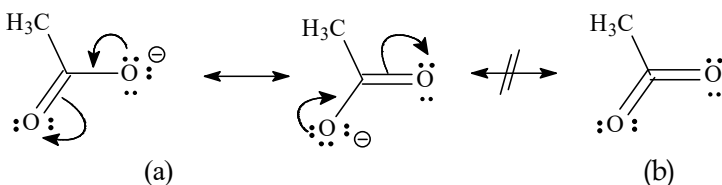
Gambar 1.33 Perpindahan electron π dalam benzene

Bentuk resonansi yang berbeda dari satu senyawa tidak memiliki ekivalensi, contohnya adalah aseton yang direaksikan dengan suatu basa kuat. Hasilnya adalah anion aseton dan memiliki dua bentuk resonansi, yaitu ikatan rangkap C=O dengan muatan negative pada salah satu karbon, sedangkan bentuk keduanya memiliki ikatan rangkap C=C dan muatan negatif pada atom oksigen. Kedua bentuk resonansi tersebut tidak ekuivalen, karenanya tidak memiliki bentuk hibrid dari kedua resonansi tersebut^{5,6}.



Gambar 1.34 Struktur resonansi dari aseton

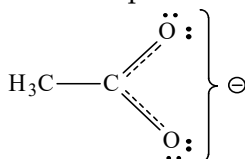
Bentuk resonansi harus valid berdasarkan struktur Lewis, dan mematuhi aturan valensi normal. Struktur resonansi seperti halnya struktur senyawa lain, harus memenuhi aturan oktet. Salah satu contohnya adalah satu dari resonansi ion asetat tidak valid karena atom karbonnya memiliki lima ikatan dan sepuluh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



Gambar 1.35 Bentuk resonansi yang diizinkan (a) dan tidak diizinkan (b) dari anion asetat

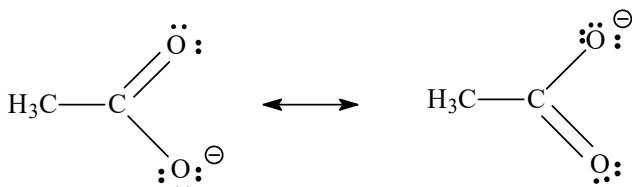
Bentuk hibrida resonansi lebih stabil dibandingkan bentuk resonansi secara individual. Dengan kata lain, resonansi akan mengarahkan pada stabilitas. Semakin banyak bentuk resonansinya maka senyawa tersebut semakin stabil.

Dalam penulisan struktur resonansi, rumus struktur suatu senyawa dapat digambar dengan struktur terputus-putus dapat digunakan untuk menggambarkan pembagian pasangan elektron. Contoh kasus pembagian elektron pada anion karboksilat dari asetat.



Gambar 1.36 Struktur hibrida resonansi (kanonik) dari anion asetat

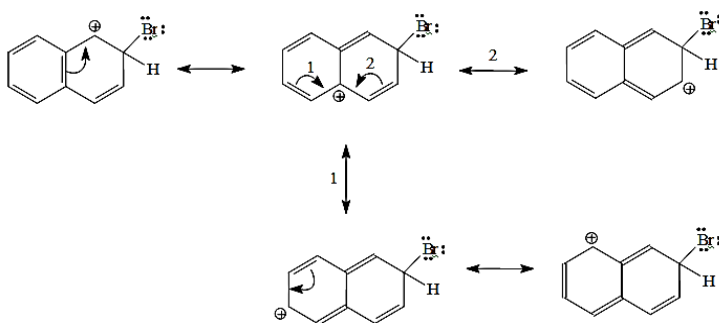
Rumus struktur terubah jenis ini tidak menggambarkan secara jelas oktet elektron yang biasanya dikaitkan dengan setiap atom. Konsep resonansi menerangkan tentang anomali itu, dengan menunjukkan strukturnya sebagai hibrida dari struktur “garis-ikatan-normal”⁷.



Gambar 1.37 Struktur resonansi dari anion asetat

Struktur ion yang sebenarnya ditunjukkan tidak dengan rumus A atau B, tetapi oleh hibrida resonansi. Rumus A atau B umumnya disebut *struktur resonansi* dan memberikan dukungan pada hibrida resonansi yang sebenarnya. Tanda panah yang berkepala dua digunakan untuk saling menghubungkan struktur pendukung dari hibrida resonansi dan tidak boleh dikacaukan dengan dua tanda panah yang bolak balik ($\leftrightarrow$). Hibrida resonansi selalu mempunyai struktur yang sama dan *tidak berganti-ganti* antara struktur resonansi-pendukung¹⁰.

Mekanisme reaksi substitusi di posisi-1 pada reaksi brominasi senyawa naftalena lebih disukai dari pada reaksi substitusi di posisi-2, hal tersebut dapat digambarkan secara jelas pada skema reaksi berikut.



Gambar 1.38 Struktur resonansi dalam substitusi di posisi-1 pada reaksi brominasi terhadap senyawa naftalena⁸

Zat antara substitusi di posisi-2 hanya mempunyai satu struktur resonansi yang ion naftalenium tersebut masih mempunyai struktur benzena yang utuh, sedangkan pada zat

antara substitusi di posisi-1 pada reaksi brominasi naftalena mempunyai 2 struktur resonansi yang ion naftaleniumnya masih mengandung inti benzena yang utuh, sehingga substitusi di posisi-1 pada reaksi brominasi naftalena lebih disukai.

1.8 Penggambaran Struktur Molekul Organik

Salah satu kerumitan dalam mempelajari kimia organik adalah penggambaran tiap ikatan, jumlah ikatan pada tiap atom-atom penyusun suatu molekul organik. Penggambaran dengan menanpilkan ikatan tiap atom sangat penting untuk dipahami dan digambarkan, akan tetapi hal ini memakan tempat dan tidak praktis jika berhadapan molekul organik yang rumit dan besar¹. Kimiawan organik telah membuat berbagai cara untuk menggambarkan struktur molekul organik, sebagaimana yang telah dijelaskan dalam Bab 1 ini dan pada pembahasan Bab-Bab selanjutnya.

1.9 Daftar Pustaka

1. McMurry, J., 1984., Organic Chemistry, Wadsworth Inc., California
2. Pine S.H., Hendrickson J. B., Cram D.J., and Hammond G. S., 1988, *Kimia Organik 1* (Terjemahan oleh Joedibroto R), Penerbit ITB Bandung.
3. Fessenden R.J., J.S. Fessenden/A. Hadyana Pudjaatmaka (1986). *Kimia Organik*, terjemahan dari *Organic Chemistry*, 3rd Edition), Erlangga, Jakarta.
4. Sardjono, R.E., 2012, *Modul PLPG Kimia Organik*, diakses pada tanggal 2 Februari 2016, melalui: http://file.upi.edu/Direktori/FPMIPA/JUR._PEND._KIMIA/196904191992032-RATNANINGSIH_EKO_SARDJONO/modul_PLPG_Organik.pdf.
5. Prasajo, S.L., 2012, *Buku Kimia Organik I*, Buku Pegangan Kuliah untuk Mahasiswa Farmasi, diakses tanggal 2 Februari 2016 melalui : <http://ashadisasongko.staff.ipb.ac.id/files/2012/02/KIMIA-ORGANIK-I.pdf>.
6. Smith, M.B., 1994, *Organic Synthesis*, International Editions, Copyright by McGraw-Hill, New York.
7. Sykes P., 1986. *A Guide Book to Mechanism in Organic Chemistry*. Longman London.

8. Hadanu R., Mastjeh S., Jumina, Mustofa, Sholikhah E. N., and Wijayanti A. W., 2012, Synthesis and Antiplasmodial Activity testing Of (1)-N-Alkyl- and(1)-N-benzyl-6-Nitro-1,10-Phenanthroline salts as New Potential Antimalarial Agents. *Indo. J. Chem.* 12 (2),152-162.
9. Matsjeh, S., 1993., *Kimia Organik Dasar I*, Depdikbud, Direktorat Jendral Pendidikan Tinggi, Proyek Pembinaan Tenaga Kependidikan Pendidikan Tinggi.
10. Carey F. A.,2000, *Organic Chemistry*, Fourth Edition Carey F.A., and Sundberg R.J., 2007, *Advanced Organic Chemistry*, Fifth Edition Springer ScienceBusiness Media, LLC.

BAB 2

SENYAWA ALKANA

- 2.1 Pengantar
- 2.2 Nomenklatur Senyawa Alkana
- 2.3 Aturan Penamaan Senyawa Alkana
- 2.4 Isomer Senyawa Alkana
- 2.5 Sifat Fisik Senyawa Alkana
- 2.6 Sifat Kimia Senyawa Alkana
- 2.7 Struktur dan Hibridisasi Senyawa Alkana
- 2.8 Konformasi Senyawa Alkana
- 2.9 Reaksi Senyawa Alkana
- 2.10 Sintesis Senyawa Alkana
- 2.11 Kegunaan Senyawa Alkana
- 2.12 Daftar Pustaka

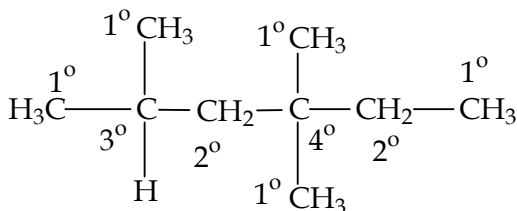
2.1 Pengantar

Senyawa alkana adalah senyawa hidrokarbon yang mempunyai ikatan antar atom karbon berupa ikatan kovalen. Alkana merupakan hidrokarbon alifatik jenuh, yaitu hidrokarbon dengan rantai terbuka dan semua ikatan karbon-karbon merupakan ikatan tunggal (ikatan σ). Semua ikatan dalam senyawa alkana merupakan ikatan kovalen, yang disusun oleh atom C dan H dengan perbedaan elektronegativitas yang kecil sehingga bersifat non polar. Rumus umum senyawa alkana adalah C_nH_{2n+2} . Alkana yang paling sederhana adalah metana yang memiliki satu atom C dengan rumus kimia CH_4 . Struktur rantai alkana dapat berupa rantai lurus atau dapat pula berupa rantai bercabang. Alkana sukar bereaksi dengan zat lain. Alkana adalah zat yang kurang reaktif sehingga disebut *parafin*. Parafin berasal dari kata "*parum afinis*" yang artinya sukar bergabung

dengan zat lain. Setiap perbedaan 1 atom C adalah kelipatan -CH₂- saja. Deretan senyawa ini disebut deret homolog^{1,2,3}.

Atom-atom karbon di dalam alkana dan senyawa organik yang lain diklasifikasikan berdasarkan jumlah atom karbon lain yang langsung terikat pada atom C tersebut. Terdapat empat jenis atom C dalam senyawa alkana yaitu¹:

- Atom C primer (karbon 1°) adalah atom karbon yang mengikat 1 atom C yang lain.
- Atom C sekunder (karbon 2°) adalah atom karbon yang mengikat 2 atom C yang lain.
- Atom C tersier (karbon 3°) adalah atom karbon yang mengikat 3 atom C yang lain.
- Atom C kuartner (karbon 4°) adalah atom karbon yang mengikat 4 atom C yang lain.



Gambar 2.1 Jenis atom karbon dalam senyawa alkana⁶

2.2 Nomenklatur Senyawa Alkana

Tata nama senyawa karbon ada dua cara, yaitu cara trivial dan cara IUPAC. Cara trivial banyak digunakan untuk senyawa-senyawa yang kompleks dan terhadap senyawa karbon yang mengandung 1-4 atom C, sedangkan cara IUPAC hanya efektif bagi senyawa-senyawa yang tidak begitu besar molekulnya. Pada pembahasan ini, diawali dengan nomenklatur untuk senyawa hidrokarbon. Penamaan senyawa-senyawa lainnya, seperti alkohol, aldehid, keton, asam karboksilat, amina, alkil halida dan amida akan dibahas pada bab-bab tersendiri.

Golongan senyawa alkana adalah senyawa hidrokarbon yang semua ikatannya adalah jenuh dan memiliki rumus umum: C_nH_{2n+2}. Nama alkana selalu berakhiran **-ana**, untuk empat alkana paling pertama diberi nama semitrivial, yaitu metana, etana, propana, dan butana. Selanjutnya, mulai dari alkana dengan jumlah lima atom karbon diberi nama bilangan Latin atau Yunani. Senyawa yang tidak bercabang diberi awalan *n* (*n* = normal), dengan formula penamaan “*n*-alkana”^{1,4,5}.

2.3 Aturan Penamaan Senyawa Alkana

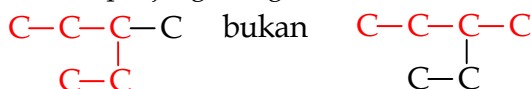
Sebelum mengkaji tata nama senyawa alkana terlebih dahulu, disajikan nama rantai utama senyawa alkane berdasarkan jumlah atom C masing-masing. Alkana yang tak bercabang disebut alkana normal. Setiap anggota ke anggota berikutnya mempunyai selisih $-\text{CH}_2-$ (gugus metilen). Deretan semacam ini disebut *deretan homolog*. Anggota-anggota alkana mempunyai sifat kimia dan fisika yang hampir bersamaan (titik didih dan berat jenisnya) hanya berubah dengan bertambahnya jumlah atom karbon dalam rangkaian^{4,5,6}. Berikut disajikan beberapa alkana pada Tabel 2.1.

Tabel 2.1. Nama rantai utama senyawa alkana⁷

Jumlah Karbon	N a m a	Rumus Molekul	Jumlah Karbon	N a m a	Rumus Molekul
1.	Metana	CH_4	21	Heneikosana	$\text{C}_{21}\text{H}_{44}$
2.	Etana	C_2H_6	22	Dokosana	$\text{C}_{22}\text{H}_{46}$
3.	Propana	C_3H_8	23	Trikosana	$\text{C}_{23}\text{H}_{48}$
4.	Butana	C_4H_{10}	30	Triakontana	$\text{C}_{30}\text{H}_{62}$
5.	Pentana	C_5H_{12}	31	Hentriakontana	$\text{C}_{31}\text{H}_{64}$
6.	Heksana	C_6H_{14}	32	Dotriakontana	$\text{C}_{32}\text{H}_{66}$
7.	Heptana	C_7H_{16}	40	Tetrakontana	$\text{C}_{40}\text{H}_{82}$
8.	Oktana	C_8H_{18}	50	Pentakontana	$\text{C}_{50}\text{H}_{102}$
9.	Nonana	C_9H_{20}	60	Heksakontana	$\text{C}_{60}\text{H}_{122}$
10.	Dekana	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	70	Heptakontana	$\text{C}_{70}\text{H}_{142}$
11.	Undekana	$\text{C}_{11}\text{H}_{24}$	80	Oktakontana	$\text{C}_{80}\text{H}_{162}$
12.	Dodekana	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	90	Nonakontana	$\text{C}_{90}\text{H}_{182}$
13.	Tridekana	$\text{C}_{13}\text{H}_{28}$	100	Hektana	$\text{C}_{100}\text{H}_{202}$
14.	Tetradekana	$\text{C}_{14}\text{H}_{30}$	110	Dekahektana	$\text{C}_{110}\text{H}_{222}$
15.	Pentadekana	$\text{C}_{15}\text{H}_{32}$	120	Ikoshektana	$\text{C}_{120}\text{H}_{242}$
20	Ikosana	$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	121	Henikosahektana	$\text{C}_{121}\text{H}_{244}$

Berdasarkan nama rantai utama tersebut, serta berdasarkan tata nama senyawa alkana menurut IUPAC, dapat disajikan tata nama senyawa alkana sebagai berikut.

1. Senyawa alkana tanpa cabang (alkana normal), deret homolog dengan pertambahan 1 gugus metilena ($-\text{CH}_2-$) dengan rumus $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$.
2. Untuk senyawa alkana yang mempunyai cabang: pilihlah rantai atom C terpanjang sebagai nama utama.



Gambar 2.2 Penentuan rantai utama jika terdapat cabang

Jika ditemukan 2 rantai terpanjang yang sama, pilihlah rantai yang paling banyak cabangnya.



Gambar 2.3 Penentuan rantai utama, jika terdapat 2 cabang

3. Gugus yang melekat pada rantai utama disebut substituen: alkil, halogen.

Tabel 2.2 Nama senyawa alkana dan gugus alkil pada senyawa alkana⁷

Alkana	Gugus Alkil	Nama
CH ₄ (metana)	H ₃ C-	metil (Me-)
CH ₃ CH ₃ (etana)	H ₃ C-CH ₂ -	etil (Et-)
CH ₃ CH ₂ CH ₃ (propana)	CH ₃ CH ₂ CH ₂ -	propil (Pr-)
	$ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} - \text{CH} - \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	isopropil (<i>i</i> -Pr-) atau 1-metiletil
	$ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	<i>sec</i> -butil (<i>s</i> -Bu-) atau 1-metilpropil
(CH ₃) ₃ CH (isobutana)	$ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} - \text{CH} - \text{CH}_2 - \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	<i>isobutil</i> (<i>i</i> -Bu) atau 2-metilpropil
	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C} - \text{C} - \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	<i>tert-butil</i> (<i>t</i> -Bu) atau 1,1-dimetiletil
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_2 - \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $ Neopentil	F- = Fluoro Cl- = Cloro Br- = bromo I- = iodo	<i>substituen halogen</i>

4. Rantai utama dinomori sehingga substituen pertama yang dijumpai di sepanjang rantai memperoleh nomor terendah.



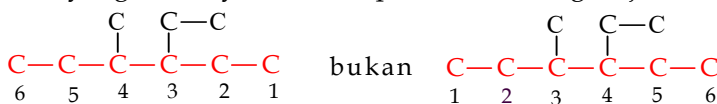
Gambar 2.4 Penomoran rantai dasar

Jika ada cabang yang jaraknya sama dari setiap ujung rantai terpanjang, dimulai penomoran dari yang terdekat dengan cabang ketiga:



Gambar 2.5 Tata cara penomoran rantai utama, jika terdapat dua cabang yang sama

Jika tidak ada cabang ketiga, nomor dimulai dari substituen terdekat yang namanya memiliki prioritas dari segi abjad:

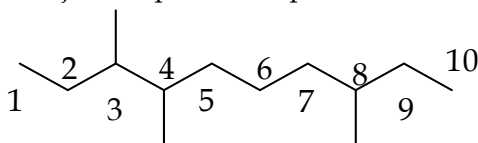


Gambar 2.6 Cara penomoran rantai utama, jika dua substituen pada nomor yang sama

5. Bila 2 atau lebih gugus yang identik melekat pada rantai utama, digunakan awalan *di-*, *tri-*, *tetra-*, *penta-*, dst.
6. Bila terdapat 2 atau lebih jenis substituen, urutkan sesuai abjad Inggris; abaikan awalan *di-*, *tri-*, ... atau *iso-*, *sec-*, ...
7. (a) Nama IUPAC untuk hidrokarbon ditulis sebagai satu kata.
(b) Antar nomor dipisahkan dengan tanda koma sementara nomor dan huruf dipisahkan oleh tanda hubung.
8. Tidak ada spasi di antara substituen yang dinamai terakhir dan nama alkana induk yang mengikutinya.

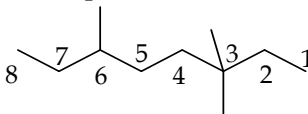
Contoh:

- a. 3-metilpentana
 - b. 3-etil-2-metilheksana
 - c. 2,4-dimetilheksana
 - d. 2,3,6-trimetilheptana
 - e. 3-etil-5-metilheptana
9. Penomoran dari ujung di mana terdapat “perbedaan yang pertama”. Lebih jelas dapat dilihat pada Gambar 2.7 berikut.



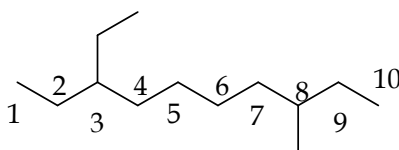
Gambar 2.7 Tata cara penomoran jika terdapat persamaan cabang dari kedua ujung rantai

10. Karbon yang lebih tersubstitusi mendapatkan prioritas utama dalam hal awal memulai penomoran.



Gambar 2.8 Tata cara penomoran jika terdapat karbon lebih tersubstitusi

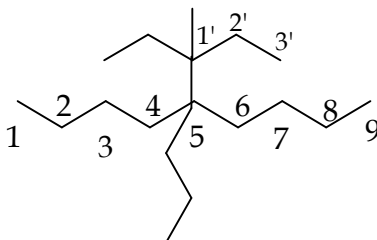
11. Jika terdapat 2 substituen yang terikat pada ke dua ujung, dengan nomor yang sama, maka penomoran dimulai pada substituen dengan urutan berdasarkan alfabet huruf pertama substituent tersebut.



3-etil-8-metildekana

Gambar 2.9 Tata cara penomoran jika terdapat 2 substituen dengan jarak sama

12. Jika terdapat substituen yang besar dan rumit, maka penomoran atom C-nya, substituen yang besar tersebut diberi nomor tersendiri.



Gambar 2.10 Struktur senyawa 5-(1'-etil-1'-metilpropil)-5-propilnonana

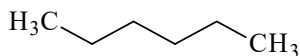
2.4 Isomer Senyawa Alkana

Isomer adalah senyawa-senyawa yang mempunyai rumus molekul yang sama, tetapi mempunyai struktur berbeda yang biasa disebut *structural isomers* atau *constitusal isomers* meliputi: isomer posisi yang mempunyai kedudukan yang berbeda, isomer gugus fungsi yang mempunyai gugus fungsi berbeda, dan atau orientasi dalam ruang tiga dimensi yang

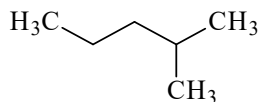
berbeda (*stereoisomers*: isomer geometri, isomer optik)^{5,6}. Isomer geometri atau isomer *cis-trans* adalah termasuk isomer ruang (stereoisomer), di mana keisomeran terjadi karena perbedaan kedudukan atom atau gugus dalam ruang. Untuk memahami berbagai isomer tersebut, berikut disajikan beberapa kajian dan syarat tentang sifat keisomeran tersebut. Dalam kajian berikut hanya disajikan sifat keisomeran yang hanya berhubungan dengan senyawa-senyawa alkana, sedangkan sifat keisomeran senyawa lain akan dibahas pada bab-bab berikutnya sesuai/berkenaan dengan golongan senyawa masing-masing^{6,8}.

a. Isomer kerangka senyawa alkana

Isomer kerangka adalah tergolong isomer struktural di mana senyawa alkane mempunyai rumus molekul yang sama tetapi mempunyai susunan atom-atom yang berbeda.



n-heksana



2-metilpentana

Gambar 2.11 Dua isomer molekul C₆H₁₂

Jika dilihat dari segi kemungkinan, isomer kerangka senyawa alkana mempunyai kemungkinan isomer yang paling banyak. Pada senyawa alkana, isomer kerangka dimulai pada senyawa *n*-butana yang memiliki 2 isomer yaitu senyawa *n*-butana dan 2-metilpropana. Sementara senyawa metana, etana, dan propana tidak memiliki isomer kerangka. Jumlah isomer senyawa pentana (5 atom C), senyawa heksana (6 atom C), senyawa heptana (7 atom C) dan seterusnya dapat dilihat pada Tabel 2.3 berikut.

Tabel 2.3 Jumlah isomer alkana sesuai jumlah atom karbon

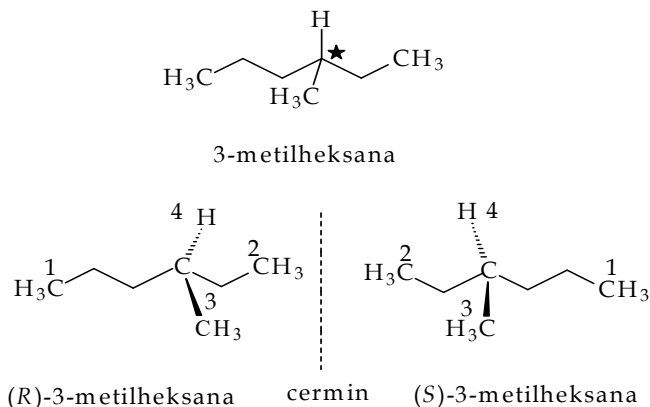
No	Jumlah atom karbon	Jumlah isomer
1.	1 atom C	tidak ada isomer
2.	2 atom C	tidak ada isomer
3.	3 atom C	tidak ada isomer
4.	4 atom C	2 isomer
5.	5 atom C	3 isomer
6.	6 atom C	5 isomer
7.	7 atom C	9 isomer
8.	8 atom C	18 isomer
9.	9 atom C	35 isomer
10.	10 atom C	75 isomer
11.	11 atom C	159 isomer

No	Jumlah atom karbon	Jumlah isomer
12.	12 atom C	355 isomer
13.	13 atom C	802 isomer
14.	14 atom C	1858 isomer
15.	15 atom C	4347 isomer
16.	20 atom C	366.319 isomer

Sumber : GMU Chemistry*

b. *Isomer optik senyawa alkana*

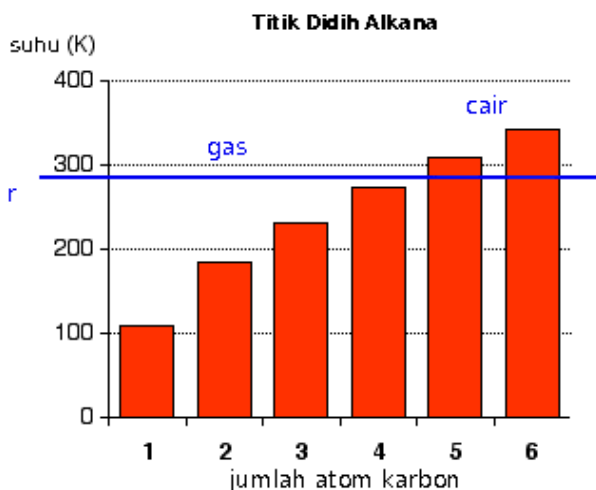
Isomer optik senyawa alkana adalah isomer terhadap senyawa alkana yang mempunyai atom C kiral⁷. Atom C kiral adalah atom C yang berikatan tunggal dengan 4 atom/gugus berbeda. Atom C kiral pada senyawa alkana terjadi, jika atom C tersebut minimal mengikat 3 gugus alkil yang berbeda. Misalnya atom C yang mengikat atom H, gugus metil, gugus etil, dan gugus propil, seperti disajikan dalam Gambar 2.12 berikut.



Keterangan : 1, 2, 3, dan 4 adalah urutan prioritas berdasarkan besarnya substituen

Gambar 2.12 Stereoisomer senyawa 3-metilheksana

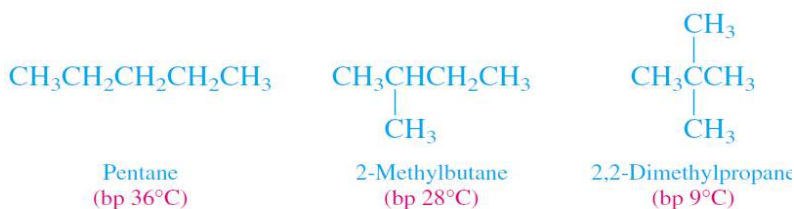
Sifat fisik isomer alkana, di antaranya titik didih dapat ditunjukkan pada Gambar 2.12 semuanya adalah titik didih untuk isomer-isomer "rantai lurus" di mana terdapat lebih dari satu atom karbon. Perhatikan bahwa empat alkana pertama berbentuk gas pada suhu kamar. Wujud padat baru terbentuk mulai dari struktur $C_{17}H_{36}$. Alkana dengan atom karbon kurang dari 17 sulit diamati dalam wujud padat karena masing-masing isomer memiliki titik lebur dan titik didih yang berbeda. Jika ada 17 atom karbon dalam alkana, maka sangat banyak isomer yang dapat terbentuk.



Gambar 2.13 Hubungan titik didih alkana dengan jumlah atom karbon

Perbedaan keelektronegatifan antara karbon dan hidrogen tidak terlalu besar, sehingga terdapat polaritas ikatan yang kecil. Molekul-molekul sendiri memiliki polaritas yang sangat kecil. Bahkan sebuah molekul yang simetris penuh seperti metana tidak polar sama sekali. Ini berarti bahwa satu-satunya gaya tarik antara satu molekul dengan molekul tetangganya adalah gaya dispersi Van der Waals. Gaya ini sangat kecil untuk sebuah molekul seperti metana, tapi akan meningkat apabila molekul bertambah lebih besar. Itulah sebabnya mengapa titik didih alkana semakin meningkat seiring dengan bertambahnya ukuran molekul⁷.

Semakin bercabang rantai suatu isomer, maka titik didihnya akan cenderung semakin rendah. Gaya dispersi Van der Waals lebih kecil untuk molekul-molekul yang berantai lebih pendek, dan hanya berpengaruh pada jarak yang sangat dekat antara satu molekul dengan molekul tetangganya. Molekul dengan banyak cabang tapi berantai pendek lebih sulit berdekatan satu sama lain dibanding molekul yang sedikit memiliki cabang. Sebagai contoh, titik didih tiga isomer dari C_5H_{12} adalah:



Gambar 2.14 Titik didih beberapa isomer C_5H_{12}

2.5 Sifat-Sifat Fisik Senyawa Alkana

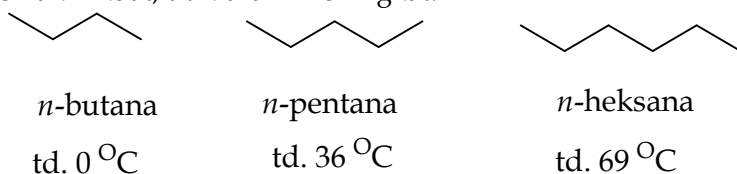
Senyawa alkana tidak larut dalam air. Alkana cair mempunyai berat jenis yang lebih kecil dari air, sehingga alkana cair mengapung dalam air. Molekul air bersifat polar sehingga saling tarik menarik satu molekul dengan molekul air yang lainnya, sedangkan alkana hanya mengandung ikatan C-C dan C-H yang non polar, maka gaya tarik menarik antara molekul sangat kecil, sehingga titik didihnya lebih rendah dari pada senyawa dengan berat molekul sama yang mempunyai ikatan polar. Molekul propana, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ dengan B.M. = 44,11 mendidih pada $-42,1^\circ\text{C}$ sedangkan dimetil eter, CH_3OCH_3 (B.M. = 46,07) mendidih pada -23°C , karena eter lebih polar⁸. Secara lengkap titik didih dan titik leleh senyawa alkane dapat dijelaskan dalam Tabel 2.4.

Tabel 2.4 Titik leleh, titik didih, dan wujud alkana

Rumus Molekul	Mr	Titik Leleh ($^\circ\text{C}$)	Titik Didih ($^\circ\text{C}$)	Wujud
CH_4	16	-182,5	-161,7	Gas
C_2H_6	30	-183,2	-88,5	Gas
C_3H_8	44	-187,7	-42,1	Gas
C_4H_{10}	58	-138,3	-0,5	Gas
C_5H_{12}	72	-129,7	36,1	Cair
C_6H_{14}	86	-95,3	68,7	Cair
C_7H_{16}	100	-90,6	98,4	Cair
C_8H_{18}	114	-56,8	125,7	Cair
C_9H_{20}	128	-53,6	150,8	Cair
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	142	-29,7	174,0	Cair
$\text{C}_{11}\text{H}_{24}$	156	-25,6	195,8	Cair
$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	170	-9,6	216,3	Cair
$\text{C}_{13}\text{H}_{28}$	184	-5,4	235,4	Cair
$\text{C}_{14}\text{H}_{30}$	198	5,9	251,0	Cair
$\text{C}_{15}\text{H}_{32}$	212	10,0	268,0	Cair
$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	226	18,1	280,0	Cair
$\text{C}_{17}\text{H}_{36}$	240	22,0	303,0	Cair
$\text{C}_{18}\text{H}_{38}$	254	28,0	316,0	Padat
$\text{C}_{19}\text{H}_{40}$	268	32,0	330,0	Padat

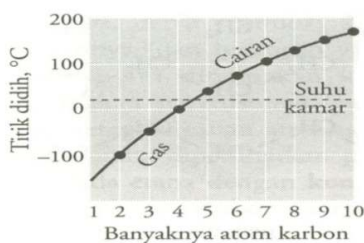
Pada kasus lain, senyawa alkana yang mengandung rantai cabang mempunyai titik didih lebih rendah dari pada isomernya yang hanya mempunyai rantai lurus, sebab senyawa rantai cabang tak dapat menjajarkan molekul-molekulnya sedekat mungkin seperti rantai lurus sehingga gaya tarik menarik antar molekulnya lebih kecil. Alkana bersifat *nonpolar*, maka tidak larut dalam air yang bersifat *polar* (kaidah *like dissolves like*). Ikatan hidrogen antarmolekul air tidak dapat digantikan oleh interaksi tarik-menarik alkana-air yang setara kekuatannya. Pergerakan molekul alkana menyebabkan elektron mengalami *polarisasi* sementara. Akibatnya molekul-molekul alkana secara lemah tertarik satu sama lain. Gaya tarik lemah antarmolekul ini disebut **gaya Van der Waals**. Sifat-sifat senyawa alkana, lebih detail dijelaskan dalam kasus-kasu berikut.

1. Semakin panjang rantai alkana, semakin luas bidang singgung tempat tarik-menarik dapat terjadi, maka gaya Van der Waals semakin kuat, titik didih meningkat.



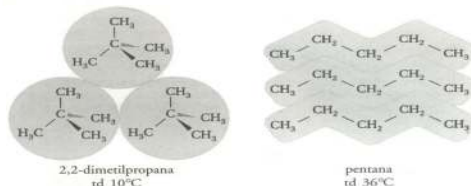
Gambar 2.15 Perbedaan titik didih senyawa *n*-butana, *n*-pentana, dan *n*-heksana

2. Semakin bercabang rantai alkana, molekul semakin membulat (bidang singgung berkurang), maka gaya Van der Waals semakin lemah titik leleh dan titik didih menurun.



Fraksionasi minyak bumi:

$C_1 - C_4$: gas
 $C_5 - C_{17}$: cairan
 $> C_{17}$: padatan



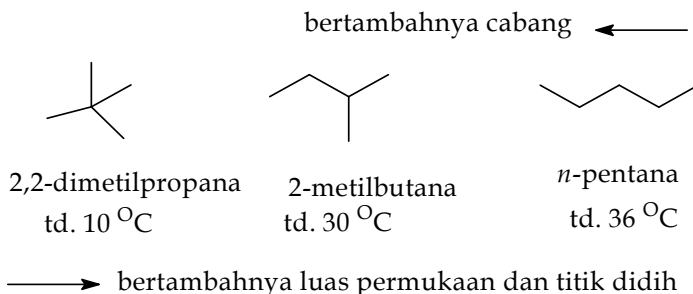
Gambar 2.16 Perbedaan titik didih senyawa alkana

Pada berat molekul yang hampir sama senyawa alkana mempunyai *boiling point* yang lebih rendah dibanding senyawa yang lain seperti golongan senyawa aldehid dan alkohol.

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	CH_3CHO	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
BM. 44	BM. 44	BM. 46
td. -42°C	td. 21°C	td. 79°C

Gambar 2.17 Perbedaan sifat titik didih propana, etanal dan etanol

3. Pada senyawa isomer senyawa alkana, semakin banyak cabang suatu isomer semakin kecil titik didih senyawa tersebut, semakin tinggi luas permukaan semakin tinggi pula titik didih isomer tersebut.



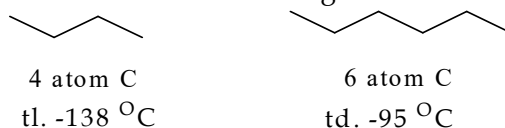
Gambar 2.18 Perbedaan titik didih dari isomer senyawa alkana

4. Pada berat molekul yang hampir sama senyawa alkana mempunyai *melting point* yang lebih rendah dibanding senyawa yang lain seperti golongan senyawa aldehid.

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	CH_3CHO
BM. 44	BM. 44
tl. -90°C	td. -121°C

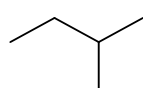
Gambar 2.19 Perbedaan sifat titik leleh dari alkana dengan senyawa lain BM sama

5. Semakin bertambah atom C pada rantai alkana lurus, semakin luas bidang sentuh maka gaya Van der Waals semakin kuat, sehingga titik leleh semakin meningkat.



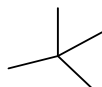
Gambar 2.20 Titik leleh senyawa alkana

Pada senyawa isomer alkana, titik lebur semakin meningkat seiring dengan meningkatnya simetritas senyawa. Senyawa 2,2-dimetilpropana lebih simetris dibanding senyawa 2-metilbutana yang tidak simetris, sehingga titik leleh 2,2-dimetilpropana lebih tinggi dari titik leleh 2-metilbutana.



2-metilbutana

tl. -160°C



2,2-dimetilpropana

tl. -17°C

Gambar 2.21 Sifat simetritas senyawa isomer alkana

2.6 Sifat Kimia Senyawa Alkana

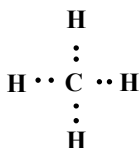
Senyawa alkana dibentuk oleh 2 jenis atom yaitu atom karbon dan atom hidrogen. Sebanyak apapun berat molekul senyawa alkana tetap dibentuk oleh 2 jenis atom tersebut melalui ikatan kovalen tunggal. Ikatan kovalen tunggal pada senyawa alkana terdiri dari 2 jenis ikatan kovalen yaitu ikatan kovalen C-H, di mana pasangan elektron yang digunakan berasal dari 1 elektron dari atom C dan 1 elektron lagi berasal dari atom H. Ikatan kovalen jenis ke dua dibentuk oleh 2 atom C-C, di mana pasangan elektron yang digunakan berasal dari 1 elektron dari atom C dan 1 elektron lagi berasal dari atom C yang lain. Formasi elektron atom C dan H dalam senyawa alkana digambarkan oleh ahli kimia Lewis sebagai berikut⁸.



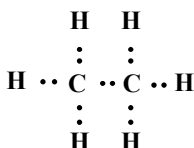
atom karbon



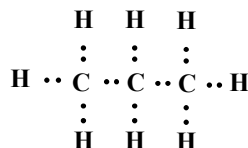
atom hidrogen



metana



etana



propana

Gambar 2.22 Struktur Lewis atom karbon, hidrogrn, senyawa metana, etana dan propana

Jika ditinjau dari jumlah orbital kosong pada keadaan dasar, atom karbon hanya memiliki 1 orbital kosong, 1 orbital penuh, dan 2 orbital terisi setengah penuh yang siap berikatan dengan 2

elektron lain membentuk 2 ikatan. Tetapi kenyataanya di alam tidak terdapat senyawa CH_2 , tetapi yang ada di alam adalah senyawa metana (CH_4). Untuk membentuk senyawa CH_4 , maka atom karbon harus menyiapkan 4 buah orbital yang terisi setengah penuh yang siap berikatan dengan 4 atom H yang masing-masing memiliki 1 orbital yang terisi setengah penuh atau 1 elektron. Proses hibridisasi membentuk 4 orbital sp^3 (lihat Sub Bab 1.4).

2.7 Struktur dan Hibridisasi Senyawa Alkana

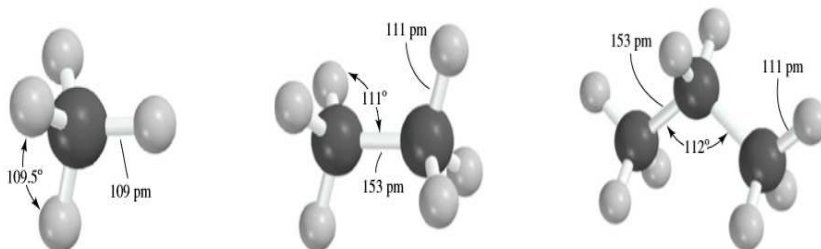
Atom karbon mempunyai empat elektron valensi membentuk empat ikatan kovalen karbon-hidrogen dan atau karbon-karbon. Penulisan struktur senyawa alkana terdapat beberapa cara, di antaranya disajikan dalam Tabel 2.5 berikut.

Tabel 2.5 Cara penulisan senyawa alkana

Nama senyawa	Rumus molekul	Rumus struktur	Rumus struktur Terkondensasi	Rumus Struktur skeleton
Metana	CH_4	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	CH_4	tidak ada
Etana	C_2H_6	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	H_3CCH_3	—
Propane	C_3H_8	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	$\text{H}_3\text{CCH}_2\text{CH}_3$	
Butane	C_4H_{10}	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	$\text{H}_3\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	

Setiap atom karbon dalam suatu molekul senyawa berikatan dengan empat atom yang masing-masing memiliki satu elektron valensi. Elektron pada atom C dalam struktur senyawa alkana mempunyai orbital sp^3 , sehingga berikatan dengan atom H yang memiliki orbital s membentuk ikatan δ (sp^3-s). Dalam senyawa metana terdiri 4 ikatan C-H yang merupakan 4 ikatan δ (sp^3-s). Proses hibridisasi dalam pembentukan senyawa alkana telah dibahas pada sub Bab 1.4.

Sudut ikatan dan panjang ikatan C-H dan C-C pada senyawa metana, etana, dan propana dapat ditunjukkan pada Gambar 2.23 berikut⁸.

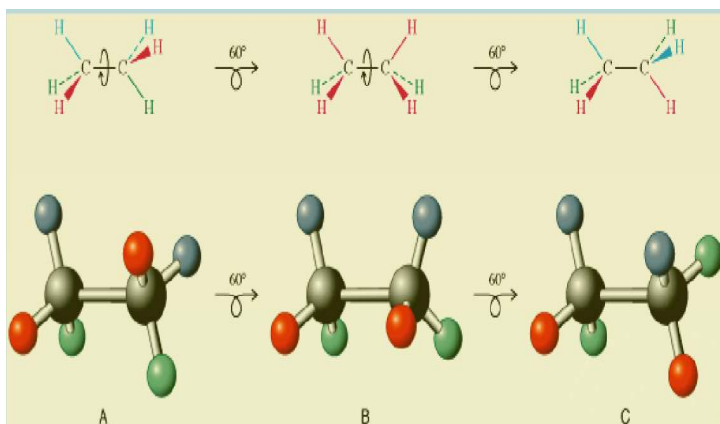


Sumber : Carey F. A., 2000, *Organic Chemistry, Fourth Edition*

Gambar 2.23 Sudut dan panjang ikatan pada senyawa metana, etana, dan propana

2.8 Konformasi Senyawa Alkana

Konformasi adalah bentuk-bentuk molekul pada ruang tiga dimensi yang terbentuk akibat putaran pada poros ikatan tunggal (gol. alkana atau molekul yang memiliki gugus alkil). Setiap molekul yang tersusun oleh ikatan tunggal memiliki konformer tak terhingga. Kajian konformasi hanya ditujukan pada konformer-konformer tertentu saja, yaitu yang paling stabil dan paling tidak stabil. Senyawa alkana mempunyai rantai terbuka dengan gugus yang terikat oleh ikatan sigma berotasi bebas mengelilingi ikatan tunggal. Atom-atom dalam suatu molekul rantai terbuka dapat memiliki posisi di dalam ruang secara tak terhingga relatif terhadap yang lain. Bila alkana yang mempunyai 2 atau lebih atom karbon diputar mengelilingi garis ikatan karbon-karbon, maka akan menghasilkan tatanan 3 dimensi yang berbeda-beda. Setiap tatanan 3 dimensi atom-atom yang dihasilkan oleh rotasi pada sumbu ikatan tunggal disebut **konformasi**. Salah satu bentuk konformasi molekul adalah model proyeksi Newman. Molekul etana yang digambarkan dengan proyeksi Newman dapat dilihat pada Gambar 2.25. Cara memandang molekul etana dengan fokus pandang dari arah sumbu ikatan karbon-karbon (C-C), dapat diperoleh gambar Proyeksi Newman senyawa etana (lihat Gambar 2.24). Proyeksi Newman sangat berguna untuk menggambarkan konformasi senyawa alkana, maupun senyawa karbon yang lain⁷.

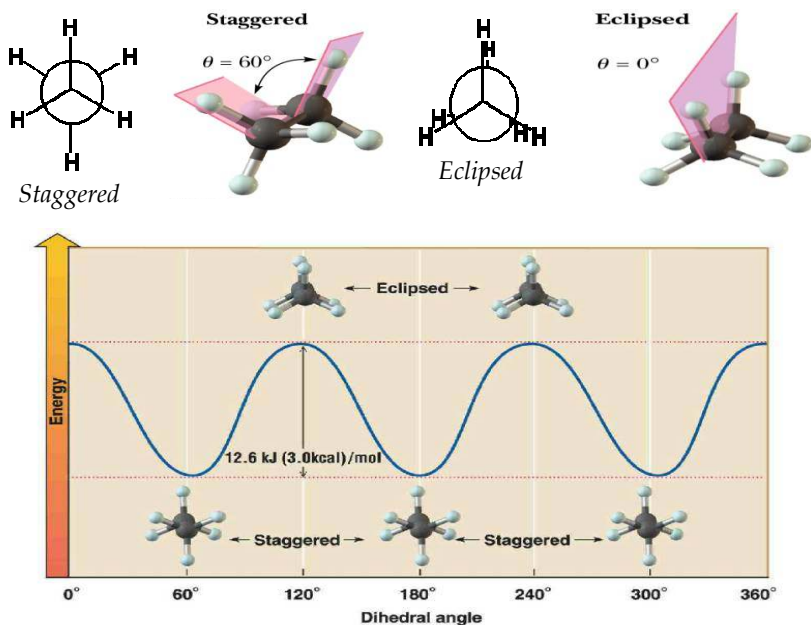


Sumber :

https://www.google.co.id/?gws_rd=cr&ei=R_ajV5H8MsXxvgTv0avoCA#q=Konformer+senyawa+alkana

Gambar 2.24 Konformasi senyawa etana

Dalam kajian proyeksi Newman pada Gambar 2.24 di atas, dapat dilihat ikatan karbon-karbon dari salah satu ujung rantai senyawa etana. Ikatan-ikatan pada karbon di depan bersumber dari pusat lingkaran, sedangkan semua ikatan pada karbon di belakang digambarkan dari mulai garis lingkaran ke luar. Rotasi disebabkan oleh adanya ikatan sigma, sehingga suatu molekul dapat memiliki berapa konformasi terhadap suatu konformasi yang paling stabil. Konformer bukanlah isomer karena antara satu dengan yang lain dapat dipertukarkan. Konformer adalah sekedar orientasi ruang yang berbeda-beda dari molekul yang sama. Senyawa etana mempunyai sekian banyak konformasi, yang dikenal dengan konformer-konformer, akan tetapi ada dua konformasi yang ekstrim, yakni konformasi bersilang (*staggered conformation*) dan konformasi berimpit (*eclipsed conformation*). Konformasi bersilang, setiap ikatan C-H dari satu atom karbon menyilang sudut H-C-H karbon yang lain, atau atom-atom yang terikat pada atom-atom karbon yang satu terletak diantara atom-atom yang terikat pada atom karbon yang lain. Konformasi berimpit, tiap ikatan C-H dari satu atom karbon sejajar dengan ikatan C-H berikutnya, atau dapat dikatakan bahwa atom-atom yang terikat pada atom karbon yang lain. Konformasi bersilang lebih disukai daripada konformasi berimpit, pada suhu kamar 99% dari molekul etana berada dalam konformasi bersilang.



Sumber :

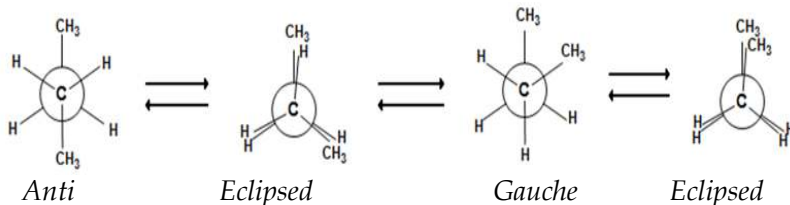
https://www.google.co.id/?gws_rd=cr&ei=R_ajV5H8MsXxvgTv0avoCA#q=Konformer+senyawa+alkana

Gambar 2.25 Konformasi ekstrim dari etana, bersilang (*staggered*) dan berimpit (*eklips*) dan pola profil energinya

Konformasi berimpit dari etana kira-kira 3 kkal/mol kurang stabil (lebih tinggi energinya) dibandingkan konformer goyang (bersilang), karena adanya tolak menolak antara elektron-elektron ikatan dengan atom hidrogen. Jika salah satu atom karbon diputar sebesar 60° kita dapat merubah konformasi bersilang menjadi konformasi berimpit, begitupun seterusnya konformasi berimpit dapat berubah menjadi konformasi bersilang dengan pemutara 60° . Untuk berotasi dari konformasi bersilang ke konformasi berimpit, molekul etana memerlukan 3 kkal energi⁸.

Sama halnya etana, *n*-butana juga dapat memiliki konformasi bersilang dan berimpit. Dalam butana terdapat dua gugus metil yang relatif besar, terikat pada dua karbon pusat, adanya gugus metil ini menyebabkan terjadinya dua macam konformasi bersilang, di mana gugus gugus metil terpisah sejauh mungkin disebut sebagai konformasi *anti*. Konformasi bersilang di mana gugus-gugus metil lebih berdekatan, disebut konformer *gauche*. Konformasi berimpit di mana gugus-gugus metil tereklipkan memiliki energi paling tinggi disebut *full eclips*^{8,10}.

Lebih jelasnya perubahan konformasi senyawa *n*-butana dapat dilihat pada Gambar 2.26 berikut.

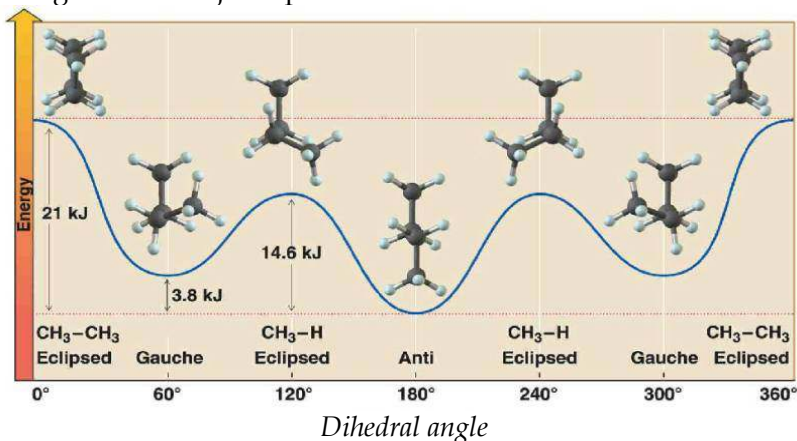


Sumber :

https://www.google.co.id/?gws_rd=cr&ei=R_ajV5H8MsXxvgTv0avoCA#q=Konformer+senyawa+alkana

Gambar 2.26 Konformasi senyawa *n*-butana

Perhatikan Gambar 2.26 di mana struktur anti adalah *staggered* atau anti memiliki energi paling rendah, jadi paling mantap (stabil), struktur *eclipsed* energinya lebih tinggi dibanding struktur *gauche*, struktur *full eclips* memiliki energi paling tinggi, paling tidak stabil diantara semua konformasi tersebut, sebagaimana disajikan pada Gambar 2.27 berikut.

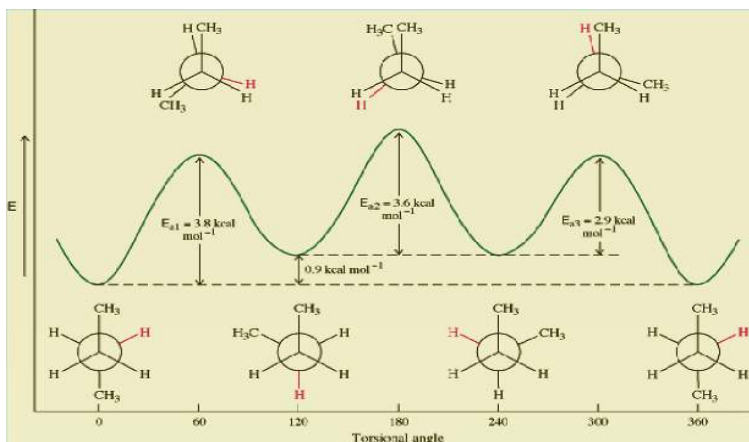


Sumber :

https://www.google.co.id/?gws_rd=cr&ei=R_ajV5H8MsXxvgTv0avoCA#q=Konformer+senyawa+alkana

Gambar 2.27 Hubungan energi dengan berbagai konformasi *n*-butana

Energi potensial konformasi senyawa *n*-butana dapat dilihat dengan jelas pada Gambar 2.28 berikut⁷:



Sumber :

https://www.google.co.id/?gws_rd=cr&ei=R_ajV5H8MsXxvgTv0avoCA#q=Konformer+senyawa+alkana

Gambar 2.28 Profil energi potensial konformasi senyawa *n*-butana

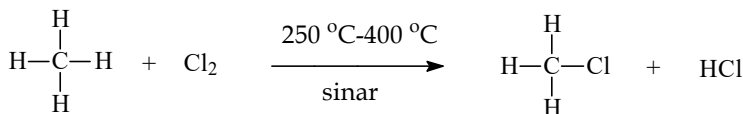
Semakin besar gugus-gugus yang berinteraksi secara fisik, semakin menyulitkan perputaran pada sumbu ikatan tunggal. Konformasi yang mempunyai energi potensial paling rendah, adalah konformasi di mana gugus-gugus metil (C1 dan C4) berada posisi yang saling berjauhan, sehingga gaya tolak-menolak antara gugus sangat kecil. Sebaliknya, jika gugus-gugus metil (C1 dan C4) berada posisi yang saling berdekatan mempunyai energi potensial yang sangat tinggi, disebabkan karena gaya tolak-menolak antara gugus sangat besar, sehingga merupakan konformer yang paling stabil.

2.9 Reaksi Senyawa Alkana

Senyawa alkana, termasuk golongan senyawa yang miskin gugus fungsi, sehingga kurang reaktif. Namun demikian, bukan berarti senyawa alkana merupakan golongan senyawa *innert*, tetapi senyawa alkana merupakan senyawa yang dapat bereaksi dengan senyawa lain, serta dapat dibuat dari golongan senyawa lain. Di antara reaksi pembuatan alkana dan reaksi yang melibatkan sebagai bahan baku atau *material start* sebagai berikut.

2.9.1 Reaksi halogenasi

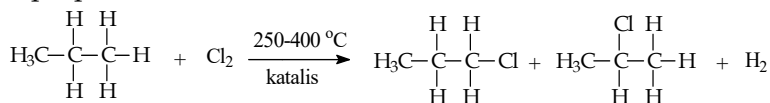
Senyawa alkana dapat mengalami reaksi substitusi (reaksi pertukaran) dengan unsur halogen (F, Cl, Br, I), yakni reaksi jika 1 atau lebih atom H diganti oleh atom hogen.



Gambar 2.29 Reaksi substitusi senyawa metana dengan senyawa Cl_2

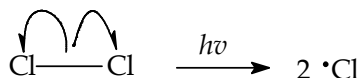
Reaksi seperti pada Gambar 2.9 berlaku juga untuk senyawa-senyawa alkana dengan substitusi dengan senyawa halogen lainnya (F_2 , Br_2 , dan I_2). Di antara produk reaksi klorinasi yaitu diklorometana (metilena klorida) td. 40°C ; triklorometana (kloroform) td. $61,7^\circ\text{C}$; tetraklorometana (karbon tetraklorida) td. $76,5^\circ\text{C}$. Reaksi brominasi juga mungkin terjadi, sedangkan fluorinasi terlalu eksotermik sehingga eksplosif, dan iodinasi justru endotermik sehingga reversibel. Urutan kemudahan atom hidrogen (H) disubstitusi adalah atom hidrogen terikat pada atom C tersier > atom hidrogen terikat pada atom C sekunder > atom hidrogen terikat pada atom C primer^{11,12}.

Bila alkana yang lebih besar dihalogenasi, dihasilkan campuran produk yang sulit dipisahkan menjadi senyawa murni. Salah satu contoh reaksi klorinasi senyawa propana menghasilkan campuran senyawa propilklorida dan 2-kloropropana.



Gambar 2.30 Reaksi klorinasi senyawa propana

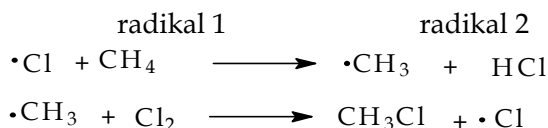
Pada reaksi klorinasi pada senyawa alkana dengan jumlah atom C lebih banyak menghasilkan campuran produk yang lebih beragam, ditambah produk-produk lain dengan > 1 Cl, oleh karena itu, halogenasi cenderung tidak bermanfaat untuk mensintesis alkil halida spesifik. Reaksi halogenasi tidak berlangsung begitu saja, tetapi terjadi adalah **reaksi rantai radikal-bebas**. Tahap **pertama** adalah tahap **inisiasi** (permulaan-rantai): bukan radikal radikal¹³.



Gambar 2.31 Tahap inisiasi pada reaksi klorinasi metana

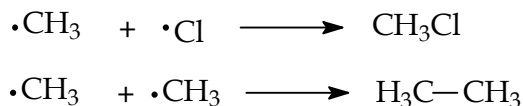
Ikatan Cl-Cl lebih lemah daripada C-H atau C-C, maka paling mudah diputus bila ada pasokan energi cahaya/kalor.

Radikal-bebas sangat reaktif karena merupakan spesies dengan jumlah elektron bebas yang ganjil (terdapat elektron tak berpasangan). Tahap **ke dua** adalah *tahap propagasi* (perambatan-rantai):



Gambar 2.32 Tahap **propagasi** pada reaksi klorinasi metana

Jika kedua persamaan tersebut dijumlahkan, dapat diperoleh persamaan reaksi keseluruhan. Tahap **ke tiga** adalah tahap **terminasi** (penamatan-rantai): radikal bukan radikal. Pada tahap ini terlihat jelas bahwa reaksi klorinasi senyawa metana tidak hanya menghasilkan produk CH_3Cl tetapi juga menghasilkan senyawa etana. Lebih jelasnya dapat dilihat pada Gambar 2.33 berikut.

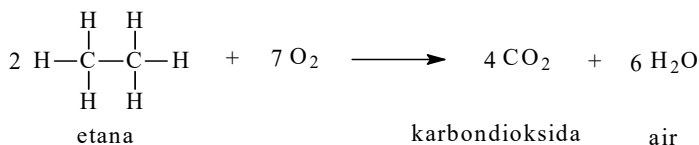
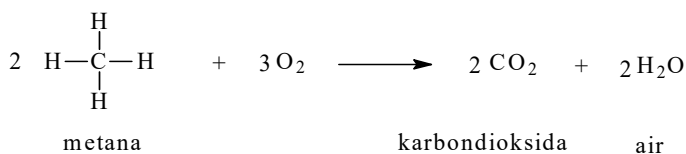


Gambar 2.33 Tahap **terminasi** pada reaksi klorinasi metana

Pada tahap reaksi terminasi yang melibatkan penggabungan 2 buah radikal atom klor ($\cdot\text{Cl}$) sukar terjadi karena tolak-menolak antar atom yang sama-sama elektronegatif. Radikal metil bergabung dengan radikal atom klor membentuk senyawa metilklorida, sedangkan dua buah radikal metil bergabung membentuk senyawa etana.

2.9.2 Reaksi pembakaran senyawa alkana

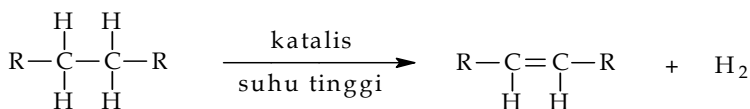
Senyawa alkana dapat mengalami reaksi pembakaran dengan senyawa O_2 menghasilkan sejumlah molekul CO_2 sebanyak atom karbon dan senyawa H_2O sebanyak setengah dari jumlah atom hidrogen. Reaksi pembakaran senyawa metana dapat disajikan pada Gambar 2.34 berikut^{14,15}.



Gambar 2.34 Reaksi pembakaran etana

2.9.3 Reaksi dehidrogenasi senyawa alkana

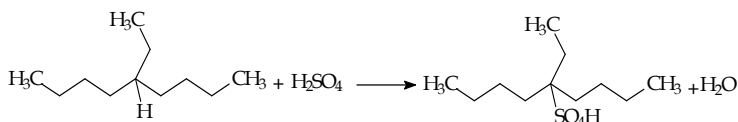
Reaksi dehidrogenasi pada senyawa alkana menghasilkan senyawa etena dan melepaskan gas hidrogen (H_2) dengan menggunakan katalis dalam suhu yang tinggi. Lebih jelasnya reaksi dehidrogenasi pada senyawa alkana dapat dilihat pada reaksi Gambar 2.35 berikut.



Gambar 2.35 Reaksi dehidrogenasi senyawa alkane

2.9.4 Reaksi sulfonasi senyawa alkana

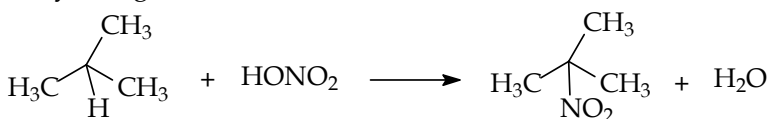
Sulfonasi senyawa alkana dengan menggunakan asam sulfat dapat berlangsung, jika senyawa alkana tersebut memiliki atom karbon tertier^{12,16}.



Gambar 2.36 Reaksi sulfonasi 5-etilnonana menghasilkan asam *tert*-5-etilnonilsulfonat

2.9.5 Reaksi nitrasi senyawa alkana

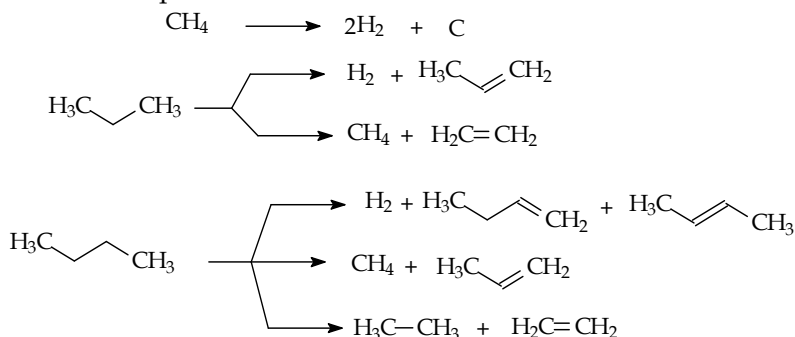
Reaksi nitrasi analog dengan sulfonasi, berjalan dengan mudah jika terdapat karbon tertier, jika alkananya rantai lurus reaksinya sangat lambat.



Gambar 2.37 Reaksi nitrasi 2-metilpropana menghasilkan *tert*-nitrobutana

2.9.6 Reaksi pirolisis = cracking

Reaksi pirolisis atau *cracking* adalah proses pemecahan alkana melalui destilasi kering pada temperatur tinggi, sekitar 1000°C tanpa oksigen, akan dihasilkan alkana dengan rantai karbon lebih pendek.



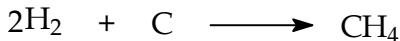
Gambar 2.38 Senyawa produk reaksi pirolisis senyawa metana, propana dan butana

Reaksi pirolisis senyawa metana secara industri dipergunakan dalam pembuatan *carbon-black*. Reaksi pirolisis senyawa alkana bertujuan juga dipergunakan untuk memperbaiki struktur bahan bakar minyak, yaitu berfungsi untuk menaikkan bilangan oktannya dan mendapatkan senyawa alkana yang dipergunakan sebagai pembuatan plastik.

2.10 Sintesis Senyawa Alkana

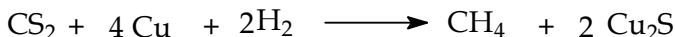
Beberapa cara dalam pembuatan senyawa metana (CH_4), di antara cara khusus yang dimaksudkan adalah cara pembuatan metana.

- Metana dapat diperoleh dari pemanasan unsur-unsurnya pada temperatur 1200°C



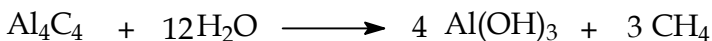
Gambar 2.39 Reaksi pembuatan metana pada 1200°C

- Metana dapat diperoleh secara tidak langsung, yaitu dari senyawa CS_2 , H_2S dan logam Cu, ini dikenal sebagai metoda *Berthelot*.



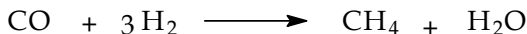
Gambar 2.40 Reaksi pembuatan metana metoda *Berthelot*

- Metana dapat diperoleh dari AlCl_3 dan hidrogen akan menghasilkan metana



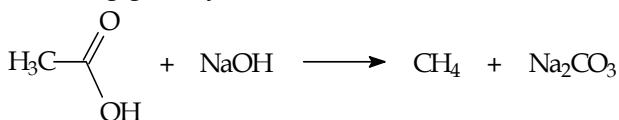
Gambar 2.41 Reaksi pembuatan metana dari Al_4C_4

- d. Reduksi katalis dihasilkan dari karbon monoksida dengan gas hidrogen tanpa adanya air.



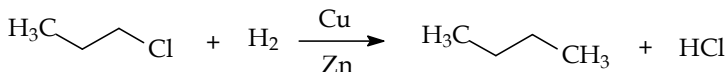
Gambar 2.42 Reaksi pembuatan metana dari CO

- e. Metana dapat dihasilkan dari reaksi **Dumas** melalui pemanasan asam asetat dengan basa kuat (KOH/NaOH) tanpa adanya air. Pada reaksi ini biasanya ditambahkan soda lime (campuran NaOH dan CaO) untuk mencegah terjadinya keausan tabung gelasnya.



Gambar 2.43 Reaksi pembuatan metana dari asam asetat

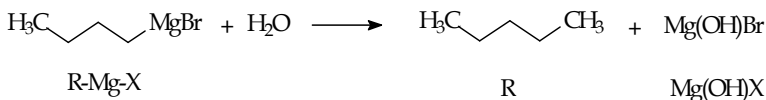
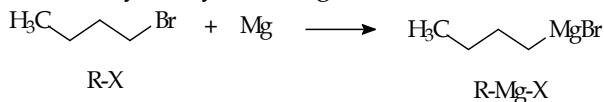
- f. Senyawa alkana dapat diperoleh dari reduksi alkilhalida dan logam, misalnya logam Zn (campuran Zn + Cu) atau logam Na dan alkohol¹⁷.



RX = alkilhalida

Gambar 2.44 Reaksi pembuatan alkana dari alkilhalida

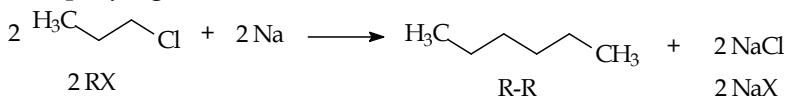
- g. Senyawa alkana dapat diperoleh dari alkilhalida melalui terbentuknya senyawa Grignard kemudian dihidrolisis.



Gambar 2.45 Reaksi pembuatan alkana metode Grignard

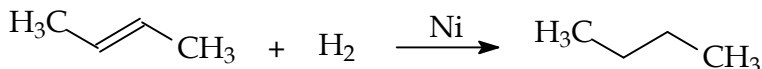
- h. Senyawa alkana dapat diperoleh dari alkil halida oleh logam Na (reaksi **Wurtz**), dimana alkana yang dihasilkan mempunyai atom karbon dua kali banyak dari atom karbon alkil halida yang digunakan. Reaksi pada Gambar 2.46

biasanya digunakan untuk memperoleh rantai alkana yang lebih panjang.



Gambar 2.46 Reaksi Wurtz pembuatan rantai alkana yang lebih panjang

- i. Senyawa alkana dapat dibuat melalui reaksi adisi senyawa alkana.



Gambar 2.47 Reaksi adisi alkana dalam pembuatan alkana

2.11 Kegunaan dan Dampak Senyawa Alkana

Kegunaan senyawa golongan alkana di antaranya digunakan sebagai bahan bakar. Selain itu seperti senyawa alkana yang mengandung 1-4 atom karbon seperti propana dan butana digunakan sebagai LPG, dan juga digunakan dalam penyemprot aerosol. Senyawa alkane yang mengandung 5-7 atom C, di antaranya senyawa pentana dan heptana digunakan sebagai bahan bakar mesin. Sementara, senyawa isooktana dan heptana digunakan dalam pengukuran angka okтана bensin. Untuk senyawa alkana yang mengandung 8-16 atom C, seperti senyawa oktana hingga oktadekana digunakan sebagai minyak bakar, minyak diesel, bensin, dan avtur. Senyawa alkana dengan atom karbon antara 16-35 digunakan sebagai minyak oli, dan lilin paraffin. Hal yang paling bermanfaat terhadap kesejahteraan manusia senyawa alkana dengan atom karbon lebih dari 35 digunakan sebagai bitumen (aspal). Kegunaan senyawa alkana mulai dari jumlah atom C yang rendah maupun jumlah atom yang tinggi, lebih jelas disajikan pada Tabel 2.6 berikut.

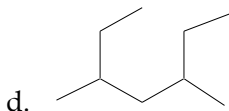
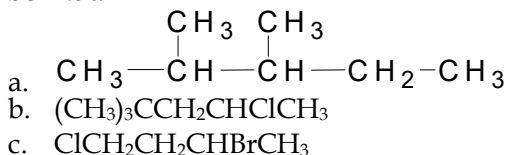
Tabel 2.6 Kegunaan senyawa alkana

Jumlah atom karbon	Wujud	Kegunaan
1-4	Gas	gas rumah tangga, gas pemanas, LPG, aerosol
5-7	Cair	pelarut, bahan bakar mesin, bensin,
8-16	Cair	minyak bakar, minyak diesel, bensin, dan minyak tanah (gasoline)
12-24	Cair	avtur, <i>jet fuel</i> , <i>portable-stove fuel</i>
16-35	Cair	minyak oli
18-50	Cair	<i>diesel fuel</i> , <i>lubricants</i> , <i>heating oil</i>
50 ke atas	Padat	lilin paraffin (<i>paraffin wax</i>), <i>petroleum jelly</i>

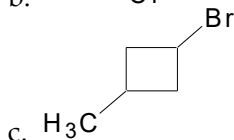
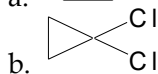
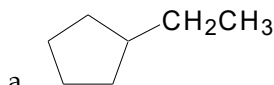
Selain kegunaan, senyawa alkana juga mempunyai dampak yang luar biasa, di antaranya dampak senyawa metana dapat meledak, jika bercampur udara menghasilkan gas rumah kaca. Alkana cair mudah terbakar jika bercampur udara. Pentana, heksana, heptana, dan oktana merupakan neurotoksin dan berbahaya terhadap lingkungan.

Latihan:

1. Berilah nama IUPAC untuk struktur-struktur berikut:



2. Tulislah struktur untuk (a) 2,2,4-trimetilpentana dan (b) isobutil bromida.
3. Berilah nama IUPAC untuk struktur-struktur berikut:



4. Tulislah struktur untuk
 - a. 1,3-dimetilsikloheksana
 - b. 1,2,3-triklorosiklopropana.
5. Mana sajakah dari sikloalkana pada soal latihan sebelumnya yang memiliki isomerisme *cis-trans*, dan gambarkan.

2.12 Daftar Pustaka

1. Fessenden R. J., J.S. Fessenden/PudjaatmakaA. H., 1986, *Kimia Organik*, terjemahan dari *Organic Chemistry*, 3rd Edition), Erlangga, Jakarta.

2. Matsjeh S., 1993, *Kimia Organik Dasar I*, Depdikbud, Direktorat Jendral Pendidikan Tinggi, Proyek Pembinaan Tenaga Kependidikan Pendidikan Tinggi.
3. Carey F. A., 2000, *Organic Chemistry*, Fourth Edition.
4. McMurry, J., 1984, *Organic Chemistry*, Wadsworth Inc., California
5. Pine S.H., Hendrickson J. B., Cram D.J., and Hammond G. S., 1988, *Kimia Organik 1* (Terjemahan oleh Joedibroto R), Penerbit ITB Bandung.
6. Sukmin, 2004, *Hidrokarbon dan Minyak Bumi*, Bagian Proyek Pengembangan Kurikulum Direktorat Pendidikan Menengah Kejuruan Direktorat Jenderal Pendidikan Dasar Dan Menengah Departemen Pendidikan Nasional.
7. Dean J.A., 1999, *Lange's Handbook of Chemistry*, McGraw-HILL, INC. New York St. Louis San Francisco Auckland Bogotá Caracas Lisbon London Madrid Mexico Milan Montreal New Delhi Paris San Juan São Paulo Singapore Sydney Tokyo Toronto.
8. Carey F. A., 2001, *Organic Chemistry*, Fourth Edition, *Electronic Book*. https://www.google.co.id/?gws_rd=cr&ei=RajV5H8MsXxvgTv0avoCA#q=Konformer+senyawa+alkana.
9. Sardjono, R.E., 2012, *Modul PLPG Kimia Organik*, diakses pada tanggal 2 Februari 2016, melalui: http://file.upi.edu/Direktori/FPMIPA/JUR._PEND._KIMIA/196904191992032-RATNANINGSIH_EKO_SARDJONO/modul_PLPG_Organik.pdf.
10. Smith, M.B., 1994, *Organic Synthesis*, International Editions, Copyright by McGraw-Hill, New York.
11. Sykes P., 1986, *A Guide Book to Mechanism in Organic Chemistry*. Longman London.
12. Allinger, N. L. et. al, 1976, *Organic Chemistry*, 2 nd edition, Worth Printing, Inc., New York.
13. Morrison & Boyd, 1970, *Organic Chemistry*, 2nd. Ed., Worth Publishers, Inc.
14. Salomons, T.W., 1982, *Fundamentals of Organic Chemistry*., John Wiley & Sons. Inc., Canada.
15. Morrison & Boyd, 1970, *Organic Chemistry*, 2nd. Ed., Worth Publishers, Inc.

BAB 3

SENYAWA SIKLOALKANA

- 3.1 Pengantar
- 3.2 Tatanama Senyawa Sikloalkana
- 3.3 Sifat-Sifat Fisik Sikloalkana
- 3.4 Tarikan, Kestabilan Cincin, dan Konformasi
- 3.5 Isomer Senyawa Sikloalkana
- 3.6 Hidrokarbon Siklik Cincin Besar
- 3.7 Senyawa Hidrokarbon Siklik Cincin Terpadu
- 3.8 Senyawa Bisiklikalkana dan Polisiklik
- 3.9 Reaksi Senyawa Sikloalkana
- 3.10 Sintesis Senyawa Sikloalkana
- 3.11 Kegunaan Senyawa Sikloalkana
- 3.12 Daftar Pustaka

3.1. Pengantar

Sikloalkana adalah senyawa hidrokarbon yang berbentuk cincin (siklis) dan hanya mengandung ikatan C-H dan ikatan tunggal C-C. Sikloalkana yang paling kecil adalah siklopropana. Biasanya terdiri dari 5 atau 6 karbon, tetapi ada yang lebih dari 6 atom karbon. Biasanya digunakan rumus poligon untuk menggambarkan sikloalkana. Reaksi-reaksi yang terjadi pada sikloalkana yaitu substitusi umumnya terjadi pada sikloheksana. Sikloalkana merupakan golongan senyawa siklik.

Secara umum senyawa siklik terbagi tiga yaitu senyawa alisiklik, heterosiklik, dan senyawa aromatik. Berdasarkan jumlah cincin, senyawa siklik juga dapat digolongkan dua yaitu senyawa monosiklik, disiklik, dan polisiklik. Senyawa hidrokarbon siklik banyak dijumpai sebagai senyawa bahan alam (*natural product*), seperti senyawa terpen siklik, steroid dan lain-lain. Kedua ujung rantai suatu hidrokarbon rantai lurus dapat membentuk satu rantai karbon yang tertutup atau cincin. Jika

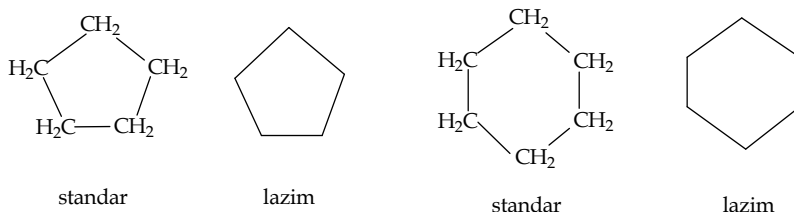
atom-atom pembentuk cincin semua terdiri dari atom-atom karbon, maka dikenal sebagai *alisiklik*, namun jika terdapat satu atau lebih atom lain sebagai penyusun rantai utama dari cincin tersebut, maka disebut sebagai *heterosiklik*. Selanjutnya, apabila rantai karbon siklik yang bersangkutan berupa hidrokarbon jenuh, disebut *sikloalkana*, jika terdapat ikatan rangkap/tak jenuh disebut *sikloalkena* atau *sikloalkuna*¹.

Jika anda menghitung jumlah karbon dan hidrogen pada Gambar 3.1, anda akan melihat bahwa jumlah atom C dan H tidak lagi memenuhi rumus umum C_nH_{2n+2} , walaupun senyawa tersebut tidak mengandung ikatan karbon rangkap dua dan rangkap tiga. Dengan tersambunganya kedua ujung atom-atom karbon dalam sebuah cincin, ada dua atom hidrogen yang hilang. Perbedaan senyawa sikloalkana dengan alkana rantai terbuka yang mempunyai jumlah atom karbon yang sama, dapat dilihat pada jumlah atom hidrogen. Senyawa sikloalkana mempunyai jumlah atom hidrogen lebih sedikit (kurang dua) dari jumlah atom hidrogen yang dimiliki senyawa alkana, sehingga mempunyai rumus molekul (RM) yang sama dengan senyawa alkana: C_nH_{2n} , dan senyawa alkuna mempunyai formula yang sama dengan senyawa sikloalkena yaitu C_nH_{2n-2} . Hal tersebut dapat berlaku hanya pada senyawa alkana, alkuna, sikloalkena dan sikloalkuna yang mempunyai 1 ikatan rangkap, jika mempunyai lebih dari 1 ikatan rangkap, maka formula tersebut tidak berlaku.

Berdasarkan formula tersebut di atas, maka dapat dikatakan bahwa senyawa sikloalkana merupakan isomer senyawa alkana yang memiliki 1 ikatan rangkap dua, dan sikloalkena, merupakan isomer senyawa alkuna yang memiliki 1 ikatan rangkap tiga.

3.2 Tata Nama Senyawa Sikloalkana

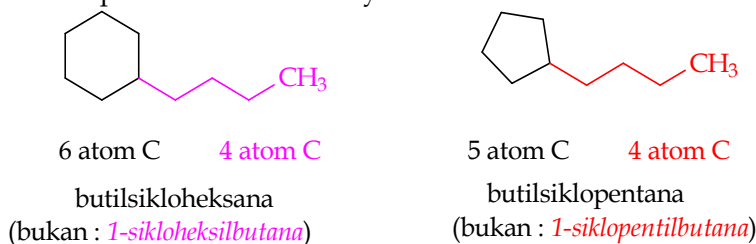
Senyawa siklik yang sederhana dan tatacara penamaannya sangat perlu dikaji, sebelum mempelajari reaksi-reaksi kimia yang terjadi pada senyawa sikloalkana. Tata cara penulisan senyawa hidrokarbon siklik yang lazim adalah dengan menggambarkan satu sistem siklik tanpa menuliskan atom karbon dan hidrogennya, kecuali terdapat hetero atom².



Gambar 3.1 Penulisan hidrokarbon siklik, cara standar dan lazim

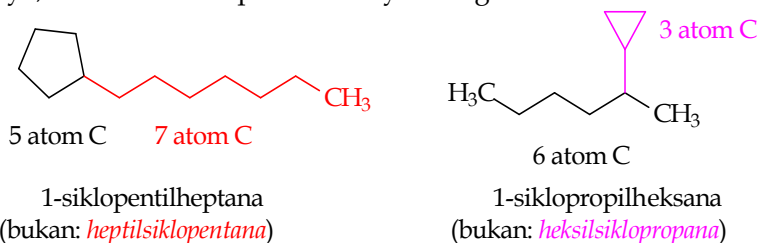
Tata nama senyawa hidrokarbon siklik didasarkan aturan-aturan sebagai berikut.

- Gunakan nama **sikloalkana** sebagai induk, jika jumlah atom C sikloalkana lebih banyak dibandingkan dengan jumlah atom C pada substituen alkilnya.



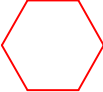
Gambar 3.2 Tatanama sikloalkana tersubstitusi³

- Pada kasus substituen alkil yang terikat pada senyawa sikloalkana memiliki jumlah atom C yang lebih banyak dibandingkan dengan jumlah atom C senyawa sikloalkananya, maka tata cara penamaannya sebagai berikut.

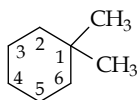


Gambar 3.3 Cara penamaan sikloalkana yang memiliki atom C lebih sedikit dari substituenya

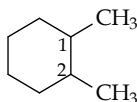
- Tata cara penamaan sikloalkil, hampir sama dengan tata nama gugus alkil. Pada Tabel 3.1 disajikan tata nama sikloalkil.

Tabel 3.1. Tata nama gugus sikloalkil		
Gugus sikloalkil		Nama gugus sikloalkil
	rantai induk	Siklopropil
	rantai induk	Siklobutil
	rantai induk	Siklopentil
	rantai induk	Sikloheksil

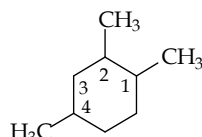
4. Penomoran diperlukan, jika terdapat lebih dari satu substituen terikat pada cincin.



1,1-dimetilsikloheksana



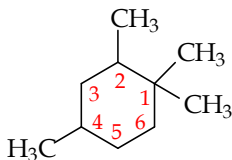
1,2-dimetilsikloheksana



1,2,4-trimetilsikloheksana

Gambar 3.4 Penomoran hidrokarbon siklik didasarkan pada substituen⁴

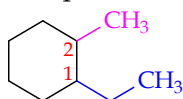
5. Cara penomoran atom karbon didasarkan pada substituen, sedemikian rupa sehingga substituen berada pada nomor-nomor terendah. Substituen disebutkan lebih awal mendahului nama induk, dan jika terdapat dua atau lebih substituen yang berbeda, maka masing-masing substituen disebutkan berturut-turut berdasarkan abjad dilihat dari huruf awal substituen tersebut. Penomoran dimulai dari karbon yang tersubstitusi paling banyak, seperti cara penomoran pada senyawa sikloalkana berikut.



1,1,2,4-tetrametilsikloheksana

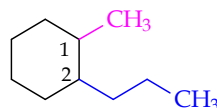
Gambar 3.5 Penomoran hidrokarbon siklik didasarkan pada substituent

6. Jika sikloalkana memiliki 2 jenis substituen atau lebih, maka urutan penomoran dan tata cara penamaan substituen berdasarkan prioritas urutan alfabet.



1-etil-2-metilsikloheksana

(bukan : *1-etil-2-metilsikloheksana*)

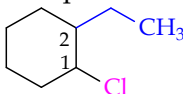


1-metil-2-propilsikloheksana

(bukan : *1-propil-2-metilsikloheksana*)

Gambar 3.6 Penomoran sikloalkanayang memiliki 2 jenis substituen atau lebih

7. Jika sikloalkana memiliki substituen halogen (F, Cl, Br, dan I) penamaan sama dengan gugus alkil yaitu berdasarkan urutan penomoran dan tata cara penamaan substituen berdasarkan prioritas urutan alfabet.



1-kloro-2-etilsikloheksana



1-butil-2-klorosikloheksana

Gambar 3.7 Penomoran sikloalkanayang memiliki substituen halogen

3.3 Sifat-Sifat Fisik Sikloalkana

Sikloalkana memiliki titik didih sekitar 10-40°C lebih tinggi dibanding alkana rantai lurus yang mempunyai atom karbon yang sama. Perbedaan titik didih (*boiling points*) senyawa alkana dan sikloalkana pada jumlah atom C yang sama disajikan pada Tabel 3.1 berikut.

Tabel 3.1 Perbedaan titik didih senyawa alkana dan sikloalkana^{3;5}

Jumlah atom karbon	Titik didih (<i>boiling points</i>) °C	
	Sikloalkana	Alkana
3 atom C	-33	-42
4 atom C	12	-1
5 atom C	49	36
6 atom C	81	69
7 atom C	119	98
8 atom C	141	126

Pada kasus senyawa alkana yang memiliki cabang, perbedaan titik didihnya sangat jelas lebih rendah dibandingkan dengan senyawa sikloalkana rantai lurus pada jumlah atom C

yang sama. Sebagai contoh kasus senyawa alkana dan sikloalkana yang mempunyai 5 atom C, disajikan pada Tabel 3.2 berikut.

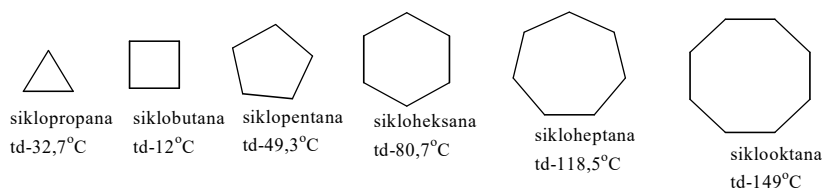
Tabel 3.2 Perbedaan titik didih senyawa alkana dan sikloalkana

Senyawa	Titik didih (°C)	Selisih dgn siklopentana
Siklopentana	49	-
<i>n</i> -pentana	36	13
2-metilbutana	28	21
2,2-dimetilpropana	10	39

Sumber : Neuman, Bab 2

3.4 Tarikan, Kestabilan Cincin, dan Konformasi Sikloalkana

Ahli kimia dari Jerman Adolf von Baeyer mengemukakan teori bahwa senyawa siklik membentuk cincin-cincin datar. Semua senyawa siklik mengalami tarikan (tegangan), kecuali siklopentana. Karena sudut-sudut ikatannya menyimpang dari sudut tetrahedral 109°. Kimiawan tersebut menyatakan bahwa, karena sudut cincin luar kecil, maka siklopropana dan siklobutana lebih reaktif dari pada alkana rantai terbuka. Menurutnya, bahwa siklopentana merupakan cairan yang paling stabil dengan sudut 108°, selanjutnya reaktivitas akan meningkat lagi mulai dari sikloheksana dan seterusnya terhadap cincin yang lebih besar¹.



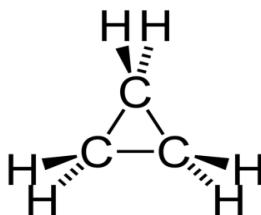
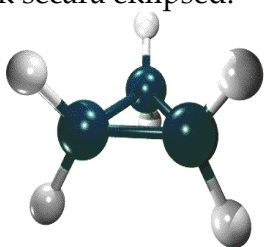
Gambar 3.8 Struktur beberapa senyawa sikloalkana, berturut-turut siklopropana, siklobutana, siklopentana, sikloheksana, siklohepatana, siklooktana

Ternyata teori Bayer tidak seluruhnya benar. Sikloheksana dan cincin yang lebih besar lagi tidak reaktif daripada siklopentana. Sekarang telah dipahami bahwa sikloheksana bukanlah suatu cincin datar dengan sudut ikatan 120°, melainkan suatu cincin yang dapat tertekuk, sehingga sudut ikatan mencapai sudut ikatan tetrahedron normal.

3.4.1 Siklopropana

Siklopropana adalah senyawa siklik yang paling reaktif, tegangan dalam dari molekul sangat besar. Pada senyawa siklik dengan cincin yang lebih kecil memang

terjadi tarikan cincin. Ketiga atom karbon siklopropana berada dalam satu bidang datar, koplanar dengan sudut ikatan C-C-C adalah 60° jauh lebih kecil, jika dibandingkan dengan sudut ideal tetrahedron normal 109° , keenam atom hidrogen terletak di atas dan di bawah bidang, tiga atom hidrogen tersebut berorientasi di atas bidang dan tiga yang lainnya ke bawah bidang datar molekul. Atom-atom hidrogen yang terikat pada karbon yang bersebelahan terletak secara eklipsed.

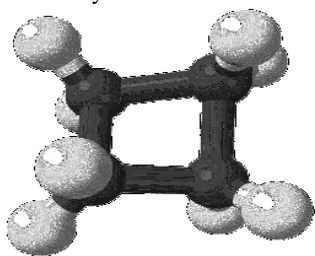


http://www.freewebs.com/hydrocarbons_chemistry/cyclopropane.bmp

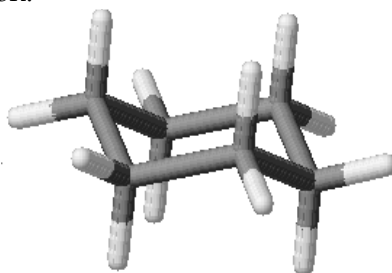
Gambar 3.9 Siklopropana, dengan model bola-tongkat

3.4.2 Siklobutana

Senyawa siklobutana tidaklah datar, sedikit mengalami tekukan, akibatnya sudut C-C-C lebih kecil, jika dibandingkan dengan butana yang molekulnya dalam keadaan datar. Siklobutana dengan sudut 90° , juga mengalami tegangan akibat deviasinya dari sudut tetrahedron.



(a)



(b)

<http://en.wikipedia.org/wiki/File:Cyclobutane-buckled-3D-balls.png>

Gambar 3.10 Siklobutana, dengan model (a) bola-tongkat dan (b) tongkat

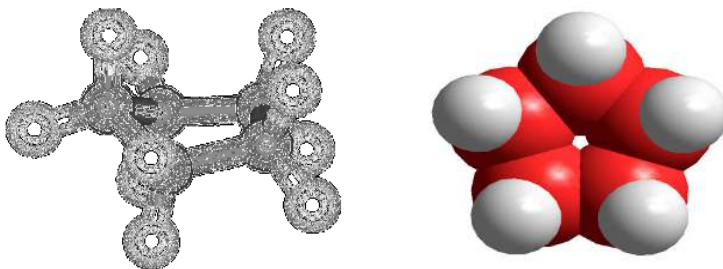
Tekukan molekul dimaksudkan agar proyeksi atom-atom hidrogen yang terikat pada karbon yang bertetangga

menghindari perhimpitan (konformasi *eclipsed*) dan mendekati konformasi *staggered*.

Sebagaimana halnya siklopropana, siklobutanapun dapat bereaksi dengan hidrogen membentuk butana, dan membentuk bromobutana, jika direaksikan dengan hidrogen bromida, reaksi semacam itu tidak dapat terjadi pada *n*-butana. Hal itupun menunjukkan bahwa siklobutana lebih reaktif, jika dibandingkan dengan *n*-butana. Meskipun siklobutana juga stabil karena memiliki tegangan molekul, namun siklobutana masih lebih stabil, dibanding siklopropana.

3.4.3 Siklopentana

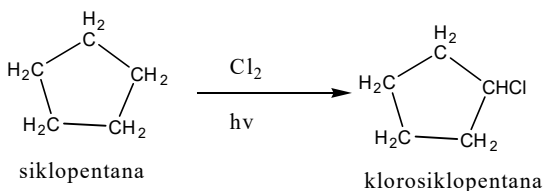
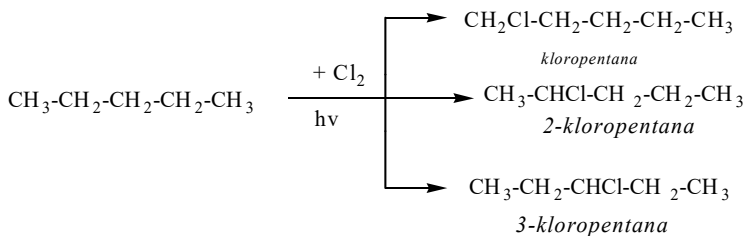
Senyawa siklopentana merupakan senyawa alisiklik yang paling kecil tegangannya, jika atom-atom karbon dari molekul ini ditempatkan pada bidang datar, maka akan membentuk suatu segi lima yang beraturan secara sempurna dengan sudut C-C-C sebesar 108° . Sebagaimana halnya siklobutana, maka siklopentanapun mengalami sedikit tekukan mengikuti kecendrungan atom-atom hidrogennya untuk mencapai kedudukan *staggered* antara satu dengan yang lainnya. Akibat dari tekukan cincin tersebut sehingga sudut molekulnya mengecil, menjadi 105° .



<http://en.wikipedia.org/wiki/File:Cyclopentane3D.png>

Gambar 3.11 Siklopentana, dengan model (a) bola-tongkat dan (b) bola

Senyawa siklopentana memiliki sifat yang hampir sama dengan *n*-pentana, kecuali bahwa *n*-pentana memiliki atom hidrogen lebih banyak (lebih dua), dibanding siklopentana. Meskipun secara kimiawi kedua senyawa ini kurang reaktif, namun dengan bantuan sinar keduanya dapat bereaksi dengan halogen melalui reaksi substitusi terhadap satu atom hidrogen atau lebih.

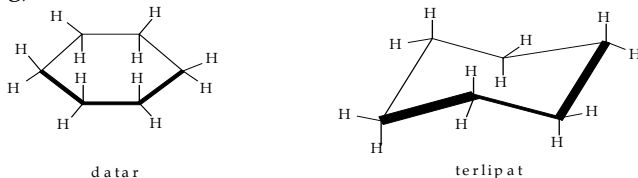


Gambar 3.12 Reaksi klorinasi terhadap *n*-pentana dan siklopentana⁹

Karena struktur siklik memiliki derajat kesimetrisan yang tinggi terhadap molekul, maka hanya ada satu jenis monoklorosiklopentana yang diperoleh dari reaksi tersebut di atas. Disinilah perbedaan antara siklopentana dengan *n*-pentana, dimana pada klorinasi *n*-pentana dapat menghasilkan tiga macam kloropentana.

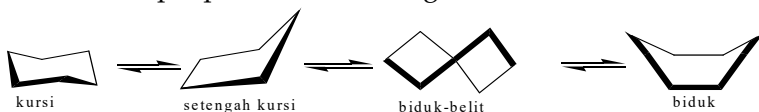
3.4.4 Sikloheksana

Senyawa sikloheksana tidak berbentuk datar. Seandainya cincin sikloheksana datar, maka sudut dalam C-C-C adalah 120° dan semua atom hidrogen pada karbon-karbon cincin akan tereklipskan. Tapi pada kenyataannya bahwa adanya tarikan cincin yang mengakibatkan adanya tekukan cincin membentuk konformer, sehingga hidrogen pada sikloheksana dalam posisi *staggered*. Energi konformer hasil tekukan dari sikloheksana lebih rendah daripada energi sikloheksana datar, karena sudut-sudut *sp*³ pada konformer lebih pantas (ditinjau dari sudut 109,28°). Apalagi tolak-menolak antar hidrogen lebih kecil dalam konformer, sebab setiap hidrogen berkedudukan *staggered* (goyang)^{3;10;11}.



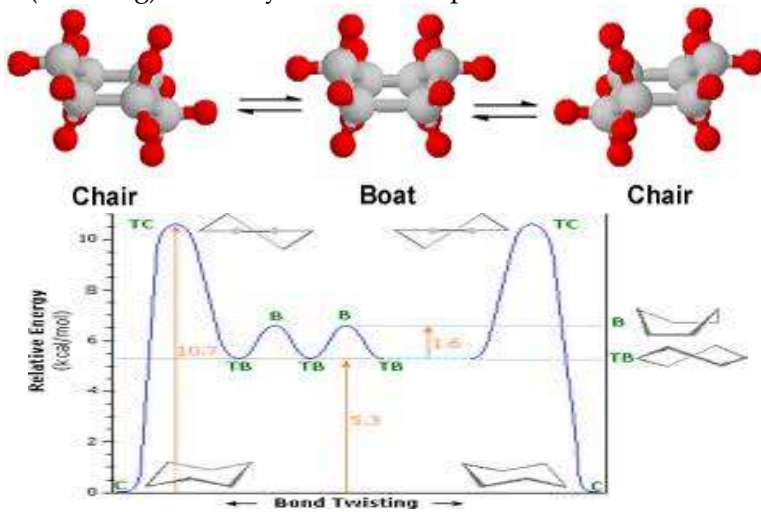
Gambar 3.13 Sikloheksana dalam struktur datar dan tertekuk

Sesungguhnya cincin sikloheksana dapat memiliki banyak bentuk akibat pelipatan cincin, sebagai berikut.



Gambar 3.14. Bentuk-bentuk pelipatan cincin sikloheksana

Bentuk sikloheksana, dibatasi hanya pada dua bentuk konformasi yang ekstrim yakni: *Konformasi kursi* (*chair conformation*) dan *konformasi perahu* (*boat conformation*). Perubahan konformasi kursi menuju konformasi kursi yang lain melalui konformasi perahu sebagai intermediate. Tentu saja intermediate itu tidak stabil, hal tersebut dikarenakan adanya efek sterik yang besar terutama karena gugus-gugus $-CH_2-$ terletak dalam posisi *cis-* (sebidang), akibatnya konformasi perahu ini tidak disukai.

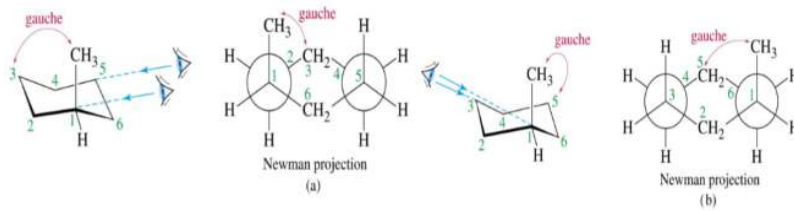


<http://www.google.co.id/imgres?q=Newman+Chairs+cyclohexane&um>

Gambar 3.15 Energi relatif perubahan dari konformasi kursi ke perahu dan menjadi kursi kembali^{3,5}

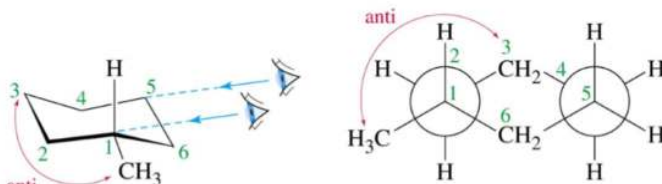
Peralihan antara dua konformasi kursi yang stabil dari sikloheksana disertai oleh perubahan atom-atom hidrogen aksial ke ekuatorial, begitupun sebaliknya ekuatorial ke aksial. Peralihan tersebut melalui konformasi perahu yang tidak stabil sebagai bentuk antara. Dari kedua konformasi tersebut yang paling disukai (lebih stabil) adalah konformasi kursi. Karena semua sudut C-C-C dalam keadaan normal $109^{\circ},28$ dan semua

proyeksi, posisi atom-atom hidrogen dalam keadaan *staggered* terhadap hidrogen tetangga secara sempurna^{3,5}.



Gambar 3.16. Konformasi Gauche sikloheksana³

Jika gugus metil dalam posisi ekuatorial, maka gugus metil tersebut anti dengan atom karbon nomor 3 (C3)³.



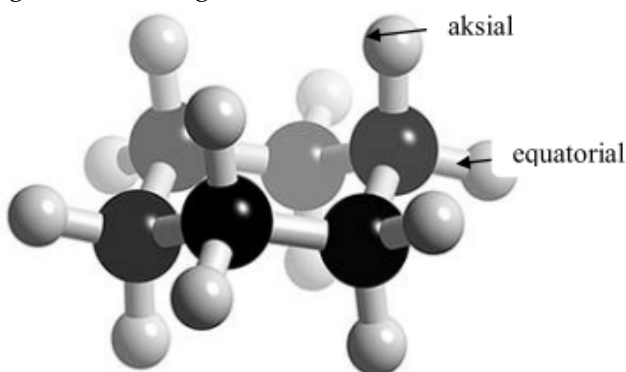
Gambar 3.17. Proyeksi Newman senyawa sikloheksana³

Konformasi kursi dapat berubah menjadi konformasi kursi yang lain, jika ini terjadi maka atom-atom hidrogennya juga mengalami perubahan (pertukaran) besaran derajat sudut. Semua hidrogen aksial pada satu konformasi berubah menjadi hidrogen ekuatorial pada konformasi yang lain. Begitupun sebaliknya hidrogen ekuatorial pada konformasi kursi yang baru. Kejadian tersebut menunjukkan bahwa: *keenam atom hidrogen pada sikloheksana mengalami keadaan aksial pada separuh waktu dan mengalami keadaan ekuatorial pada seperuh waktu yang lain, dengan kata lain masing-masing atom hidrogen dalam sikloheksana separuh waktu aksial dan separuh waktu ekuatorial.*

Konformasi perahu tidak stabil, karena mengalami tegangan dalam molekul sehingga energinya lebih tinggi. Tegangan dalam molekul tersebut dikenal sebagai efek sterik yang ditimbulkan oleh karena adanya penetrasi interaksi elektronik antara dua atom hidrogen puncak yang dikenal dengan istilah *hidrogen tiang bendera* yang masing-masing terikat sebagai -CH₂- pada dua -CH₂- puncak cincin yang berposisi *cis*. Selain itu, tegangan dalam molekul sikloheksana dalam konformasi perahu juga disebabkan oleh karena adanya hidrogen yang berkedudukan *eklips* antara satu terhadap yang

lainnya. Hal tersebut dapat ditunjukkan dengan model bola dan tongkat dan proyeksi Newman.

Konformasi kursi dapat menunjukkan derajat tiap-tiap atom hidrogen pada sikloheksana. Enam atom hidrogen lain dalam derajat ekuatorial, keenam hidrogen tersebut terletak searah dengan arah bidang cincin sikloheksana^{3,5}.

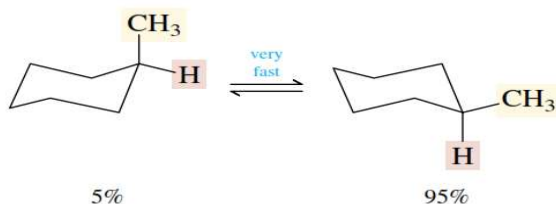


<http://www.3dchem.com/molecules.asp?ID=176>

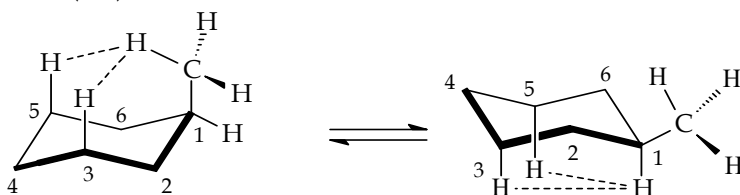
Gambar 3.18 Konformasi kursi sikloheksana menunjukkan posisi atom-atom hidrogen aksial dan ekuatorial

Gugus metil jauh lebih meruah dari pada hidrogen. Bila gugus metil dalam metilsikloheksana berada dalam posisi aksial, maka gugus metil tersebut saling berinteraksi atau tolak-menolak dengan dua atom hidrogen yang berkedudukan aksial yang terikat pada atom-atom karbon ketiga terhadap posisi gugus metil tersebut. Interaksi antara gugus-gugus yang berkedudukan aksial, disebut antaraksi aksial-aksial atau dikenal juga sebagai interaksi 1,3. Interaksi tersebut menaikkan energi dan mengurangi kestabilan molekul. Tolak menolak ini hilang atau menjadi minimal, jika gugus metil tersebut terhindar dari interaksi 1,3. Jadi konformer dengan gugus metil pada posisi ekuatorial memiliki energi lebih rendah atau lebih stabil¹⁰.

Pada suhu kamar 95% molekul metilsikloheksana berada dalam konformasi dimana gugus metil berkedudukan ekuatorial, sebaliknya metilsikloheksana berada dalam konformasi dimana gugus metil berkedudukan aksial sebanyak 5%. Hal tersebut dapat dilihat pada Gambar 3.19 dan Gambar 3.20.



Gambar 3.19 Gugus metil dalam derajat ekuatorial (95%) dan aksial (5%)³

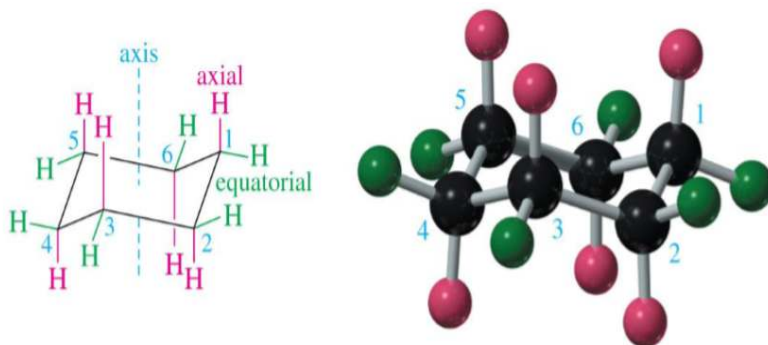


tolakan 1,3-diaksial

tolakan 1,3-diaksial

Gambar 3.20 Gugus metil dalam derajat ekuatorial dan aksial yang menunjukkan adanya antaraksi 1,3 diaksial pada molekul metilsikloheksana^{3;5}

Makin meruah gugus yang terikat makin besar selisih energi antara konformasi aksial dengan ekuatorial. Posisi ekuatorial lebih stabil dan lebih disukai, sehingga setiap substituen besar pada cincin sikloheksana selalu mengambil posisi ekuatorial. Lebih jelas dapat dilihat pada Gambar 3.21 berikut.



<http://www.3dchem.com/molecules.asp?ID=176>

Gambar 3.21 Konformasi ekuatorial dan aksial sikloheksana³

3.5 Isomer Senyawa Sikloalkana

Di antara isomer senyawa sikloalkana adalah senyawa alkena yang memiliki 1 ikatan rangkap dan keduanya mempunyai rumus molekul mengikuti kaidah C_nH_{2n} .

3.5.1 Isomer struktur sikloalkana

Isomer struktur terdiri dari: isomer fungsi, isomer posisi dan isomer rangka. Senyawa sikloalkana mempunyai isomer fungsi dengan senyawa alkena. Sebagai contoh senyawa propena (C_3H_6) mempunyai rumus molekul yang sama dengan siklopropana (C_3H_6). Isomer tersebut biasa disebut isomer gugus fungsi, karena alkena dan sikloalkana mempunyai gugus fungsi yang berbeda. Lebih jelas kedua isomer tersebut dapat dilihat pada Gambar 3.22 berikut.

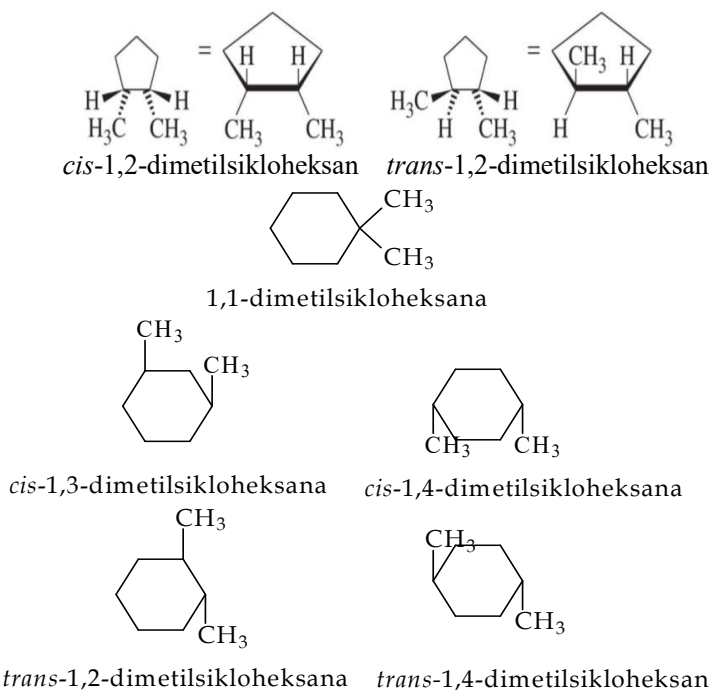


Gambar 3.22 Isomer gugus fungsi senyawa alkena dan sikloalkana

3.5.2 Isomer ruang sikloalkana

Isomer ruang terdiri dari isomer geometri dan isomer optis. Stereoisomer berkenaan dengan molekul-molekul yang memiliki ikatan-ikatan atom yang sama, tetapi berbeda dalam penyusunan ruang. Isomer geometrik dikenal juga sebagai isomer *cis-trans*. Isomer geometrik ini lazim terdapat pada senyawa alkena dan senyawa siklik. Hal ini dimungkinkan karena kedua golongan tersebut, ikatan-ikatannya tidak dapat berotasi bebas, lain halnya dengan senyawa alkana yang ikatannya dapat berputar membentuk konformasi-konformasi sehingga padanya ditemukan isomer geometrik.

Antara isomer *cis*- dan *trans* berbeda satu dengan yang lain, baik secara fisik maupun secara kimiawi, sehingga keduanya dapat dipisahkan. Sebagai contoh, kita tinjau semua isomer yang dapat dihasilkan oleh dimetilsiklopentana. Dalam senyawa ini ditemukan dua macam isomer, yaitu isomer struktur dan isomer geometrik.



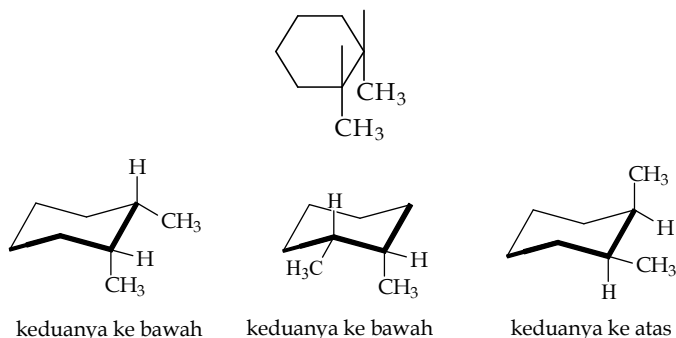
Gambar 3.23 Isomer *cis-trans* sikloheksana dan siklopentana disubstitusi

Hal yang sama, jika pada kedua atom klor pada diklorosiklopentana dapat terikat pada atom karbon yang sama menghasilkan 1,1-diklorosiklopentana, maupun terikat pada atom karbon yang berbeda yakni 1,2-dikloropentana atau 1,3-diklorosiklopentana. Antara ketiganya satu dengan yang lain merupakan isomer struktur. Perhatikan bahwa 1,2-diklorosiklopentana dan 1,3-diklorosiklopentana masing-masing memiliki dua isomer. *Cis*-1,2-dikloropentana jika kedua klor terletak pada bidang, arah yang sama, sedangkan *trans*-1,2-diklorosiklopentana jika kedua atom klor terletak pada arah bidang yang berlawanan. Hal yang serupa juga terjadi pada *cis* dan *trans*-1,3-diklorosiklopentana, isomer *trans* lebih stabil dari pada isomer *cis*, karena pada isomer *cis* terjadi tolakan antar gugus¹⁰.

3.5.3 Sikloheksana tersubstitusi

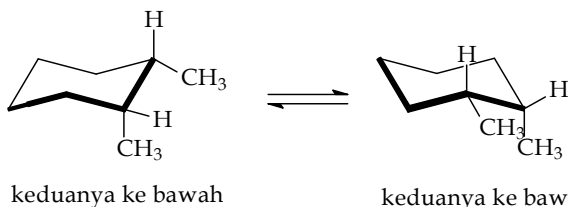
Dua gugus metil yang terikat pada satu cincin sikloheksana dapat berkedudukan *cis* ataupun *trans*. Cincin-cincin disubstituen *cis* dan *trans* adalah isomer-isomer geometrik

yang tak dapat diubah dari salah satu menjadi yang lain pada temperatur kamar. Akan tetapi masing-masing isomer dapat memiliki beberapa konformasi. Sebagai contoh adalah dua bentuk konformasi kursi dari *cis*-1,2-dimetilsikloheksana. Dalam setiap konformasi kursi yang dapat digambarkan, selalu terdapat satu metil berkedudukan aksial dan metil berkedudukan ekuatorial³.



Gambar 3.24 Beberapa persentase berlainan dari senyawa *cis*-1,2-dimetil sikloheksana

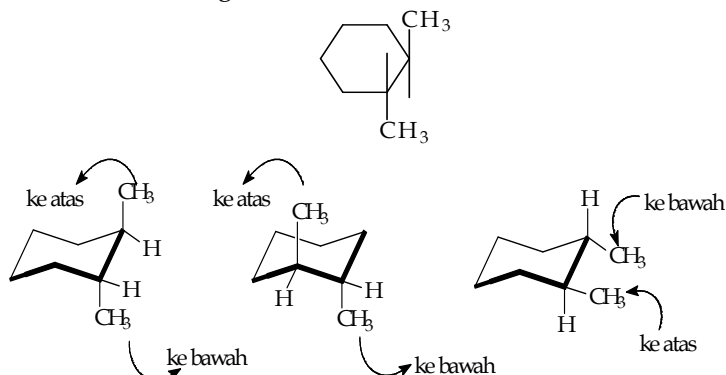
Pada Gambar 3.24 terlihat jelas bahwa gugus metil terikat pada karbon-1 dan karbon-2 menunjukkan bahwa gugus-gugus metil pada kedua struktur adalah *cis*. Perhatikan konformasi sebelah kiri gugus metil pada C-1 adalah Hekuatorial dan gugus metil pada C-2 adalah aksial (konformasi a.e). bila cincin membalik maka metil pada C-1 menjadi aksial dan metil pada C-2 menjadi ekuatorial (konformasi e.a). terlihat pada kedua konformasi bahwa masing-masing memiliki satu gugus metil ekuatorial dan satu aksial, sehingga keduanya mempunyai derajat kestabilan yang sama. Kesetimbangan yang berlaku pada kedua konformer tersebut 50 : 50.



Gambar 3.25 Konformer *cis*-1,2-dimetilsikloheksana dalam kesetimbangan 50 : 50 ekuatorial-aksial dan aksial-ekuatorial³

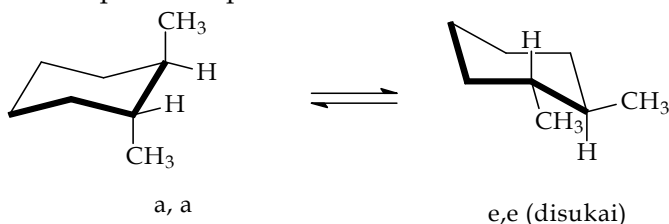
Pada *trans*-1,2-dimetilsikloheksana kedua gugus metil berada pada sisi yang berlawanan satu dengan yang lain terhadap

bidang cincin. Dalam bentuk kursi dari *trans* isomer, satu gugus terikat dengan arah ke atas dan gugus yang lain terikat dengan arah ke bawah bidang cincin.

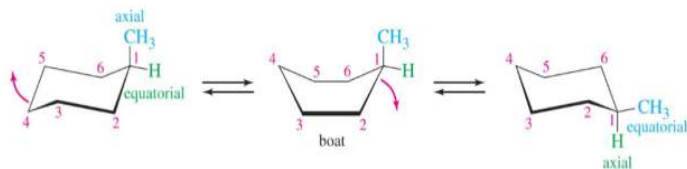


Gambar 3.26 Representasi beberapa konformasi yang berlainan dari *trans*-1,2-dimetilsikloheksana³

Bagaimanapun gugus-gugus *trans* itu diperagakan, keduanya selalu berkedudukan aksial (a.a) atau keduanya ekuatorial (e.e). Hal tersebut dapat dilihat pada Gambar 3.27 dan Gambar 3.28



Gambar 3.27 Konformer *trans*-1,2-dimetilsikloheksana³



<http://www.3dchem.com/molecules.asp?ID=176>

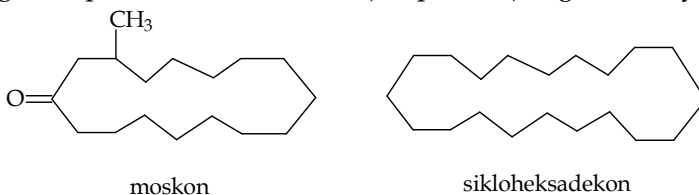
Gambar 3.28 Konformer *trans*-1,2-dimetilsikloheksana dan posisi antara konformasi perahu³

Pada kedua konformasi gugus metil berada pada kedudukan *trans*. Pada kedua konformasi sebelah kiri kedua metil adalah aksial (a.a), sedangkan pada konformasi sebelah kanan kedua metil berkedudukan ekuatorial (e.e), konformasi sebelah kanan (e.e) adalah struktur yang lebih disukai, senyawa

trans-1,2-dimetilsikloheksana sehingga keseimbangan pada keduanya lebih cenderung berlangsung ke arah kanan.

3.6 Hidrokarbon Cincin Besar

Banyak senyawa hidrokarbon siklik dengan cincin yang lebih besar dari pada sikloheksana. Senyawa-senyawa tersebut terjadi secara alami dan banyak diantaranya mempunyai manfaat besar dan nilai ekonomi tinggi. Salah satu contoh yang menarik adalah senyawa moskon dengan cincin yang terdiri dari atas 15 atom karbon. Senyawa ini kemudian banyak digunakan sebagai bahan dasar wangi-wangian yang mahal. Senyawa ini diperoleh dari kelenjar kecil muskdeer (sejenis musang) jantan yang merupakan suatu *attractant* (zat penarik) bagi betinanya.

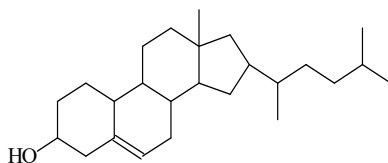


Gambar 3.29 Hidrokarbon siklik cincin besar

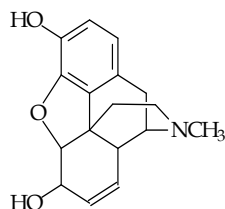
Contoh yang lain, siveton juga merupakan senyawa siklik cincin besar, dalam jumlah yang banyak berbau tajam dan tidak menyegarkan, akan tetapi jika diencerkan secukupnya akan mempunyai efek *attractant* bagi laki-laki terhadap wanita, sama halnya dengan musang betina terhadap musang jantan. Karena nilai ekonomi senyawa siklik tersebut semakin tinggi, maka kimiawan mencoba mempelajari sifat-sifatnya dan dicoba disintesis.

3.7 Senyawa Hidrokarbon Siklik Cincin Terpadu

Banyak senyawa bahan alam yang mempunyai kerangka hidrokarbon siklik cincin terpadu. Kadangkala dua cincin menyatu melalui/terikat pada dua atom karbon yang sama, cincin semacam itu dikenal sebagai cincin-cincin terpadu. Beberapa contoh senyawa bahan alam dengan cincin terpadu, antara lain terpena, steroida, alkaloida, dan lain-lain.



kolesterol (suatu steroid)



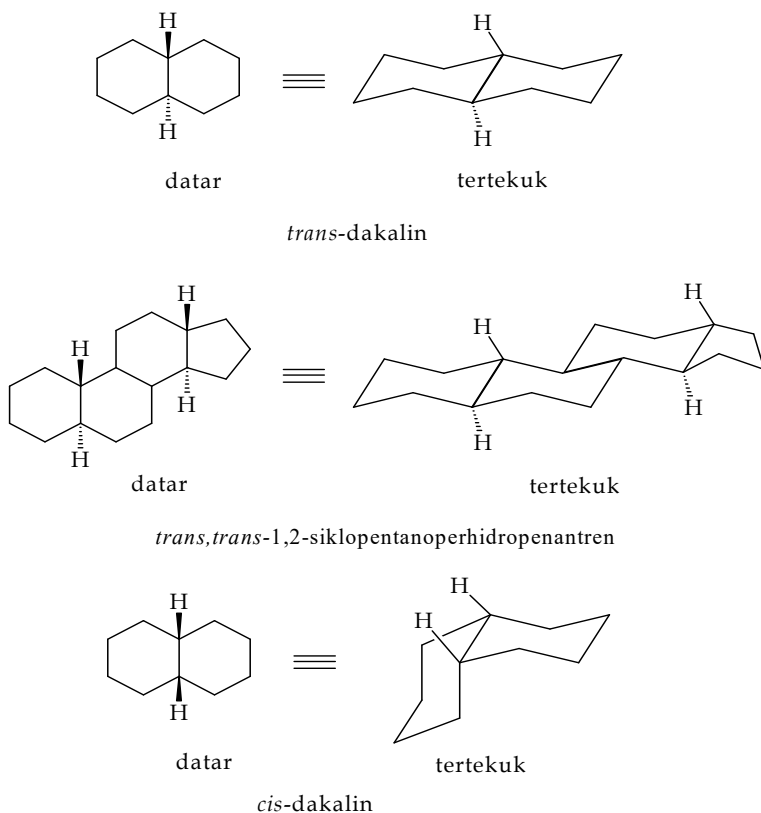
morfin (suatu alkaloid)

Gambar 3.30 Beberapa hidrokarbon siklik cincin terpadu

3.7.1 Konformasi cincin-cincin terpadu

Mengacu pada azas kestabilan struktur molekul, sebagaimana telah dibahas pada struktur konformasi sikloheksan. Cincin-cincin terpadupun dapat mengalami tekukan untuk mencapai keadaan yang lebih mantap. Dekalin mengandung dua cincin sikloheksana yang terpadu, dapat berada dalam bentuk *cis* dan *trans*. Tiga buah cincin sikloheksana yang terpadu dapat berada dalam bentuk *cis* dan *trans*. Tiga buah cincin sikloheksana dan sebuah cincin siklopentana dapat terpadu membentuk 1,2-siklopentanoperhidrofenantren yang merupakan kerangka dasar dari senyawa steroid dan berbagai hormon (akan dibahas pada bab berikutnya).

Cincin dengan enam atom karbon dengan konformasi kursi dapat terpadu secara sempurna dan terjalin tanpa tegangan. Senyawa kongresan yang berbentuk sangkar telah disintesis oleh seorang kimiawan yang kemudian mendapat penghargaan dari IUPAC pada tahun 1963. Kalau senyawa tersebut dimodifikasi lebih lanjut dengan memadukan cincin dengan enam atom ke segala arah sehingga semua atom hidrogennya terganti oleh karbon dari cincin tersebut sehingga diperoleh karbon murni, intan. Kekerasan yang tinggi dan kestabilan intan disebabkan oleh peleburan atom-atom ke dalam cincin sikloheksana dalam jumlah tak terhingga dan semuanya dalam bentuk kursi yang stabil.

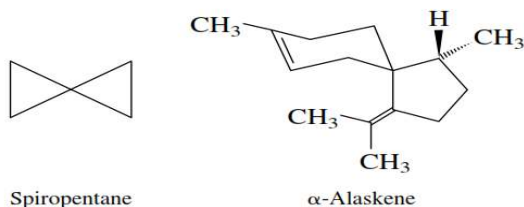


Gambar 3.31 Dekalin dan 1,2-siklopentanoperhidropenantren dalam bentuk datar dan konformasi *cis* dan *trans*³

3.8. Senyawa Bisiklik alkana

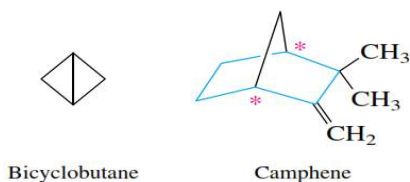
Senyawa bisiklik alkana merupakan senyawa sikloalkana yang mempunyai 2 cincin. Tata nama senyawa bisiklik alkana memiliki tata nama tersendiri yaitu menggunakan sistem jembatan karbon yang dinyatakan dalam angka-angka sesuai dengan jumlah atom karbon dalam sistem tersebut.

Molekul senyawa organik, di mana 1 atom C penghubung dua cincin disebut senyawa **spirosiklik** (*spirocyclic*). Senyawa **spirosiklik** yang paling sederhana adalah senyawa spiropentana³. Senyawa **spirosiklik** yang lebih kompleks adalah senyawa α -alasken yang belum dapat disintesis, tetapi telah berhasil diisolasi dari bahan alam. Kedua senyawa tersebut dapat dilihat pada Gambar 3.32 berikut.



Gambar 3.32 Struktur senyawa spirosiklik: spiropentana dan α-alasken³

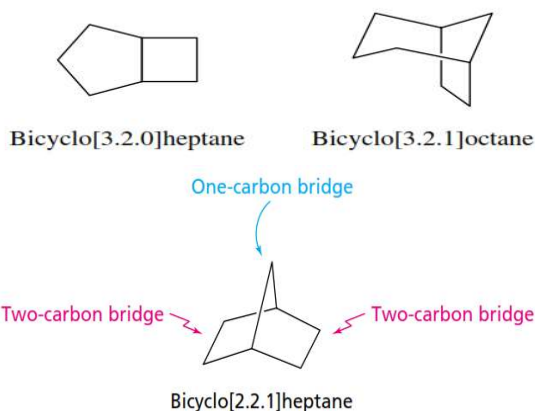
Jika dua atom atau lebih menghubungkan dua atau lebih cincin disebut senyawa polisiklik (*polycyclic*) yang terdiri dari senyawa bisiklik, trisiklik, tetrasiklik, dan lain-lain. Senyawa polisiklik yang paling sederhana adalah senyawa bisiklobutana. Senyawa bisiklik lain yang diperoleh dari senyawa bahan alam adalah senyawa *camphene* yang diisolasi dari *pine oil*. Secara lengkap struktur kedua senyawa bisiklik tersebut disajikan pada Gambar 3.33 berikut.



Gambar 3.33 Struktur bisiklobutana dan camphene³

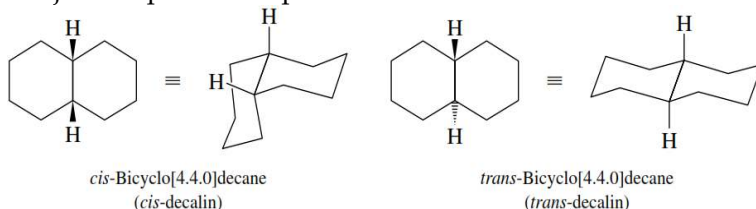
Tata cara penamaan senyawa bisiklik alkana tersebut secara IUPAC sebagai berikut.

1. Selalu diawali dengan kata “bisiklo”, selanjutnya terdapat tiga angka dalam [...] dan tiga angka tersebut dipisahkan oleh titik, dan nama induknya adalah jumlah atom secara keseluruhan, misalnya: total 5 atom C (pentana), total 6 atom C (heksana).
2. Dua angka pertama menunjukkan jumlah atom jembatan pada masing-masing cincin, sedangkan jumlah atom yang diapit oleh 2 atom penghubung (jembatan) diletakan pada angka terakhir. Untuk lebih jelasnya tata nama senyawa bisiklik, dapat dilihat pada Gambar 3.34 berikut.



Gambar 3.34 Struktur senyawa bisiklo[3.2.0]heptane, bisiklo[3.2.1]oktana dan bisiklo[2.2.1]heptana³

Untuk penamaan senyawa stereoisomer bisiklik menggunakan kata *trans*- dan *cis*-. Penamaan isomer tersebut lebih jelas dapat dilihat pada Gambar 3.35 berikut.



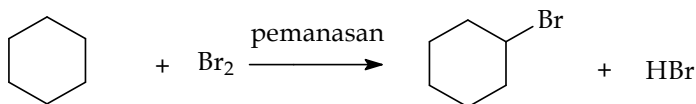
Gambar 3.35 Struktur senyawa *cis*-bisiklo[4.4.0]dekana dan *trans*-bisiklo[4.4.0]dekana³

3.9 Reaksi Senyawa Sikloalkana

Reaksi senyawa sikloalkana hampir sama dengan reaksi-reaksi yang terdapat pada senyawa alkana, yang berbeda terletak pada reaktivitas masing-masing. Di antara reaksi-reaksi yang terjadi pada senyawa sikloalkana baik sebagai bahan dasar maupun sebagai produk reaksi sebagai berikut.

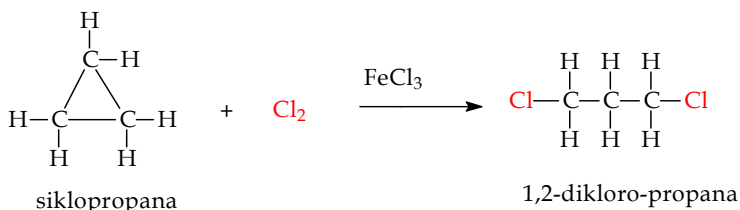
3.9.1 Reaksi halogenasi

Reaksi halogenasi senyawa sikloalkana adalah reaksi antara senyawa sikloalkana dengan halogenida (F_2 , Cl_2 , Br_2 , dan I_2) yang disebut juga sebagai *radical substitution reactions*. Salah satu contoh reaksi halogenasi senyawa sikloalkana sebagai berikut.



Gambar 3.36 Reaksi brominasi senyawa sikloheksana

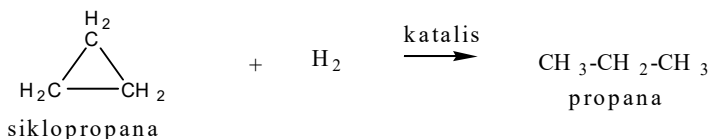
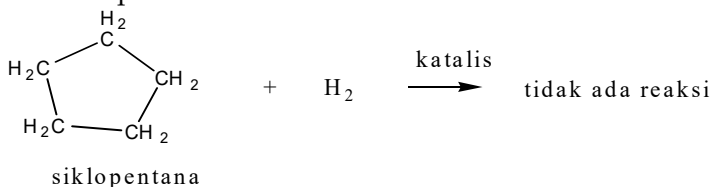
Reaksi klorinasi pada senyawa siklopropana tidak menghasilkan senyawa bromopropana, hal ini disebabkan oleh tegangan cincin yang ditimbulkan oleh sudut molekul kecil mengakibatkan siklopropana dalam reaksinya cenderung memutuskan cincinya. Kenyataan tersebut dapat dilihat pada reaksi di bawah ini.



Gambar 3.37 Reaksi klorinasi senyawa siklopropana

3.9.2 Reaksi hidrogenasi

Tegangan cincin yang ditimbulkan oleh sudut molekul yang kecil mengakibatkan siklopropana dalam reaksinya cenderung untuk memutuskan cincinya. Kenyataan tersebut dapat dilihat pada reaksi di bawah ini.



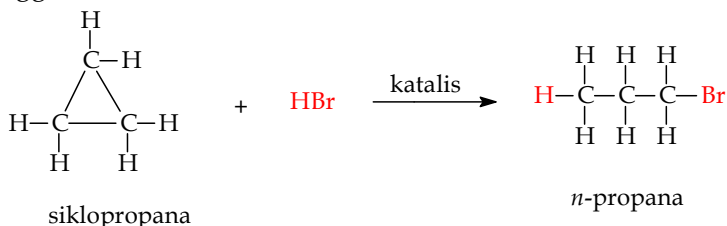
Gambar 3.38 Reaksi hidrogenasi terhadap siklopropana

Reaksi tersebut menunjukkan betapa siklopropana tidak stabil sehingga mudah putus membentuk rantai terbuka yang lebih stabil.

3.9.3 Reaksi hidrohlogenasi

Siklopropana juga lebih reaktif dibandingkan dengan senyawa *n*-propan. Jika siklopropana direaksikan dengan

hidrogenbromida akan menghasilkan bromopropana, tipe reaksi ini tidak terjadi pada senyawa *n*-propana kalau hanya menggunakan katalis.



Gambar 3.39 Reaksi brominasi terhadap siklopropana

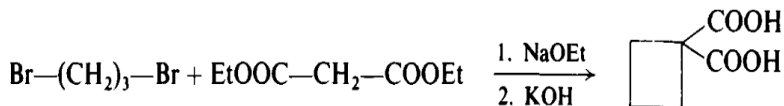
Reaksi tersebut di atas terjadi karena akibat ketidakstabilan senyawa siklopropan. Setidaknya ada dua faktor yang mengakibatkan ketidakstabilan siklopropana, yakni:

- 1) Terjadinya tegangan sudut molekul, akibatnya adanya deviasi sudut dibandingkan dengan sudut tetrahedron. Sudut siklopropana 60° menyimpang jauh dari sudut 109,28°.
- 2) Karena atom-atom yang terikat pada cincin siklopropana terletak secara eklips satu terhadap yang lain.
- 3) Reaksi adisi pada sikloalkana. Dalam adisi ini sistem cincin dari siklopropana dan siklobutana terputus sehingga hasil reaksinya berupa senyawa rantai terbuka (alifatik).

Dari kedua contoh reaksi hidrogenasi dan hidrohalogenasi di atas tampak bahwa sebuah ikatan karbon-karbon terputus dan kedua atom dari zat yang mengadisi terikat pada kedua ujung rantai propana.

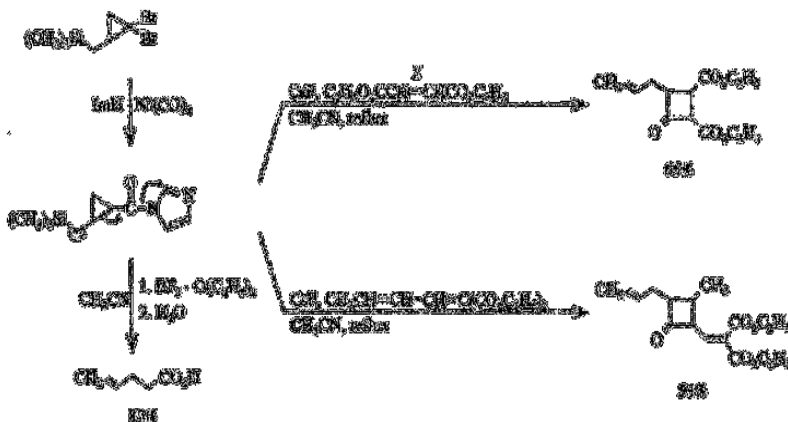
3.10 Sintesis Senyawa Sikloalkana

Reaksi sintesis pembentukan cincin siklobutana dari senyawa trimetildibromida yang direaksikan dengan dietilmalonat serta reaksi tersebut menggunakan katalis sodium etanoat dan kalium hidroksida pada suhu 60-65°C¹⁵. Reaksi pembentukan cincin siklobutana lebih jelas disajikan pada Gambar 3.40 berikut.



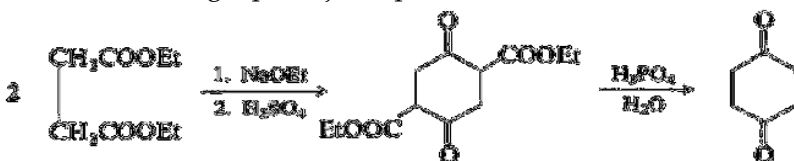
Gambar 3.40 Sintesis siklobutana dari trimetildibromida dan dietilmalonat¹⁴

Metode lain dalam sintesis senyawa siklobutana juga dapat dilakukan dari senyawa 1,1-dibromosiklopropana dengan imidazole dan katalis $\text{Ni}(\text{CO})_4$ melalui reaksi tahap 1 yaitu reaksi reduksi karbonilasi membentuk asam silasisiklopropilkarboksilat imidazole. Selanjutnya senyawa asam silasisiklopropilkarboksilat imidazole direaksikan dengan dua macam reagen membentuk cincin siklobutana. Secara lengkap reaksi pembentukan cincin siklobutana tersebut dapat dilihat pada Gambar 3.41 berikut¹⁴.



Gambar 3.41 Sintesis siklobutana dari 1,1-dibromosiklopropana¹⁴

Sintesis cincin sikloheksana dapat dilakukan dari berbagai reaksi dan reagen di antaranya dari senyawa bahan dasar 2,5-dikarbetoksi-1,4-sikloheksadion dengan reagen sodium etoksi, secara lengkap disajikan pada Gambar 3.42 berikut¹⁵.



Gambar 3.42 Sintesis senyawa 1,4-sikloheksanadion¹⁵

Cara lain dalam sintesis cincin sikloheksana dari bahan dasar resorsinol melalui reaksi hidrogenasi menggunakan reagen sodium hidroksida, rodium dalam alumina menghasilkan kristal senyawa 1,3-sikloheksadion. Secara detail reaksi tersebut disajikan dalam Gambar 3.43 berikut.



Gambar 3.43 Sintesis senyawa 1,3-sikloheksanadion¹⁵

Reaksi Diels-Alder merupakan salah satu reaksi pembentukan cincin sikloalkana. Salah satu contoh reaksi Diels-Alder dalam sintesis senyawa turunan sikloheksena yang dapat dilihat secara lengkap pada Gambar 3.44 berikut^{15,16}.



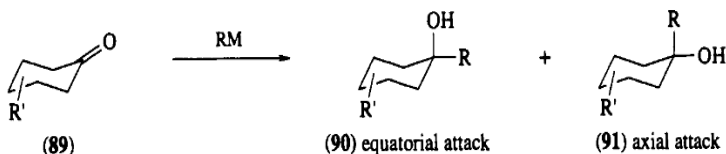
Gambar 3.44 Sintesis senyawa turunan sikloheksena¹⁶

Selanjutnya senyawa sikloheksena dapat diubah menjadi sikloheksana melalui reaksi hidroksilasi dan reagen hidrogen peroksida dengan berbagai tahap perlakuan refluks, destilasi dan rekristalisasi. Secara lengkap reaksi hidroksilasi disajikan dalam Gambar 3.45 berikut¹⁵.



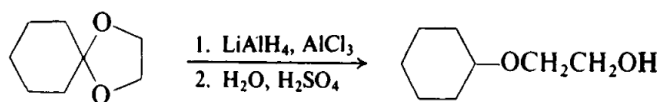
Gambar 3.45 Sintesis senyawa turunan sikloheksana¹⁵

Reaksi sintesis senyawa sikloalkana dari suatu konformasi kursi yang mempunyai gugus karbonil yang menggunakan reagen organolitium, reagen Grignard membentuk substituen posisi ekuatorial maupun aksial tergantung arah serangan ekuatorial maupun aksial¹³. Secara lengkap reaksi tersebut disajikan pada Gambar 3.46 berikut.



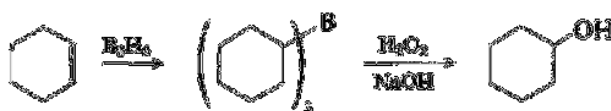
Gambar 3.46 Reaksi adisi terhadap senyawa sikloheksanon¹³

Pembuatan senyawa sikloheksana dari senyawa 1,4-dioksaspiro[4,5]dekana menggunakan katalis $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$ dan $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ membentuk senyawa 2-sikloheksiloksietanol. Reaksi tersebut diawali dengan reaksi reduksi pemutusan gugus eter dan selanjutnya penambahan air dan asam sulfat untuk pembentukan gugus hidroksil ($-\text{OH}$). Reaksi tersebut secara lengkap dapat ditampilkan pada Gambar 3.47 berikut.



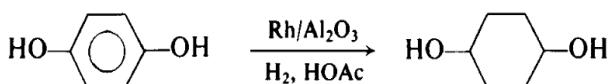
Gambar 3.47 Sintesis senyawa 2-siklohesiloksietanol¹⁵

Sintesis senyawa sikloheksanol dari senyawa sikloheksena telah dilaporkan oleh Monson¹⁵ yang diawali dengan reaksi hidrogenasi ikatan rangkap 2 menggunakan B_2H_6 . Reaksi selanjutnya menggunakan katalis H_2O_2 dan $NaOH$ untuk pembentukan gugus hidroksil yang terikat langsung pada cincin sikloheksana. Reaksi pembuatan senyawa sikloheksanol disajikan pada Gambar 3.48 berikut.



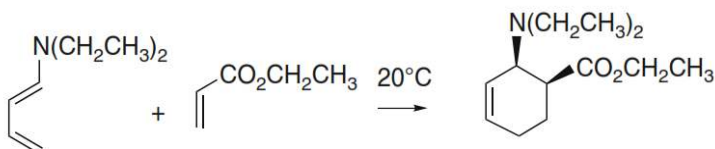
Gambar 3.48 Sintesis senyawa sikloheksanol¹⁵

Proses pembentukan cincin sikloheksana yang lain, dapat dilihat pada proses sintesis 1,4-sikloheksanadiol dari senyawa 1,4-benzenadiol menggunakan katalis rodium dalam alumina yang terhidrogenasi (Rh/Al_2O_3), hidrogen dan asam asetat. Katalis disaring menggunakan *celite*, sedangkan pelarut asam asetat dihilangkan dengan cara evaporasi. Secara lengkap skema reaksi dapat dilihat pada Gambar 3.49 berikut.



Gambar 3.49 Sintesis senyawa 1,4-sikloheksanadiol¹⁵

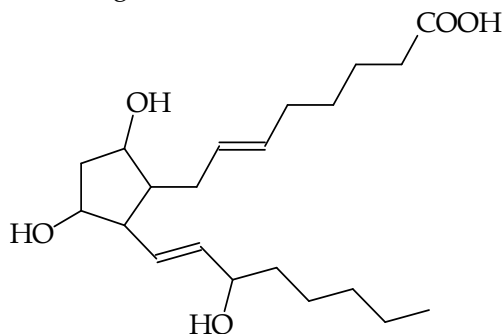
Pembentukan cincin sikloheksena telah dilaporkan oleh Carey¹⁶ melalui reaksi Diels Alder dari turunan senyawa 1,3-butadiena dan turunan senyawa etena. Reaksi berlangsung pada di bawah suhu kamar ($20^\circ C$) yang mempunyai rendemen produk yang sangat tinggi sebesar 94%. Skema reaksi disajikan pada Gambar 3.50 berikut.



Gambar 3.50 Pembentukan cincin sikloheksena¹⁶

3.11 Kegunaan Senyawa Sikloalkana

Senyawa sikloalkana pada umumnya berasal dari senyawa bahan alam dan mempunyai banyak kegunaan dalam kehidupan manusia. Di antara senyawa-senyawa sikloalkana yang berasal dari bahan alam sebagai berikut.



Gambar 3.51 Senyawa turunan siklopentana PGF_{2α}

Senyawa sikloheksana merupakan produk intermediat yang memiliki penggunaan cukup luas. Sikloheksana banyak digunakan untuk bahan baku pembuatan *adipic acid* yang nantinya diproses menjadi nylon 66, *caprolactam* yang diproses menjadi nylon 6, sikloheksana yang diproses menjadi nylon 12. Selain itu sikloheksana dapat digunakan sebagai solven bahan insektisida dan *plasticizer*¹⁷.

3.12 Daftar Pustaka

1. Pine S.H., Hendrickson J. B., Cram D.J., and Hammond G. S., 1988, *Kimia Organik 1* (Terjemahan oleh Joedibroto R), Penerbit ITB Bandung.
2. Fessende/ R.J., J.S. Fessenden/Pudjaatmaka A. H., 1986, *Kimia Organik*, terjemahan dari *Organic Chemistry*, 3rd Edition), Erlangga, Jakarta.
3. Carey F. A., 2000, *Organic Chemistry*, Fourth Edition.
4. McMurry, J., 1984, *Organic Chemistry*, Wadsworth Inc., California.
5. Carey F.A., and Sundberg R.J., 2007, *Advanced Organic Chemistry, Part A: Structure and Mechanisms*, Fifth Edition, University of Virginia, Charlottesville, Virginia.
6. http://www.freewebs.com/hydrocarbons_chemistry/cyclopropane.bmp
7. <http://en.wikipedia.org/wiki/File:Cyclobutane-buckled-3D-balls.png>

8. <http://en.wikipedia.org/wiki/File:Cyclopentane3D.png>
9. Smith, M.B., 1994, *Organic Synthesis*, International Editions, Copyright by McGraw-Hill, New York.
10. Dean J.A., 1999, *Lange's Handbook of Chemistry*, McGraw-HILL, INC. New York St. Louis San Francisco Auckland Bogotá Caracas Lisbon London Madrid Mexico Milan Montreal New Delhi Paris San Juan São Paulo Singapore Sydney Tokyo Toronto.
11. <http://www.google.co.id/imgres?q=Newman+Chairs+cycl ohexane&um>
12. <http://www.3dchem.com/molecules.asp?ID=176>
13. Stuart L.C., 2007, *Comprehensive Organic Synthesis, Selectivity, Strategy & Efficiency In Modern Organic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, New York Seoul, Tokyo.
14. Staab H. A., Bauer H., and Schneider K.A., 1998, *Azolides in Organic Synthesis and Biochemistry*, WILEY-VCH.
15. Monson R. S., 1971, *Advanced Organic Synthesis, Methods And Techniques*, Department Of Chemistry California State College, Hayward Hayward, California.
16. Carey F. A., And Sundberg R. J., 2007, *Advanced Organic Chemistry, Part B: Reactions And Synthesis*, Fifth Edition, Springer.Com.
17. Ashari A.U., 2009, *Prarancangan Pabrik Sikloheksana Dengan Proses Hidrogenasi Benzena Kapasitas 88.509 Ton Per Tahun*, *Laporan Tugas Prarancangan Pabrik*, Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Muhammadiyah Surakarta, Surakarta.

BAB 4 SENYAWA ALKENA

- 4.1 Pengantar
- 4.2 Ikatan Senyawa Alkena
- 4.3 Tata Nama Senyawa Alkena
- 4.4 Sifat-Sifat Fisik Senyawa Alkena
- 4.5 Sifat-sifat Kimia dan Reaksi Senyawa Alkena
- 4.6 Isomeri Senyawa Alkena
- 4.7 Penentuan Adanya Ikatan Rangkap
- 4.8 Reaksi-Reaksi Senyawa Alkena
- 4.9 Sintesis Senyawa Alkena
- 4.10 Sumber dan Kegunaan Senyawa Alkena
- 4.11 Daftar Pustaka

4.1 Pengantar

Senyawa alkena adalah senyawa hidrokarbon tak jenuh yang mengandung satu ikatan rangkap dua atau lebih. Berbeda dengan kelompok hidrokarbon dimana ikatan tunggal C-C merupakan ikatan sigma pada orbitas hibrid sp^3 atau δ (sp^3-sp^3) dari dua atom karbonnya. Maka pada alkena ikatan ganda dua C=C terbentuk dari satu ikatan sigma anatar orbital hibrid sp^2 atau δ (sp^2-sp^2) dan satu ikatan π (p_z-p_z). Alkena merupakan hidrokarbon yang mengandung ikatan rangkap dua pada rantai atom C-nya ($-C=C-$) dengan rumus molekul C_2H_{2n} . Formula ini hanya berlaku pada alkena yang hanya memiliki 1 ikatan rangkap dua. Senyawa alkena mengandung jumlah atom H yang lebih sedikit dari pada jumlah atom H pada alkana. Sehingga senyawa alkena disebut senyawa tidak jenuh atau senyawa olefin. Istilah olefin berasal dari kata latin *olein* = minyak, *ficare* = membentuk^{1,2}.

Senyawa alkena yang mempunyai lebih dari satu ikatan ganda dua, tiga, empat dan banyak ikatan rangkap dua dikenal dengan nama berturut-turut *alkadiena*, *-triena*, *-tetraena*, atau

poliena. Apabila dalam satu molekul terdapat lebih dari satu ikatan ganda, maka strukturnya perlu digolongkan berdasarkan posisi relatif ikatan-ikatan ganda tersebut. Jika ikatan ganda terletak bersebelahan satu dengan lain, maka kelompok seperti itu dinamakan ikatan rangkap dua **terakumulasi**. Jika ikatan ganda yang terlibat dalam senyawa menempati posisi berselang-seling dengan ikatan tunggal, dinamakan ikatan rangkap dua **terkonyugasi**, tetapi apabila ikatan-ikatan ganda tersebut diantari oleh dua atau lebih ikatan tunggal, maka susunan seperti ini dinamakan ikatan rangkap dua **terisolasi**. Dari ketiga susunan di atas, sistem terkonyugasi merupakan sistem yang senyawanya banyak ditemukan di alam dengan sifat-sifat kimia yang menarik^{1,3}.

Reaksi adisi banyak dijumpai pada reaksi alkena, alkuna dan hidrokarbon aromatis. Semua senyawa organik yang memiliki ikatan rangkap dapat melangsungkan reaksi adisi. Dalam bab 4 ini disajikan hal-hal yang berkaitan dengan reaksi adisi yang meliputi: definisi dan jenis-jenis reaksi adisi, serta mekanisme dari setiap jenis reaksi adisi.

4.2 Ikatan Senyawa Alkena

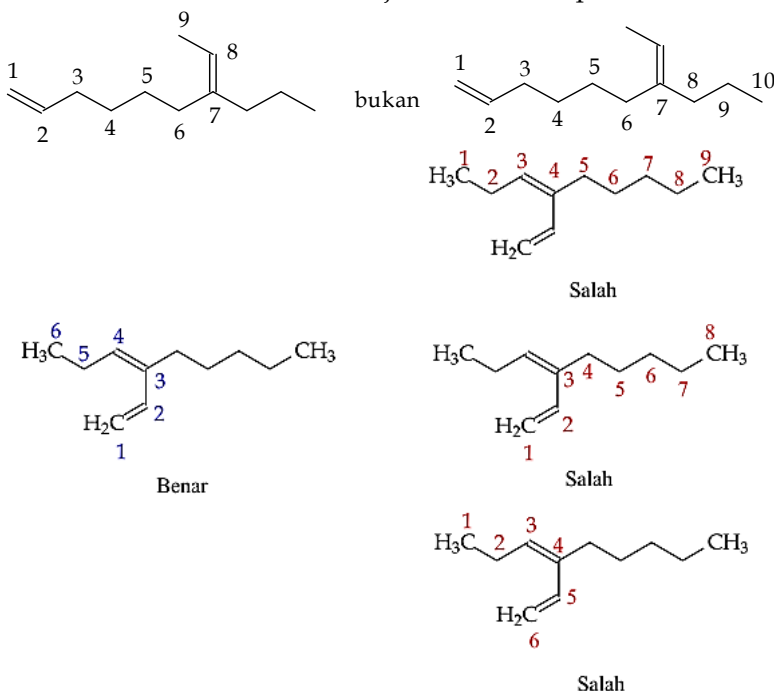
Sebelum mempelajari definisi dan jenis-jenis reaksi adisi, serta mekanisme dari setiap jenis reaksi adisi, terlebih dahulu disajikan tentang kajian ikatan rangkap $C=C$ pada senyawa alkena. Pada ikatan rangkap-dua, 1 orbital s bergabung dengan 2 orbital p membentuk 3 orbital **hibrida sp^2** . Setiap orbital diisi 1 elektron valensi dari atom C. Elektron valensi keempat menempati orbital $2p$ yang tidak ikut berhibridisasi. Tiga orbital sp^2 membentuk tiga **ikatan sigma (σ)**, sedangkan orbital $2p$ yang tidak ikut berhibridisasi membentuk ikatan **ikatan pi (π)**. Proses hibridisasi ini telah dijelaskan pada Bab 1. Pada etilena, $CH_2=CH_2$, sisa 2 orbital hibrida sp^2 pada setiap atom C akan bertumpang tindih dengan orbital $1s$ dari 4 atom H, membentuk **4 ikatan σ (sp^2-s)**. Atom karbon dengan tiga orbital hibrid sp^2 membentuk ikatan-ikatan dengan tiga atom lainnya disebut “karbon trigonal”. Ikatan-ikatan sigma dari karbon trigonal yang terletak pada satu bidang disebut bidang ikatan sigma dengan sudut ikatan kira-kira 120° . Sudut ikatan-ikatan ini memungkinkan ketiga gugusan mengikat karbon trigonal dalam jarak maksimum dari masing-masing ikatan⁴.

Jadi, ikatan rangkap-dua memiliki 1 ikatan σ dan 1 ikatan π . Pada etilena, $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, sisa 2 orbital hibrida sp^2 pada setiap atom C akan bertumpang tindih dengan orbital $1s$ dari 4 atom H, membentuk **4 ikatan σ (sp^2-s)**. Untuk dapat bertumpang-tindih secara efektif dalam membentuk ikatan π , orientasi orbital p haruslah tepat dan sejajar. Agar orientasi itu tercapai, keempat ikatan C-H harus terletak pada bidang yang sama dan tegak lurus terhadap orbital p tersebut. Hal tersebut secara jelas dapat dilihat pada Bab 1 Gambar 1.10.

4.3 Tata Nama Senyawa Alkena

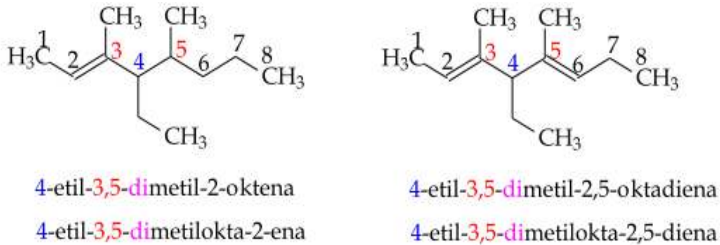
Tatanama senyawa alkena berdasarkan aturan IUPAC menyerupai tatanama untuk alkana, dengan beberapa tambahan sesuai posisi dan lokasi ikatan ganda dua yang terdapat dalam struktur senyawa yang dimaksud. Pemberian nama alkena menurut sistem IUPAC sama dengan pada alkana. Nama-nama alkena dianggap sebagai turunan dari alkana. Tata nama alkena menurut IUPAC adalah sebagai berikut⁵.

1. Tentukan rantai induk, yaitu rantai karbon terpanjang dari ujung satu ke ujung yang lain yang melewati ikatan rangkap, berilah nama alkena sesuai jumlah atom C pada rantai induk.



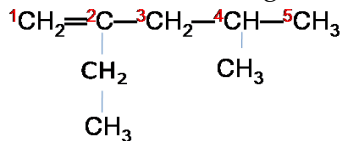
Gambar 4.1 Cara penomoran dan penentuan rantai induk

- Ikatan ganda harus masuk dalam rantai karbon yang bernomor, dimana atom-atom karbon yang mempunyai ikatan ganda, diberikan nomor yang paling rendah. Penomoran dimulai dari ujung rantai induk yang terdekat dengan rangkap (amati Gambar 4.1).
- Jika terdapat cabang berilah nama cabang dengan alkil sesuai jumlah atom C cabang tersebut. Jika terdapat lebih dari satu cabang, aturan penamaan sesuai dengan aturan pada tatanama alkana.



Gambar 4.2 Cara penamaan senyawa alkana

- Urutan penamaan, nomor cabang-nama cabang-nomor rangkap-rantai induk (Amati Gambar 4.2).
- Rantai utama diberi akhiran *-ena*, di mana nama alkana diturunkan dari nama alkana yang sama jumlah atom C-nya dengan mengganti akhiran *-ana* dengan *-ena*.

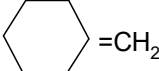


2-etil-4-metil-1-pentena

Gambar 4.3 Penentuan rantai induk senyawa alkana

- Senyawa karbon yang mempunyai lebih dari satu ikatan rangkap, misalnya senyawa yang mengandung 2 ikatan rangkap disebut diena, dan yang mengandung 3 ikatan rangkap disebut triena, dan seterusnya.
- Beberapa alkana dan gugus alkenil mempunyai nama trivial yang telah lazim digunakan, beberapa diantaranya diringkaskan dalam Tabel 4.1 berikut.

Tabel 4.1. Nama trivial beberapa gugus alkenil^{5,6}

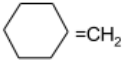
Struktur	Nama	Contoh
$\text{CH}_2=$	Metilena	Metilenasikloheksana 
$\text{CH}_2=\text{CH}-$	Vinil	Vinil klorida $\text{CH}_2=\text{CHCl}$
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-$	Alil	alil bromide $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$
$\text{H}_2\text{C}=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-$	Isopropenil	Isopropenilklorida

4.4 Sifat-sifat Fisik Alkena

Pada suhu kamar, senyawa alkena dengan empat atom karbon adalah berwujud gas, 5-15 atom C adalah cair dan 15 atom C ke atas berbentuk padat. Jika cairan alkena dicampur dengan air maka kedua cairan itu akan membentuk lapisan yang saling tidak bercampur. Karena kerapatan cairan alkena lebih kecil dari 1, maka cairan alkena berada di atas lapisan air. Satu-satunya gaya tarik yang terlibat dalam ikatan alkena adalah gaya dispersi Van der Waals, dan gaya-gaya ini tergantung pada bentuk molekul dan jumlah elektron yang dikandungnya. Masing-masing alkena memiliki lebih 2 elektron dibandingkan alkana yang sama jumlah atom karbonnya.

Seperti telah dijelaskan dalam pendahuluan bahwa ikatan ganda dua terbentuk oleh ikatan sigma dari orbital sp^2 dan ikatan π dari orbital p_z-p_z . Akibatnya setiap atom karbon dapat berikatan dengan tiga atom lain, bukan empat seperti pada alkana. Selain itu, kedua atom karbon dan atom-atom hidrogen yang melekat kepadanya terletak pada bidang datar dengan sudut ikatan $\pm 120^\circ$, sehingga gaya tolak menolak antar elektron ikatan menjadi minimum. Struktur molekulnya dinamakan trigonal planar. Dalam Tabel 4.2 dipaparkan perbandingan antara ikatan tunggal dan ganda dua⁶.

Tabel 4.2 Perbandingan ikatan tunggal C-C dengan ikatan ganda dua C=C

Struktur	Nama	Contoh
$\text{CH}_2=$	Metilena	Metilenasikloheksana 
$\text{CH}_2=\text{CH}-$	Vinil	Vinil klorida $\text{CH}_2=\text{CHCl}$
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-$	Alil	alil bromide $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$
$\text{H}_2\text{C}=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-$	Isopropenil	Isopropenilklorida

Di sekitar ikatan ganda memiliki rotasi yang sangat terbatas, sehingga sifatnya kaku yang membedakan dengan rotasi bebas yang terjadi di sekitar ikatan tunggal pada alkana. Disamping itu, panjang ikatan ganda dua lebih pendek, jika dibandingkan dengan ikatan tunggal. Hal tersebut disebabkan oleh jumlah persentasi karakter orbital *s* dan *p* yang berbeda pada orbital hibridisasi kedua senyawa tersebut.

Senyawa alkena pada umumnya mempunyai sifat fisika yang serupa dengan senyawa alkana. Alkena mempunyai berat jenis yang lebih kecil, dibandingkan dengan berat jenis air, sedangkan kelarutannya di dalam air juga kecil. Alkena dengan satu sampai empat atom karbon ditemukan dalam bentuk gas tak berwarna, sedangkan untuk rantai yang lebih panjang yakni lima atom karbon atau lebih (deret homolognya yang lebih tinggi) terdapat dalam wujud cairan yang mudah menguap.

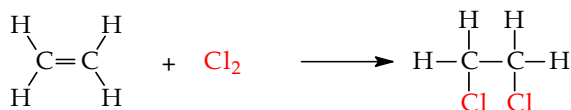
Tabel 4.3. Beberapa sifat fisik alkena

Nama Alkena	Rumus Molekul	Mr	Titik Leleh (°C)	Titik didih (°C)	Rapatan (g/cm ³)	Fase pada 25°C
etena	C ₂ H ₄	28	-169	-85	0,568	Gas
propena	C ₃ H ₆	42	-185	-23	0,614	Gas
1-butena	C ₄ H ₈	56	-185	-6	0,630	Gas
1-pentena	C ₅ H ₁₀	70	-165	30	0,643	Cair

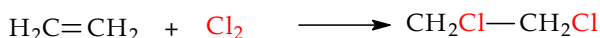
4.5 Sifat-sifat Kimia Senyawa Alkena

Sifat khas dari alkena adalah terdapatnya ikatan rangkap dua antara dua atom karbon. Ikatan rangkap dua ini merupakan gugus fungsional dari alkena sehingga menentukan adanya reaksi-reaksi yang khusus bagi alkena, yaitu adisi, polimerisasi,

serta jenis reaksi lainnya. Alkena dapat mengalami adisi. Adisi adalah perubahan ikatan rangkap menjadi ikatan tunggal dengan cara menangkap atom/gugus lain. Pada adisi alkena 2 atom/gugus atom ditambahkan pada ikatan rangkap C=C sehingga diperoleh ikatan tunggal C-C. Beberapa contoh reaksi adisi pada alkena adalah reaksi alkena dengan halogen (*halogenisasi*)⁸.



atau



etena

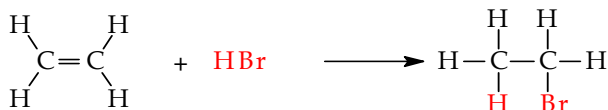
klorin

1,2-dikloroetana

(bahan baku plastik PVC)

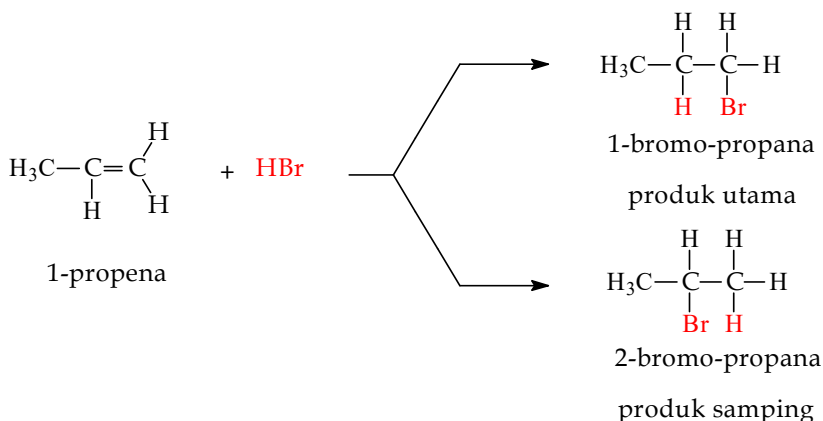
Gambar 4.4 Reaksi halogenasi terhadap senyawa alkena

Senyawa alkena dapat mengalami reaksi hidrohalogenasi, yaitu reaksi alkena dengan hidrogen halida. Hasil reaksi antara alkena dengan hidrogen halida dipengaruhi oleh struktur alkena, apakah alkena simetris atau alkena asimetris. Senyawa alkena simetris akan menghasilkan satu haloalkana^{1,8}.



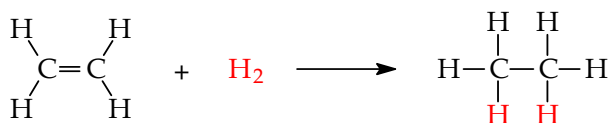
Gambar 4.5 Reaksi hidrohalogenasi terhadap senyawa alkena

Senyawa alkena asimetris akan menghasilkan dua haloalkana^{1,8}. Produk utama reaksi dapat diramalkan menggunakan aturan **Markonikov**, yaitu: *Jika suatu HX bereaksi dengan ikatan rangkap asimetris, maka produk utama reaksi adalah molekul dengan atom H yang ditambahkan ke atom C dalam ikatan rangkap yang terikat dengan lebih banyak atom H.*



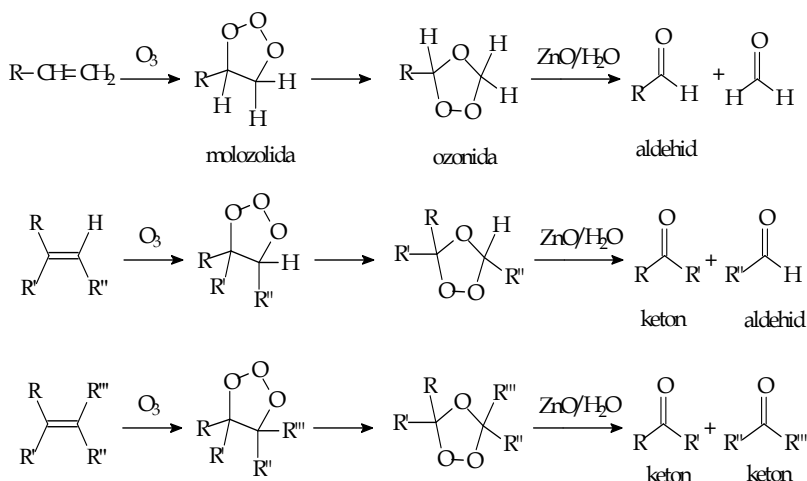
Gambar 4.6 Reaksi hidrobrominasi terhadap senyawa alkena

Mekanisme reaksi pada Gambar 4.6 produk utama melalui karbokation 3° (tersier) yang sangat stabil, sedangkan produk samping melalui karbokation 1° (primer) yang tidak stabil, sehingga mempunyai persentasi produk yang kecil bahkan tidak terbentuk^{8,14}. Untuk reaksi alkena dengan hidrogen (hidrogenasi menghasilkan alkana, sebagaimana terlihat pada Gambar 4.7 berikut^{7,8}.



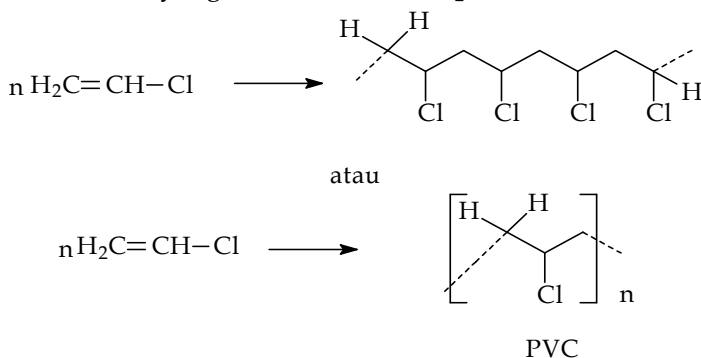
Gambar 4.7 Reaksi hidrogenasi terhadap senyawa alkena

Senyawa alkena juga dapat mengalami reaksi adisi ozon (ozonolisis)^{4,8}. Reaksi olefina dengan ozon merupakan suatu metoda untuk memecah ikatan rangkap pada olefina secara oksidatif menjadi senyawa aldehida atau keton, yang mula-mula akan membentuk keadaan molozonida, yang selanjutnya tertata ulang menjadi bentuk ozonida. Selanjutnya bila bentuk ozonida dihidrolisis yang dikatalisis oleh seng (Zn), akan terbentuk produk reaksi yang berupa senyawa-senyawa aldehida atau keton atau campuran antara kedua bentuk senyawa tersebut^{6,8}.



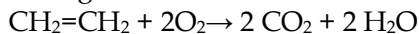
Gambar 4.8 Mekanisme reaksi ozonisasi terhadap senyawa alkena

Senyawa alkena juga dapat mengalami polimerisasi. Polimerisasi adalah penggabungan molekul-molekul sejenis menjadi molekul-molekul raksasa sehingga rantai karbon sangat panjang. Molekul yang bergabung disebut **monomer**, sedangkan molekul raksasa yang terbentuk disebut **polimer**.

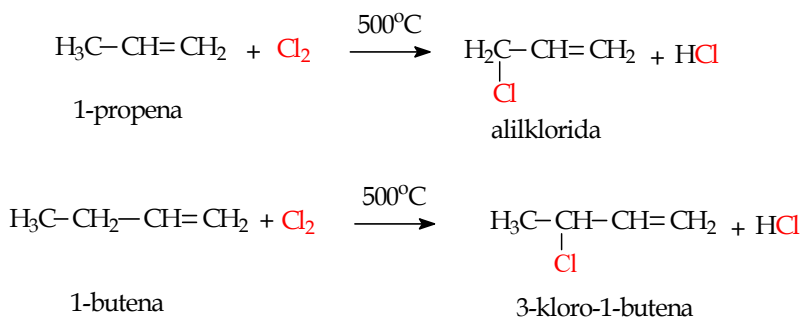


Gambar 4.9 Reaksi polimerisasi terhadap senyawa alkena

Reaksi pembakaran alkena, sama seperti senyawa hidrokarbon lain menghasilkan CO_2 dan H_2O .



Selain reaksi-reaksi adisi tersebut, senyawa alkena juga dapat mengalami reaksi substitusi, seperti disajikan dalam Gambar 4.10 berikut.



Gambar 4.10 Reaksi substitusi terhadap senyawa alkena

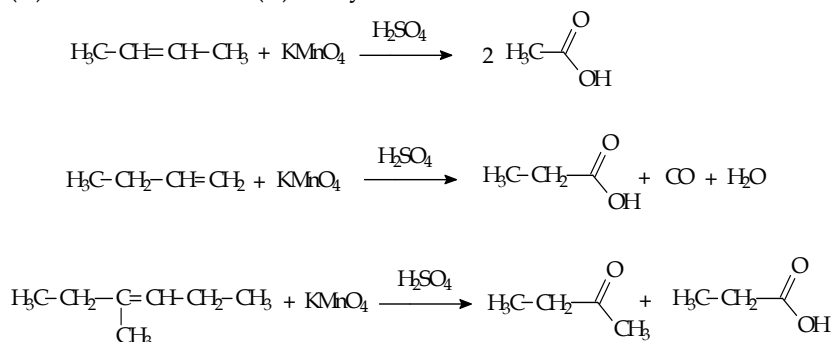
Senyawa alkenan dapat mengalami reaksi oksidasi dengan KMnO_4 dalam suasana asam. Reaksi alkena dengan KMnO_4 dapat memutuskan ikatan rangkap 2. Dari reaksi ini dihasilkan asam karboksilat atau alkanoat dan keton atau alkanon. Ada beberapa kemungkinan hasil reaksi pemecahan ikatan rangkap 2 yaitu:

- Pemecahan ikatan untuk alkena yang simetris menghasilkan molekul asam karboksilat.
- Pemecahan ikatan untuk alkena yang tidak simetris menghasilkan asam karboksilat dan keton. Bagian yang membentuk asam dan bagian lain yang membentuk keton tergantung dari struktur alkena tersebut.

$\text{H}_2\text{C}=\text{C}$ bila teroksidasi dengan KMnO_4 membentuk CO_2 dan H_2O

$\text{RHC}=\text{C}$ membentuk RCOOH dengan R adalah gugus lain

$(\text{R})_2\text{C}=\text{C}$ membentuk $(\text{R})_2\text{CO}$ yaitu suatu alkanon, contoh:



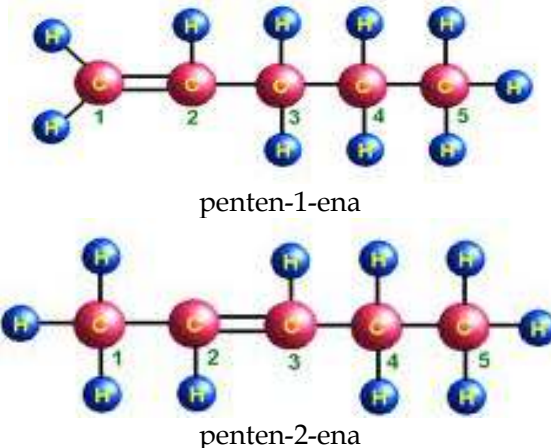
Gambar 4.11 Reaksi oksidasi senyawa alkena dengan KMnO_4

4.6 Isomeri dalam Alkena

4.6.1 Isomeri bangun

Semua alkena yang memiliki 4 atau lebih atom karbon memiliki *isomeri bangun*. Senyawa etena (C_2H_4) dan propena

(C_3H_6) tidak mempunyai isomeri, hanya ada satu struktur). Ini berarti bahwa ada dua atau lebih rumus bangun yang dapat dibuat untuk masing-masing rumus molekul^{9,10}. Sebagai contoh, untuk C_5H_{10} , tidak terlalu sulit untuk menggambarkan isomer bangunnya, sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 4.12 berikut.

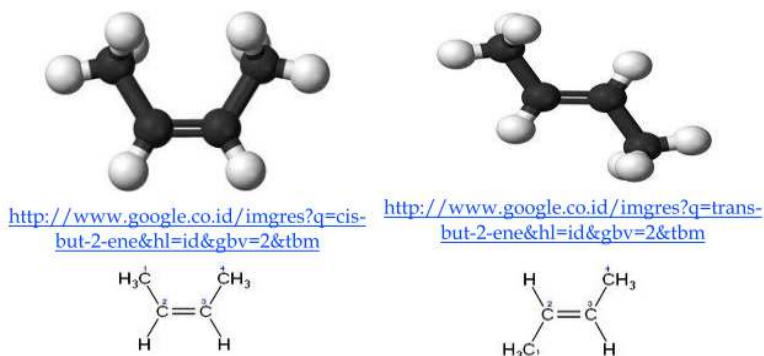


<http://www.google.co.id/imgres?q=alkena&hl=id&sa=G&gbv=2&tbn>

Gambar 4.12. Struktur ismoer penten-1-ena dan penten-2-ena

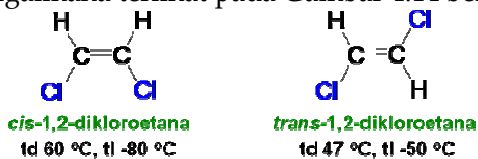
4.6.2 Isomeri Geomsetris (*cis-trans*)

Ikatan karbon-karbon rangkap ($C=C$) tidak memungkinkan adanya rotasi dalam struktur. Ini berarti bahwa gugus-gugus CH_3 pada kedua ujung molekul dapat dikunci posisinya baik pada salah satu sisi molekul atau pada dua sisi yang berlawanan. Apabila gugus-gugus berada pada satu sisi disebut sebagai *cis-but-2-ena* dan apabila gugus-gugus berada pada dua sisi yang berlawanan disebut *trans-but-2-ena*^{9,10,11}.



Gambar 4.13 Senyawa alkene konfigurasi *cis-trans* buten-2-ena model bola dan tongkat

Isomerisme *cis-trans* dimungkinkan jika setiap atom C yang berikatan rangkap dua mengikat 2 atom/gugus yang berbeda, sebagaimana terlihat pada Gambar 4.14 berikut⁹.



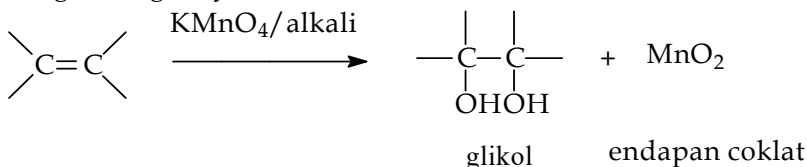
Gambar 4.14 Senyawa etena konfigurasi *cis-trans*

Kedua senyawa dapat dipisahkan melalui penyulingan karena titik didihnya berbeda.

4.7 Penentuan Adanya Ikatan Rangkap

4.7.1 Test Baeyer

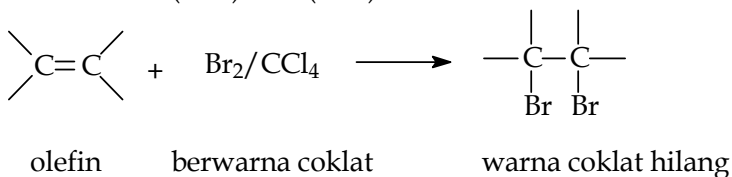
Test *Baeyer* menggunakan pereaksi larutan KMnO_4 dalam suasana basa (Na_2CO_3). Warna merah jambu dari pereaksi *Baeyer*, akan hilang bila ditetaskan ke dalam larutan yang mengandung senyawa alkena^{3,12}.



Gambar 4.15 Reaksi tes *Baeyer*

4.7.2 Test Bromin

Test *Baeyer* juga positif untuk aldehida dan alkohol primer serta sekunder (1° dan 2°). Namun demikian, test 1 dan 2 tidak berlaku untuk senyawa tidak jenuh, seperti misalnya tetrametil etilena $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$.



Gambar 4.16 Reaksi tes *Baeyer*

4.7.3 Penentuan letak ikatan rangkap

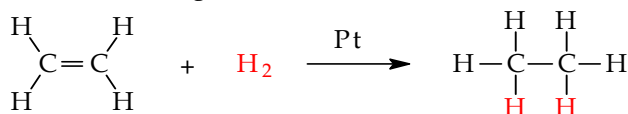
Dalam penentuan ikatan rangkap dapat digunakan proses ozonolisis. Melalui analisis produk reaksi ozonolisis yang dihasilkan, dapat ditentukan posisi ikatan rangkap di dalam suatu senyawa olefina atau senyawa alkena.

4.8 Reaksi-Reaksi Senyawa Alkena

4.8.1 Reaksi adisi

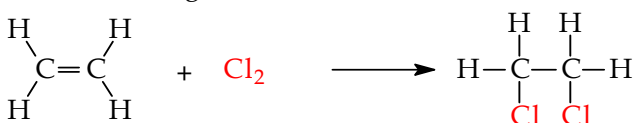
Reaksi adisi mempunyai makna harfiah yaitu penambahan. Reaksi adisi dalam kimia organik, biasanya terjadi pada senyawa yang mengandung ikatan tidak jenuh atau ikatan rangkap. Berikut ini, perhatikan beberapa contoh dari reaksi adisi^{1,11,12}.

Contoh 1 Reaksi hidrogenasi



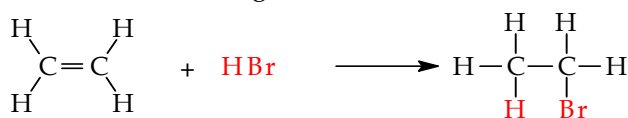
Gambar 4.17 Reaksi hidrogenasi

Contoh 2 Reaksi Halogenasi



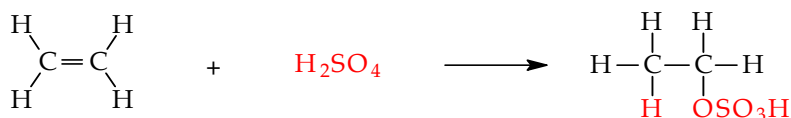
Gambar 4.18 Reaksi halogenasi

Contoh 3 Reaksi Hidrohalogenasi



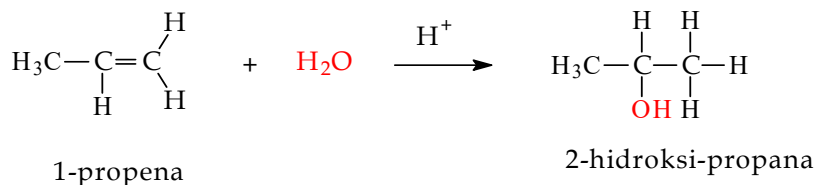
Gambar 4.19 Reaksi hidrohalogenasi

Contoh 4 Reaksi adisi asam sulfa



Gambar 4.20 Reaksi adisi asam sulfat

Contoh 5 Reaksi Hidrasi



Gambar 4.21 Reaksi hidrasi

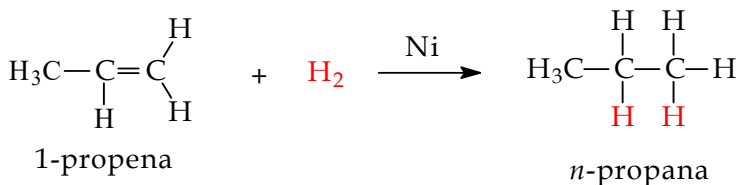
Berdasarkan contoh-contoh di atas dapat dilihat bahwa zat yang mengadisi pada ikatan rangkap selalu membagi diri

pada ke dua atom C yang dihubungkan oleh ikatan rangkap. Ciri khas dari senyawa alkena adalah ikatan rangkap yang dapat berubah menjadi ikatan tunggal dengan cara reaksi adisi.

4.8.2 Jenis-jenis reaksi adisi pada senyawa alkena

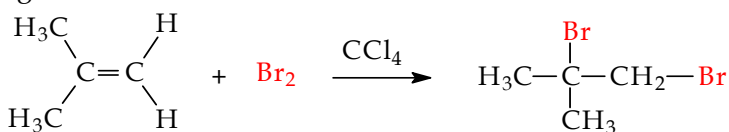
Reaksi adisi pada alkena terjadi pemutusan sebuah ikatan π (pi) dan sebuah ikatan δ (sigma) dan terbentuk dua ikatan δ (sigma) yang baru. Reaksi adisi yang dapat terjadi pada alkena adalah^{6,7,13}.

Reaksi adisi hidrogenasi. Senyawa alkena direaksikan dengan H_2 dengan katalis Pt, Pd, atau Ni, dan hasil yang diperoleh adalah alkana. Adisi hidrogen pada alkena dengan bantuan katalis ini disebut juga hidrogenasi katalitik, sebagaimana contoh berikut.



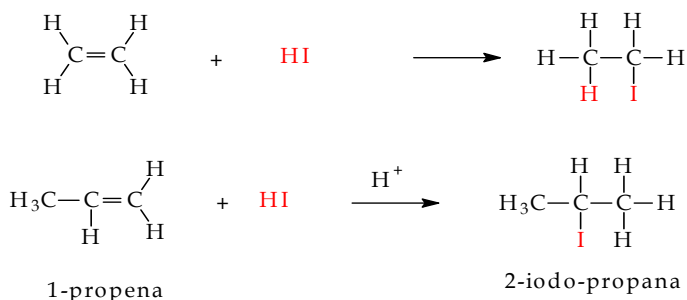
Gambar 4.22 Skema reaksi adisi hidrogenasi

Reaksi Adisi halogenasi. Adisi halogen (klor atau brom) pada alkena dilakukan dengan mencampurkan kedua reaktan dalam pelarut inert, misalnya karbon tetraklorida (CCl_4), sebagaimana contoh berikut.



Gambar 4.23 Skema reaksi adisi halogenasi

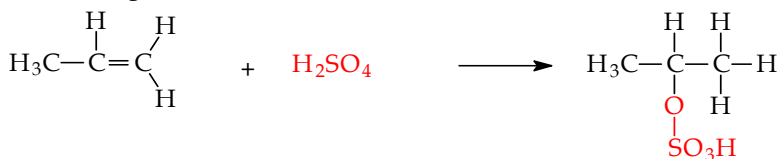
Reaksi Adisi hidrohalogenasi. Asam halogen yang lazim digunakan dalam adisi ini adalah HCl, HBr, dan HI. Reaksi dilangsungkan dengan mengalirkan gas asam halogen kering ke dalam alkena. Kadang-kadang digunakan pelarut yang polaritasnya sedang, misalnya asam asetat, yang dapat melarutkan kedua reaktan, sebagaimana contoh berikut.



Gambar 4.24 Skema reaksi adisi hidrohalogenasi

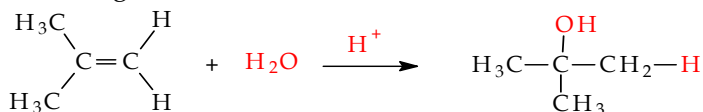
Catatan: apabila alkena yang bereaksi berstruktur asimetrik maka arah adisinya mengikuti kaidah *Markovnikov*.

Reaksi adisi asam sulfat. Alkena dapat bereaksi dengan asam sulfat pekat dingin dan menghasilkan alkil hidrogen sulfat. Reaksi ini berlangsung dengan cara mengalirkan gas alkena kedalam asam sulfat, atau mengaduk alkena cair dengan asam sulfat, sebagaimana contoh berikut.



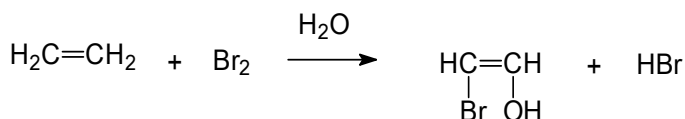
Gambar 4.25 Skema reaksi adisi asam sulfat

Reaksi adisi hidrasi. Air dapat mengadisi alkena bila berlangsung dalam suasana asam. Hasil adisi ini adalah suatu alkohol, sebagaimana contoh berikut.



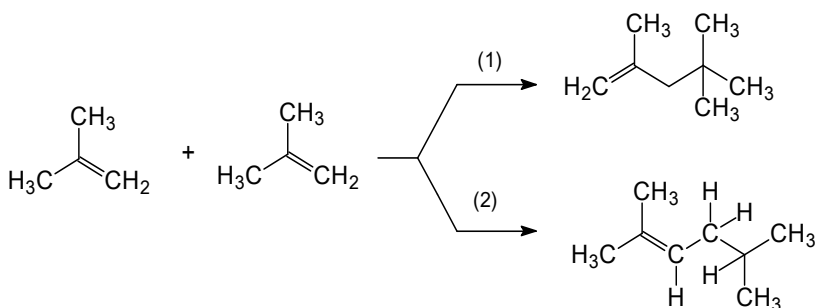
Gambar 4.26 Skema reaksi adisi hidrasi

Reaksi adisi halohidrin. Adisi halohidrin adalah adisi unsur-unsur hipohalit (HOX). Adisi klor atau brom dalam lingkungan air pada alkena menghasilkan senyawa yang mengandung -Cl atau -Br dan gugus -OH pada dua atom C yang berdampingan, sebagaimana contoh berikut.



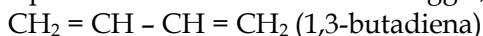
Gambar 4.27 Skema reaksi adisi halohidrin

Reaksi adisi antar senyawa alkena yang sejenis. Senyawa hasil adisi alkena pada alkena yang sejenis dalam kondisi tertentu adalah suatu senyawa dengan jumlah C dan atom H dua kali lipat dari alkena semula. Oleh karena itu hasil tersebut merupakan bentuk dimer dari alkena semula dan reaksinya dinamakan dimerisasi, sebagaimana contoh berikut.

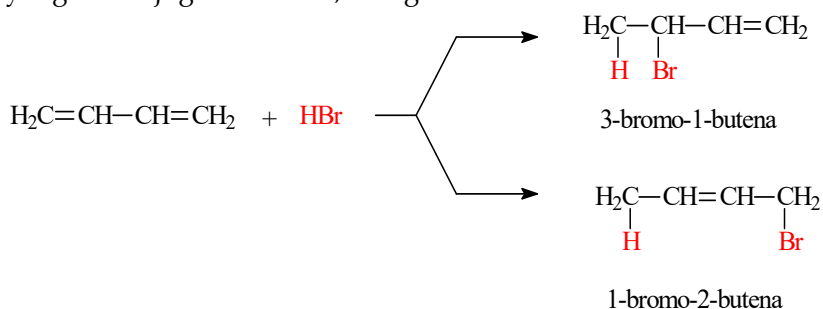


Gambar 4.28 Skema reaksi adisi antar senyawa alkena yang sejenis

Reaksi adisi pada diena terkonjugasi. Diena terkonjugasi adalah senyawa hidrokarbon yang mempunyai dua buah ikatan rangkap yang dipisahkan oleh sebuah ikatan tunggal, misalnya:



Dalam reaksi adisi pada diena terkonjugasi, ternyata zat yang mengadisi tidak hanya mengikatkan diri pada atom-atom C berikatan rangkap yang berdampingan, tetapi juga pada atom-atom C berikatan rangkap yang terletak di kedua ujung sistem yang terkonjugasi tersebut, sebagaimana contoh berikut.



Gambar 4.29 Skema reaksi adisi pada diena terkonjugasi

4.8.3 Mekanisme Reaksi Adisi

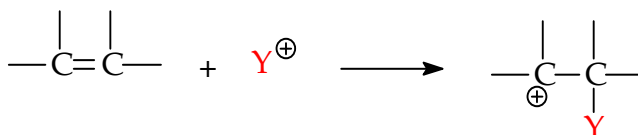
Mekanisme reaksi adisi yang akan anda pelajari dalam kegiatan belajar ini juga ada tiga macam, masing-masing adalah:

(1) mekanisme reaksi adisi elektrofilik, (2) mekanisme reaksi adisi nukleofilik, (3) mekanisme reaksi adisi radikal bebas.

Mekanisme reaksi adisi elektrofilik. Jika sebuah elektrofil bereaksi dengan alkena, umumnya terbentuk zat antara karbokation (kation). Adisi elektrofilik merupakan reaksi khas pada alkena. Langkah pertama dalam mekanisme reaksi adisi elektrofilik adalah spesies ikatan rangkap pada alkena menyerang yang bermuatan positif (elektrofil). Langkah ke dua, zat antara karbokation (kation) hasil langkah pertama tersebut bereaksi dengan spesies yang memiliki sepasang elektron yang seringkali merupakan spesies yang bermuatan negatif.

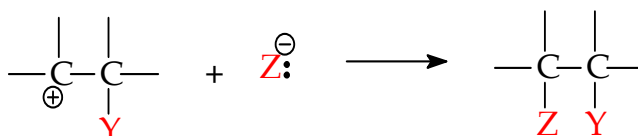
Bila langkah-langkah tersebut di atas dituliskan persamaan reaksinya dengan pengandaian: Y^+ = elektrofil; Z^- = spesies yang memiliki sepasang elektron (tanda garis menyatakan pasangan elektron), maka dapat dituliskan seperti Gambar 4.30 dan 4.31.

Langkah 1:



Gambar 4.30 Langkah 1 mekanisme reaksi adisi elektrofilik

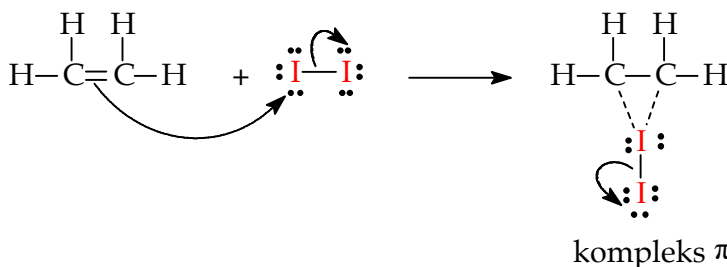
Langkah 2:



Gambar 4.31 Langkah 2 mekanisme reaksi adisi elektrofilik

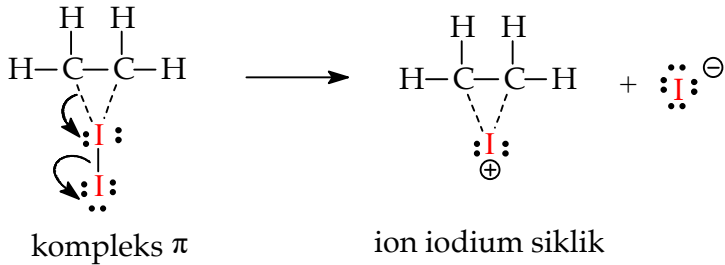
Perlu diketahui bahwa tidak semua adisi elektrofilik mengikuti mekanisme seperti yang dituliskan di atas. Sebagai contoh pada reaksi iodinasi seperti langkah-langkah reaksi berikut.

Langkah 1.



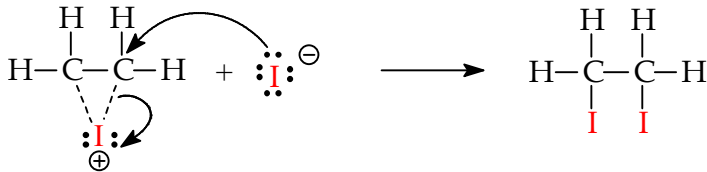
Gambar 4.32 Langkah 1 mekanisme reaksi iodinasi

Langkah 2.



Gambar 4.33 Langkah 2 mekanisme reaksi iodinasi

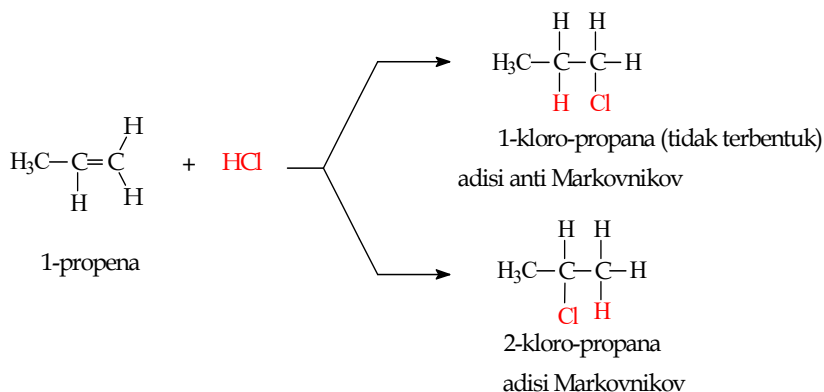
Langkah 3.



Gambar 4.34 Langkah 3 mekanisme reaksi iodinasi

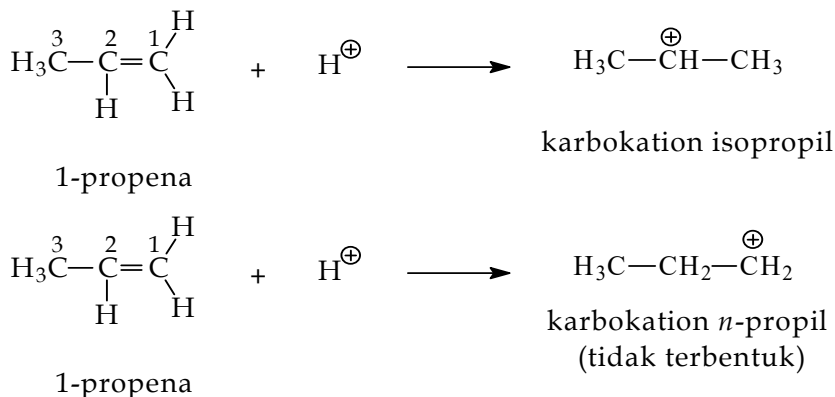
Pada langkah 1, elektron-elektron ikatan π dalam alkena menyerang molekul iodium. Akibat serangan tersebut molekul brom terpolarisasi, sehingga terjadi muatan parsial positif pada atom I yang berdekatan dengan molekul alkena, dan muatan parsial negatif pada atom I yang berjauhan dengan molekul alkena. Polarisasi ini memperlemah ikatan I-I, sehingga akhirnya terjadi pemutusan ikatan secara heterolitik pada langkah 2. Dari hasil pemutusan ikatan secara heterolitik tersebut diperoleh I^+ dan I^- . Pada langkah 3 ion I^- menyerang hasil dari langkah 2 sehingga terjadi senyawa alkana diiodida.

Mekanisme adisi hidrohalogenasi. Senyawa alkena dapat diadisi dengan mudah oleh asam-asam halogen HCl, HBr, dan HI. Bila senyawa alkena mempunyai struktur simetrik, maka hasil adisinya hanya ada satu macam. Tetapi jika alkenanya asimetrik, maka produk reaksi adisi tersebut lebih dari satu senyawa. Adisi asam halogen pada alkena asimetrik terjadi dengan dua cara yaitu yang mengikuti kaidah Markovnikov dan yang tidak mengikuti kaidah Markovnikov (adisi anti Markovnikov).



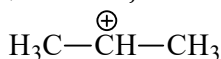
Gambar 4.35 Produk reaksi adisi alkena asimetik

Untuk mengetahui bagaimana terjadinya kedua macam produk tersebut, perhatikanlah langkah-langkah mekanisme berikut ini.

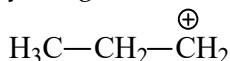


Gambar 4.36 Mekanisme reaksi adisi alkena asimetik

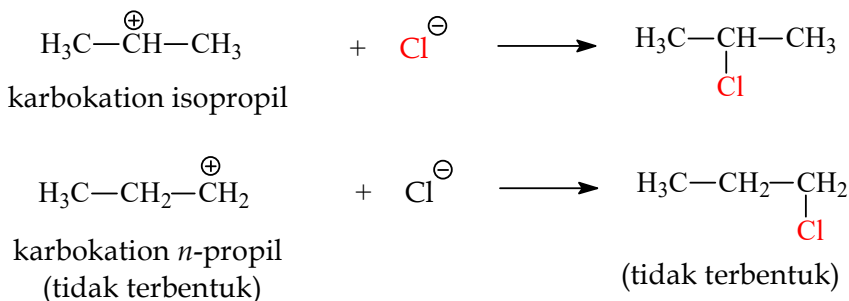
Terjadinya kedua macam karbokation pada Gambar 4.36 adalah sebagai akibat dari perbedaan posisi serangan H^+ terhadap atom C yang berikatan rangkap. Bila serangan H^+ pada atom C_1 , maka terjadi karbokation berikut.



(karbokation isopropil) yaitu yaitu karbokation sekunder. Bila H^+ menyerang atom C_2 terjadi karbokation berikut.



(karbokation *n*-propil), yaitu suatu karbokation primer. Selanjutnya karbokation tersebut mengalami serangan anion sebagaimana disajikan pada Gambar 4.37 berikut.



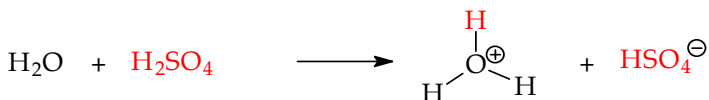
Gambar 4.37 Pembentukan karbokation isopropil

Memperhatikan langkah-langkah reaksi tersebut di atas dapat disimpulkan bahwa terjadinya adisi Markovnikov mengarah pada terbentuknya karbokation yang lebih stabil (karbokation isopropil), sedangkan terjadinya adisi anti Markovnikov mengarah pada terbentuknya karbokation yang kurang stabil (karbokation *n*-propil)⁶.

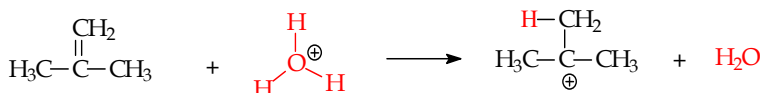
Dalam memahami mekanisme adisi asam halogen pada alkena asimetrik, maka kaidah Markovnikov dapat dinyatakan dengan cara lain, yaitu: dalam adisi ionik pada alkena asimetrik, bagian positif dari zat pengadisi mengikatkan diri pada atom C berikatan rangkap sedemikian sehingga diperoleh karbokation yang lebih stabil.

Kaidah Markovnikov di atas, dapat dipakai untuk meramalkan hasil adisi ICl pada suatu alkena asimetrik. Peramalan hasil tersebut dimungkinkan karena bagian positif dari ICl adalah I dan bagian negatifnya adalah Cl karena atom Cl lebih elektronegatif dari pada atom I.

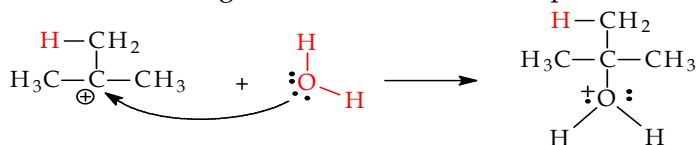
Mekanisme hidrasi pada alkena. Senyawa alkohol sekunder dan tersier dapat dibuat melalui reaksi adisi air pada alkena dengan menggunakan katalis asam. Asam yang lazim digunakan sebagai katalis adalah H₂SO₄ atau H₃PO₄. Dalam adisi ini berlaku kaidah Markovnikov. Mekanisme yang terjadi dalam adisi air pada alkena dapat dipelajari dalam contoh di bawah ini. Sebagai contoh 2-metil propena diberi air dengan katalis asam pada 25°C, ternyata menghasilkan tersier-butil alkohol. Mekanisme reaksi di atas disajikan pada Gambar 4.38, 4.39, 4.40, dan 4.41 berikut.



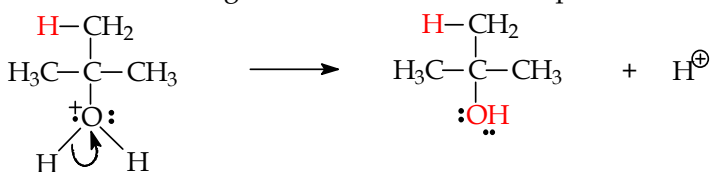
Gambar 4.38 Langkah 1 mekanisme hidrasi pada alkena



Gambar 4.39 Langkah 2 mekanisme hidrasi pada alkena



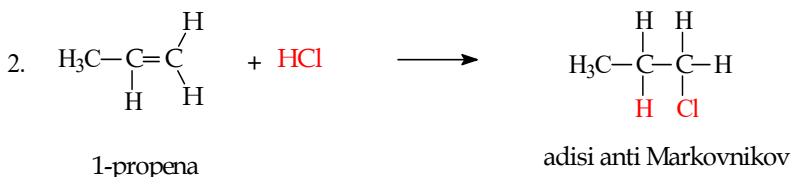
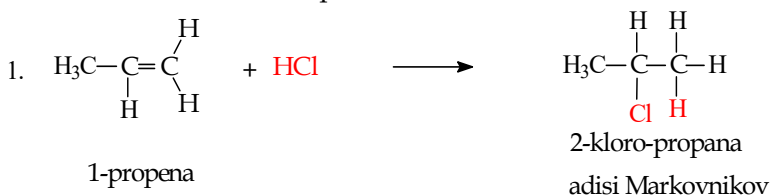
Gambar 4.40 Langkah 3 mekanisme hidrasi pada alkena



t-butil alkohol

Gambar 4.41 Langkah 4 mekanisme hidrasi pada alkena

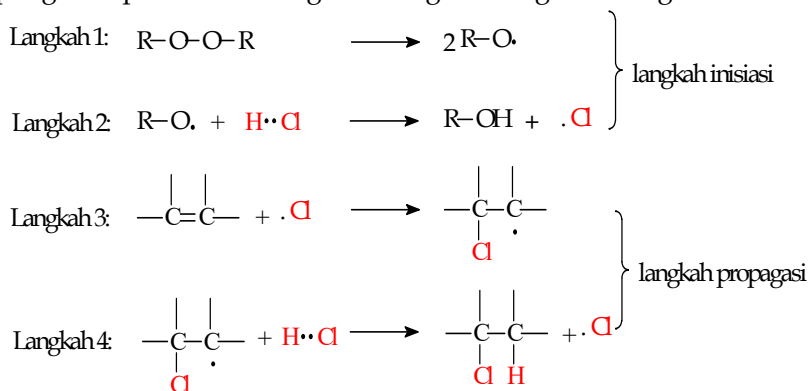
Mekanisme reaksi adisi radikal bebas pada senyawa alkena.
Radikal bebas adalah suatu spesies yang memiliki elektron yang tidak berpasangan, maka radikal bebas cenderung mencari pasangan untuk elektron tunggal tersebut. Oleh karena itu radikal bebas dapat bereaksi dengan senyawa-senyawa yang dapat menyediakan elektron, misalnya alkena. Contoh reaksi yang mengikuti mekanisme adisi radikal bebas adalah reaksi antara HCl dengan alkena di bawah pengaruh suatu peroksida. Dalam reaksi adisi HCl pada alkena dengan pengaruh peroksida, orientasi adisinya berlawanan dengan kaidah Markovnikov. Agar anda lebih jelas memahami fakta tersebut, perhatikanlah dua buah contoh adisi HCl pada alkena berikut.



Gambar 4.42 Skema reaksi adisi Markovnikov

Mekanisme yang terjadi pada kedua contoh di atas memang berbeda. Oleh Kharasch dan Mayo dinyatakan bahwa adisi HCl pada alkena asimetrik yang tidak dipengaruhi oleh peroksida adalah adisi elektrofilik yang mengikuti kaidah Markovnikov, sedangkan yang berlangsung dipengaruhi oleh peroksida merupakan adisi radikal bebas dan tidak mengikuti kaidah Markovnikov.

Pada dasarnya dalam adisi HCl pada alkena dengan pengaruh peroksida mengikuti langkah-langkah sebagai berikut.



Gambar 4.43 Skema reaksi adisi radikal bebas

Dekomposisi peroksida dan menghasilkan radikal bebas $RO\cdot$, terjadi pada langkah 1. Selanjutnya radikal bebas yang dihasilkan pada langkah-1 tersebut mengabstraksi atom H dari HCl (langkah-2) dan menghasilkan radikal bebas $Cl\cdot$. Pada langkah 3 radikal bebas $Cl\cdot$ mengikatkan diri pada salah satu atom C berikatan rangkap dalam alkena dengan cara menggunakan elektron tunggal yang dimilikinya dan salah satu elektron pi. Oleh karena itu atom karbon lainnya memiliki satu elektron tidak berpasangan. Hasil dari langkah-3 ini adalah perubahan alkena menjadi suatu radikal bebas. Pada langkah-4, radikal bebas yang terbentuk pada langkah-3 mengabstraksi atom H dari HCl, mirip dengan yang terjadi pada langkah-2.

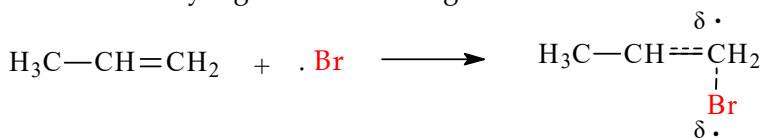
Bila diperhatikan hasil dari langkah-4, terlihat bahwa adisi sudah terjadi namun disertai produk lain yang berupa radikal bebas atom klor ($Cl\cdot$). Dalam langkah terminasi radikal bebas ini dapat bergabung dengan radikal yang lain. Mekanisme reaksi yang dituliskan di atas didukung oleh fakta yaitu bahwa molekul peroksida yang sedikit sekali jumlahnya mampu mengubah

orientasi adisi sejumlah besar molekul HCl. Fakta ini merupakan petunjuk bahwa memang terjadi reaksi rantai.

Diperoleh pula fakta bahwa adisi anti-Markovnikov tidak hanya disebabkan oleh adanya peroksida, tetapi juga oleh iradiasi cahaya dengan dengan panjang gelombang tertentu, yang memungkinkan disosiasi HCl menjadi atom H dan Cl.

Dalam menjelaskan fakta bahwa adisi HBr pada propena dengan pengaruh peroksida menghasilkan *n*-propilbromida, digunakan dasar hasil kajian terhadap reaksi berbagai radikal bebas dengan beragam alkena yang menyimpulkan tentang adanya tiga faktor yang terlibat, yaitu: (a) Kestabilan radikal bebas yang terbentuk, (b) faktor polar, dan (c) faktor sterik.

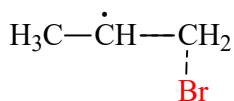
Bila ditinjau dari sudut kestabilan radikal bebas yang terbentuk, dapat diberikan penjelasan bahwa pada tahap reaksi antara radikal bebas Br• dengan propena dihasilkan suatu keadaan transisi yang dituliskan sebagai berikut⁶.



keadaan transisi

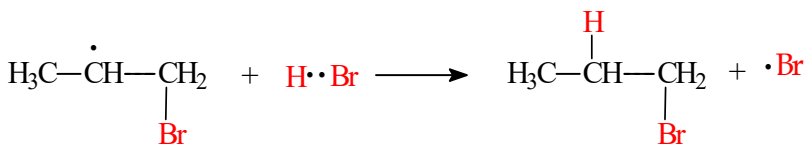
Gambar 4.44 Keadaan transisi pada reaksi adisi radikal bebas

Dalam keadaan transisi tersebut ikatan antara brom dan salah satu atom C yang berikatan rangkap, baru terbentuk sebagian. Disamping itu ikatan *pi* juga terputus sebagian, dan atom C berikatan rangkap yang lain telah memperoleh sebagian elektron yang akan dibawanya setelah terjadi zat antara radikal bebas. Zat antara tersebut memiliki struktur berikut.



Gambar 4.45 Zat antara pada reaksi adisi radikal bebas

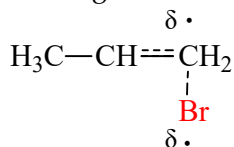
Radikal bebas dengan struktur seperti di atas merupakan radikal sekunder yang pembentukannya berjalan lebih cepat daripada radikal primer. Oleh karena itu dalam adisi HCl pada propena yang mengikuti mekanisme radikal bebas diperoleh *n*-propilbromida yang pembentukannya melalui reaksi:



Gambar 4.46 Zat antara pada reaksi adisi radikal bebas

Bila ditinjau dari faktor polar dapat dijelaskan bahwa meskipun radikal bebas bersifat netral namun mempunyai kecenderungan untuk menarik atau melepaskan elektron. Oleh karena itu radikal bebas memiliki sebagian dari ciri-ciri nukleofil atau elektrofil.

Karena keelektronegatifannya maka dapat diperkirakan bahwa atom Cl memiliki ciri-ciri elektrofil. Dengan demikian dalam keadaan transisi pada reaksi propena dengan radikal bebas $\text{Br}\cdot$ yang dituliskan dengan rumus struktur berikut.

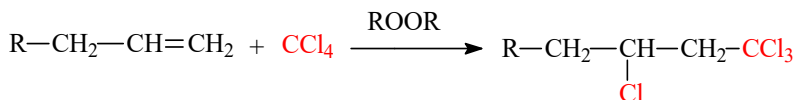


Gambar 4.47 Keadaan transisi pada reaksi propena dengan radikal bebas atom Br ($\text{Br}\cdot$)

Atom Br memiliki elektron lebih banyak daripada elektron yang digunakan dalam pemakaian bersama (*sharing*) atas pemberian dari elektron ikatan rangkap. Hal yang demikian menyebabkan keadaan transisi menjadi polar.

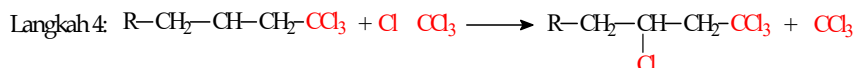
Adisi radikal bebas pada atom C terminal (C_1) hambatannya lebih kecil daripada adisi pada atom C_2 . Karena keadaan transisi strukturnya tidak terlalu rapat maka cukup memiliki kestabilan.

Adisi radikal bebas juga terjadi pada reaksi antara karbon tetraklorida dan alkena dengan pengaruh senyawa peroksida (ROOR) yang persamaan reaksinya dituliskan sebagaimana Gambar 4.48 berikut.



Gambar 4.48 Adisi radikal bebas katalis peroksida

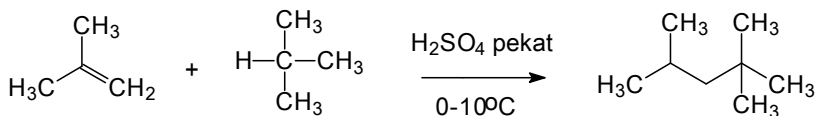
Langkah-langkah dalam mekanisme reaksi tersebut di atas sebagaimana Gambar 4.49 berikut.



Gambar 4.49 Mekanisme reaksi adisi radikal bebas katalis peroksida

4.8.4 Reaksi alkilasi alkena

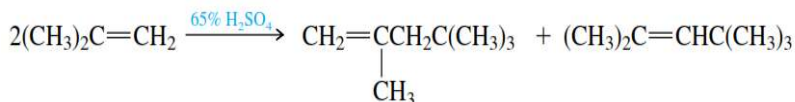
Alkilasi alkena dalam adalah adisi alkana pada alkena. Digunakannya istilah alkilasi tersebut karena yang mengadisi pada molekul alkena adalah atom H dan gugus alkil sebagaimana Gambar 4.50 berikut.



Gambar 4.50 Skema reaksi alkilasi alkena

4.8.5 Reaksi alkena dengan alkena sendiri

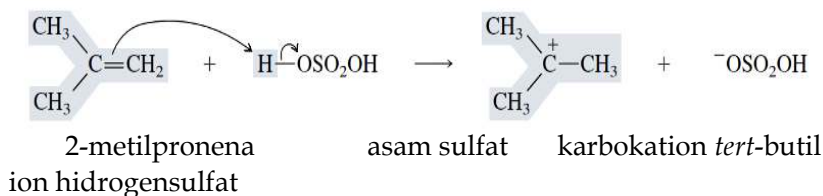
Reaksi ini umumnya terjadi pada suatu alkena terkonjugasi dengan alkena lain (dapat terkonjugasi atau tidak). Alkena terkonjugasi adalah alkena dengan ikatan-ikatan rangkap 2 yang berasal dari atom-atom C yang berseberangan⁶. Salah satu contoh reaksi senyawa alkena dengan alkena adalah reaksi polimerisasi senyawa 2-metilpronena yang menggunakan katalis asam sulfat. Skema dan mekanisme reaksi polimerisasi senyawa 2-metilpronena disajikan pada gambar-gambar berikut⁶.



2-metilpronena 2,4,4-trimetil-1-pentena 2,4,4-trimetil-2-pentena

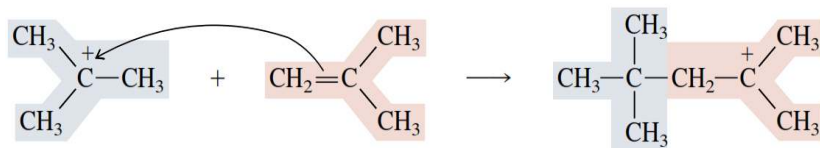
Gambar 4.51 Skema reaksi polimerisasi senyawa 2-metilpronena⁶

Reaksi polimerisasi senyawa 2-metilpronena tersebut di atas menghasilkan 2 senyawa alkena yaitu 2,4,4-trimetil-1-pentena dan 2,4,4-trimetil-2-pentena dengan mekanisme sebagai berikut⁶. Langkah 1. Tahap protonasi ikatan rangkap C=C membentuk karbokation *tert*-butil.



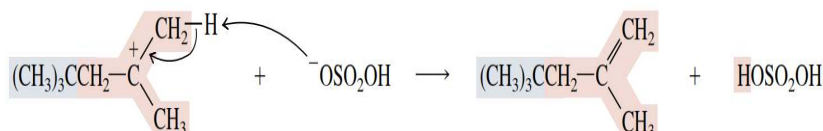
Gambar 4.52 Langkah 1 protonasi ikatan rangkap C=C⁶

Langkah 2. Karbokation *tert*-butil sebagai elektrofilik diserang oleh senyawa 2-metilpronena.



Gambar 4.53 Langkah 2 serangan 2-metilpronena terhadap karbokation *tert*-butil⁶

Langkah 3. Hilangnya atom hidrogen membentuk asam sulfat dan senyawa 2,4,4-trimetil-1-pentena atau terbentuknya asam sulfat dan senyawa 2,4,4-trimetil-2-pentena, dengan mekanisme sebagaimana disajikan pada Gambar 4.54 dan Gambar 4.55.

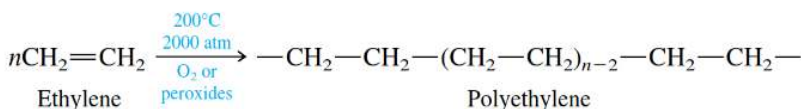


Gambar 4.54 Langkah 3 pembentukan asam sulfat dan senyawa 2,4,4-trimetil-1-pentena⁶



Gambar 4.55 Langkah 3 pembentukan asam sulfat dan senyawa 2,4,4-trimetil-2-pentena⁶

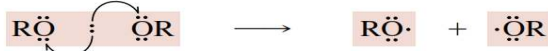
Mekanisme reaksi di atas mengikuti bentuk polimerisasi kationik yang berlaku untuk senyawa-senyawa alkena yang lebih besar molekulnya, sedangkan senyawa alkena sederhana mengikuti bentuk polimerisasi radikal bebas yang dibantu oleh senyawa peroksida, sebagaimana dijelaskan pada reaksi-reaksi berikut.



Gambar 4.56 Reaksi polimerisasi senyawa etilen dengan bantuan senyawa peroksida⁶

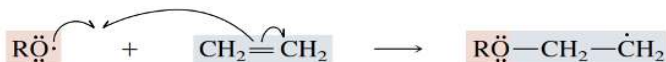
Tahapan-tahapan reaksi polimerisasi senyawa etilen dengan bantuan senyawa peroksida lebih jelas disajikan pada reaksi-reaksi berikut yang diawali dengan pembentukan radikal bebas dari senyawa peroksida.

Langkah 1. Tahap pembentukan radikal bebas dari senyawa peroksida melalui pemecahan secara homolitik.



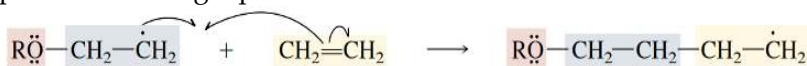
Gambar 4.57 Pembentukan radikal bebas melalui pemecahan secara homoliti senyawa peroksida⁶

Langkah 2. Tahap pembentukan ikatan alkoksi dengan ikatan rangkap dengan alkena melalui pemecahan satu ikatan rangkap dan membentuk radikal bebas alkoksietil.



Gambar 4.58 Pembentukan ikatan alkoksi dengan ikatan rangkap dengan alkena⁶

Langkah 3. Radikal bebas alkoksietil membentuk ikatan dengan senyawa etilen yang kedua membentuk senyawa 4-alkoksibutil radikal melalui pembentukan ikatan baru antara atom O alkoksi dan atom C etilen dan disertai dengan pemutusan ikatan lama pada ikatan rangkap etilen dan membentuk radikal baru.



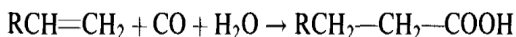
Gambar 4.59 Pembentukan ikatan alkoksi dengan ikatan rangkap dengan etilen yang kedua⁶

Tahap terakhir adalah pembentukan polietilen dengan pelepasan alkoksi yang merupakan inisator peroksida dalam proses reaksi pembentukan polietilen

4.8.6 Reaksi karbonilasi alkena dengan alkena sendiri

Reaksi karbonilasi terhadap senyawa alkena menggunakan reagen karbon monoksida (CO) dan air (H₂O) menghasilkan senyawa alkana yang mengandung gugus

karboksilat. Skema reaksi tersebut dapat dilihat pada Gambar 4.60 berikut¹⁵.

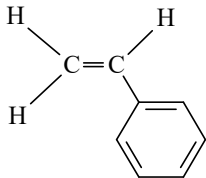


Gambar 4.60 Skema reaksi karbonilasi senyawa alkena¹⁵

4.9 Sumber dan Kegunaan Alkena

Senyawa alkena dapat diperoleh dari pemanasan atau perengkahan alkana. Senyawa alkena sering kita gunakan dalam kehidupan sehari-hari, di antara contohnya karet dan plastik. Senyawa oleofin juga digunakan sebagai bahan baku pada industri petrokimia. Senyawa-senyawa alkena suku rendah dimanfaatkan sebagai bahan baku dalam industri polimer, di antaranya digunakan dalam pembuatan pipa PVC, plastik, dan lain-lain. Lebih jelas kegunaan senyawa alkena di antaranya disajikan pada Tabel 4.4 berikut⁶.

Tabel 4.4 Beberapa sumber dan kegunaan senyawa alkena

Senyawa alkena	Struktur	Sumber	Kegunaan
vinil klorida	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$	-	bahan baku PVC
Propilen	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$	-	polipropilen
Tetrafluoroetilen	$\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$	-	teflon (PTFE)
Etilen	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	-	polietilen (PE)
Stirene		-	Polistirene
Akronitril	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CN}$		Fiber, karpet

4.10 Daftar Pustaka

1. Fessenden R.J., J.S. Fessenden/A. Hadyana Pudjaatmaka (1986). *Kimia Organik*, terjemahan dari *Organic Chemistry*, 3rd Edition), Erlangga, Jakarta.
2. McMurry, J., 2000, *Organic Chemistry*, Fifth Edition, Printed in the United State of America, California.
3. Matsjeh S., 1993, *Kimia Organik Dasar I*, Depdikbud, Direktorat Jendral Pendidikan Tinggi, Proyek Pembinaan Tenaga Kependidikan Pendidikan Tinggi.

4. Trost B.M., Fleming I., and Schreiber S.L., 2007, *Comprehensive Organic Synthesis, Selectivity, Strategy & Efficiency in Modern Organic Chemistry*, Pergamon Press The Boulevard, Langford Lane, Kidlington, Oxford OX5 1 GB, UK.
5. Dean J.A., 1999, *Lange's Handbook of Chemistry*, McGraw-HILL, INC. New York St. Louis San Francisco Auckland Bogotá Caracas Lisbon London Madrid Mexico Milan Montreal New Delhi Paris San Juan São Paulo Singapore Sydney Tokyo Toronto.
6. Carey F. A., 2001, *Organic Chemistry*, 4th Ed. McGraw Hill 2001.
7. Pine S.H., Hendrickson J. B., Cram D.J., and Hammond G. S., 1988, *Kimia Organik 1* (Terjemahan oleh Joedibroto R), Penerbit ITB Bandung.
8. Sykes P., 1986. *A Guide Book to Mechanism in Organic Chemistry*. Longman London.
9. Carey F.A., and Sundberg R.J., 2007, *Advanced Organic Chemistry, Part A: Structure and Mechanisms*, Fifth Edition, University of Virginia, Charlottesville, Virginia.
10. Sardjono, R.E., 2012, *Modul PLPG Kimia Organik*, diakses pada tanggal 2 Februari 2016, melalui: http://file.upi.edu/Direktori/FPMIPA/JUR._PEND._KIMIA/196904191992032-RATNANINGSIH_EKO_SARDJONO/modul_PLPG_Organik.pdf.
11. Allinger, N. L. et. al, 1976 *Organic Chemistry*, 2 nd edition, Worth Printing, Inc., New York.
12. Morrison & Boyd, 1970., *Organic Chemistry*, 2nd. Ed., Worth Publishers, Inc.
13. Salomons, T.W., (1982) *Fundamentals of Organic Chemistry*., John Willey & Sons. Inc., Canada.
14. Prasajo, S.L., 2012, *Buku Kimia Organik I*, Buku Pegangan Kuliah untuk Mahasiswa Farmasi, diakses tanggal 2 Februari 2016 melalui : <http://ashadisasongko.staff.ipb.ac.id/files/2012/02/KIMIA-ORGANIK-I.pdf>.
15. Doraiswamy L.K., 2001, *Organic Synthesis Engineering*, Oxford University Press, New York 10016.

BAB 5

SENYAWA ALKUNA

- 5.1 Pengantar
- 5.2 Ikatan Senyawa Alkuna
- 5.3 Tata Nama Senyawa Alkuna
- 5.4 Sifat Fisik Senyawa Alkuna
- 5.5 Keasaman Senyawa Alkuna
- 5.6 Reaksi Kimia Senyawa Alkuna
- 5.7 Sintesis Senyawa Alkuna
- 5.8 Isomeri Senyawa Alkuna
- 5.9 Sumber dan Kegunaan Senyawa Alkuna
- 5.10 Daftar Pustaka

5.1 Pengantar

Senyawa alkuna merupakan hidrokarbon yang memiliki minimal 1 ikatan ganda tiga karbon-karbon. Asetilena adalah alkuna paling sederhana yang digunakan secara industrial sebagai bahan awal pembuatan asetaldehida, asam asetat, dan vinilklorida^{1,2}. Alkuna juga dinamakan deret asetilena. Alkuna sangat tidak stabil dan sangat reaktif. Senyawa alkuna merupakan hidrokarbon yang mengandung ikatan rangkap tiga pada rantai atom C-nya ($\text{-C}\equiv\text{C-}$) dengan rumus molekul $\text{C}_2\text{H}_{2n-2}$. Senyawa alkuna mengandung jumlah atom H yang lebih sedikit dari pada jumlah atom H pada alkena dan alkana. Senyawa alkuna merupakan senyawa tak jenuh^{2,3,4,5}. Pada kelompok senyawa alkuna, ikatan ganda tiga terbentuk oleh ikatan sigma antara orbital-orbital hibrida *sp* pada dua atom karbonnya. Sedangkan dua ikatan lain merupakan hasil tumpang tindih dari dua orbital *p* yang masih tersisa dari proses hibridisasi pada

kedua atom karbon tersebut yang kemudian membentuk ikatan π satu dengan lainnya. Rotasi disekitar ikatan ganda tiga sangat terbatas, karena adanya ikatan ganda tiga bersifat kaku. Hal ini yang membedakan dengan rotasi bebas yang terjadi disekitar ikatan tunggal pada alkana^{3,4,5}.

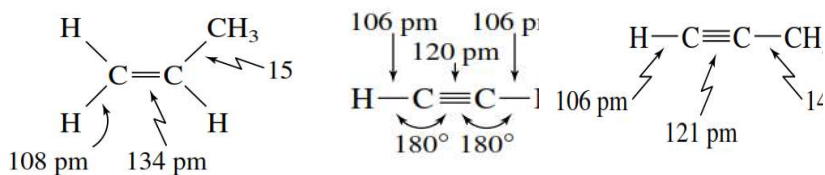
Reaksi adisi banyak dijumpai pada reaksi alkena, dan alkuna. Semua senyawa organik yang memiliki ikatan rangkap dapat terjadi reaksi adisi. Dalam bab 5 ini, dapat dipelajari hal-hal yang berkaitan dengan reaksi adisi yang terjadi pada senyawa alkuna. Reaksi adisi ini juga telah dibahas pada bab 4.

5.2 Ikatan Senyawa Alkuna

Untuk ikatan rangkap-tiga, dalam proses hibridisasi 1 orbital s hanya bergabung dengan 1 orbital p membentuk **2 orbital hibrida sp** . Setiap orbital diisi 1 elektron valensi dari atom C. Dua elektron valensi yang tersisa menempati 2 orbital $2p$ yang tidak ikut terhibridisasi. Jika atom karbon diikat oleh ikatan rangkap tiga, berarti berada dalam keadaan *sp*-hibrida. Untuk hibridisasi ini, karbon menggunakan satu orbital $2s$ dan satu orbital $2p$ membentuk dua sp hibrida. Dua orbital $2p$ yang tidak mengalami hibridisasi dapat dilihat pada Bab 1 Gambar 1.11.

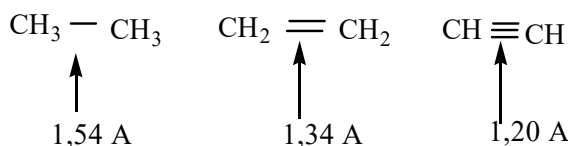
Kedua orbital hibrida sp saling bertolak belakang membentuk garis lurus. Kedua orbital p saling tegak lurus, dan juga tegak lurus terhadap orbital sp . Gambarnya mirip dengan sumbu x , y , dan z . Apabila 2 atom C yang terhibridisasi sp berpasangan, terbentuk **1 ikatan σ ($sp-sp$)** dan **2 ikatan π** . Pada asetilena, $HC\equiv CH$, dua orbital sp yang tersisa, masing-masing 1 pada setiap atom C, akan bertumpang-tindih dengan orbital $1s$ dari 2 atom H, membentuk **2 ikatan σ ($sp-s$)**. Jadi, ikatan rangkap-tiga = 1 ikatan σ + 2 ikatan π yang simetris².

Dalam senyawa etuna atau asetilena ($HC\equiv CH$), setiap atom menggunakan dua orbital sp -hibrid membentuk dua ikatan sigma, satu dengan atom hidrogen dan lainnya dengan atom karbon. Dua orbital $2p$ dari setiap karbon mengalami tumpang tindih berdampingan membentuk dua ikatan π . Karbon dalam keadaan sp -hibrida membentuk ikatan linear dengan jarak maksimum di antara gugusan tersebut².



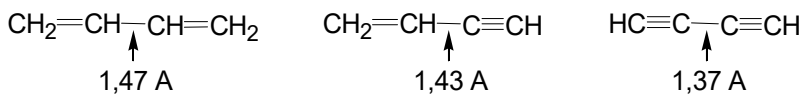
Gambar 5.1 Karbon dalam keadaan sp -hibrida membentuk ikatan linear²

Jarak ikatan karbon-karbon yang rangkapnya lebih banyak lebih pendek dari ikatan karbon tunggal. Bandingkan panjang ikatan berikut.

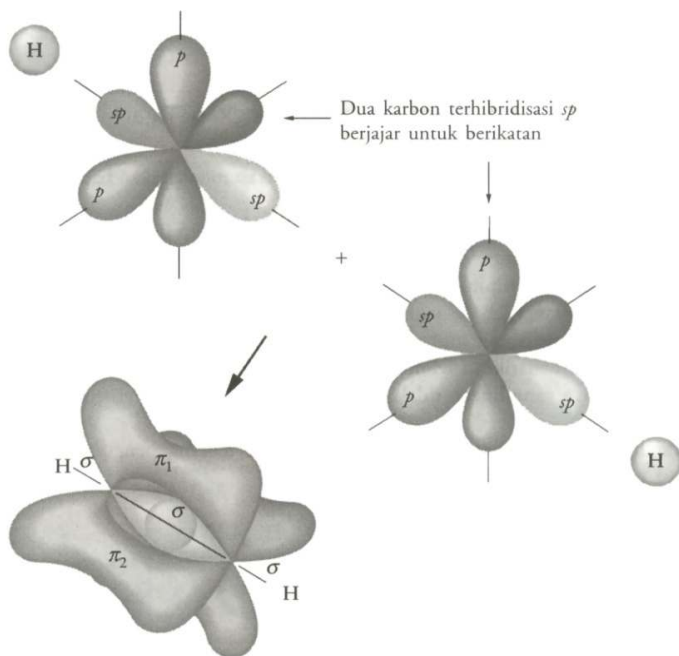


Gambar 5.2 Perbandingan panjang ikatan karbon-karbon⁵

Senyawa berikatan ganda tiga karbon-karbon dinamakan alkuna. Sudut ikatan yang terbentuk adalah 180° dengan bangun molekul yang linier (garis lurus). Perbandingan ikatan ganda tiga $C\equiv C$ dengan ikatan ganda dua $C=C$ dan ikatan tunggal $C-C$ dapat dicermati dalam Gambar 1.11, 1.13, dan 1.19 Bab 1 sebelumnya. Panjang ikatan ganda tiga $C\equiv C$ terpendek dari dua ikatan lainnya, ganda dua dan ikatan tunggal. Hal ini memberikan gambaran bahwa tiga pasang elektron diantara dua atom karbon menarik kedua intinya lebih dekat, dibandingkan dengan dua pasang elektron pada alkuna. Dengan geometri yang linier maka tak ada kemungkinan isomerisasi *cis-trans* pada senyawa kelompok alkuna⁵.



Gambar 5.3 Perbandingan jari-jari ikatan tunggal, rangkap dua dan tiga⁵



Gambar 5.4 Ikatan rangkap tiga karbon-karbon yang dihasilkan, dengan 1 atom hidrogen melekat pada setiap ikatan sp sisanya. Orbital yang terlibat dalam ikatan C-H dihilangkan supaya gambarnya jelas⁵

5.3 Tata Nama Senyawa Alkuna

5.3.1 Tata nama menurut IUPAC

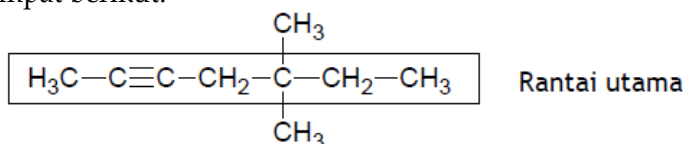
Nama alkuna berasal dari nama alkana dengan akhiran -ana diubah menjadi -una. Pada umumnya suatu angka dibutuhkan untuk menentukan posisi ikatan rangkap tiga dalam rantai asal. Aturan berikut memperlihatkan cara pemberian nama pada alkuna yang kompleks. Aturan pemberian nama pada alkuna adalah sebagai berikut.

1. Pemberian nama alkuna dilakukan dengan mengganti akhiran **-ana** pada nama alkana dengan **-una**, seperti Tabel 5.1 berikut.

Tabel 5.1 Tata nama senyawa alkuna

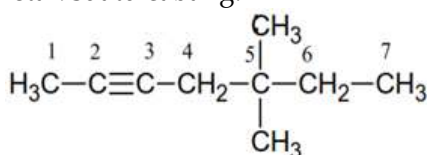
Nama Alkana		Nama Alkuna	
Rumus Molekul	Rumus Struktur	Rumus Molekul	Rumus Struktur
H_3C-CH_3	Etana	$HC\equiv CH$	Etuna
$H_3C-CH_2-CH_3$	Propana	$HC\equiv C-CH_3$	Propuna

2. Tentukan rantai utama (rantai dengan jumlah atom karbon paling panjang yang terdapat ikatan ganda tiga). Rantai ini adalah rantai utama sebagaimana yang ditunjukkan dalam segi empat berikut.



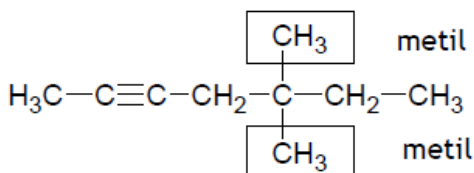
Gambar 5.5 Penentuan rantai utama 5,5-dimetil-2-heptuna

3. Pemberian angka atom karbon dalam rantai asal dimulai dari ujung yang paling dekat kepada ikatan rangkap, tanpa memperhatikan letak suatu cabang.



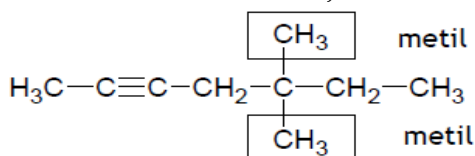
Gambar 5.6 Penentuan rantai utama 5,5-dimetil-2-heptuna

4. Tentukan substituen yang terdapat dalam rantai utama.



Gambar 5.7 Penentuan substituen 5,5-dimetil-2-heptuna

5. Susunlah nama dengan cara menyusun letak angka dan nama rantai samping, angka diletakkan yang paling dekat dengan ikatan rangkap, namanya diberikan dengan menggunakan nama asal dan akhiran -ana diubah menjadi -una.

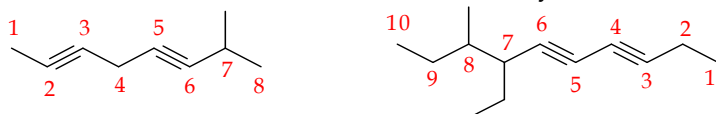


5,5-dimetil-2-heptuna, bukan 3,3-dimetil-5-heptuna

Gambar 5.8 Penamaan substituen 5,5-dimetil-2-heptuna

6. Awalan *di-*, *tri-*, *sek-*, *ters-*, tidak perlu diperhatikan dalam penentuan urutan abjad sedangkan awalan yang tidak dipisahkan dengan tanda hubung (antara lain: *iso-*, dan *neo-*) diperhatikan dalam penentuan urutan abjad berikut.

- 5-etil-4,4-dimetil-2-nonuna **bukan** 4,4-dimetil-5-etil-2-nonuna.
7. Jika terdapat 2/lebih substituen berbeda dalam penulisan harus disusun berdasarkan urutan abjad huruf pertama nama substituent, seperti contoh berikut.
- 4-etil-4-metil-1-heksuna **bukan** 4-metil-4-etil-1-heksuna
8. Ketika terdapat lebih dari satu ikatan rangkap tiga, senyawa tersebut dinamakan diuna, triuna, dan seterusnya.

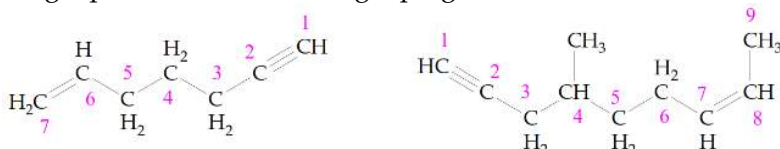


7-metil-2,4-oktadiuna

7-etil-8-metil-3,5-dekadiuna

Gambar 5.9 Tata nama senyawa **diuna**

9. Senyawa yang memiliki ikatan rangkap dua dan ikatan rangkap tiga disebut enuna. Penomoran rantai enuna dimulai dari ujung terdekat dengan ikatan rangkap, entah itu ikatan rangkap dua atau ikatan rangkap tiga¹.

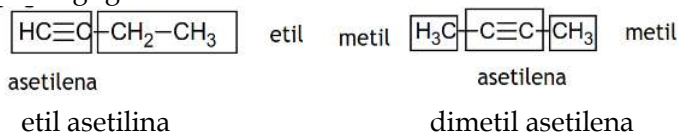


1-hepten-6-una/6-hepten-1-una 4-metil-7-nonen-1-una

Gambar 5.10 Tata nama senyawa **enuna**¹

5.3.2 Tata nama umum (trivial)

1. Dalam pemberian nama umum, alkuna dianggap sebagai turunan asetilena yang satu atau dua atom hidrogennya diganti oleh gugus alkil.



Gambar 5.11 Nama trivial alkuna sederhana

2. Nama sistem trivial biasanya digunakan untuk alkuna sederhana.

5.4 Sifat Fisik Senyawa Alkuna

Perbedaan antara alkuna dan alkana pada ikatan π yang terikat pada dua atom C yang mempunyai keelektronegatifan yang sama. Hal ini berarti momen ikatan pada ikatan rangkap tiga sama dengan nol. Atas dasar penalaran tersebut alkuna termasuk zat non polar. Kaidah yang mengatakan bahwa untuk

rantai lurus memiliki titik didih berbanding lurus dengan berat molekul juga berlaku pada alkuna. Beberapa sifat fisika senyawa alkuna adalah sebagai berikut.

1. alkuna merupakan senyawa nonpolar
2. alkuna tidak larut air, akan tetapi larut dalam pelarut nonpolar.
3. berat jenis alkuna lebih kecil dari air.
4. alkuna dengan atom karbon 2-4 berwujud gas pada suhu kamar.
5. alkuna dengan atom karbon lebih dari 4 berwujud cair pada suhu kamar.
6. titik didih alkuna makin tinggi dengan bertambahnya jumlah atom karbon.
7. adanya percabangan atom karbon pada alkuna dapat menurunkan titik didih.

Panjang ikatan karbon-karbon rangkap tiga sebesar 120 pm, dan kekuatan ikatannya sekitar 835 kJ/mol. Jadi ikatan karbon-karbon rangkap tiga memiliki panjang ikatan paling pendek dengan kekuatan paling besar.

Tabel 5.1 Beberapa sifat fisik alkuna

Nama alkuna	Rumus Molekul	Mr	Titik leleh (°C)	Titik didih (°C)	Kerapatan (g/cm ³)	Fase pada 25°C
Etuna	C ₂ H ₂	26	-81	-104	-	Gas
Propuna	C ₃ H ₄	40	-103	-48	-	Gas
1-butuna	C ₄ H ₆	54	-126	8	-	Gas
1-pentuna	C ₅ H ₈	68	-90	40	0,690	Cair
1-heksuna	C ₆ H ₁₀	82	-132	71	0,716	Cair
1-heptuna	C ₇ H ₁₂	96	-81	100	0,733	Cair
1-oktuna	C ₈ H ₁₄	110	-79	126	0,740	Cair
1-nonuna	C ₉ H ₁₆	124	-50	151	0,766	Cair
1-dekuna	C ₁₀ H ₁₈	138	-44	174	0,765	Cair

Sumber: http://www.chemistry.org/materi_kimia/kimia_organik_dasar/hidro-karbon/sifat-alkuna/

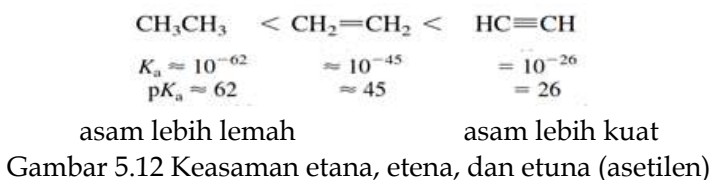
Hasil eksperimen memperlihatkan bahwa sekitar 318 kJ/mol energi dibutuhkan untuk memutus ikatan *pi* dalam alkuna, nilai ini kira-kira 50 kJ/mol lebih besar dari yang dibutuhkan untuk memutus ikatan *pi* dalam alkena^{1,2}.

5.5 Keasaman Senyawa Alkuna

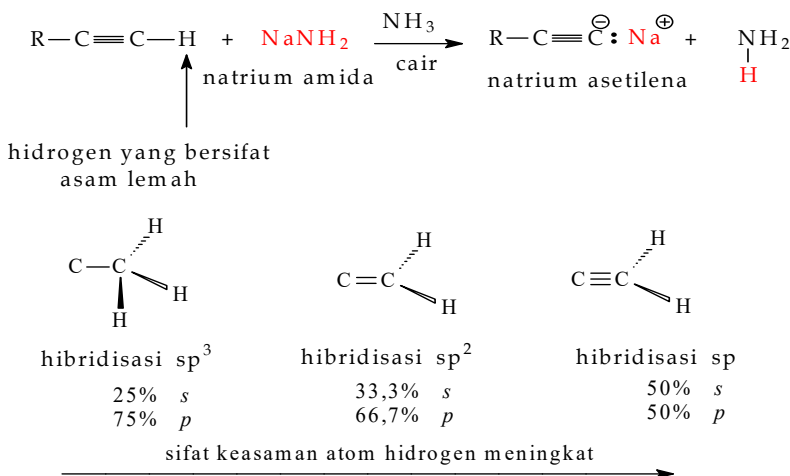
Dalam senyawa alkuna, atom-atom hidrogen yang terlibat dalam ikatan ganda tiga bersifat asam lemah dan dapat bereaksi

oleh basa kuat. Natrium amida, misalnya, dapat mengubah asetilena menjadi asetilida. Reaksi ini terjadi dengan mudah apabila hidrogen berada, pada karbon berikatan ganda tiga, tetapi tidak pada karbon berikatan ganda dua atau tunggal.

Keasaman alkuna dapat ditinjau dari aspek orbital hibrida yang dimilikinya. Jika hibridisasi pada karbon lebih banyak bersifat *s* dan lebih sedikit *p*, maka keasaman hidrogennya akan meningkat. Hal ini disebabkan karena orbital-orbital *s* berada lebih dekat dengan inti atom dibandingkan dengan orbital *p*. Pada jumlah atom karbon yang sama senyawa asetilen lebih bersifat asam dibandingkan dengan senyawa etena maupun etana, hal ditunjukkan nilai K_a atau pK_a dari masing-masing senyawa tersebut, sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 5.12 berikut².



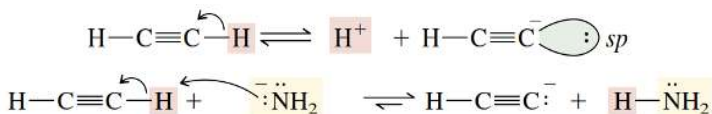
Dengan demikian, elektron-elektron ikatan pada C-H senyawa asetilen paling dekat dengan atom karbon sehingga protonnya dengan mudah diambil oleh basa, misalnya natrium amida.



Gambar 5.13 Reaksi senyawa alkuna dengan natrium amida

Mekanisme reaksi tersebut di atas, dapat diusulkan melalui pembentukan karbanion asetilida yang mengandung pasangan elektron bebas pada atom karbon. Untuk lebih jelasnya

pembentukan karbanion pada senyawa asetilen ditunjukkan pada Gambar 5.14 berikut².



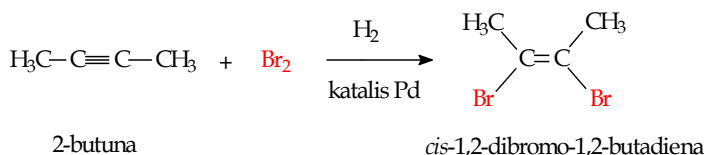
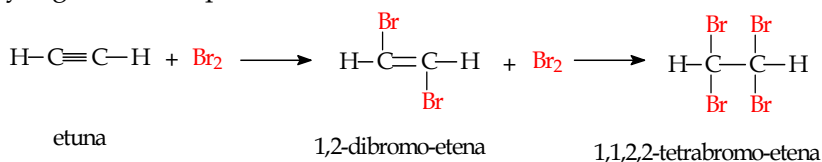
Gambar 5.14 Mekanisme pembentukan karbanion pada asetilen²

5.6 Reaksi Kimia Senyawa Alkuna

Reaksi kimia yang terjadi pada senyawa alkuna hampir sama dengan reaksi kimia yang terjadi pada senyawa alkena. Hal tersebut disebabkan senyawa alkena mempunyai ikatan karbon rangkap 3, sehingga terjadi reaksi adisi maupun reaksi-reaksi lain yang terjadi pada senyawa alkena.

5.6.1 Reaksi adisi pada alkuna

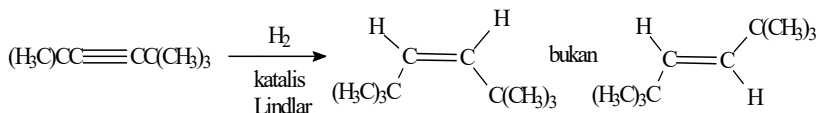
Reaksi-reaksi adisi pada alkena dapat juga berlangsung pada alkuna, seperti adisi brom. Pada adisi hasil reaksi yang stabil terutama bersifat *trans*-, karena memberikan efek ruang yang minimum pada tolakan elektron-elektron ikatan.



Gambar 5.15 Reaksi adisi senyawa alkuna

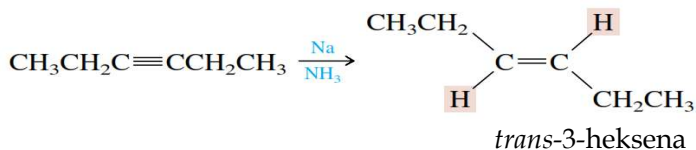
Katalis palladium (Pd) pada CaCO_3 yang dikenal sebagai katalis “Lindlar” dapat mengendalikan adisi hidrogen sehingga hanya ada satu mol hidrogen yang beradisi. Dalam hal ini, hasil reaksinya adalah alkena bentuk *cis*-, karena kedua hidrogen terikat pada permukaan katalis⁶.

Salah reaksi adisi senyawa alkuna yang menggunakan katalis Lindlar adalah adisi hidrogenasi membentuk senyawa alkena dengan konfigurasi *cis*- sebagaimana diuraikan pada reaksi berikut⁶.



Gambar 5.16 Reaksi adisi hidrogenasi senyawa alkuna

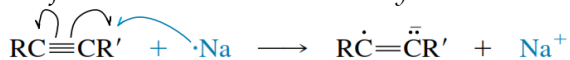
Sebaliknya reaksi pembentukan senyawa alkena dari alkuna, dapat menghasilkan alkena *trans*- atau konfigurasi *E*, jika menggunakan reagen Na dan NH₃. Senyawa alkena hasil reaksi tersebut dapat dijelaskan dalam Gambar 5.17 berikut⁶.



Gambar 5.17 Reaksi adisi hidrogenasi senyawa alkuna

Secara jelas mekanisme reaksi pembentukan *trans*-3-heksena tersebut, dapat dijelaskan sesuai tahapan yang diusulkan sebagai berikut.

Tahap 1. Transfer elektron dari sodiium ke senyawa alkuna



Tahap 2. Radikal anion basa kuat dan proton abstrak dari amoniak.



Tahap 3. Transfer elektron dari sodiium ke senyawa radika alkena



Tahap 4. Transfer proton dari amoniak ke radikal alkuna menjadi alkena.



Gambar 5.18 Tahapan sintesis alkena dari senyawa alkuna reagen dengan Na dan NH₃

Pada mekanisme reaksi di atas termasuk transfer *single* elektron sebagaimana terlihat pada tahap 1 dan 3, serta termasuk transfer 2 proton sebagaimana terlihat pada tahap 2 dan 4.

5.6.2 Reaksi alkilasi pada alkuna

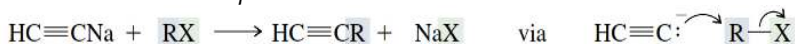
Salah satu contoh reaksi alkilasi pada senyawa alkuna adalah reaksi alkilasi senyawa asetilen yang dibantu oleh katalis basa NaNH₂ dengan reagen pengalkilasi senyawa alkil halida. Alkilasi senyawa asetilen terjadi 2 tahap. Tahap pertama adalah

pembentukan ion karbanion dengan bantuan basa NaNH_2 . Tahap kedua adalah karbanion menyerang agen pengalkilasi senyawa alkil halida. Reaksi tersebut mengikuti mekanisme substitusi nukleofilik bimolekuler ($\text{S}_{\text{N}}2$) yang dapat digambarkan sebagai berikut^{2,6,7}.

Tahap 1.

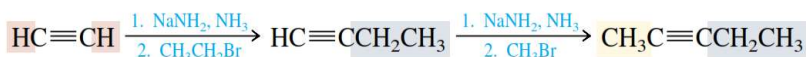


Tahap 2.



Gambar 5.19 Reaksi alkilasi senyawa asetilen

Reaksi senyawa asetilen, dapat berlangsung dialkylasi tergantung kondisi reaksinya dan dapat berlangsung dalam pelarut amoniak dan katalis basa NaNH_2 . Reaksi dialkylasi senyawa asetilen dapat ditunjukkan dalam Gambar 5.20 berikut.



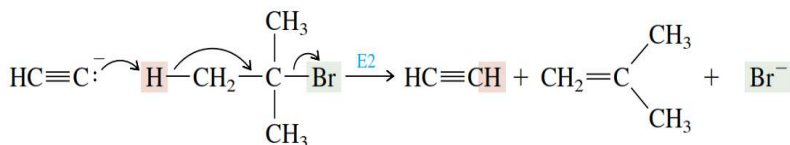
Gambar 5.20 Dialkylasi senyawa asetilen²

Pada kasus lain, pada senyawa alkuna di mana ikatan rangkap berada pada nomor 1, pada jumlah atom karbon rantai induk lebih dari 3 atom karbon, maka hanya dapat terjadi satu alkilasi pada ujung yang mempunyai ikatan rangkap. Hal tersebut dapat dilihat pada Gambar 5.21 berikut.



Gambar 5.21 Alkylasi senyawa alkuna lebih dari dua atom karbon²

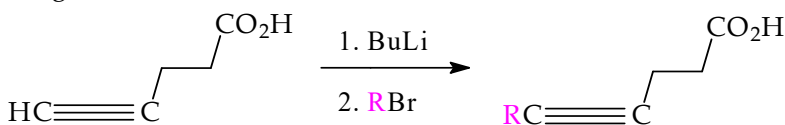
Reaksi alkilasi senyawa alkuna, hanya dapat berlangsung dengan menggunakan reagen pengalkilasi senyawa metal halida atau pada alkil halida primer. Pada alkil halida tersier tidak terjadi alkilasi, melainkan terjadi reaksi eliminasi. Reaksi eliminasi tersebut dapat disajikan pada Gambar 5.22 berikut⁶.



Gambar 5.22 Alkylasi alkuna tidak terjadi, eliminasi senyawa alkil halida tersier²

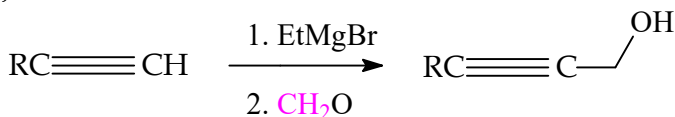
Reaksi di atas terjadi karena karbanion asetilida menyebabkan penyingkir-gugusan selain pemindahan yang mengakibatkan terjadinya reaksi dengan alkil halida tersier yang acapkali menghasilkan alkena, sedangkan produk alkilasi tidak terjadi⁶.

Selain alkilasi senyawa alkuna menggunakan NaNH_2 , juga dapat berlangsung reaksi alkilasi senyawa alkuna menggunakan alkil litium (BuLi) dan alkil bromida (RBr) melalui dianion yang dapat bereaksi dengan alkil halida, sebagaimana ditunjukkan oleh gambar berikut⁷.



Gambar 5.23 Alkilasi senyawa alkuna menggunakan reagen BuLi dan RBr

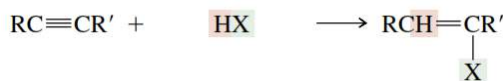
Reaksi alkilasi senyawa alkuna juga dapat dilakukan dengan reagen Grignard (EtMgBr) dan bantuan formaldehid (CH_2O) membentuk senyawa proargil halida, sebagaimana ditunjukkan dalam reaksi berikut⁷.



Gambar 5.24 Alkilasi senyawa alkuna menggunakan reagen Grignard

5.6.3 Reaksi adisi hidrohalogenasi senyawa alkuna

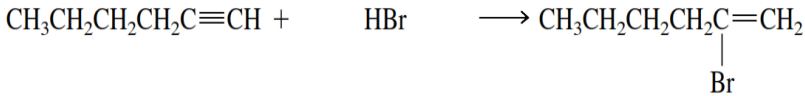
Senyawa alkuna dapat direaksikan dengan berbagai reagen elektrofilik yang mengadisi ikatan rangkap 3 pada senyawa alkuna. Secara umum kerangka reaksi tersebut dijelaskan pada Gambar 5.25 berikut.



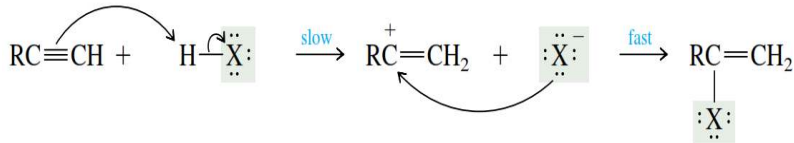
Gambar 5.25 Reaksi adisi hidrohalogenasi senyawa alkuna

Reaksi tersebut di atas mengikuti kaidah aturan Markovnikov di mana atom hidrogen terikat pada atom karbon ikatan rangkap yang memiliki jumlah atom hidrogen yang paling banyak, sedangkan atom halida terikat pada atom karbon ikatan rangkap yang memiliki jumlah atom hidrogen yang sedikit. Aturan

Markovnikov tersebut lebih jelas dapat dilihat pada Gambar 5.26 berikut⁶.

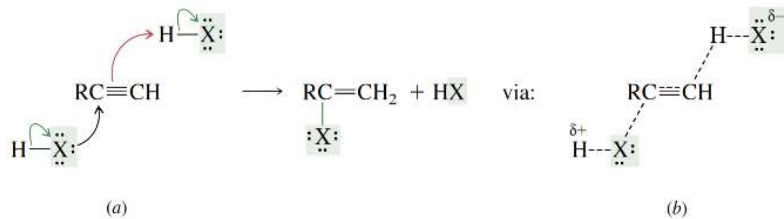


Gambar 5.26 Reaksi adisi hidrohalogenasi senyawa 1-heksuna. Mekanisme reaksi tersebut di atas melalui 2 tahap reaksi. Tahap pertama adalah pembentukan karbokation merupakan tahap penentu reaksi yang berlangsung secara lambat (*slow*). Tahap pertama menghasilkan alkenil kation atau *vinyllic cation*. Sedangkan tahap kedua adalah serangan nukleofilik anion halida menyerang karbokation yang terbentuk pada tahap pertama. Mekanisme reaksi tersebut dapat dilihat pada Gambar 5.27 berikut.



Gambar 5.27 Mekanisme reaksi adisi hidrohalogenasi senyawa alkuna⁶

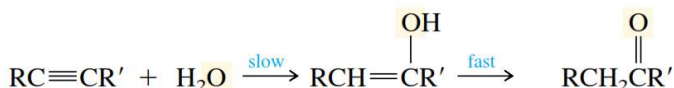
Mekanisme tersebut diusulkan melalui keadaan transisi sebagai disajikan pada Gambar 5.28 berikut.



Gambar 5.28 Keadaan transisi reaksi adisi hidrohalogenasi senyawa alkuna⁶

5.6.4 Reaksi adisi hidrasi senyawa alkuna

Hampir sama dengan reaksi hidrasi pada senyawa alkena, reaksi hidrasi senyawa alkuna diharapkan dihasilkan senyawa alkohol, tetapi tidak dapat dikendalikan senyawa alkohol hasil hidrasi senyawa alkuna sangat cepat terbentuk menjadi aldehida dan keton melalui isomerisasi. Pembentukan senyawa alkohol dan proses isomerisasi senyawa alkohol menjadi senyawa aldehida dan keton dapat dilihat pada Gambar 2.29 berikut.

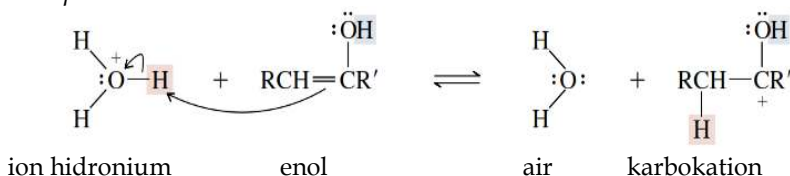


tidak dapat diisolasi R' = H; aldehida R' = alkil; keton

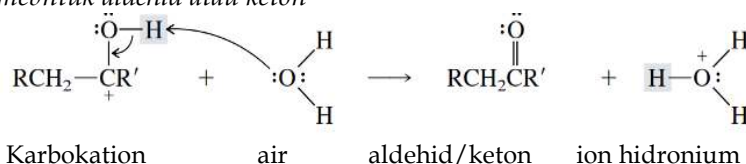
Gambar 5.29 Hidrasi alkuna dan isomerisasi alkohol menjadi aldehida atau keton⁶

Proses pembentukan atau isomerisasi alkohol menjadi aldehida atau keton disebut tautomerisasi keto-enol atau isomerisasi keto-enol, sebagaimana dijelaskan pada mekanisme reaksi berikut⁶.

Tahap 1. Pembentukan enol melalui ion hidronium dari asam

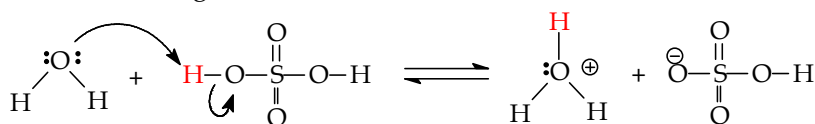


Tahap 2. Karbokation melakukan transfer proton terhadap air membentuk aldehid atau keton



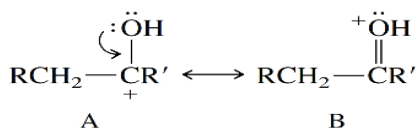
Gambar 5.30 Mekanisme reaksi isomerisasi alkohol

Reaksi di atas umumnya menggunakan katalis asam sulfat, melalui serangan pasangan elektron dari atom oksigen terhadap proton (ion H⁺) dari asam sulfat membentuk ion hidronium (H₃O⁺). Proses pembentukan ion hidronium melalui katalis asam, diusulkan sebagai berikut.



Gambar 5.31 Protonisasi air melalui katalis asam sulfat

Jika dilihat secara seksama pada mekanisme reaksi di atas, sebenarnya terjadi stabilisasi melalui delokalisasi pasangan elektron pada atom oksigen sehingga terjadi suatu resonansi. Delokalisasi elektron pada atom oksigen tersebut atau proses resonansi dapat dilihat pada Gambar 5.32 berikut.

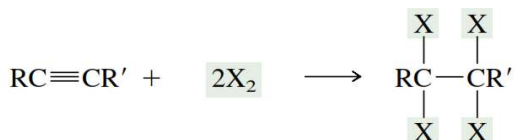


Gambar 5.32 Delokalisasi pasangan elektron atau resonansi keto-enol

Semua atom pada struktur B mempunyai 8 elektron (*octet*), sehingga membuat struktur B lebih stabil dibandingkan struktur A. Sementara atom yang bermuatan positif hanya mempunyai 6 elektron yang tidak memenuhi hukum *octet*.

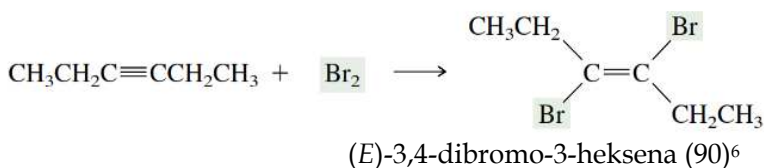
5.6.5 Reaksi adisi halogenasi senyawa alkuna

Reaksi adisi halogenasi senyawa alkuna didasarkan pada senyawa alkuna dapat bereaksi dengan klorin (Cl_2) dan bromin (Br_2). Kedua senyawa tersebut dapat bereaksi dengan baik dengan senyawa alkuna yang mempunyai ikatan karbon rangkap 3. Kerangka reaksi secara umum untuk adisi halogenasi dapat dilihat dengan jelas pada Gambar 5.33 berikut.



Gambar 5.33 Kerangka umum reaksi adisi halogenasi⁶

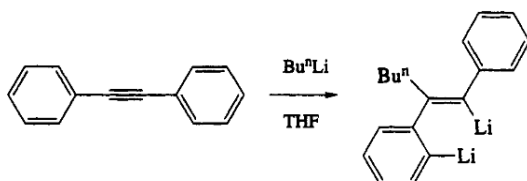
Jika jumlah mol senyawa alkuna dan senyawa halida ekuivalen, maka senyawa alkuna yang dihasilkan mempunyai sifat stereokimia yang “anti”. Hal tersebut dilihat pada Gambar 5.34 berikut.



Gambar 5.34 Reaksi adisi halogenasi senyawa 3-heksuna⁶

5.6.6 Reaksi adisi alkuna katalis LiBu dalam THF

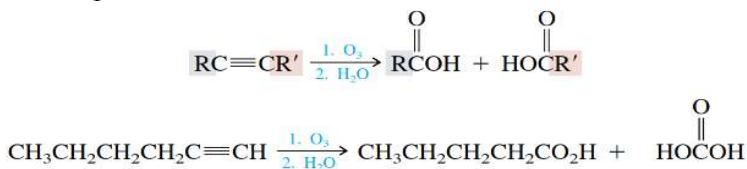
Reaksi adisi senyawa alkuna khususnya 1,2-difeniletuna dengan katalis litium butana (LiBu) dalam larutan THF. Senyawa butil litium bertindak sebagai elektrofilik karena mempunyai muatan parsial positif.



Gambar 5.35 Reaksi adisi senyawa alkuna khususnya 1,2-difeniletuna⁹

5.6.7 Reaksi ozonolisis senyawa alkuna

Senyawa alkuna merupakan salah satu bahan dasar dalam pembuatan senyawa asam karboksilat melalui reaksi ozonolisis. Kerangka reaksi umum ozonisasi senyawa alkuna dapat dijelaskan pada Gambar 5.36 berikut.

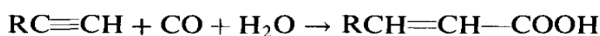


Gambar 5.36 Reaksi ozonolisis senyawa 1-heksuna⁶

Reaksi ozonolisis pada senyawa alkuna identik dengan reaksi ozonolisis yang terjadi pada senyawa alkena (olefina) sebagaimana telah dibahas pada Bab 4 sebelumnya, di mana senyawa ozon merupakan suatu metode untuk memecah ikatan rangkap pada olefina secara oksidatif menjadi senyawa aldehid atau keton yang mula-mula akan membentuk keadaan molozonida yang selanjutnya tertata ulang menjadi bentuk ozonida. Selanjutnya bila bentuk ozonida dihidrolisis air, akan terbentuk produk reaksi yang berupa senyawa-senyawa aldehida atau keton atau campuran antara kedua bentuk senyawa tersebut^{2,6,8}.

5.6.7 Reaksi karbonilasi senyawa alkuna

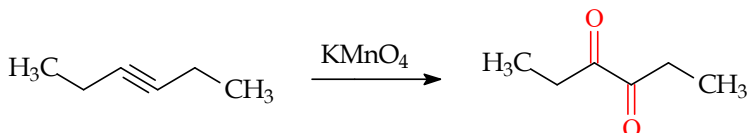
Reaksi karbonisasi senyawa alkuna analog dengan reaksi karbonisasi senyawa alkena. Pada prinsipnya senyawa karbonisasi adalah reaksi adisi yang dapat terjadi pada ikatan rangkap. Reaksi karbonilasi terhadap senyawa alkuna menggunakan reagen karbon monoksida (CO) dan air (H₂O) menghasilkan senyawa alkuna yang mengandung gugus karboksilat. Skema reaksi tersebut dapat dilihat pada Gambar 5.37 berikut¹⁰.



Gambar 5.37 Skema reaksi karbonilasi senyawa alkuna¹⁰

5.6.8 Reaksi oksidasi senyawa alkuna

Oksidasi senyawa alkuna menggunakan reagen KMnO_4 menghasilkan senyawa yang mengandung gugus karbonil. Jika ikatan rangkap senyawa alkuna berada diujung, maka hasil reaksi oksidasi menghasilkan senyawa aldehid. Jika ikatan rangkap senyawa alkuna berada di tengah, maka reaksi oksidasi menghasilkan senyawa karbonil yang mengandung gugus diketon, sebagaimana ditunjukkan dalam reaksi berikut.



Gambar 5.38 Skema reaksi oksidasi senyawa alkuna

5.6.9 Reaksi ujung senyawa alkuna dengan $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$

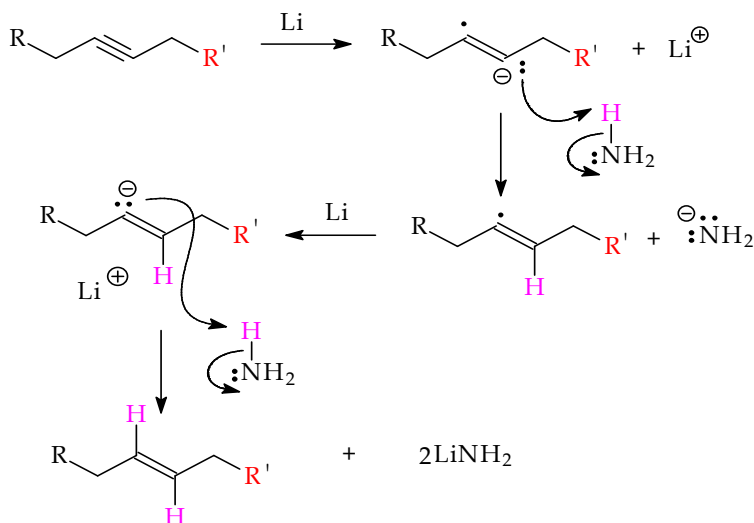
Pada senyawa alkuna yang mempunyai gugus alkuna pada rantai ujung juga dapat bereaksi dengan senyawa $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ membentuk endapan gas amoniak dan air. Skema reaksi pada gugus alkuna pada rantai ujung dijelaskan pada Gambar 5.39 berikut.



Gambar 5.39 Skema reaksi pengendapan senyawa alkuna

5.6.10 Reaksi adisi senyawa alkuna dengan Li dan NH_3

Reaksi adisi senyawa alkuna dapat dilakukan dengan berbagai reagen di antaranya dengan menggunakan reagen Li dan NH_3 . Secara lengkap tahapan reaksi tersebut dimulai dari donasi elektron oleh Li terhadap senyawa alkuna yang membentuk zat antara vinil radikal dan karbanion. Selanjutnya zat antara vinil radikal dan karbanion menarik proton dari NH_3 membentuk senyawa zat antara vinil radikal dan tanpa karbanion yang dapat ditunjukkan dalam mekanisme reaksi berikut.

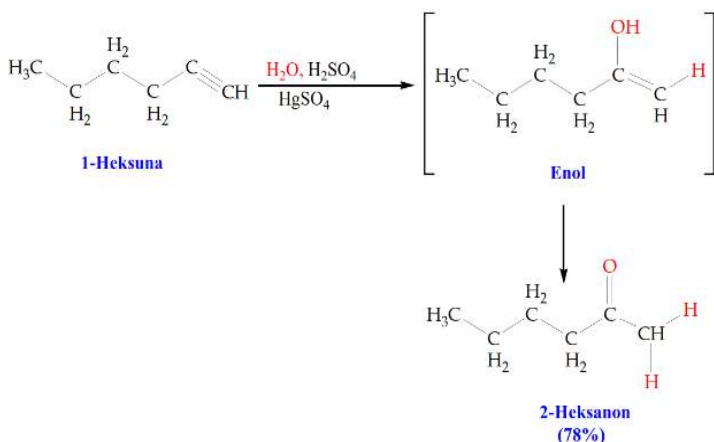


Gambar 5.40 Mekanisme reaksi adisi senyawa alkuna dengan Li dan NH₃

Berdasarkan mekanisme reaksi di atas, sesungguhnya 1 molekul senyawa alkuna direaksikan dengan 2 mol logam litium dan 2 mol senyawa NH₃ menghasilkan 1 mol senyawa alkena dan 2 mol senyawa LiNH₂.

5.6.11 Hidrasi alkuna dengan katalis merkuri (II)

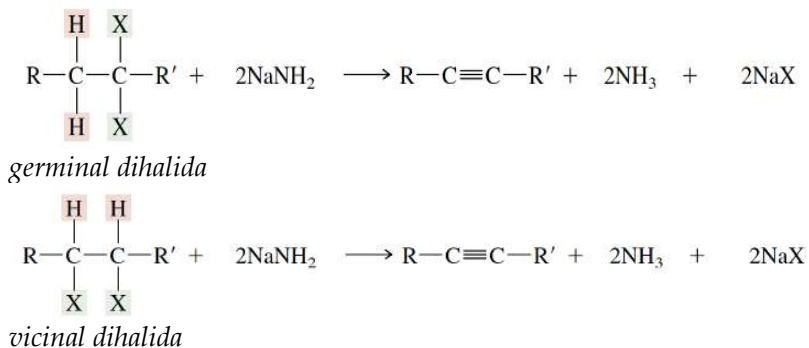
Alkuna tidak dapat bereaksi secara langsung dengan air asam, tetapi membutuhkan katalis merkuri (II) sulfat. Reaksinya terjadi mengikuti regiokimia Markovnikov, gugus OH akan mengadisi karbon yang lebih tersubstitusi, sedangkan hidrogen pada karbon yang kurang tersubstitusi¹



Gambar 5.41 Reaksi hidrasi senyawa 1-heksuna¹

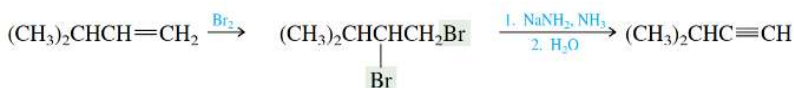
5.7 Sintesis Senyawa Alkuna

Senyawa alkuna dapat dibuat dari reaksi eliminasi dan berbagai reaksi kimia lainnya. Di antara reaksi eliminasi adalah yaitu reaksi *double dehydrogenation* terhadap senyawa dihaloalkana yang berupa *geminal dihalide* dan *vicinal dihalide*². Reaksi *double dehydrogenation* terhadap senyawa dihaloalkana yang berupa *geminal dihalide* dan *vicinal dihalide* lebih jelas dapat dilihat pada Gambar 5.42 berikut.



Gambar 5.42 Reaksi eliminasi *double dehydrogenation*

Pembuatan senyawa alkuna juga dapat dilakukan melalui zat *material start* senyawa alkuna, dengan bantuan Br_2 , kemudian tahap selanjutnya direaksikan dengan senyawa NaNH_2 dalam NH_3 dan selanjutnya ditambahkan H_2O , sebagaimana diuraikan dalam Gambar 5.43 berikut.



Gambar 5.43 Reaksi pembuatan senyawa alkuna dari alkena⁶

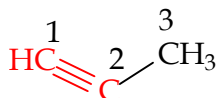
5.8 Isomeri Senyawa Alkuna

Seperti halnya isomeri senyawa alkuna yang telah dibahas pada Bab 4, semua alkuna yang memiliki 4 atau lebih atom karbon memiliki *isomeri bangun*. Senyawa etuna (C_2H_2) dan propena (C_3H_4) tidak mempunyai isomeri, hanya ada satu struktur).

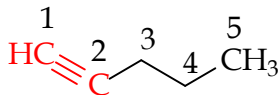
5.8.1 Isomer bangun (posisi)

Isomer bangun atau posisi pada senyawa alkuna analog dengan isomer posisi pada senyawa alkuna yang telah dijelaskan pada Bab 4 sebelumnya. Semua alkuna yang memiliki 4 atau lebih atom karbon memiliki *isomeri bangun*. Sedangkan senyawa

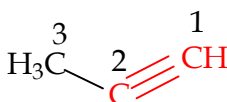
alkuna yang memiliki kurang dari 4 atom karbon seperti etuna (C_2H_2) dan propena (C_3H_4) tidak mempunyai isomeri hanya ada satu struktur). Berdasarkan penjelasan di atas, dijelaskan dengan menggambarkan senyawa alkuna yang lebih dari 4 atom C maupun senyawa alkuna yang kurang dari 4 atom C.



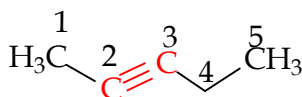
propuna (A)



1-pentuna (A)



propuna (B)



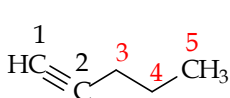
2-pentuna (B)

Gambar 5.44 Perbandingan isomer senyawa alkuna 3 atom C dan 5 atom C

Pada senyawa propuna, senyawa A dan B adalah sama, sedangkan pada senyawa 1-pentuna (A) dan 2-pentuna (B) merupakan senyawa yang berbeda, serta biasa disebut isomer yaitu merupakan senyawa yang mempunyai rumus molekul sama tetapi mempunyai struktur yang berbeda.

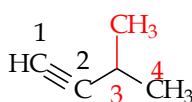
5.8.2 Isomer rantai

Isomer rantai senyawa alkuna hampir sama dengan isomer rantai pada senyawa alkena, yaitu suatu senyawa yang mempunyai rumus molekul yang sama tetapi mempunyai bentuk rantai induk/cabang yang berbeda. Lebih jelasnya isomer rantai senyawa alkuna dapat dijelaskan pada Gambar 5.45 berikut.

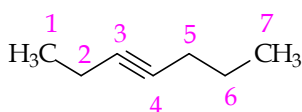


1-pentuna (A)

C_5H_8
isomer dengan

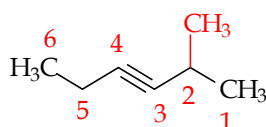


3-metil-1-butuna (B)



3-heptuna (A)

C_7H_{12}
isomer dengan

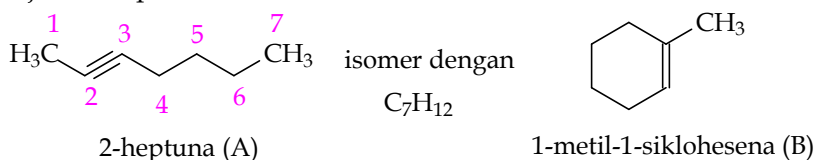


2-metil-3-heksuna (B)

Gambar 5.45 Isomer rantai senyawa alkuna

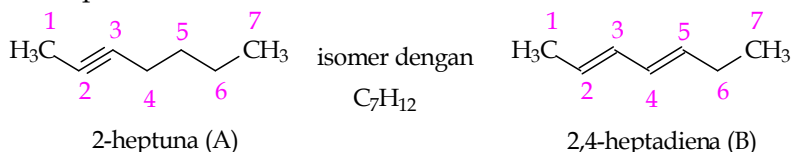
5.8.3 Isomer gugus fungsi

Isomer gugus fungsi adalah senyawa yang mempunyai rumus molekul yang sama tetapi mempunyai gugus fungsi yang berbeda. Senyawa alkuna mempunyai isomer gugus fungsi dengan senyawa senyawa sikloalkena. Senyawa alkuna dan senyawa sikloalkena mempunyai rumus molekul C_nH_{2n-2} . Analog dengan senyawa alkena mempunyai isomer gugus fungsi dengan sikloalkana yang mempunyai rumus molekul C_nH_{2n} . Di antara isomer gugus fungsi senyawa alkuna tersebut dapat dijelaskan pada Gambar 5.46 berikut.



Gambar 5.46 Isomer gugus fungsi senyawa alkuna

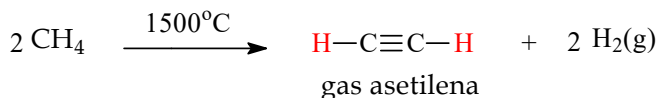
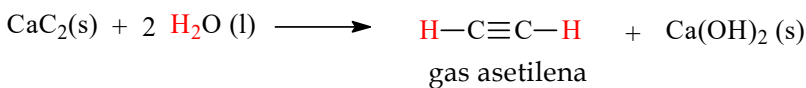
Selain mempunyai isomer dengan senyawa sikloalkena, senyawa alkuna juga mempunyai isomer gugus fungsi dengan senyawa alkadiena atau senyawa senyawa alkana yang mempunyai 2 ikatan karbon rangkap 2. Uraian secara lengkap tentang isomer gugus fungsi senyawa alkuna tersebut dapat dilihat pada Gambar 5.47 berikut.



Gambar 5.47 Isomer gugus fungsi senyawa alkuna dengan alkadiena

5.9 Sumber dan Kegunaan Senyawa Alkuna

Senyawa alkuna ditemukan pada gas rawa, batu bara dan minyak bumi. Pada umumnya senyawa alkuna sebagai bahan baku sintetis senyawa lain. Senyawa etuna (asetilena) digunakan untuk bahan bakar pada pengelasan untuk pengelasan. Senyawa asetilena dapat dibuat di industri dari bahan baku metana melalui pembakaran tak sempurna. Di laboratorium dalam jumlah sedikit, asetilena dapat dibuat dari reaksi batu karbid yang kalsium karbida (CaC_2) dengan air. Reaksi pembuatan senyawa asetilena secara industri dan dalam jumlah sedikit skala laboratorium disajikan pada Gambar 5.48 berikut.



Gambar 5.48 Reaksi pembuatan senyawa alkuna

Gas asetilena berbau tidak sedap, namun sebenarnya gas asetilena murni tidaklah berbau busuk bahkan sedikit harum. Bau busuk itu terjadi karena gas asetilena yang dibuat dari batu karbid tidak murni, tetapi mengandung campuran. Bau yang keluar dari karbit disebabkan oleh bercampurnya gas etuna dengan gas H_2S dan fosfin (PH_3) dari karbit karena karbit mengandung C_3P_2 dan CaS .

5.10 Daftar Pustaka

1. Prasojo, S. L., 2012, *Buku Kimia Organik I*, Buku Pegangan Kuliah untuk Mahasiswa Farmasi, diakses tanggal 2 Februari 2016 melalui: <http://ashadisasongko.staff.ipb.ac.id/files/2012/02/KIMIA-ORGANIK-I.pdf>
2. Carey F. A., 2001, *Organic Chemistry*, 4th Ed McGraw Hill 2001.
3. Pine S. H., Hendrickson J. B., Cram D.J., and Hammond G. S., 1988, *Kimia Organik 1* (Terjemahan oleh Joedibroto R), Penerbit ITB Bandung.
4. Matsjeh S., 1993, *Kimia Organik Dasar I*, Depdikbud, Direktorat Jendral Pendidikan Tinggi, Proyek Pembinaan Tenaga Kependidikan Pendidikan Tinggi.
5. Fessenden R. J., J. S. Fessenden/A. Hadyana Pudjaatmaka 1986, *Kimia Organik*, terjemahan dari *Organic Chemistry*, 3rd Edition), Erlangga, Jakarta.
6. Sykes P., 1986. *A Guide Book to Mechanism in Organic Chemistry*. Longman London.
7. Warren S., 1982, *Work Book For Organic Synthesis: The Disconnection Approach*, Jhon Wiley & Sons Ltd. All Rights Reserved.
8. Trost B. M., Fleming I., and Schreiber S. L., 2007, *Comprehensive Organic Synthesis, Selectivity, Strategy & Efficiency in Modern Organic Chemistry*, Pergamon Press The Boulevard, Langford Lane, Kidlington, Oxford OX5 1 GB, UK.

9. Doraiswamy L. K., 2001, Organic Synthesis Engineering, Oxford University Press, New York 10016.

BAB 6

SENYAWA ALKOHOL

- 6.1 Pengantar
- 6.2 Klasifikasi Senyawa Alkohol
- 6.3 Tata Nama Senyawa Alkohol
- 6.4 Sifat Fisik dan Karakteristik Senyawa Alkohol
- 6.5 Keasaman Senyawa Alkohol
- 6.6 Reaksi Kimia Senyawa Alkohol
- 6.7 Sintesis Senyawa Alkohol
- 6.8 Isomeri Senyawa Alkohol
- 6.9 Sumber dan Kegunaan Senyawa Alkohol
- 6.10 Daftar Pustaka

6.1 Pengantar

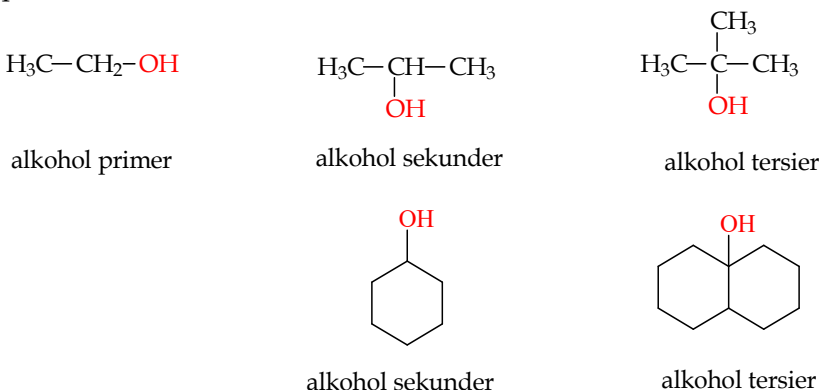
Bab ini membahas tentang senyawa alkohol merupakan senyawa organik yang paling banyak digunakan dalam kehidupan sehari-hari, misalnya etanol digunakan sebagai pelarut, sebagai sterilisasi alat kedokteran, campuran minyak harum dan lainnya. Senyawa alkohol mempunyai gugus fungsi hidroksil (-OH) yang menggantikan satu atau lebih atom H pada senyawa alkana. Materi dalam bab ini sangat erat kaitannya dengan bab selanjutnya yaitu senyawa fenol dan eter. Dalam bab ini akan memahami prinsip dan sifat-sifat gugus fungsi hidroksil, klasifikasi senyawa alkohol, tata nama dari senyawa alkohol, penggolongan, sifat-sifat fisik serta reaksi-reaksi yang terjadi pada alkohol, sintesis senyawa alkohol, isomeri senyawa alkohol, sumber dan kegunaan senyawa alkohol.

Sifat keasaman alkohol telah dibuktikan melalui eksperimen. Hasil eksperimen dapat ditunjukkan bahwa kertas lakmus biru yang dimasukkan ke dalam larutan alkohol tidak mengalami perubahan warna yaitu tetap biru. Hal ini menunjukkan kepada kita bahwa alkohol bersifat netral.

6.2 Klasifikasi Senyawa Alkohol

Senyawa alkohol mempunyai atom oksigen yang bervalensi dua, bila satu berikatan dengan hidrogen dan yang lain berikatan dengan karbon $-C-O-H$, bentuk senyawa ini merupakan senyawa alkohol. Inilah yang disebut senyawa yang memiliki gugus fungsi hidroksil ($-OH$).

Bila gugus $-OH$ terikat pada atom karbon alifatis disebut alkohol, dan bila gugus $-OH$ terikat pada cincin aromatis disebut fenol. Kedua senyawa ini berbeda dalam hal reaksinya⁴. Golongan alkohol alifatis masih dapat dibagi berdasarkan letak gugus $-OH$, pada posisi mana terikat di atom karbon, yaitu alkohol primer, sekunder dan tersier yang dapat ditunjukkan pada Gambar 6.1 berikut^{1,2,3}:



Gambar 6.1 Klasifikasi senyawa alkohol

Senyawa alkohol pada Gambar 6.1 di atas walaupun gugus $-OH$ terikat pada senyawa siklis (sikloheksana) tetapi bukan merupakan senyawa fenol, tetapi senyawa tersebut merupakan senyawa alkohol yang mengandung rantai siklis.

6.3 Tata Nama Senyawa Alkohol

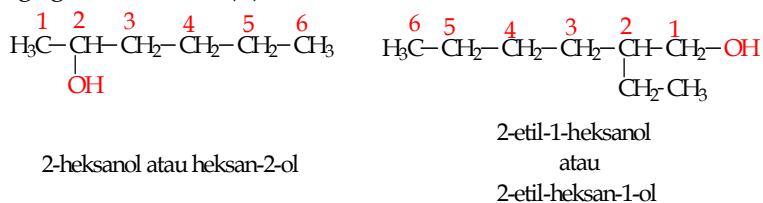
Penamaan alkohol dapat dilakukan dengan dua cara yaitu: nama trivial diberi nama alkil alkohol (alkohol sebagai nama pokok dan rantai karbonnya sebagai gugus (substituten). Cara penamaan kedua berdasarkan nama sistematik IUPAC. Tata nama sistematik IUPAC diberi akhiran “ol” digunakan di mana gugus $-OH$ terikat dan posisi gugus $-OH$ diberi nomor kecil dari ujung rantai induk. Rantai induk adalah rantai C terpanjang yang memiliki gugus hidroksil²⁴. Untuk lebih jelasnya tata nama alkohol dapat ditunjukkan pada Tabel 6.1 berikut.

Tabel 6.1 Penamaan alkohol secara trivial dan sistematik IUPAC

Senyawa	Nama Trivial	Nama Sistematik IUPAC
CH_3OH	metil alkohol	metanol
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	isopropil alkohol	2-propanol
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	sec-butil alkohol	2-butanol
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	tert-butil alkohol	2-metil-2-propanol
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{OH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	benzil alkohol	fenilmetanol

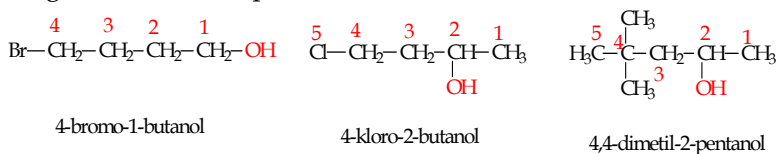
Aturan tata nama atau pemberian nama menurut sistim IUPAC sebagai berikut.

1. Mengganti akhiran -ana dari alkana menjadi -anol.
2. Memberi nomor pada atom C rantai utama sedemikian rupa hingga gugus OH dapat nomor terkecil.
3. Urutan pemberian nama : (a) sebutkan nomor dari atom C tempat terikatnya gugus cabang (b) sebutkan nama gugus cabang, (c) sebutkan nomor dari atom C yang mengikat gugus hidroksil, (d) disebut nama rantai utama.



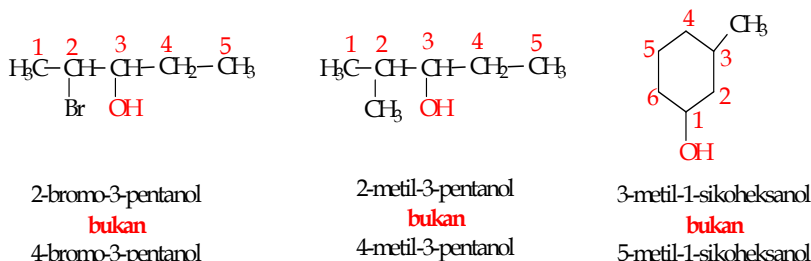
Gambar 6.2 Tata nama senyawa alkohol

4. Jika ada tambahan gugus fungsi atau substituen, gugus fungsi hidroksil tetap diberi nomor terendah.



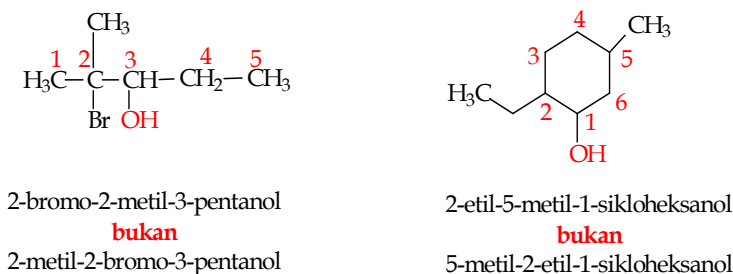
Gambar 6.3 Penomoran atom karbon senyawa alkohol

5. Jika gugus fungsi hidroksil (OH) dalam rantai induk jatuh pada jumlah yang sama dari kedua arah, maka jumlah keseluruhan nomor harus terkecil.



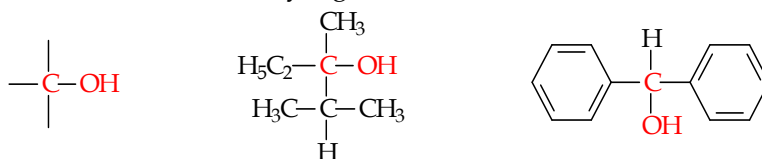
Gambar 6.4 Penamaan cabang dalam tata nama senyawa alkohol

6. Jika dalam rantai induk lebih dari satu substituen, maka penamaan senyawa alkohol tersebut disebut berdasarkan alfabetis.



Gambar 6.5 Penamaan cabang berdasarkan alfabetis

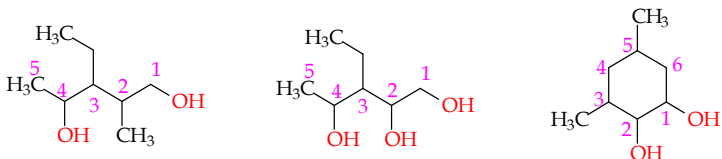
7. Sistem tata nama yang lain yang disebutkan di atas adalah dengan menganggap bahwa semua nama alkohol adalah turunan dari metanol yang disebut **karbinol**.



karbinol etil-metil-isopropil-karbinol difenil-karbinol

Gambar 6.6 Penamaan turunan metanol atau karbinol

8. Jika suatu senyawa alkohol mengandung lebih dari 1 gugus hidroksil, maka tata nama senyawa tersebut menjadi alkanadiol (mengandung 2 gugus -OH), alkanatriol (mengandung 3 gugus -OH), dan seterusnya. Lebih jelasnya tata nama tersebut dapat dilihat pada Gambar 6.7 berikut^{2,4}.



3-etil-2-metil-1,4-pentanadiol

3-etil-1,2,4-pentanatriol

3,5-dimetil-1,2-sikloheksanadiol

Gambar 6.7 Tata nama senyawa alkohol lebih dari 1 gugus -OH

6.4 Sifat Fisik dan Karakteristik Senyawa Alkohol

Senyawa alkohol mempunyai gugus hidroksi (-OH) dan gugus alkil (-R). Kebanyakan pembawa sifat dan karakteristik senyawa alkohol adalah gugus -OH. Walaupun gugus -R juga mempunyai kontribusi terhadap senyawa alkohol. Di antara sifat-sifat fisika alkohol sebagai berikut.

1. mudah terbakar;
2. mudah bercampur dengan air²;
3. pada suhu ruang jumlah atom C1-C4 berwujud gas;
4. pada suhu ruang jumlah atom C5-C9 berupa cairan kental seperti minyak;
5. pada suhu ruang jumlah atom C10 atau lebih berupa zat padat;
6. pada umumnya alkohol mempunyai titik didih yang cukup tinggi, dibandingkan titik didih alkana pada jumlah atom yang sama. Hal ini disebabkan adanya ikatan hidrogen pada molekul alkohol²;
7. pada jumlah atom karbon yang sama alkohol mempunyai titik didih yang tinggi, dibandingkan dengan senyawa alkana, maupun senyawa alkil halida².

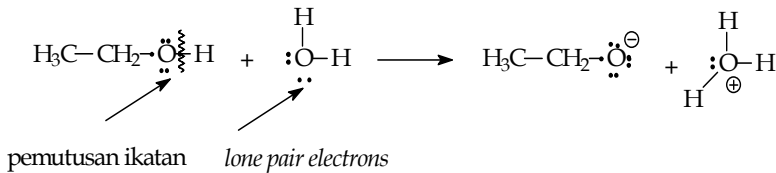
Perbedaan titik didih alkohol dengan alkana, atau dengan senyawa halida pada jumlah atom yang sama sangat tinggi. Hal ini disebabkan dalam molekul alkohol mempunyai titik didih yang tinggi karena adanya ikatan hidrogen. Hal tersebut dapat dilihat pada Tabel 6.2 berikut.

Tabel 6.2 Perbandingan titik didih senyawa alkohol dan alkil halida²

Gugus alkil	Rumus Molekul	Gugus fungsi X dan titik didih (°C; 1 atm)				
		X=F	X=Cl	X=Br	X=I	X=OH
Metil	CH ₃ X	-78	-24	3	42	65
Etil	CH ₃ CH ₂ X	-32	12	38	72	78
Propil	CH ₃ (CH ₂) ₂ X	-3	47	71	103	97
Pentil	CH ₃ (CH ₂) ₄ X	65	108	129	157	138
Heksil	CH ₃ (CH ₂) ₅ X	92	134	155	180	157

6.5 Keasaman Senyawa Alkohol

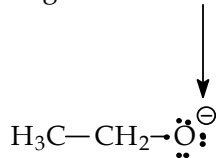
Keasaman suatu larutan dipengaruhi oleh pK_a dari larutan tersebut. Semakin kecil pK_a semakin tinggi tingkat keasaman, metanol mempunyai pK_a sebesar 15,54, etanol memiliki pK_a sekitar 16, sedangkan asam asetat memiliki pK_a sekitar 4,76, sehingga asam asetat lebih asam dibandingkan dengan metanol maupun etanol^{2,4}. Namun yang menjadi pertanyaan adalah perbedaan pK_a antara asetat dan alkohol, sedangkan ikatan yang putus sama.



Gambar 6.8 Proses pemutusan ikatan O-H pada alkohol

Metanol CH₃OH dan etanol CH₃CH₂OH, merupakan asam yang sangat lemah sampai sampai-sampai tidak dapat memerahkan kertas lakmus biru. Jika ikatan oksigen dan hidrogen terputus dan melepaskan ion, maka ion etoksida terbentuk.

muatan negatif tidak terdelokalisasi

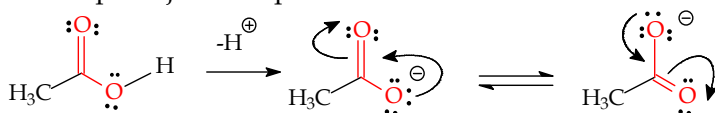


Gambar 6.9 Proses delokalisasi elektron tidak terjadi

Tidak ada cara untuk mendelokalisasi ikatan negatif yang terikat kuat dengan atom oksigen. Muatan negatif tersebut akan sangat menarik atom hidrogen dan etanol akan dengan mudah terbentuk kembali. Dengan terbentuk kembalinya etanol, maka dalam larutan tidak akan terbentuk ion H⁺ yang menyebabkan larutannya bersifat netral.

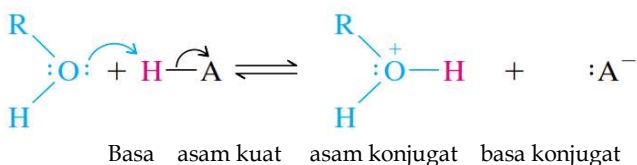
Senyawa alkohol merupakan senyawa asam organik. Asam organik dicirikan oleh adanya atom hidrogen yang terpolarisasi positif. Terdapat dua macam asam organik, yang pertama adanya atom hidrogen yang terikat dengan atom oksigen, seperti pada alkohol dan asam asetat. Kedua, adanya atom hidrogen yang terikat pada atom karbon di mana atom karbon tersebut berikatan langsung dengan gugus karbonil (C=O), seperti pada aseton³.

Pada Bab ini pembahasan senyawa asam organik difokuskan pada sifat keasaman senyawa alkohol. Metilalkohol mengandung ikatan O-H sehingga bersifat asam lemah, sedangkan asam asetat juga memiliki ikatan O-H tetapi anion oksigen terikat pada gugus karbonil sehingga bersifat asam lebih kuat. Metilalkohol bersifat asam lemah, karena anion oksigen tidak dapat mengalami resonansi, sedangkan asam asetat bersifat asam yang lebih kuat karena basa konjugat yang terbentuk dapat distabilkan melalui resonansi. Fenomena pada kedua senyawa tersebut dapat dijelaskan pada Gambar 6.10 berikut.



Gambar 6.10 Proses delokalisasi elektron basa konjugat asam asetat

Menurut pendekatan Bronsted-Lowry, asam adalah donor proton, sedangkan basa adalah akseptor proton. Berdasarkan Gambar 6.9 dan Gambar 6.10 terlihat jelas bahwa alkohol dan asam asetat merupakan donor proton sehingga bersifat asam. Jika alkohol direaksikan dengan asam kuat, alkohol dapat bertindak sebagai basa karena dapat menerima proton dari asam kuat. Untuk jelasnya fenomena tersebut dapat digambarkan pada Gambar 6.11 berikut.



Gambar 6.11 Pasangan asam-basa konjugasi senyawa alkohol dengan asam kuat²

Berdasarkan Gambar 6.11 alkohol (ROH) sebagai basa karena merupakan akseptor proton, sedangkan HA sebagai asam kuat (HA), sehingga alkil oksonium (R⁺OH₂) sebagai asam konjugatnya, dan radikal anionon :A⁻ sebagai basa konjugatnya².

6.6 Reaksi Kimia Senyawa Alkohol

Senyawa alkohol dapat bereaksi dengan senyawa asam karboksilat membentuk senyawa ester. Reaksi ini biasa disebut reaksi esterifikasi. Senyawa alkohol juga dapat bereaksi dengan oksidator kuat, di mana *alkohol primer* membentuk senyawa aldehida, kemudian oksidasi lanjut membentuk senyawa asam

karboksilat, *alkohol sekunder* membentuk keton, dan senyawa *alkohol tersier* tidak bereaksi.

Di lain pihak, senyawa alkohol dapat bereaksi dengan logam atau hidrida reduktor kuat seperti Na atau NaH membentuk senyawa natrium alkoksida (R-ONa). Salah satu contoh senyawa alkohol adalah etanol dapat bereaksi dengan asam kuat membentuk etilen dan air.

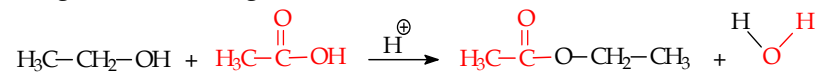
Senyawa alkohol juga dapat bereaksi dengan senyawa-senyawa asam, baik asam yang mengandung proton maupun asam Lewis. Di antara reaksi senyawa asam halida membentuk alkil halida, reaksi senyawa alkohol dengan senyawa fosfor trihalida (PX₃) membentuk alkil halida, dan reaksi senyawa alkohol dengan asam sulfat membentuk senyawa alkil hidrosulfat. Untuk lebih akurat dapat diuraikan secara jelas dalam reaksi-reaksi berikut.

6.6.1 Reaksi senyawa alkohol dengan asam karboksilat (Esterifikasi)

Reaksi esterifikasi adalah suatu reaksi antara asam karboksilat dan alkohol membentuk ester. Turunan asam karboksilat membentuk ester asam karboksilat. Ester asam karboksilat adalah suatu senyawa yang mengandung gugus -CO₂R, gugus R dapat berupa alkil maupun aril. Esterifikasi menggunakan katalisi asam dan bersifat dapat balik.

Hasil eksperimen pada reaksi antara asam asetat dan etanol didapatkan perubahan pada bau dari campuran yang telah dipanaskan yaitu timbulnya bau harum yang menyengat seperti bau buah pisang. Sedangkan pada reaksi antara fenol dan asam asetat tidak didapatkan timbulnya aroma harum dan menyengat. Berdasarkan fakta tersebut di atas dapat disimpulkan bahwa asam asetat bereaksi dengan etanol (alkohol), sedangkan asam asetat tidak bereaksi dengan fenol.

Reaksi esterifikasi antar senyawa etanol dan asam asetat menghasilkan senyawa ester etil asetat atau senyawa etiletanoat, dengan reaksi sebagai berikut.



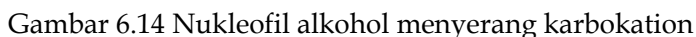
Gambar 6.12 Reaksi esterifikasi senyawa asam karboksilat dan alkohol

Pada hasil percobaan dalam reaksi esterifikasi antar senyawa etanol dan asam asetat menimbulkan bau harum dan

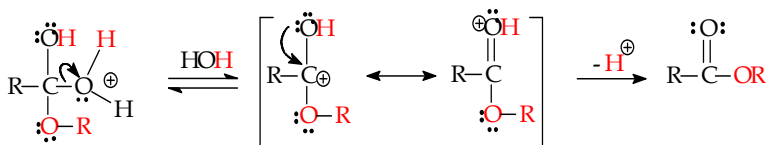
Laju esterifikasi asam karboksilat tergantung pada halangan sterik dalam alkohol dan asam karboksilat. Kekuatan asam dari asam karboksilat hanya mempunyai pengaruh yang kecil dalam laju pembentukan ester. Reaktivitas alkohol terhadap esterifikasi adalah $\text{CH}_3\text{OH} > \text{primer} > \text{sekunder} > \text{tersier}$, sama halnya dengan reaktivitas asam karboksilat terhadap esterifikasi $\text{HCO}_2\text{H} > \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} > \text{RCH}_2\text{CO}_2\text{H} > \text{R}_2\text{CHCO}_2\text{H} > \text{R}_3\text{CCO}_2\text{H}$. Sebagaimana halnya reaksi aldehyd dan keton, reaksi esterifikasi berlangsung melalui beberapa tahap reaksi.

- $$\text{R}-\overset{\text{:O:}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{OH} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \left[\overset{\oplus}{\text{O}}\text{H}-\overset{\text{||}}{\text{C}}-\text{OH} \longleftrightarrow \text{R}-\overset{\text{:}\overset{\oplus}{\text{O}}\text{H}}{\underset{\text{|}}{\text{C}}}-\text{OH} \right]$$

2. Alkohol yang bersifat nukleofilik menyerang karbon positif.

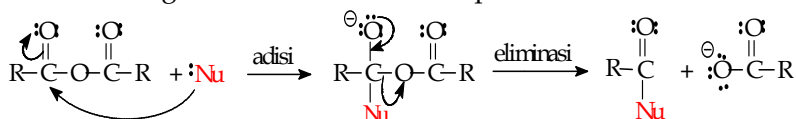


- 145

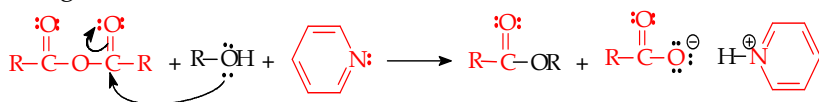


Gambar 6.15 Proses eliminasi molekul air dan pelepasan kembali H^+

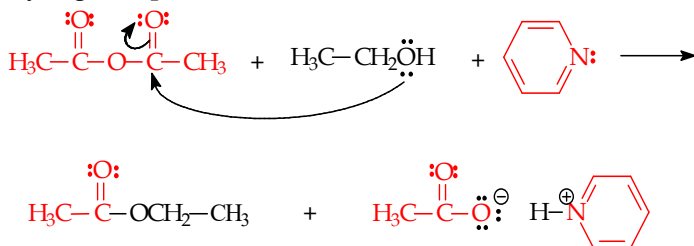
Mengingat esterifikasi bersifat dapat balik, jika halangan sterik dalam zat antara bertambah, maka laju reaksi pembentukan ester akan menurun sehingga rendemen esternya akan berkurang. Untuk memperoleh rendemen produk lebih banyak, umumnya digunakan cara sintesis, misalnya reaksi antara alkohol dengan anhidrida asam atau suatu klorida asam, yang bersifat lebih reaktif dari pada asam karboksilat dan yang bereaksi dengan alkohol secara tak dapat balik.



Gambar 6.16 Reaksi umum esterifikasi dengan anhidrida asam
Anhidrida asam lebih reaktif dari pada asam karboksilat dan dapat digunakan untuk mensintesis ester. Sebagai campuran reaksi dapat ditambahkan piridin atau amina tersier untuk mengikat asam.



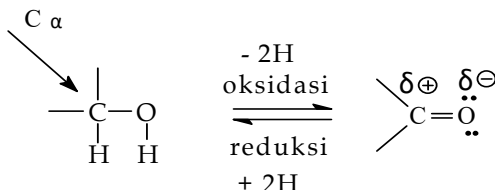
Gambar 6.17 Reaksi esterifikasi anhidrida asam dengan alkohol
Berdasarkan Gambar 6.17 dapat diberikan contoh reaksi anhidrida asetat dengan senyawa etanol dengan bantuan katalis. Fungsi katalis piridin pada reaksi ini berperan sebagai pengikat proton yang terlepas dari alkohol.



Gambar 6.18 Reaksi esterifikasi anhidrida asam dengan alkohol

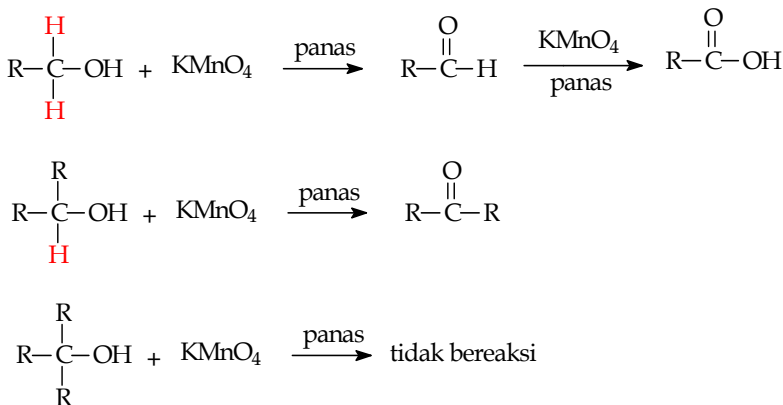
6.6.2 Oksidasi senyawa alkohol

Senyawa alkohol mempunyai hidrogen α dan hidrogen yang terikat pada atom oksigen gugus hidroksil. Akibat dari sifat hidrogen tersebut, senyawa alkohol dapat dioksidasi membentuk senyawa keton.



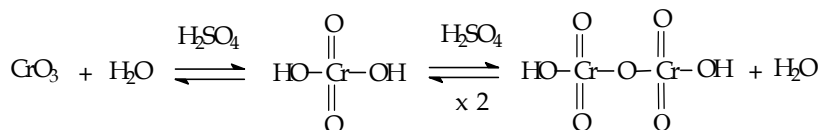
Gambar 6.19 Skema reaksi oksidasi reduksi senyawa alkohol

Berdasarkan struktur alkohol tersebut di atas, maka syarat berlangsungnya reaksi oksidasi pada senyawa alkohol harus mengandung minimal 1 atom H_α , sehingga senyawa alkohol tersier tidak dapat mengalami oksidasi karena tidak mengandung atom H_α . Senyawa oksidator yang umum digunakan dalam reaksi oksidasi adalah KMnO_4 dan $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.



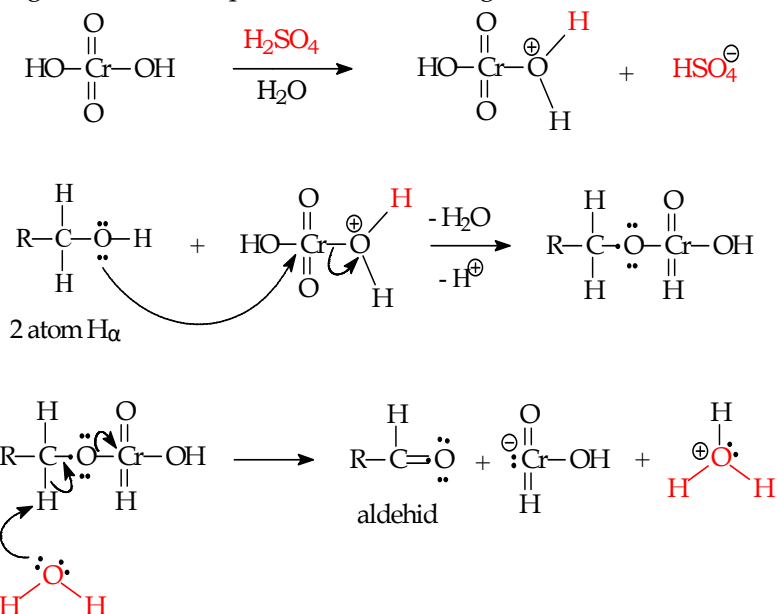
Gambar 6.20 Oksidasi senyawa alkohol dengan KMnO_4

Senyawa pengoksidasi $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ atau $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ dapat terbentuk dari CrO_3 yang ditambahkan dengan air dan H_2SO_4 dan reaksinya mengalami kesetimbangan sebagai berikut.



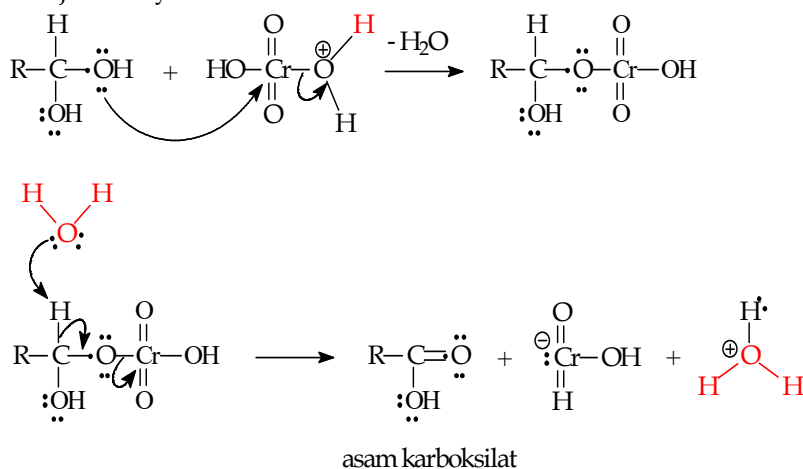
Gambar 6.21 Kesetimbangan $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ dari CrO_3 , H_2O , dan H_2SO_4

Umumnya agen pengoksidasi senyawa alkohol digunakan CrO_3 dalam H_2SO_4 , H_2CrO_4 dalam H_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ dalam asam sulfat dengan mekanisme proses oksidasi sebagai berikut.



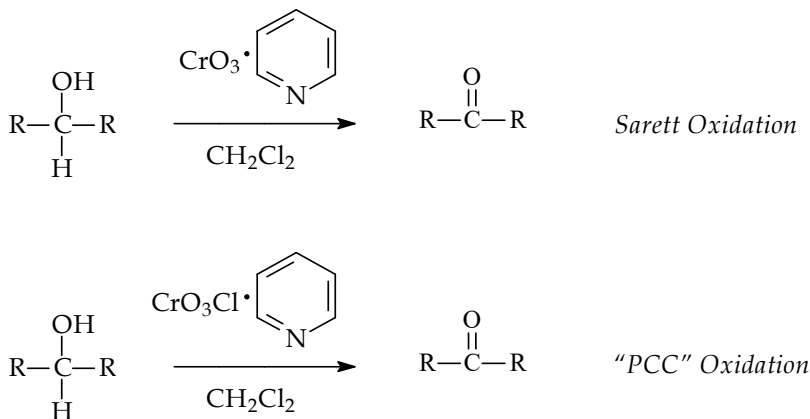
Gambar 6.22 Mekanisme oksidasi alkohol $\text{H}_2\text{CrO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ menjadi aldehyd

Pada kondisi tertentu, senyawa aldehyda teroksidasi menjadi senyawa asam karboksilat melalui mekanisme berikut.



Gambar 6.23 Mekanisme oksidasi alkohol $\text{H}_2\text{CrO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ menjadi asam karboksilat

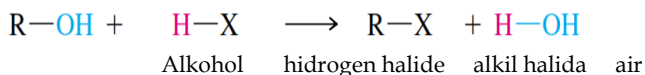
Reagen pengoksidasi lain yang umum digunakan adalah *Sarett Oxidation* dan *Pyridinium Chlorochromate (PCC) Oxidation*, dengan reaksi sebagai berikut.



Gambar 6.24 Oksidasi alkohol dengan *Pyridinium Chlorochromate*

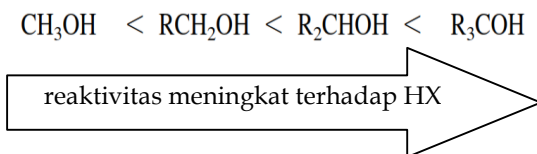
6.6.3 Reaksi substitusi alkohol

Reaksi substitusi alkohol adalah reaksi substitusi gugus fungsi hidroksi (-OH) dengan gugus fungsi lain di antaranya gugus fungsi halida (Cl, Br, I) maupun gugus fungsi yang lainnya. Reaksi umum dari reaksi tersebut dijelaskan pada Gambar 6.25 berikut.



Gambar 6.25 Skema reaksi substitusi alkohol dan asam halida

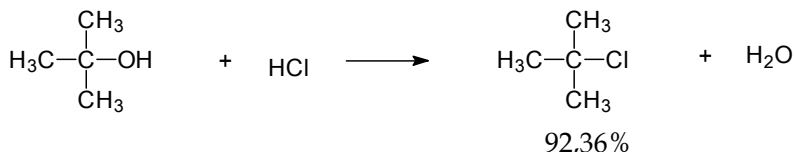
Reaktivitas senyawa asam halida, dengan bertambahnya nomor atom semakin reaktif, yaitu $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl} > \text{HF}$. Bahkan untuk gugus fungsi -F tidak membentuk senyawa alkil florida². Berdasarkan berbagai observasi dari berbagai literatur, dinyatakan bahwa alkohol tersier paling reaktif terhadap asam halida. Urutan reaktivitas tersebut dapat dijelaskan pada Gambar 6.26 berikut.



Gambar 6.26 Urutan reaktivitas alkohol terhadap asam halida

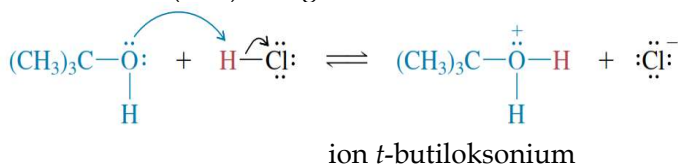
Substitusi gugus hidroksil pada *t*-butil alkohol menggunakan asam klorida dapat diperoleh *t*-butil klorida

berupa cairan putih yang memiliki rendemen tinggi yaitu sebesar 92,36%. Skema reaksi dapat dilihat pada Gambar 6.27 berikut⁶.



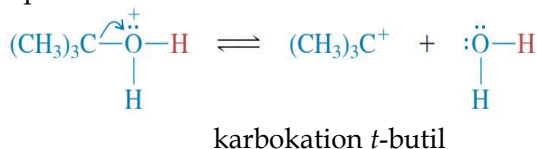
Gambar 6.27 Reaksi *t*-butialkohol dengan asam klorida⁶

Mekanisme reaksi pada Gambar 6.27 melalui beberapa tahapan. Di antara tahapan tersebut dapat dijelaskan pada gambar-gambar berikut. Tahap pertama diawali dengan serangan pasangan dari atom oksigen terhadap atom hidrogen pada asam klorida (HCl) menghasilkan ion oksonium.



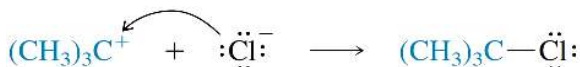
Gambar 6.28 Protonasi senyawa *t*-butilalkohol²

Tahap berikutnya pemutusan ikatan C-O pada ion *t*-butiloksonium menghasilkan karbokation *t*-butil, sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 6.29 berikut.



Gambar 6.29 Pemutusan ikatan C-O pada ion *t*-butiloksonium²

Tahap selanjutnya adalah serangan anion klorida yang terbentuk pada tahap pertama terhadap karbokation *t*-butil menghasilkan produk akhir *t*-butilklorida. Tahapan tersebut ditampilkan pada Gambar 6.30 berikut.



Gambar 6.30 Serangan anion klorida terhadap karbokation *t*-butil²

Reaktivitas *t*-butilalkohol terhadap asam halida terbukti lebih tinggi dibandingkan dengan *n*-butilalkohol. Hal tersebut dapat dibuktikan dengan kecilnya rendemen hasil reaksi antara *n*-butil alkohol dengan HBr yaitu hanya menghasilkan 70,92% *n*-

butilbromida⁶. Skema reaksi antara *n*-butilalkohol dapat dilihat pada Gambar 6.31 berikut⁶.



Gambar 6.31 Reaksi *t*-butialkohol dengan asam bromida⁶

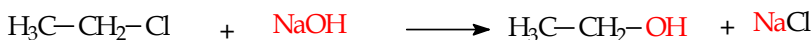
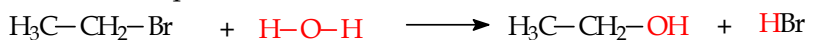
Selain reaksi alkohol alifatik telah dilakukan penelitian tentang reaksi benzilalkohol dengan HBr, HBr, dan HI. Berdasarkan hasil penelitian tersebut terlihat jelas semakin tinggi berat molekul asam halida semakin reaktif pada jenis alkohol yang sama (benzil alkohol).

6.7 Sintesis Senyawa Alkohol

Sintesis atau pembuatan alkohol dapat dilakukan dengan berbagai cara yaitu dapat dilakukan secara fisika maupun dengan berbagai reaksi kimia. Pada buku ini fokus pada pembuatan alkohol secara kimia di antaranya melalui hidrolisis alkil halida dengan air atau basa, metode Grignard, reaksi organologam dengan senyawa keton, metode hidrogenasi senyawa ester dan asam karboksilat, reduksi senyawa aldehid dan keton.

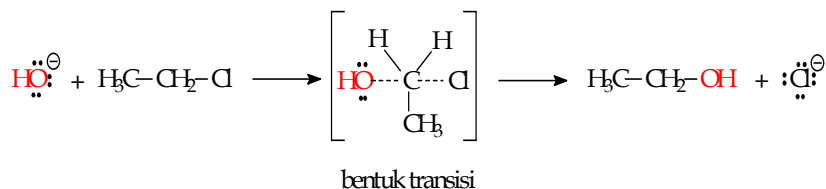
6.7.1 Hidrolisis alkil halida dengan air atau basa

Senyawa alkohol dapat dibuat melalui hidrolisis alkil halida. Alkil halida dihidrolisis dengan ion hidroksil (OH^-) yang berasal air dan dapat pula berasal dari larutan NaOH atau KOH. Hidrolisis senyawa alkil halida menjadi senyawa alkohol dengan skema reaksi pada Gambar 6.32 berikut.



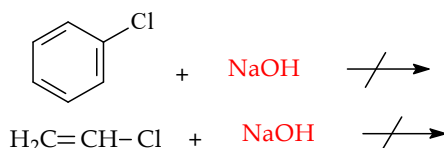
Gambar 6.32 Skema reaksi alkil halida menjadi senyawa alkohol

Mekanisme hidrolisis sebagaimana dijelaskan pada Gambar 6.33 berikut.



Gambar 6.33 Mekanisme reaksi alkil halida menjadi alkohol

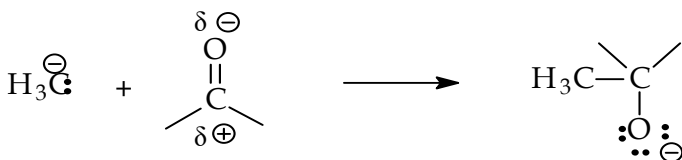
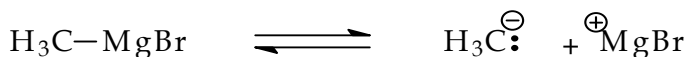
Pada kondisi reaksi yang sama, senyawa halogen aromatik tidak reaktif dan tidak dapat menghasilkan senyawa alkohol. Hal tersebut juga, dapat terjadi pada senyawa vinil klorida.



Gambar 6.34 Reaksi fenilklorida dan vinilklorida dengan NaOH

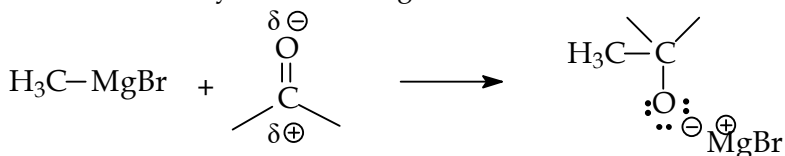
6.7.2 Metode Grignard

Senyawa alkohol juga dapat dibuat di laboratorium dengan pereaksi Grignard. Pereaksi Grignard bertindak sebagai nukleofil terhadap atom karbon yang elektrofil dan berikatan rangkap dua dengan oksigen. Reaksi adisi tersebut dapat dilihat pada Gambar 6.35 berikut.



Gambar 6.35 Ionisasi reagen Grignard

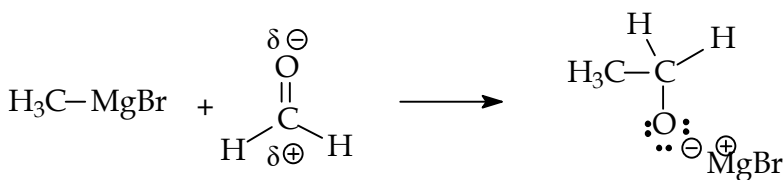
Reaksi keseluruhannya adalah sebagai berikut.



Gambar 6.36 Mekanisme reaksi Grignard

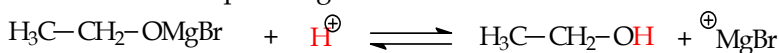
Pada Gambar di atas, atom yang elektronegatif diserang oleh ion $^\oplus\text{MgBr}$ dan gugus alkil menyerang atom karbon yang bersifat elektropositif.

- Alkohol primer dapat dibuat dengan mereaksikan pereaksi Grignard dengan formaldehid:



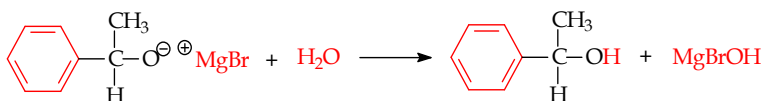
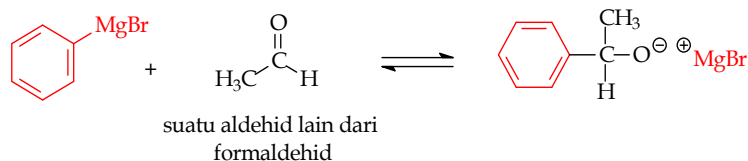
Gambar 6.37 Mekanisme reaksi formaldehid dengan reagen Grignard

Garam $\text{C}_2\text{H}_5\text{OMgBr}$ tidak larut dalam eter dan tidak dipisahkan dalam labu reaksi, bereaksi langsung dengan asam kuat membentuk alkohol bahkan air sekalipun dapat bertindak sebagai asam untuk merubah garam tersebut menjadi alkohol. Dalam sistem digunakan NH_4Cl atau asam encer untuk memecahkan endapan magnesium hidroksida.



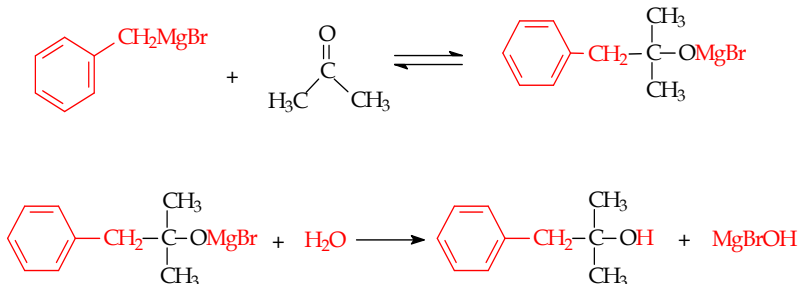
Gambar 6.38 Reaksi reagen Grignard dengan asam encer

- b. Alkohol sekunder dapat dibuat dari reaksi aldehida dengan pereaksi Grignard.



Gambar 6.39 Reaksi aldehida dengan reagen Grignard

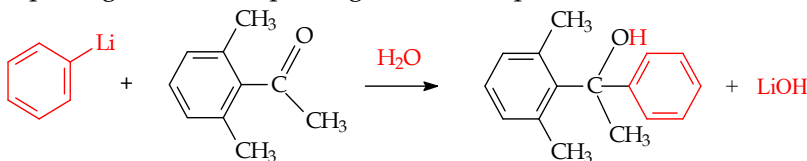
- c. Alkohol tertier.



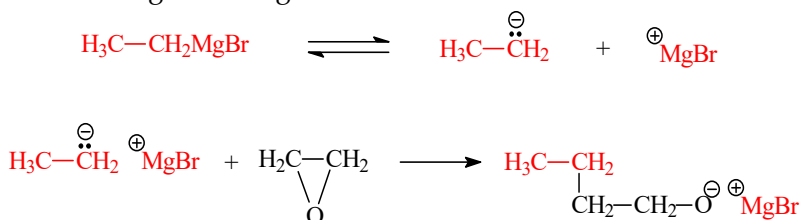
Gambar 6.40 Reaksi keton dengan reagen Grignard

6.7.3 Reaksi organologam dengan senyawa keton

Selain pereaksi Grignard, ada pereaksi organologam lain yang telah digunakan untuk sintesa alkohol seperti pereaksi Grignard. Senyawa organologam tersebut adalah Litium yang analog dengan pereaksi Grignard yang prosedurnya sangat kompleks (rumit). Tetapi dengan pereaksi Litium, reaksinya sama secara eksak dengan magnesium. Untuk senyawa yang mempunyai tugas besar kadang-kadang pereaksi Grignard tidak dapat digunakan, tetapi dengan litium dapat bereaksi.

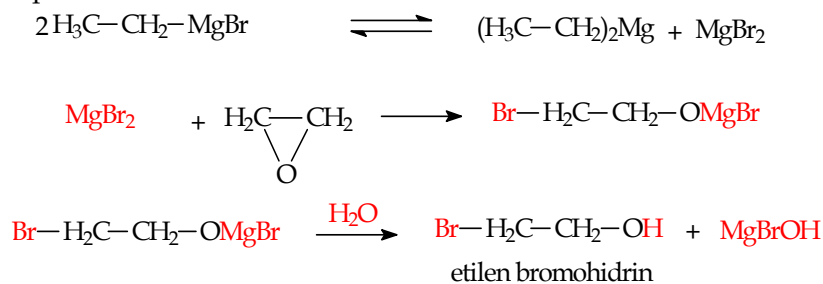


Gambar 6.41 Reaksi keton dengan organologam
Pereaksi Grignard dengan etilen oksida.



Gambar 6.42 Reaksi keton dengan organologam

Pada reaksi di atas dapat digunakan untuk memperpanjang rantai dengan dua gugus metilen ($-\text{CH}_2-$) disertai reaksi samping seperti berikut.

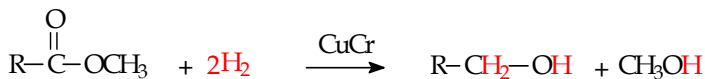


Gambar 6.43 Reaksi keton dengan organologam

6.7.4 Metode hidrogenasi senyawa ester dan asam karboksilat

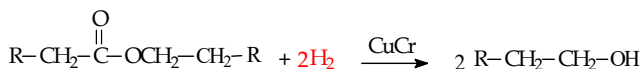
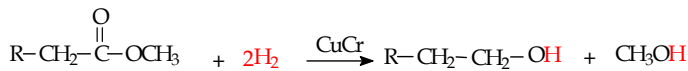
Senyawa alkohol juga dapat diperoleh dengan cara hidrogenasi senyawa ester dan asam karboksilat. Salah satu contoh pembuatan senyawa alkohol adalah *fatty alcohol* yang

diperoleh dari hidrogenasi metil ester atau asam lemak menggunakan katalis CuCr.



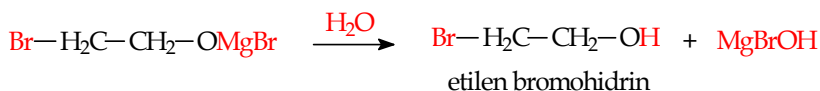
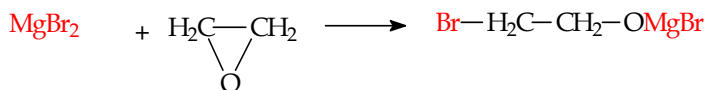
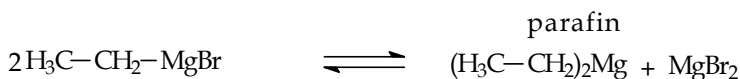
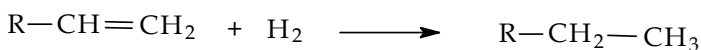
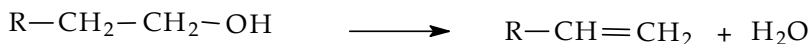
Gambar 6.44 Reaksi umum hidrogenasi ester dan asam karboksilat

Dalam proses pembuatan *fatty alcohol* banyak dilakukan dengan bahan dasar metil ester, karena dengan proses ini diperoleh persentase *fatty alcohol* yang tinggi. Dalam reaksi hidrogenasi dapat terbentuk.



Gambar 6.45 Reaksi hidrogenasi dan esterifikasi

Pada suhu tinggi menyebabkan reaksi sekunder yaitu reaksi dehidrasi. Skema reaksi sekunder tersebut dapat dilihat pada Gambar 6.46 berikut.

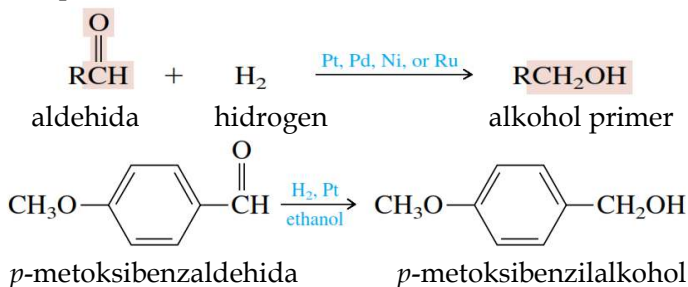


Gambar 6.46 Reaksi dehidrasi dan hidrogenasi

6.7.5 Metode reduksi senyawa aldehida dan keton

Di antara contoh dalam reaksi ini adalah reduksi senyawa aldehid menjadi alkohol primer. Di antara reagen pereduksi yang

umum digunakan adalah senyawa NaBH_4 , LiAlH_4 , Pt, Pd, Ni, dan lain-lain. Reaksi reduksi dapat terjadi adanya aliran gas H_2 dengan katalis logam berat. Reaksi reduksi tersebut dapat disajikan pada Gambar 6.47 berikut.



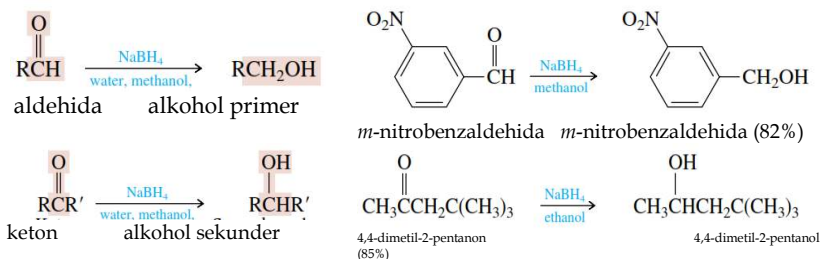
Gambar 6.47 Reaksi reduksi benzaldehida

Reagen hidrogen dapat diganti dengan reagen NaBH_4 atau LiAlH_4 dengan struktur dapat digambarkan sebagai berikut².



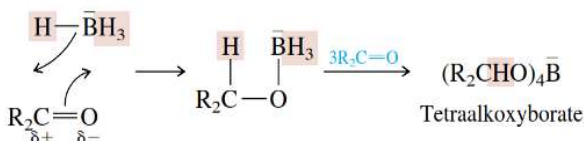
Gambar 6.48 Struktur reagen NaBH_4 dan LiAlH_4

Reaksi reduksi dengan menggunakan senyawa NaBH_4 atau LiAlH_4 relatif lebih gampang karena hanya memerlukan penambahan air dan pelarut alkohol dan senyawa aldehida dan keton yang reaksi lengkap disajikan pada Gambar 6.49 berikut².



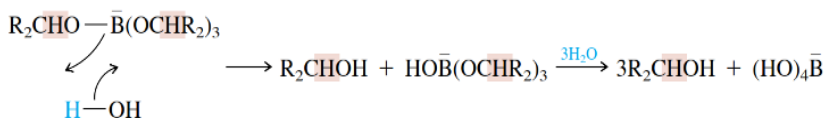
Gambar 6.49 Reaksi reduksi aldehyd atau keton dengan reagen NaBH_4

Jika menggunakan reagen LiAlH_4 pelarut dietil eter yang digunakan harus bebas air atau dietileter anhidrous atau menggunakan tetrahidrofuran (THF)². Senyawa NaBH_4 dan LiAlH_4 bereaksi dengan gugus karbonil ($\text{C}=\text{O}$). Mekanisme reaksi tersebut pada Gambar 6.50 diduga mempunyai mekanisme sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 6.50 berikut.



Gambar 6.50 Mekanisme awal reaksi reduksi dengan NaBH_4

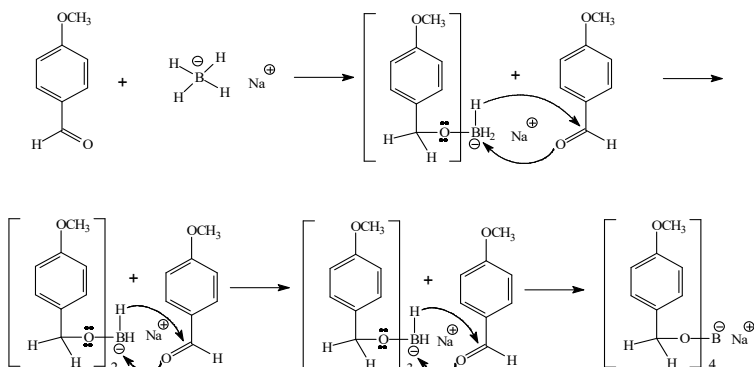
Senyawa intermediat tetraalkoksiborat terhidrolisis atau mengalami alkoholisis membentuk alkohol. Hal tersebut terjadi dibantu oleh adanya air dalam sistem reaksi. Skema reaksi tersebut dapat dijelaskan pada Gambar 6.51 berikut².



Gambar 6.51 Mekanisme tahap lanjut reaksi reduksi dengan NaBH_4

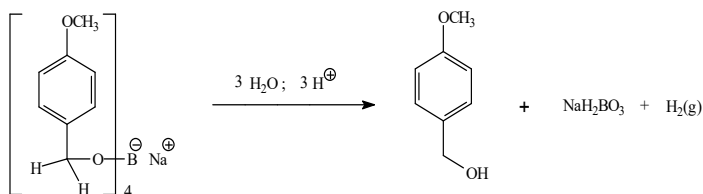
Hadanu *et. al.*, (2008)⁷ telah melakukan reaksi reduksi senyawa 4-metoksibenzaldehid dengan pereaksi NaBH_4 dan pelarut etanol absolut menjadi senyawa 4-metoksibenzil alkohol. Hasil reaksi reduksi tersebut berupa cairan tak berwarna, kental, berbau harum, dan mempunyai rendemen 90,41%. Reaksi tersebut mempunyai rendemen tinggi yang disebabkan oleh adanya gugus pendorong elektron dari gugus $-\text{OCH}_3$ pada senyawa 4-metoksibenzaldehid sehingga meningkatkan sifat elektrofil atom C pada gugus karbonil. Peningkatan sifat elektrofil atom C gugus $\text{C}=\text{O}$ menyebabkan anion borohidrida dari NaBH_4 lebih kuat menyerang gugus $-\text{CHO}$. Hal tersebut dapat diperkuat oleh data kerapatan muatan atom yang diperoleh dari hasil perhitungan program *HyperChem*, di mana sifat elektropositif atom C gugus $\text{C}=\text{O}$ meningkat dari 0,32 pada senyawa benzaldehid menjadi 0,33 pada senyawa 4-metoksibenzaldehid⁷.

Reaksi reduksi dalam sintesis 4-metoksibenzaldehid mempunyai mekanisme yang terdiri atas dua tahap. Tahap pertama adalah pembentukan kompleks boron yang berupa campuran berwarna jernih agak kekuningan. Pada tahap pertama diduga terjadi transfer ion hidrida dari NaBH_4 dan selanjutnya ion hidrida sebagai nukleofil menyerang atom C gugus $\text{C}=\text{O}$, sedangkan senyawa boron trivalen yang merupakan asam Lewis bertindak sebagai elektrofil pada atom O gugus $\text{C}=\text{O}$, sehingga mempermudah terjadinya transfer hidrida berikutnya (Gambar 6.52).



Gambar 6.52 Mekanisme reaksi tahap 1 reduksi 4-metoksibenzaldehid

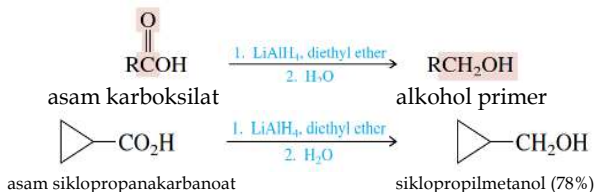
Tahap kedua dari mekanisme reaksi tersebut terjadi akibat penambahan air dan HCl 10% terhadap kompleks boron, sehingga kompleks boron mengalami dekomposisi untuk membentuk senyawa 4-metoksibenzil alkohol, garam NaH_2BO_3 dan sambil melepaskan gas H_2 (Gambar 6.53).



Gambar 6.53 Mekanisme reaksi tahap 2 reduksi 4-metoksibenzaldehid

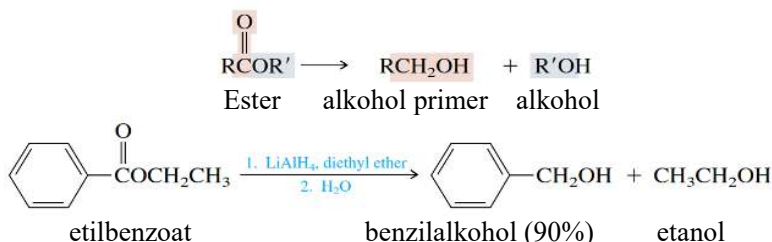
6.7.6 Metode reduksi senyawa asam karboksilat dan ester

Sama halnya dengan reduksi senyawa aldehyd dan keton, reduksi senyawa asam karboksilat dan ester juga menggunakan reagen pereduksi NaBH_4 dan LiAlH_4 . Tetapi umumnya senyawa asam karboksilat dan ester relatif lebih sulit direduksi menjadi senyawa alkohol. Senyawa asam karboksilat dan ester dapat direduksi menjadi senyawa alkohol primer menggunakan reagen LiAlH_4 . Hanya saja reagen LiAlH_4 kurang spesifik dan sangat reaktif dengan air. Reaksi reduksi asam karboksilat dan ester dapat disajikan pada Gambar 6.54 berikut.



Gambar 6.54 Reaksi reduksi asam karboksilat menggunakan NaBH_4

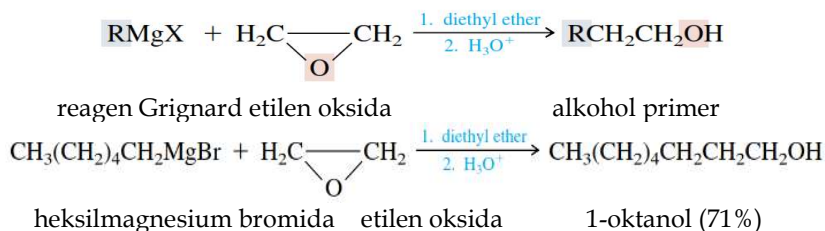
Berbeda dengan reagen LiAlH_4 , reagen NaBH_4 tidak dapat mereduksi senyawa asam karboksilat menjadi alkohol primer². Pada kasus reduksi senyawa ester lebih mudah dilakukan dari pada reduksi senyawa asam karboksilat. Pada reduksi senyawa ester menghasilkan 2 macam alkohol yang terbentuk dari gugus alkil (R') dan alkanoat (RCOO^-) sebagai alkohol primer. Skema reaksi reduksi senyawa ester menjadi alkohol primer dan 1 alkohol lain menggunakan reagen LiAlH_4 disajikan dalam Gambar 6.55 berikut.



Gambar 6.55 Reduksi senyawa ester menggunakan reagen LiAlH_4

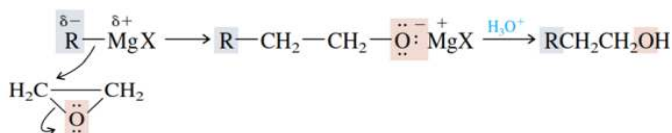
6.7.7 Dari bahan dasar senyawa epoksida

Reaksi pembuatan alkohol melalui bahan dasar senyawa epoksida juga menggunakan reagen Grignard. Jika reagen Grignard direaksikan etilen oksida menghasilkan senyawa alkohol primer, sebagaimana disajikan pada Gambar 6.56 berikut.



Gambar 6.56 Reaksi etilen oksida dengan reagen Grignard

Mekanisme reaksi di atas dapat diprediksi dengan jelas yang diawali dengan serangan alkil pada reagen Grignard yang mempunyai muatan parsial positif terhadap metilen yang terikat oksigen pada etilen oksida bermuatan parsial positif, dan lebih jelasnya dapat dilihat pada Gambar 6.57 berikut.

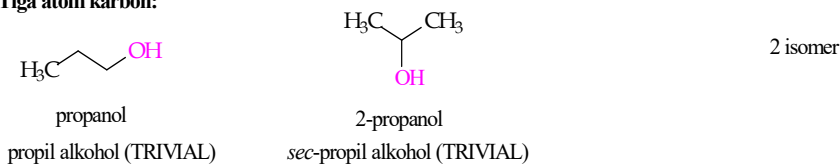


Gambar 6.57 Mekanisme reaksi etilen oksida dengan reagen Grignard

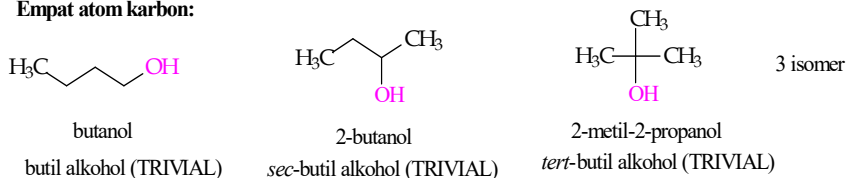
6.8 Isomeri Senyawa Alkohol

Isomer struktural pada senyawa alkohol terbagi dua yaitu isomer posisi dan isomer gugus fungsi. Isomer posisi secara struktural dari senyawa alkohol adalah dua atau lebih senyawa alkohol yang mempunyai rumus molekul dan gugus fungsi yang sama, tetapi mempunyai letak posisi gugus fungsi yang berbeda. Lebih jelasnya, untuk menggambarkan isomer stuktur senyawa alkohol tersebut dapat dilihat pada Gambar 6.58 Isomer gugus fungsi senyawa adalah senyawa eter. Sehingga, isomer gugus fungsi secara struktural dari senyawa alkohol adalah dua atau lebih senyawa alkohol dan eter yang mempunyai rumus molekul sama, tetapi mempunyai gugus fungsi yang berbeda. Untuk kita memahami lebih jelas dari isomer gugus fungsi dari senyawa alkohol tersebut, maka disajikan Gambar 6.58.

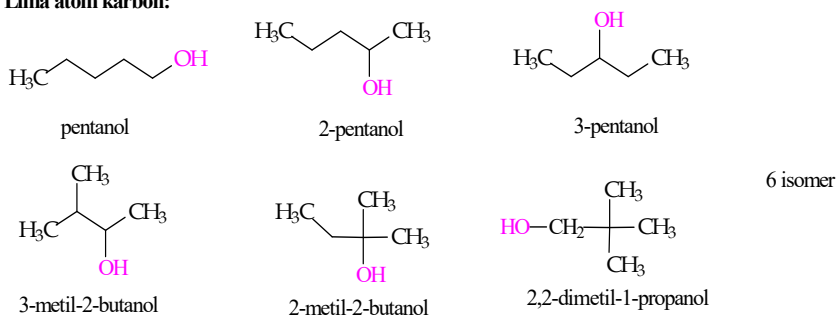
Tiga atom karbon:



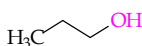
Empat atom karbon:



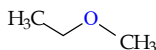
Lima atom karbon:



Gambar 6.58 Isomer posisi senyawa alkohol

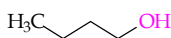
Tiga atom karbon:

propanol
propil alkohol (TRIVIAL)

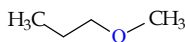


metoksi etana
etil metil eter (TRIVIAL)

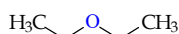
2 isomer untuk alkohol
1 isomer untuk eter
(total : 3 isomer)

Empat atom karbon:

butanol
butil alkohol (TRIVIAL)

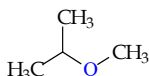


metoksi propana
metil propil eter (TRIVIAL)

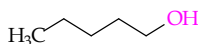


etoksi etana
dietil eter (TRIVIAL)

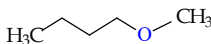
3 isomer untuk alkohol
3 isomer untuk eter
(jumlah : 6 isomer)



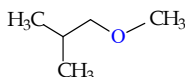
2-metoksipropana
metil isopropil eter (TRIVIAL)

Lima atom karbon:

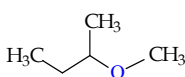
pentanol



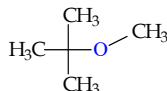
metoksi butana



metoksi-2-metilpropana

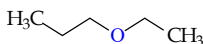


2-metoksibutana

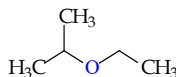


2-metoksi-2-metilpropana

6 isomer untuk alkohol
6 isomer untuk eter
(jumlah : 12 isomer)



etoksipropana



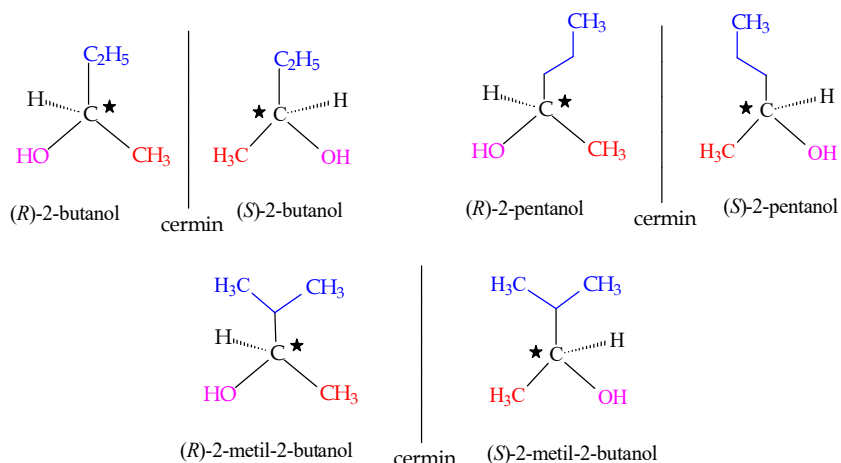
2-etoksipropana

Gambar 6.59 Isomer gugus fungsi senyawa alkohol

Jika ditelaah ulang senyawa isomer pada Gambar 6.58 dan Gambar 6.59 maka dapat disimpulkan bahwa isomer senyawa alkohol dengan rumus molekul $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$, dan $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ berturut-turut mempunyai isomer sebanyak 2, 3, dan 6 senyawa. Tetapi jika dikatakan isomer senyawa dengan rumus molekul $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, dan $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ berturut-turut mempunyai isomer sebanyak 3, 6, dan 12 senyawa yang terdiri dari senyawa alkohol dan senyawa eter dan atau terdiri dari isomer posisi dan isomer gugus fungsi yang keduanya merupakan isomer struktur.

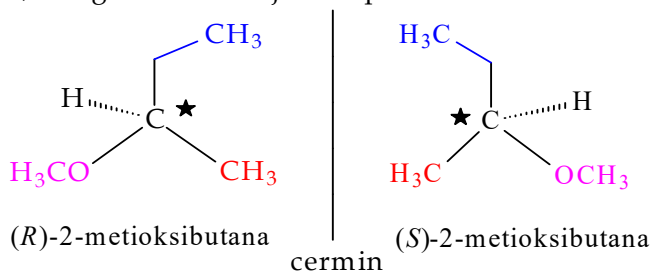
Sebelum mengkaji lebih dalam tentang isomer senyawa pada Gambar 6.59, maka sebaiknya terlebih dahulu mengetahui perbedaan istilah isomer dan isomeri. Isomeri adalah gejala atau peristiwa terdapatnya senyawa-senyawa berbeda yang mempunyai rumus molekul sama, sedangkan isomer merupakan senyawa-senyawa berbeda dengan rumus molekul sama atau

senyawa-senyawa yang berisomeri disebut isomer satu sama lain. Isomeri dapat merupakan isomeri struktur (konstitusional) dan stereoisomeri. Isomeri struktur adalah gejala terdapatnya beberapa senyawa mempunyai rumus molekul sama, tetapi mempunyai urutan penggabungan atom-atom penyusun molekul yang berbeda. Sementara itu stereoisomeri adalah gejala terdapatnya beberapa senyawa mempunyai rumus molekul sama, urutan penggabungan atom-atomnya sama, tetapi mempunyai cara penataan atom-atom dalam ruang yang berbeda. Jika kita berbicara tentang senyawa isomer, maka dapat dibagi menjadi 2 kelompok besar yaitu (1) isomer struktur yang terdiri dari isomer rangka, isomer fungsional, dan isomer posisi; (2) sedangkan isomeri stereoisomer yang terdiri dari isomer geometri dan isomer konfigurasi. Jika kita kaji lagi isomer dari senyawa dengan rumus molekul C_4H_9OH , $C_5H_{11}OH$ khususnya senyawa 2-butanol, 2-pentanol, dan 3-metil-2-butanol pada Gambar 6.58 dan 6.59 ternyata masih mempunyai isomeri yaitu isomeri konfigurasi. Ciri senyawa yang mempunyai isomeri konfigurasi adalah senyawa tersebut mempunyai atom C kiral (atom karbon yang mengikat 4 substituen/atom/gugus fungsi yang berbeda). Senyawa 2-butanol, 2-pentanol, dan 3-metil-2-butanol mempunyai atom C yang mengikat 4 atom/gugus fungsi yang berbeda, sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 6.60 berikut.



Gambar 6.60 Isomeri konfigurasi senyawa alkohol

Hal yang sama jika kita mengkaji lagi isomer dari senyawa dengan rumus molekul $C_5H_{12}O$ khususnya senyawa 2-metoksibutana pada Gambar 6.61 ternyata masih mempunyai isomeri yaitu isomeri konfigurasi. Senyawa 2-metoksibutana mempunyai atom C yang mengikat 4 atom/gugus fungsi yang berbeda, sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 6.61 berikut.



Gambar 6.61 Isomeri konfigurasi senyawa eter

Dengan adanya senyawa isomer konfigurasi senyawa alkohol dan eter pada Gambar 6.60 dan 6.61, maka jumlah isomer senyawa dengan rumus molekul $C_4H_{10}O$ dan $C_5H_{12}O$ masih bertambah sehingga berturut-turut mempunyai total isomer sebanyak 8 isomer dan 18 isomer. Senyawa dengan rumus molekul $C_4H_{10}O$ terdiri dari 5 isomer senyawa alkohol (3 isomer rangka, dan atau posisi, dan 2 isomer konfigurasi) dan 3 isomer senyawa eter. Sedangkan senyawa dengan rumus molekul $C_5H_{12}O$ terdiri dari 10 isomer dari senyawa alkohol (6 isomer rangka, dan atau posisi, dan 4 isomer konfigurasi) dan 8 isomer dari senyawa eter (6 isomer rangka, dan atau posisi, 2 isomer konfigurasi).

6.9 Sumber dan Kegunaan Senyawa Alkohol

Pada umumnya alkohol digunakan sebagai pelarut, misalnya sebagai lak dan vernis. Etanol dengan kadar 76% digunakan sebagai zat antiseptik. Senyawa etanol juga banyak digunakan sebagai bahan pembuat plastik, bahan peledak, dan kosmetik. Campuran senyawa etanol dengan metanol digunakan sebagai bahan bakar yang biasa dikenal dengan nama spirtus. Senyawa etanol atau yang biasa disebut alkohol banyak digunakan sebagai bahan dasar pembuatan minuman keras.

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

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

6.10 Daftar Pustaka

1. Pine S. H., Hendrickson J. B., Cram D. J., and Hammond G. S., 1988, *Kimia Organik 1* (Terjemahan oleh Joedibroto R), Penerbit ITB Bandung.
2. Carey F. A., 2001, *Organic Chemistry*, 4th Ed_McGraw_Hill_2001.
3. Prasojo, S. L., 2012, *Buku Kimia Organik I*, Buku Pegangan Kuliah untuk Mahasiswa Farmasi, diakses tanggal 2 Februari 2016 melalui: <http://ashadisasonko.staff.ipb.ac.id/files/2012/02/KIMIA-ORGANIK-I.pdf>
4. McMurry, J., 2000, *Organic Chemistry*, Wadsworth Inc., Fifth Edition, Printed in United State of America, California.
5. Fessenden R. J., J. S. Fessenden/A. Hadyana Pudjaatmaka (1986). *Kimia Organik*, terjemahan dari *Organic Chemistry*, 3rd Edition), Erlangga, Jakarta.
6. Hadanu, R., Matsjeh, S., Jumina, Mustofa, Wijayanti, M.A., dan Shoklihah, E.N. 2011, Sintesis dan Uji Aktivitas Senyawa (1)-N-(n-butil)- Dan (1)-N-(t-butil)-1,10-fenantrolinium Sebagai Senyawa Potensial Antimalaria Baru, *Molucca Journal of Chemistry Education*, (1) 1: 75-83.
7. Hadanu, R., Mastjeh, S., Jumina., Mustofa., Sholikhah, N. E., and Wijayanti, M. A., 2008, Perhitungan Deskriptor Melibatkan Anion Garam: Analisis Hubungan Kuantitatif Struktur-Aktivitas Senyawa Antimalaria Turunan 1,10-fenantrolin, *Marina Chimica Acta*, 1 (2) : 11-18.
8. Matsjeh S., 1993, *Kimia Organik Dasar I*, Depdikbud, Direktorat Jendral Pendidikan Tinggi, Proyek Pembinaan Tenaga Kependidikan Pendidikan Tinggi.
9. Sykes P., 1986. *A Guide Book to Mechanism in Organic Chemistry*. Longman London.
10. Warren S., 1982, *Work Book For Organic Synthesis: The Disconnection Approach*, Jhon Wiley & Sons Ltd. All Rights reserved.
11. Trost B.M., Fleming I., and Schreiber S.L., 2007, *Comprehensive Organic Synthesis, Selectivity, Strategy*

&Efficiency in Modern Organic Chemistry, Pergamon Press The Boulevard, Langford Lane, Kidlington, Oxford OX5 1GB, UK.

12. Trost B.M., Fleming I., and Schreiber S.L., 2007, Comprehensive Organic Synthesis, Selectivity, Strategy &Efficiency in Modern Organic Chemistry, Pergamon Press The Boulevard, Langford Lane, Kidlington, Oxford OX5 1GB, UK.
13. Doraiswamy L.K., 2001, Organic Synthesis Engineering, Oxford University Press, New York 10016.

BAB 7

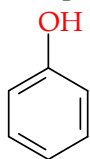
SENYAWA FENOL

- 7.1 Pengantar
- 7.2 Klasifikasi Senyawa Fenol
- 7.3 Tata Nama Senyawa Fenol
- 7.4 Sifat Fisik dan Karakteristik Senyawa Fenol
- 7.5 Sifat Kimia Senyawa Fenol
- 7.6 Reaksi Kimia Senyawa Fenol
- 7.7 Sintesis Senyawa Fenol
- 7.8 Isomeri Senyawa Fenol
- 7.9 Sumber dan Kegunaan Senyawa Fenol
- 7.10 Daftar Pustaka

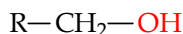
7.1 Pengantar

Pada Bab 6 anda telah mempelajari materi khusus tentang alkohol. Pada Bab 7 ini akan membahas senyawa fenol yang mengandung gugus hidroksil (-OH). Senyawa fenol mempunyai gugus hidroksil (-OH) yang terikat langsung pada cincin benzena atau cincin benzenoid¹. Senyawa fenol mirip dengan alkohol. Perbedaannya, senyawa fenol terikat pada gugus aromatik atau gugus aril (benzena yang kehilangan 1 atom hidrogen atau -C₆H₅OH, sedangkan gugus hidroksil pada senyawa alkohol terikat pada gugus alifatik. Berdasarkan hal tersebut senyawa C₆H₅OH lazim disebut senyawa fenol. Fenol umumnya dipakai secara luas dalam industri dan umumnya terdapat di alam. Antara alkohol dengan fenol kedua-duanya sama mengandung gugusan hidroksil (-OH), tetapi berbeda pada karbon C di mana alkohol terikat pada karbon tetrahedral, sedangkan fenol terikat pada karbon *sp*²-hibrida dari cincin aromatik. Senyawa fenol mirip arilamina merupakan senyawa difungsional¹. Untuk

lebih jelasnya, perbedaan struktur senyawa fenol dengan senyawa alkohol dapat dilihat pada Gambar 7.1 berikut.



fenol



etanol

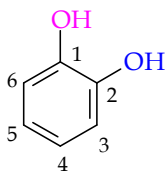
Gambar 7.1 Struktur senyawa fenol dan alkohol

Materi dalam bab ini sangat erat kaitannya dengan alkohol yang dibahas pada bab 6. Dalam bab ini akan memahami prinsip dan ikatan-ikatan rangkap yang terjadi pada gugus aril dan hubungannya dengan *lone pair* pada atom oksigen gugus hidroksil, klasifikasi senyawa fenol, tata nama dari fenol tersebut, sifat-sifat fisik dari fenol, dan reaksi-reaksi yang terjadi pada senyawa fenol serta sumber dan kegunaan senyawa fenol. Prinsip dasar dan reaksi pada bab 7 akan menjadi konsep dasar untuk bab selanjutnya.

7.2 Klasifikasi Senyawa Fenol

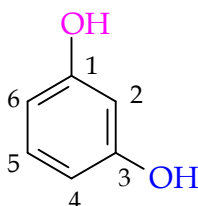
Kajian tentang penggolongan atau klasifikasi senyawa fenol sangat berbeda dengan klasifikasi golongan senyawa-senyawa organik lainnya. Pada bab 7 ini penulis mencoba mengklasifikasi berdasarkan literatur yang ada berdasarkan pengamatan penulis. Dari pengamatan tersebut penulis mencoba mengklasifikasi walaupun terkesan dipaksakan dan tetap mengharapkan masukan dari pembaca untuk perbaikan edisi berikutnya. Senyawa fenol dapat diklasifikasi sebagai berikut.

1. Senyawa golongan monofenol memiliki 1 cincin benzena dan 1 gugus hidroksil disebut senyawa fenol, seperti pada Gambar 7.1 di atas.
2. Senyawa golongan monofenol memiliki 1 cincin benzena dan 2 gugus hidroksil yang terikat langsung pada cincin benzena secara 1,2- (*orto*-) disebut senyawa 1,2-benzenadiol (pyrokatekol), seperti pada Gambar 7.2 berikut.



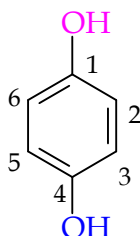
Gambar 7.2 Struktur senyawa 1,2-benzenadiol (pyrokatekol)

3. Senyawa golongan monofenol memiliki 1 cincin benzena dan 2 gugus hidroksil yang terikat langsung pada cincin benzena secara 1,3- (*meta*-) disebut senyawa 1,3-benzenadiol (resorsinol), seperti pada Gambar 7.3 berikut.



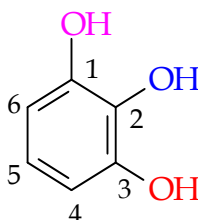
Gambar 7.3 Struktur senyawa 1,3-benzenadiol (resorsinol)

4. Senyawa golongan monofenol memiliki 1 cincin benzena dan 2 gugus hidroksil yang terikat langsung pada cincin benzena secara 1,4- (*para*-) disebut senyawa 1,4-benzenadiol (hidroquinon) seperti pada Gambar 7.4 berikut.



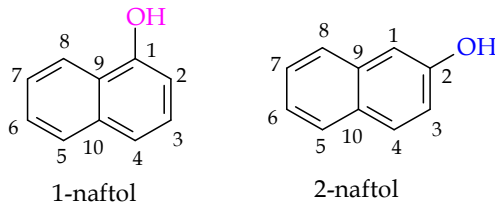
Gambar 7.4 Struktur senyawa 1,4-benzenadiol (hidroquinon)

5. Senyawa golongan monofenol memiliki 1 cincin benzena dan 3 gugus hidroksil yang terikat langsung pada cincin benzena secara 1,2,3- disebut senyawa 1,2,3-benzenatriol (pirogallol), seperti pada Gambar 7.5 berikut.



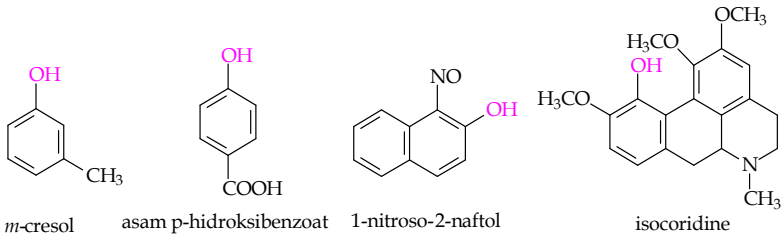
Gambar 7.5 Struktur senyawa 1,2,3-benzenatriol (pirogallol)

6. Senyawa golongan monofenol memiliki 2 cincin benzena yang mengandung 1 gugus hidroksil yang terikat langsung pada cincin benzena nomor 1-, atau 2-, berturut-turut disebut senyawa 1-naftol (naphthalen-1-ol), dan 2-naftol (naphthalen-2-ol) seperti pada Gambar 7.6 berikut.



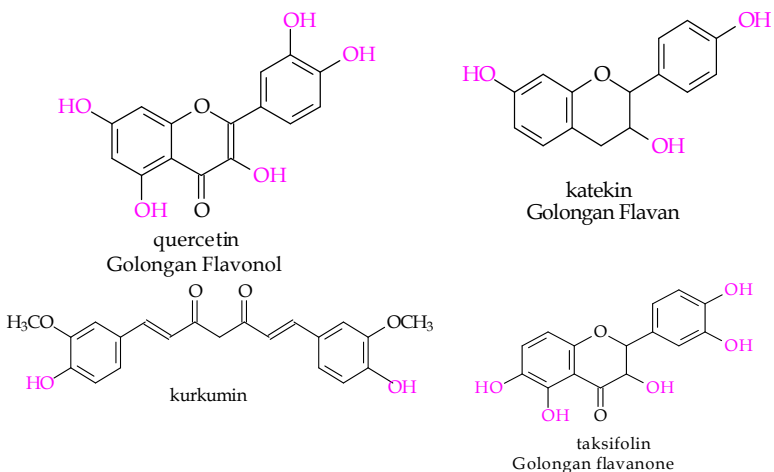
Gambar 7.6 Struktur senyawa 1-naftol dan 2-naftol

7. Senyawa monofenol yang tidak beraturan, di mana selain mempunyai satu gugus hidroksil (-OH) yang terikat langsung pada 1 cincin benzena atau lebih, juga mempunyai gugus fungsi lain yang terikat langsung pada cincin benzena. Beberapa contoh senyawa tersebut dapat disajikan pada Gambar 7.7 berikut.



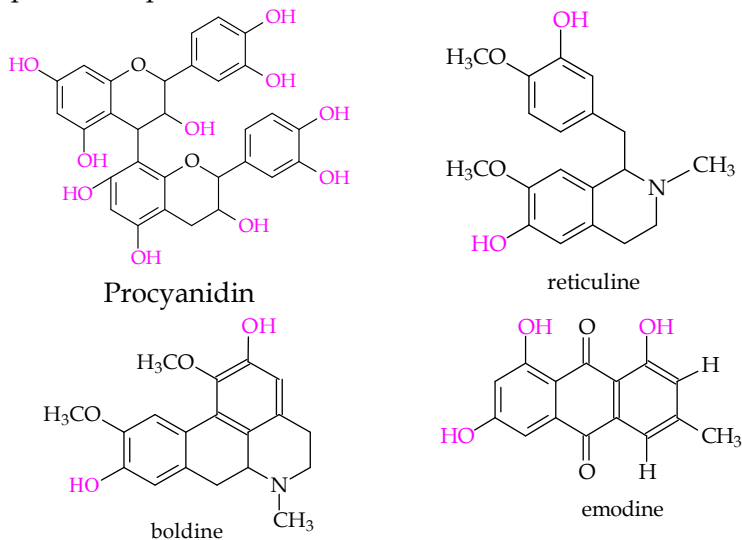
Gambar 7.7 Struktur senyawa 1-naftol dan 2-naftol

8. Senyawa polifenol yang beraturan merupakan senyawa fenol memiliki 2 atau lebih gugus hidroksil dan 2 atau lebih cincin benzena serta merupakan golongan senyawa bahan alam, seperti golongan flavonol, flavan, flavon, kurkumin, kalkon, dan lain-lain di antaranya dapat dilihat pada Gambar 7.8 berikut^{2,3,4}.



Gambar 7.8 Senyawa quersitin, katekin, kurkumin, dan taksifolin

9. Senyawa golongan polifenol yang tidak beraturan memiliki 2 cincin benzena atau lebih dan 2 gugus hidroksil atau lebih yang terikat langsung pada cincin benzena. Untuk lebih jelasnya struktur senyawa polifenol yang tidak beraturan dapat dilihat pada Gambar 7.9 berikut⁵.



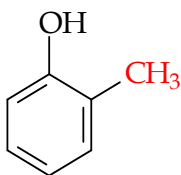
Gambar 7.9 Senyawa polifenol tidak beraturan

Model pengelompokkan senyawa fenol tersebut dilakukan berdasarkan struktur, jumlah gugus fungsi hidroksil, dan jumlah cincin benzena. Pengelompokkan berdasarkan sifat dan kegunaannya, perlu dilakukan penelusuran dan kajian yang lebih detail.

7.3 Tata Nama Senyawa Fenol

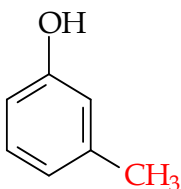
Senyawa fenol (C₆H₅OH) adalah senyawa yang paling sederhana dari golongan fenol, sedangkan menurut tata nama IUPAC disebut benzenol. Fenol sederhana biasanya diberi nama menggunakan fenol sebagai nama asal. Penamaan senyawa fenol dianggap berasal dari turunan fenol, gugus aril, dan gugus hidroksil penyebutannya disatukan menjadi fenol. Suatu fenol dengan satu cincin substituen lain dapat diberi nama dengan sistem *o*- (orto), *m*- (meta), dan *p*- (para). Apabila cincin mengandung lebih dari dua substituen, digunakan angka untuk menunjukkan posisi dari gugus tersebut. Cincin diberi nomor mulai dengan karbon hidroksil dalam posisi 1. Penambahan

gugus lain dianggap sebagai turunan dari fenol, dengan kaidah penamaan lebih jelasnya dipaparkan sebagai berikut¹.



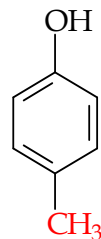
orto-metilfenol

2-metilfenol



meta-metilfenol

3-metilfenol

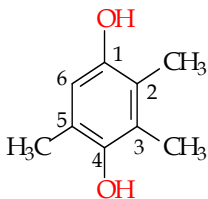


para-metilfenol

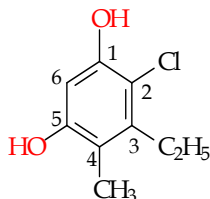
4-metilfenol

Gambar 7.10 Cara penamaan *o*-, *m*-, dan *p*- pada senyawa fenol

Jika terdapat 2 atau lebih gugus hidroksil yang terikat pada gugus aril disebut senyawa polifenol dan penamaan senyawa fenol tersebut mengikuti metode penomoran, gugus OH disebut gugus hidroksil dan gugus aril diberi nama dengan benzena. Sehingga penamaan senyawa seperti Gambar 7.11 yaitu 2,3,5-trimetil-dihidroksibenzena atau 2,3,5-trimetil-1,4-benzenadiol. Sama halnya 3-etil-2-kloro-4-metil-1,5-dihidroksibenzena dapat pula diberi nama senyawa 3-etil-2-kloro-4-metil-1,5-benzenadiol¹.



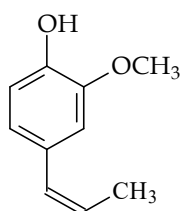
2,3,5-trimetil-1,4-dihidroksi-benzena



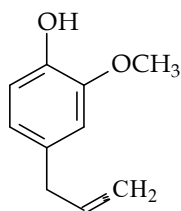
3-etil-2-kloro-4-metil-1,5-dihidroksi-benzena

Gambar 7.11 Cara penomoran senyawa fenol

Fenol (fenil alkohol) mempunyai substituen pada kedudukan *orto*, *meta* atau *para*. Turunan senyawa fenol (fenolat) banyak terjadi secara alami sebagai senyawa bahan alam flavonoid, alkaloid, dan senyawa fenolat yang lain. Contoh dari senyawa fenol adalah eugenol dan isoeugenol yang merupakan minyak pada cengkeh. Dengan rumus struktur sebagaimana disajikan pada Gambar 7.12 berikut.



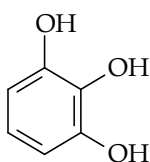
eugenol



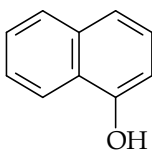
isoeugenol

Gambar 7.12 Senyawa turunan fenol: eugenol dan isoeugenol

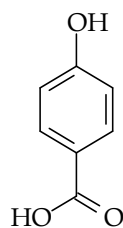
Beberapa senyawa bahan alam yang termasuk turunan senyawa fenol yang umum dikenal adalah sebagai berikut.



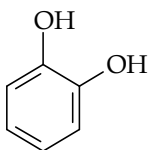
pyragallol
1,2,3-benzenatriol



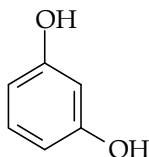
naphthalen-1-ol



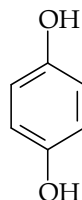
asam *p*-hidroksibenzoat



pyrochatecol
1,2-benzenadiol



resorcinol
1,3-benzenadiol



hydroquinone
1,4-benzenadiol

Gambar 7.13 Jenis senyawa fenol

7.4 Sifat Fisik dan Karakteristik Senyawa Fenol

7.4.1 Sifat fisik senyawa fenol

Seperti air, fenol dapat membentuk ikatan hidrogen, karena adanya ikatan hidrogen ini, maka fenol mempunyai titik didih yang lebih tinggi dari senyawa lain yang mempunyai berat molekul yang sama.

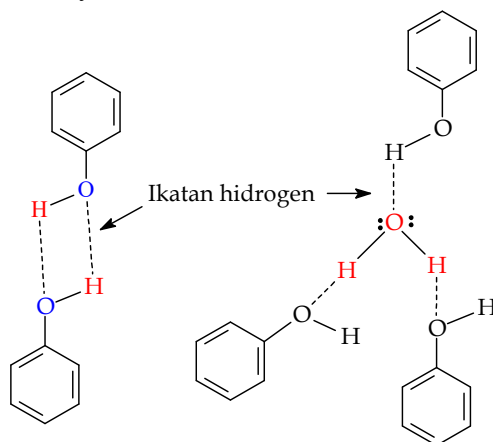
Gugus benzena relatif tidak polar dan menyebabkan senyawa tersebut sukar larut dalam air. Gugus benzena hidrofob (tidak suka air). Karena fenol mempunyai gugus fungsi hidroksil,

maka dapat membentuk ikatan hidrogen dengan air, hal ini dikatakan gugus hidrofil (suka air). Pengaruh gugusan -OH yang hidrofil, maka fenol larut dalam air. Perbedaan gugus fungsi yang terikat pada gugus aril, akan menyebabkan perbedaan sifat fisik dari senyawa tersebut. Hal ini dapat ditunjukkan pada perbedaan sifat fisik dari senyawa toluena, fenol, dan aril halida pada Tabel 7.1 berikut.

Tabel 7.1 Perbedaan sifat-sifat fisik dari senyawa toluena, fenol dan aril halida

Sifat Fisik	Senyawa		
	Toluena $C_6H_5CH_3$	Fenol C_6H_5OH	Florobenzena C_6H_5F
Berat molekul	92	94	96
Titik leleh ($^{\circ}C$)	-95	43	-41
Titik didih pada 1 atm ($^{\circ}C$)	111	132	85
Kelarutan dalam air pada 25 $^{\circ}C$ (g/100 mL)	0,05	8,2	0,2

Sifat fisik dipengaruhi oleh gugus hidroksil, memungkinkan fenol membentuk ikatan hidrogen dengan molekul fenil lainnya atau air.



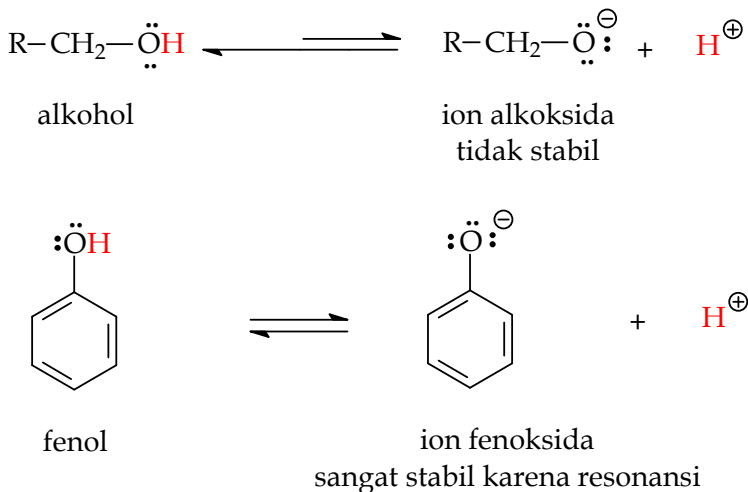
Gambar 7.14 Ikatan hidrogen antar senyawa fenol

7.5 Sifat Kimia Senyawa Fenol

7.5.1 Sifat keasaman fenol

Walaupun fenol kurang asam dibandingkan asam karboksilat, tetapi lebih asam dibandingkan alkohol maupun air karena ion fenoksida merupakan resonansi stabil. Karena ikatan karbon sp^2 lebih kuat dari pada ikatan oleh karbon sp^3 , maka ikatan C-O dari suatu fenol tidak mudah terputuskan. Meskipun

ikatan C-O fenol tidak mudah patah, ikatan -OH mudah putus, ikatan OH mudah putus. Fenol dengan $pK_a = 10$, merupakan asam yang lebih kuat daripada alkohol atau air⁷.



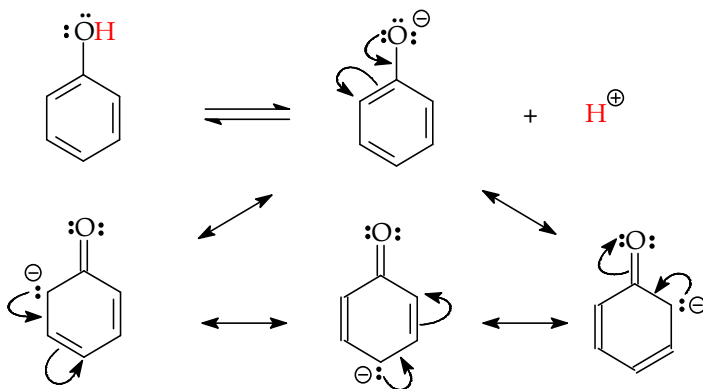
Gambar 7.15 Struktur ionisasi senyawa fenol

Senyawa fenol dapat diubah menjadi ion fenoksida melalui reaksi fenol dengan larutan NaOH. Kebanyakan fenol tidak bereaksi dengan basa yang lebih lemah seperti natrium bikarbonat (NaHCO_3), suatu basa yang dapat membentuk garam dengan asam karboksilat.

Sifat keasaman dari senyawa fenol menyebabkan fenol dapat dipisahkan dari senyawa yang lebih kecil keasamannya seperti alkohol. Jika suatu larutan organik mengandung suatu campuran fenol tidak larut dalam air dan senyawa lain yang juga tidak larut dalam air dikocok dalam corong pemisah dengan larutan encer natrium hidroksida, fenol diubah menjadi natrium fenoksida ($\text{PhO}^- \text{Na}^+$). Fenoksida adalah ion, oleh sebab itu larut ke dalam lapisan air dari natrium hidroksida. Lapisan air, kemudian dipisahkan dari lapisan organik yang mengandung senyawa lain.

Pada percobaan diperoleh bahwa kertas lakmus biru yang dimasukkan ke dalam larutan fenol dapat mengalami perubahan warna yaitu menjadi merah, sedangkan pada alkohol warna kertas lakmus biru tidak berubah menjadi merah. Hal ini menunjukkan kepada kita bahwa fenol dalam larutannya bersifat **asam**, sedangkan alkohol dalam larutannya bersifat **netral**.

Tentunya, keasaman suatu larutan dipengaruhi oleh pK_a dari larutan tersebut, di mana semakin kecil pK_a semakin tinggi tingkat keasaman. Senyawa fenol memiliki pK_a 10.00, dan etanol memiliki pK_a sekitar 16, sedangkan asam asetat memiliki pK_a sekitar 4,76. Hal tersebut di antaranya disebabkan oleh senyawa fenol memiliki -OH terikat pada rantai benzena. Saat ikatan hidrogen-oksigen pada fenol terputus, didapatkan ion fenoksida (C₆H₅O⁻) yang mengalami delokalisasi. Pemutusan tersebut seperti skema berikut.

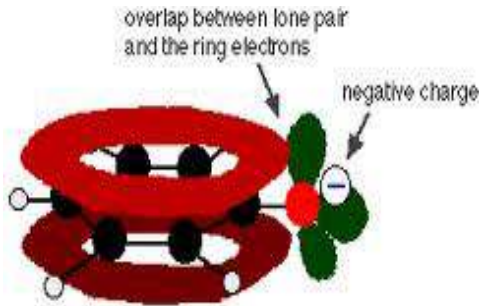


Gambar 7.16 Struktur resonansi ion fenoksida

Delokalisasi membuat ion fenoksida lebih stabil dari seharusnya sehingga fenol menjadi asam. Namun delokalisasi belum membagi muatan dengan efektif. Muatan negatif di sekitar oksigen tertarik pada ion hidrogen dan membuat lebih mudah terbentuknya fenol kembali. Sehingga fenol merupakan asam sangat lemah. Namun fenol memiliki keasaman sejuta kali lebih dari etanol. Selain itu keasaman fenol dipengaruhi oleh adanya resonansi pada cincin benzena. Akibat resonansi ini, maka kesetimbangan bergeser arah pembentukan ion H⁺. Hal ini tidak terdapat pada alkoksida (ion alkohol). Dengan demikian fenol memiliki keasaman yang lebih tinggi dibandingkan dengan alkohol.

Berdasarkan skema resonansi ion fenolat di atas, sangat jelas terlihat bahwa ion fenolat sangat stabil karena distabilkan oleh adanya struktur kanonik ion fenolat atau struktur resonansi, sehingga semakin sulit terjadinya reaksi kesetimbangan atau terbentuknya kembali senyawa fenol semula. Pada saat itu salah satu di antara elektron bebas dari atom oksigen *overlap* dengan

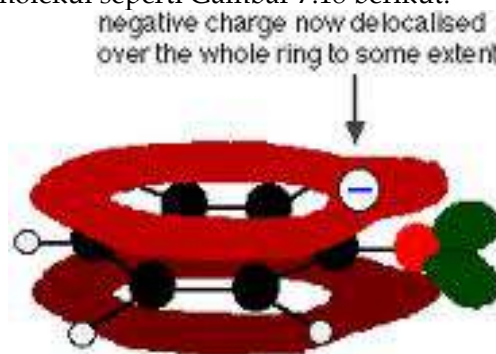
elektron dari rantai benzena yang terlihat pada Gambar 7.17 berikut.



<http://www.google.co.id/imgres?q=overlap+between+lone+pair+in+ion+phenolate>

Gambar 7.17 *Overlap* pasangan elektron bebas dari oksigen dengan elektron dari rantai benzena

Overlap ini mengakibatkan dislokalisasi, sebagai hasil muatan negatif tidak hanya berada pada oksigen tetapi tersebar ke seluruh molekul seperti Gambar 7.18 berikut:



<http://www.google.co.id/imgres?q=overlap+between+lone+pair+in+ion+phenolate>

Gambar 7.18 *Overlap* pasangan elektron bebas dari oksigen dengan elektron dari rantai benzena

Berdasarkan perbedaaan sifat keasaman alkohol dan fenol dan delokalisasi muatan negatif pada ion fenolat, maka menyebabkan beberapa perbedaan sifat antara fenol dan alkanol (alkohol) disajikan pada Tabel 7.2 berikut.

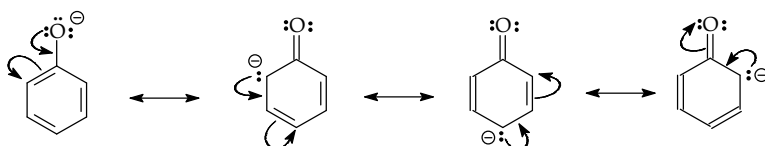
Tabel 7.2 Perbedaan sifat antara fenol dan alkohol

Sifat fenol	Sifat alkohol
Bersifat asam	Bersifat netral
Bereaksi dengan NaOH (basa), membentuk garam natrium fenolat	Tidak bereaksi dengan basa
Tidak bereaksi dengan logam Na atau PX_3	Bereaksi dengan logam Na atau PX_3
Tidak bereaksi dengan RCOOH namun bereaksi dengan asil halida (RCOX) membentuk ester	Bereaksi dengan RCOOH namun bereaksi dengan asil halida (RCOX) membentuk ester

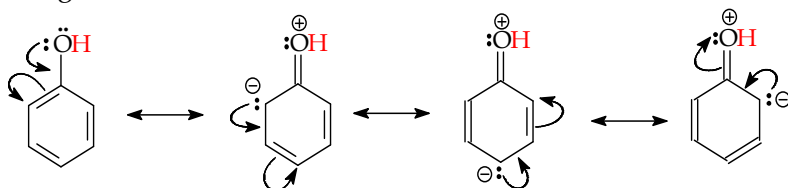
7.5.2 Sifat reaktifitas akibat delokalisasi senyawa fenol dan ion fenolat

Pada senyawa fenol reaksi esterifikasi dari asam karboksilat tidak terjadi hal ini disebabkan karena dua sebab yaitu:

1. Terjadinya delokalisasi pada fenol menyebabkan fenol lebih stabil dalam keadaan gugus keton ($C=O$), sehingga dalam keadaan gugus ini fenol tidak akan bereaksi dengan asam karboksilat membentuk ester.

Gambar 7.19 Struktur resonansi ion fenoksida¹

2. Karena antara asam karboksilat dan fenol sama-sama merupakan asam, maka tentunya reaksi tidak terjadi, karena jarang sekali terjadi reaksi antara asam dan asam kecuali pada kondisi tertentu.
3. Selain itu penyerangan antara gugus -OH dari fenol tidak terjadi karena terjadinya resonansi pada senyawa fenol sebagai berikut¹.



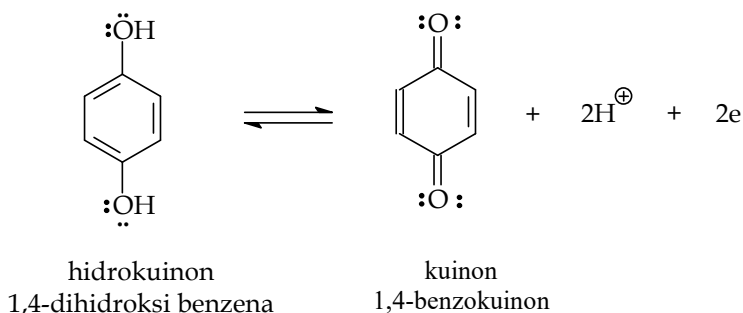
Gambar 7.20 Struktur resonansi senyawa fenol

Akibat resonansi ini, maka seolah-olah -OH berubah menjadi gugus keton yang tidak mungkin bereaksi dengan asam karboksilat untuk membentuk ester. Karena ester terbentuk akibat reaksi alkohol dengan asam karboksilat, bukan reaksi antara keton dan asam karboksilat.

7.5.3 Sifat oksidasi dan antioksidan senyawa fenol

Oksidasi dari senyawa fenol sederhana menghasilkan campuran kompleks. *Katekol* (*o*-dihidroksibenzen) dan *hidrokuinon* (*p*-dihidroksibenzen) dapat dioksidasi oleh oksidator lemah seperti Ag^+ atau Fe^{3+} menjadi senyawa dikarbonil yang disebut kuinon. Reaksi oksidasi ini dapat balik (*reversible*); kuinon mudah direduksi kembali menjadi senyawa hidroksil.

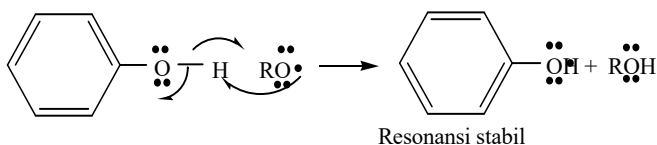
Kuinon dan hidrokuinon tersubstitusi mempunyai peranan pada sistem transportasi dalam reaksi biologi. Senyawa ini mengikuti reaksi interkonversi selular dari Fe^{3+} menjadi Fe^{2+} , reaksi yang diperlukan untuk penggunaan gas oksigen. Hidrokuinon juga digunakan dalam pencucian film fotografi untuk mereduksi ion perak menjadi logam perak.



Gambar 7.21 Oksidasi senyawa difenol

Senyawa fenol yang tersubstitusi dapat dijadikan sebagai **antioksidan** dan biasanya digunakan untuk mencegah reaksi dari radikal-radikal bebas. Dalam industri makanan, fenol yang tidak beracun dipakai sebagai radikal inhibitor disebut **zat pengawet**.

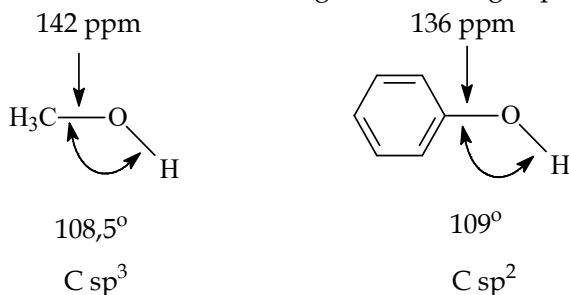
Fenol adalah antioksidan yang efektif karena dapat bereaksi dengan radikal intermediat menghasilkan radikal fenolik yang stabil dan tidak reaktif. Pembentukan radikal yang tidak reaktif ini mengakhiri proses oksidasi radikal yang tidak dikehendaki.



Gambar 7.22 Reaksi radikal senyawa fenol

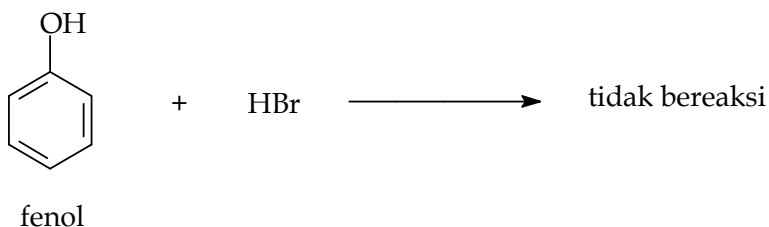
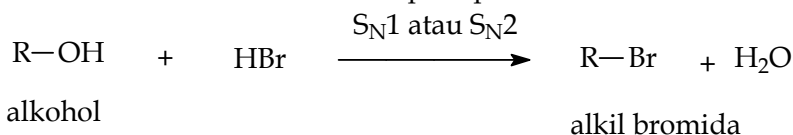
7.5.4 Sifat ikatan dan struktur kimia fenol

Bentuk hibrida atom oksigen pada fenol merupakan sp^3 hibrida dan mempunyai dua pasang elektron valensi yang tidak dipakai bersama. Hal ini sama dengan atom oksigen pada air¹.



Gambar 7.23 Perbedaan sudut molekul air dan fenol

Pada senyawa fenol ikatan yang terjadi pada karbon C adalah ikatan karbon sp^2 dan ikatan karbon sp^2 lebih kuat daripada ikatan karbon sp^3 sehingga ikatan C-O dari suatu fenol tidak mudah diputuskan. Fenol tidak dapat bereaksi secara S_N1 atau S_N2 atau reaksi-reaksi eliminasi seperti pada alkohol.



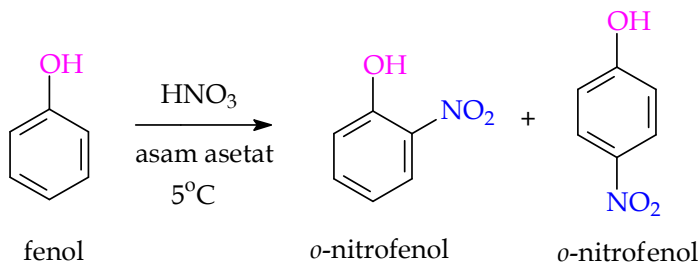
Gambar 7.24 Reaksi radikal senyawa fenol

Meskipun ikatan C-O fenol tidak mudah patah, sementara ikatan O-H mudah putus, sehingga senyawa fenol dengan $pK_a = 10$, merupakan asam yang lebih kuat dari pada alkohol atau air.

7.6 Reaksi Kimia Senyawa Fenol

7.6.1 Reaksi senyawa fenol dengan asam nitrat

Senyawa fenol dapat bereaksi dengan asam nitrat membentuk *p*-nitrofenol. Reaksi nitrasi senyawa fenol tidak memerlukan penambahan katalis asam sulfat disebabkan oleh pengaruh reaktivitas senyawa fenol yang tinggi. Reaksi nitrasi cincin senyawa fenol tersebut, disajikan pada Gambar 7.25 berikut.

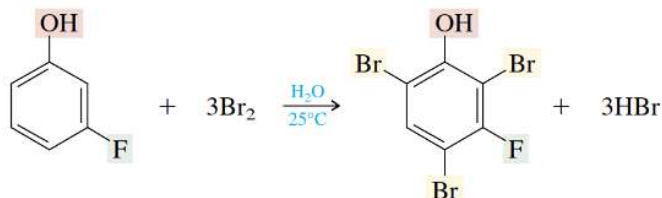


Gambar 7.25 Reaksi nitrasi senyawa fenol

Reaksi nitrasi senyawa fenol pada Gambar 7.25 mempunyai 2 produk yaitu *o*-nitrofenol dan *p*-nitrofenol disebabkan oleh gugus OH yang dimiliki senyawa fenol merupakan gugus pengarah *orto*- dan *para*-. Umumnya, produk *meta*- yang dominan, dibandingkan dengan produk *orto*-.

7.6.2 Reaksi senyawa fenol dengan gas halogen

Gugus hidroksil pada sangat kuat sebagai gugus pengaktivasi pada senyawa benzena. Substitusi aromatik elektrofilik pada senyawa fenol dapat berlangsung dengan cepat pada suhu kamar. Pembentukan senyawa monobrominasi senyawa fenol mempunyai rendemen yang tinggi pada temperatur rendah. Pada kasus lain, reaksi brominasi senyawa *m*-florofenol pada pelarut non polar 1,2-dikloroetana, sebagaimana disajikan pada Gambar 7.26 berikut¹.

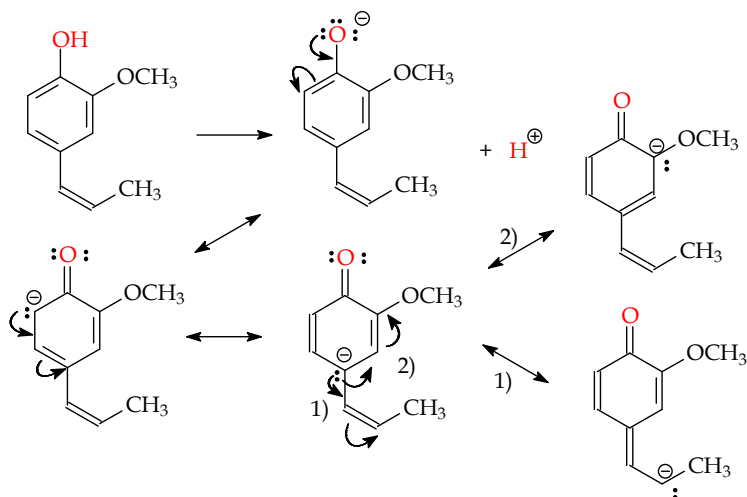


Gambar 7.26 Reaksi brominasi senyawa *m*-florofenol¹

Senyawa *m*-florofenol dapat bereaksi dengan gas halogen membentuk 2,4,6-trihalofenol. Salah satu contoh adalah reaksi senyawa *m*-florofenol dengan gas bromida membentuk senyawa 2,4,5-tribromo-3-florofenol sebagaimana yang disajikan pada Gambar 7.26.

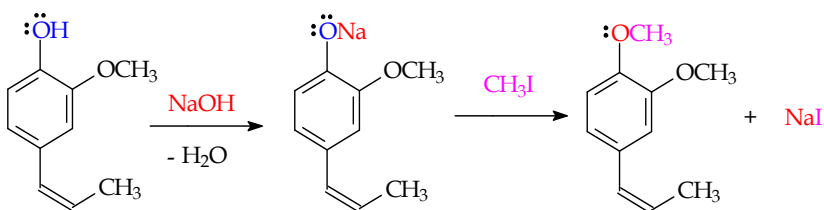
7.6.3 Reaksi senyawa fenol dengan basa kuat

Senyawa fenol dapat bereaksi baik dengan basa kuat seperti NaOH membentuk garam natrium fenoksida. Salah satu bukti bahwa senyawa fenol dapat bereaksi dengan basa kuat adalah dapat dilihat pada reaksi senyawa eugenol dengan NaOH membentuk garam natrium eugenolat. Senyawa eugenol memiliki -OH terikat pada rantai benzena. Saat ikatan hidrogen-oksigen pada eugenol terputus, didapatkan ion eugenoksida yang mengalami delokalisasi. Skema reaksi pembentukan ion eugenoksida tersebut seperti Gambar 7.27 berikut.



Gambar 7.27 Skema reaksi pembentukan ion eugenoksida

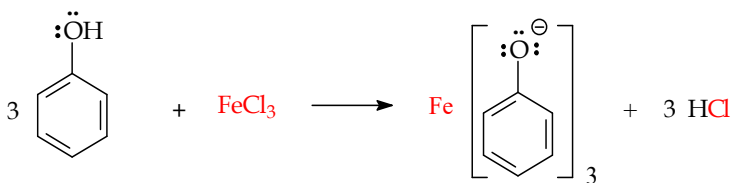
Berdasarkan skema reaksi di atas terlihat jelas bahwa ion eugenoksida mempunyai kestabilan tinggi yang disebabkan oleh adanya resonansi. Ion eugenoksida sebagai nukleofil menyerang kation sodium (Na^+) membentuk sodium eugenolat. Selanjutnya, sodium eugenolat bereaksi dengan metil iodida atau reagen lainnya yang sesuai. Mekanisme pembentukan sodium eugenolat dapat digambarkan sebagai berikut.



Gambar 7.28 Skema reaksi pembentukan ion eugenoksida

7.6.4 Reaksi fenol dengan FeCl_3

Pada percobaan terjadi perubahan warna pada fenol yang ditambahkan FeCl_3 yang asalnya berwarna kuning kemudian berubah menjadi warna coklat. Sedangkan pada etanol yang ditambahkan FeCl_3 tidak mengalami perubahan. Hal ini membuktikan bahwa senyawa fenol terdapat gugus fenoksida (PhO^-). Sedangkan pada alkohol tidak terdapat gugus alkoksida (RCO^-). Perubahan warna kuning menjadi coklat kemerahan menunjukkan ion fenoksida membentuk senyawa kompleks dengan kation Fe^{3+} sesuai skema reaksi di bawah ini.



berwarna coklat kemerahan

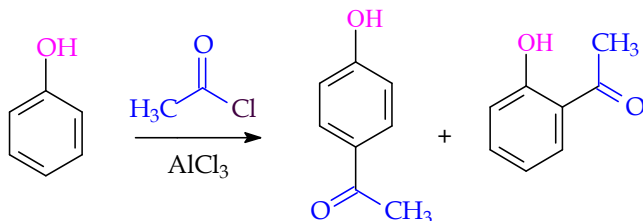
Gambar 7.29 Reaksi fenol dengan FeCl_3

Pada senyawa fenol terdapat gugus fenoksida dalam keadaan stabil, sedangkan senyawa aldehid dan keton bentuk yang stabil adalah gugus keto. Pada fenol bila molekul berada dalam bentuk keto, maka stabilisasi resonansi ring akan terganggu, dan oleh karena itu fenol lebih menyukai bentuk enol, sehingga dalam tes tersebut fenol menunjukkan uji yang positif terhadap FeCl_3 sedangkan alkohol tidak menunjukkan uji yang positif karena tidak mengandung gugus enol.

7.6.5 Reaksi fenol dengan asil klorida

Reaksi senyawa fenol dengan asil klorida (RCOCl) melalui dua jenis arah reaksi yaitu melalui cincin aromatik (C-asilasi) dan melalui gugus hidroksi (O-asilasi). Reaksi asilasi senyawa fenol melalui cincin aromatik karena disebabkan oleh gugus

fungsi OH merupakan pengarah *orto*- dan *para*-, sedangkan asilasi senyawa fenol melalui gugus OH, karena adanya anion fenoksida dan kation gugus asil. Reaksi asilasi senyawa fenol memenuhi kaidah reaksi asilasi Fridel-Crafts sebagaimana disajikan pada Gambar 7.30 berikut.

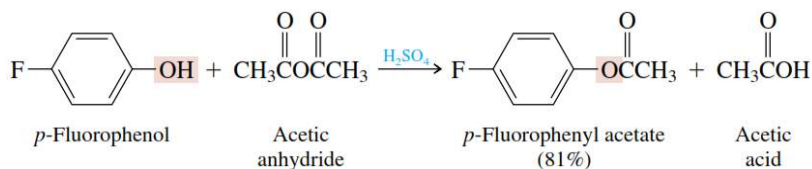


Gambar 7.30 Reaksi asilasi senyawa fenol dengan asil klorida

Pada reaksi asilasi senyawa fenol dengan asil klorida yang dibantu oleh katalis AlCl_3 menghasilkan dua produk yaitu senyawa *p*-hidroksiasetofenon (74%) dan senyawa *o*-hidroksiasetofenon (26%)¹. Hal tersebut diakibatkan oleh gugus hidroksil merupakan pengarah *orto*- dan *para*-.

7.6.6 Reaksi senyawa fenol dengan asetat anhidrida

Reaksi asilasi senyawa fenol dengan asetat anhidrid dapat berlangsung dengan baik, seperti halnya reaksi asilasi senyawa fenol dengan asil klorida. Salah satu contoh reaksi asilasi tersebut adalah reaksi senyawa *p*-florofenol dengan asetat anhidrid menghasilkan senyawa *p*-florofenilasetat (81%) dan asam setat¹. Reaksi asilasi tersebut menggunakan katalis H_2SO_4 sebagaimana disajikan pada Gambar 7.31 berikut.

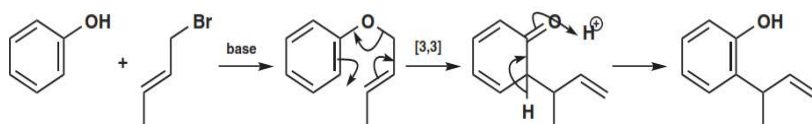


Gambar 7.31 Reaksi asilasi senyawa fenol dengan asetat anhidrid¹

7.6.7 The Claisen rearrangement terhadap senyawa fenol

Sintesis senyawa turunan fenol melalui reaksi *Claisen rearrangement* dari bahan dasar senyawa fenol dengan senyawa alil halida. Sebelum terbentuk produk turunan fenol, lebih dahulu terbentuk senyawa antara dari proses *sigmatropic rearrangement* membentuk gugus keto-enol dan selanjutnya posisi alil secara *orto* dari gugus OH yang terbentuk kembali setelah melalui proses penataan ulang⁶. Proses reaksi *Claisen*

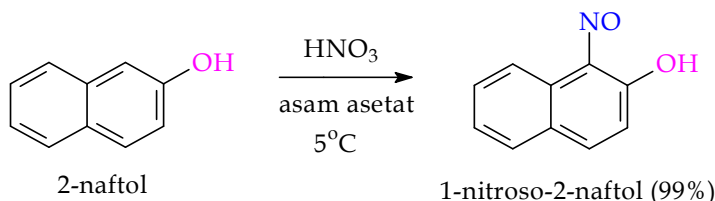
rearrangement tersebut secara lengkap disajikan pada Gambar 7.32 berikut.



Gambar 7.32 Reaksi *Claisen rearrangement* dalam sintesis turunan senyawa fenol

7.6.8 Reaksi nitrosasi senyawa fenol dengan sodium nitrat

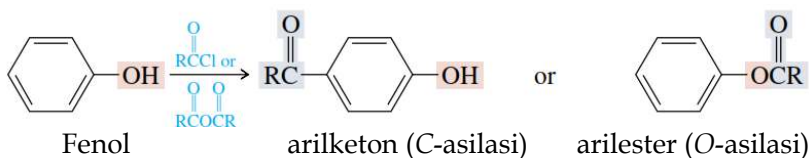
Reaksi senyawa sodium nitrat (NaNO_2) diawali dengan pembentukan ion nitrosonium ($\text{NO}^+/\text{}^+\text{NO}$ terjadi resonansi), kemudian bereaksi dengan fenol membentuk senyawa nitrosofenol. Reaksi berlangsung dengan katalis $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ pada suhu 0°C . Reaksi secara lengkap ditampilkan pada Gambar 7.33 berikut.



Gambar 7.33 Reaksi nitrosasi senyawa fenol dengan asam nitrat

7.6.9 Reaksi asilasi senyawa fenol

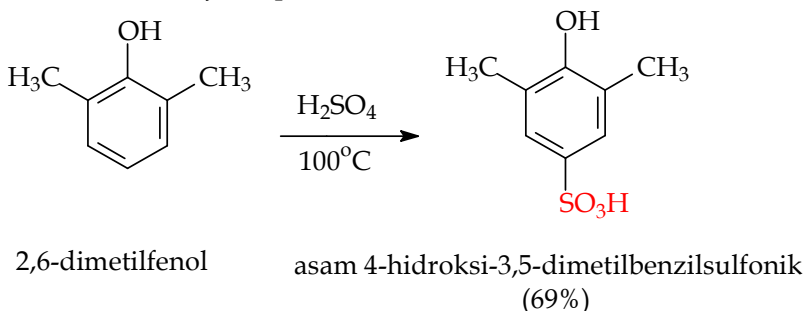
Senyawa fenol atau turunan fenol dapat mengalami reaksi asilasi terhadap gugus aril maupun gugus hidroksil yang biasa disebut C-asilasi dan O-asilasi. Reaksi O-asilasi telah dijelaskan pada sub bab 7.6.6 sehingga pada sub bab ini khusus membahas kerangka umum reaksi C-asilasi dan O-asilasi, serta contoh reaksi C-asilasi saja. Reaksi C-asilasi mengikuti reaksi Friedel Crafts menggunakan pereaksi asil klorida dan asam asetat anhidrida dengan katalis aluminium klorida. Jika tidak menggunakan katalis aluminium klorida, maka reaksi yang terjadi adalah reaksi O-asilasi¹. Skema reaksi C-asilasi dan O-asilasi ditunjukkan oleh Gambar 7.34 berikut.



Gambar 7.34 Reaksi C-asilasi dan O-asilasi senyawa fenol

7.6.10 Reaksi sulfonasi senyawa fenol

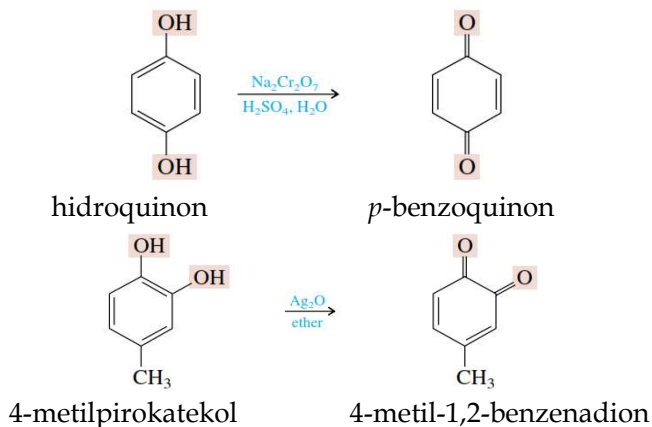
Reaksi sulfonasi terhadap senyawa fenol atau turunan senyawa fenol terjadi dengan menggunakan reagen asam sulfat pada suhu 100°C. Reaksi sulfonasi terhadap senyawa fenol atau turunan senyawa fenol tersebut dapat dicontohkan pada reaksi senyawa 2,6-dimetilfenol menggunakan reagen asam sulfat pada suhu 100°C yang dapat menghasilkan senyawa asam dimetil sulfonikbenzena. Secara lengkap reaksi sulfonasi senyawa 2,6-dimetilfenol disajikan pada Gambar 7.35 berikut.



Gambar 7.35 Reaksi sulfonasi senyawa fenol

7.6.11 Reaksi oksidasi senyawa fenol

Reaksi oksidasi senyawa fenol dapat dilakukan dengan mereaksikan senyawa hidroquinon (1,4-benzenadiol) dengan reagen $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ katalis asam sulfat dan H_2O . Selain reagen tersebut reaksi oksidasi senyawa fenol dapat dilakukan menggunakan reagen silfer oksida (Ag_2O) dalam pelarut eter. Skema reaksi oksidasi senyawa 1,4-benzenadiol dan 4-metilpirokatekol (4-metil-1,2-benzenadiol) disajikan pada Gambar 7.36 berikut.



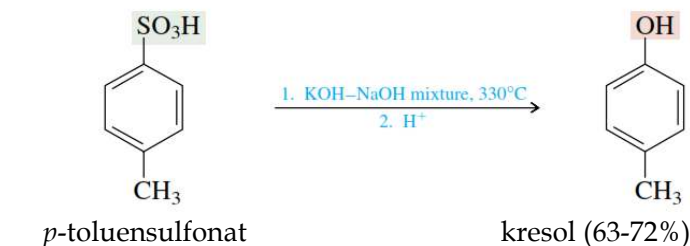
Gambar 7.36 Reaksi oksidasi senyawa fenol

7.7 Sintesis Senyawa Fenol

Senyawa fenol dapat disintesis dari berbagai bahan dasar, di antaranya melalui : (1) reaksi gugus fungsi ion sulfat ($-\text{SO}_3\text{H}$) dengan campuran $\text{KOH-NaOH}/\text{H}^+$ pada suhu 330°C , (2) konversi gugus amina menjadi gugus $-\text{OH}$ menggunakan NaNO_2 , H_2SO_4 , H_2O panas, (3) substitusi gugus fungsi halida menjadi gugus fungsi $-\text{OH}$ menggunakan reagen NaOH , $\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+$, (4) oksidasi isopropilbenzena melalui zat antara 1-metil-1-feniletildidroperoksida, dan (5) sintesis senyawa fenol secara alami.

7.7.1 Melalui reaksi gugus fungsi ($-\text{SO}_3\text{H}$) dengan reagen campuran $\text{KOH-NaOH}/\text{H}^+$

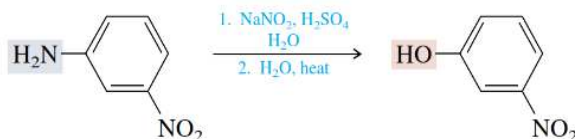
Sintesis senyawa fenol melalui reaksi gugus fungsi ($-\text{SO}_3\text{H}$) dengan reagen campuran $\text{KOH-NaOH}/\text{H}^+$ berlangsung pada 330°C . Salah satu contoh reaksi tersebut adalah reaksi senyawa *p*-toluensulfonat dengan campuran $\text{KOH-NaOH}/\text{H}^+$ pada suhu 330°C menghasilkan senyawa kresol yang memiliki rendemen sebesar 63-72%¹. Secara lengkap reaksi tersebut disajikan pada Gambar 7.37 berikut.



Gambar 7.37 Reaksi sintesis kresol dari *p*-toluensulfonat¹

7.7.2 Konversi gugus amina menjadi gugus $-\text{OH}$ menggunakan NaNO_2 , H_2SO_4 , H_2O panas

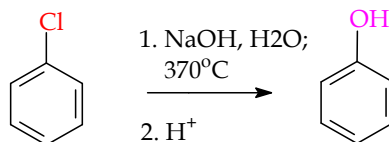
Sintesis senyawa fenol melalui konversi gugus amina menjadi gugus $-\text{OH}$ menggunakan reagen NaNO_2 , H_2SO_4 , dan H_2O panas. Reaksi tersebut merupakan reaksi hidrolisis via garam diazonium¹. Salah satu contoh reaksi yang mengikuti kaidah reaksi tersebut adalah reaksi senyawa *m*-nitroanilin dengan reagen NaNO_2 , H_2SO_4 , dan H_2O panas menghasilkan *m*-nitrofenol (81-86%)¹. Reaksi senyawa *m*-nitroanilin tersebut disajikan pada Gambar 7.38 berikut.



Gambar 7.38 Reaksi sintesis *m*-nitrofenol dari *m*-nitroanilin

7.7.3 Konversi gugus klor menjadi gugus -OH menggunakan NaOH dan $\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+$

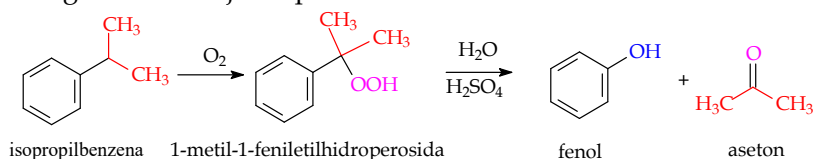
Sintesis senyawa fenol melalui substitusi gugus fungsi halida menjadi gugus fungsi -OH menggunakan reagen NaOH, $\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+$. Salah satu contoh reaksi tersebut adalah reaksi senyawa klorobenzena menggunakan reagen (1) NaOH, H_2O , dan (2) H^+ pada suhu 370°C menghasilkan senyawa fenol secara lengkap disajikan pada Gambar 7.39 berikut.



Gambar 7.39 Reaksi sintesis senyawa fenol dari klorobenzena

7.7.4 Oksidasi isopropilbenzena melalui zat antara 1-metil-1-feniletilhidroperoksida

Sintesis senyawa fenol dapat dilakukan melalui konversi gugus fungsi -isopropil ($-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) menjadi gugus OH. Reaksi tersebut merupakan reaksi oksidasi melalui zat antara hidroperoksida. Zat antara hidroperoksida ditambahkan asam sulfat untuk mengubah gugus fungsi peroksida menjadi gugus fungsi OH. Reaksi senyawa isopropilbenzena (*cumene*) menjadi campuran senyawa fenol dan aseton melalui 2 tahap reaksi sebagaimana disajikan pada Gambar 7.40 berikut.

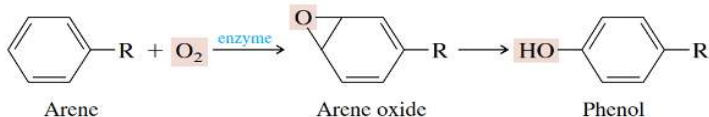


Gambar 7.40 Reaksi isopropilbenzena menjadi campuran fenol

7.7.5 Sintesis senyawa fenol secara alami

Sintesis senyawa fenol secara alami yang terjadi melalui jalur mekanisme biosintesis, di antaranya terjadi pada mamalia (*mammal*) di mana cincin aromatik seperti *arene* dilakukan reaksi hidroksilasi melalui katalis enzim membentuk *arene oksida* dan

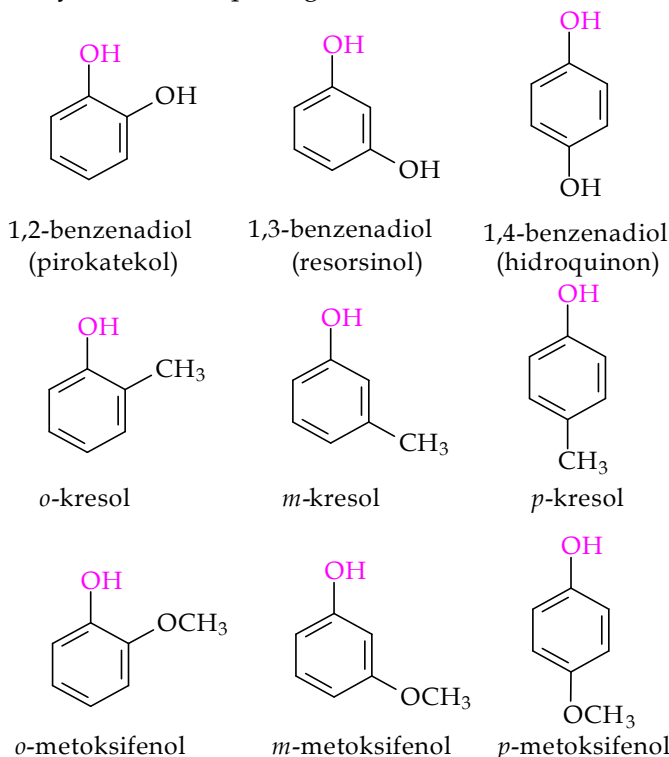
selanjutnya terbentuk fenol atau turunan fenol secara alami, sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 7.41 berikut.



Gambar 7.41 Reaksi arene menjadi turunan fenol

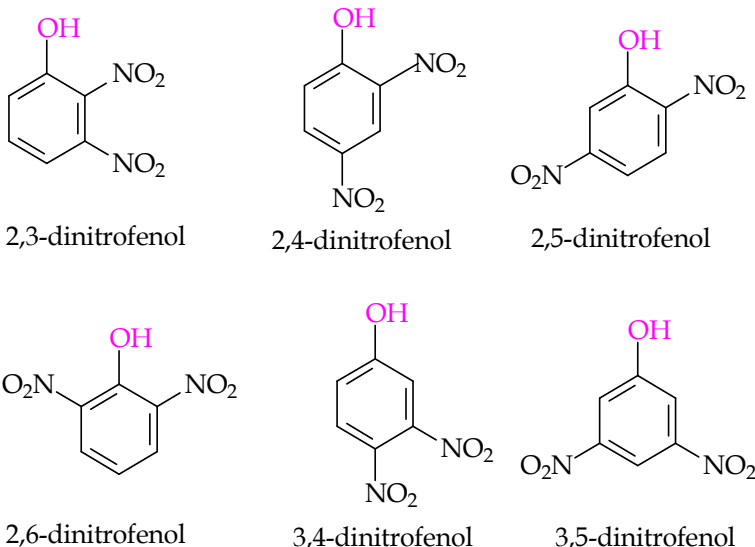
7.8 Isomeri Senyawa Fenol

Senyawa fenol mempunyai isomer adalah senyawa fenol yang mempunyai dua atau tiga gugus hidroksil dan atau yang mempunyai substituen gugus lain sehingga mempunyai posisi *orto*-, *meta*-, dan *para*-. Jumlah isomer senyawa fenol sebanyak 3 isomer, jika tidak memperhitungkan konformasi kursi dan perahu. Jika memperhitungkan konformasi kursi dan perahu mempunyai isomer yang lebih banyak, terkhusus struktur equal dan aksial (e,a). Dengan adanya substituen satu atau dua gugus menyebabkan senyawa fenol mempunyai beberapa isomer. Isomer senyawa fenol dapat digambarkan di bawah ini.



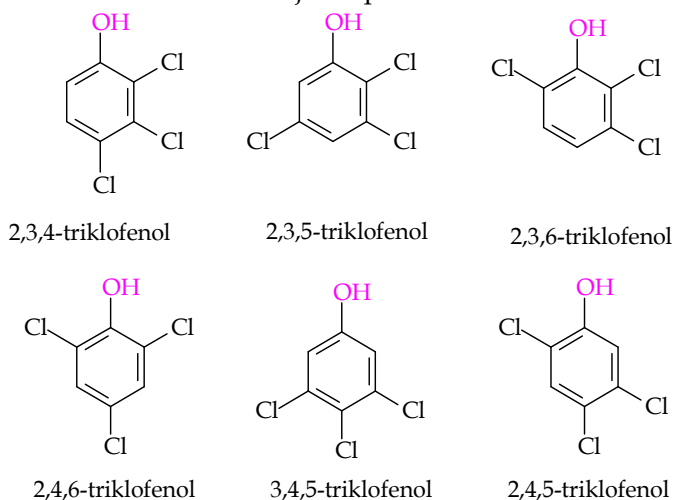
Gambar 7.42 Isomer fenol yang memiliki 1 substituen gugus lain

Isomer senyawa fenol yang memiliki dua gugus fungsi yang berbeda memiliki isomer yang lebih banyak, jika dibandingkan dengan jumlah isomer senyawa fenol yang mempunyai satu substituen. Struktur isomer tersebut disajikan pada Gambar 7.43 berikut.



Gambar 7.43 Isomer fenol yang memiliki 2 substituen gugus lain

Sedangkan isomer senyawa fenol yang mempunyai tiga gugus lain mempunyai 6 isomer, sama dengan jumlah isomer senyawa fenol yang mempunyai dua substituent gugus lain. Struktur isomer tersebut disajikan pada Gambar 7.44 berikut.



Gambar 7.44 Isomer fenol yang memiliki 3 substituen gugus lain

7.9 Sumber dan Kegunaan Senyawa Fenol

Senyawa fenol berguna dalam sintesis senyawa aromatis yang terdapat dalam batu bara. Banyak kegunaan lain yaitu dalam industri obat, bahan makanan, antioksidan, dan industri lain yang menggunakan fenol sebagai bahan dasar atau menggunakan fenol sebagai bahan tambahan.

7.10 Daftar Pustaka

1. Carey F. A., 2001, *Organic Chemistry*, 4th Ed, McGraw Hill, 2001.
2. Ho C. H., Lee C. Y., and Huang M. T., 1991, *Phenolic Compounds in Food and Their Effects on Health I: Analysis, Occurrence, and Chemistry*. New York.
3. Fraga C. G., 2010. *Plant Phenolics and Human Health: Biochemistry, Nutrition, and Pharmacology*. Copyright r 2010 by John Wiley & Sons, Inc. All rights reserved. Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey.
4. Huang M. T., Ho C. T., and Lee C. Y., 1992. *Phenolic Compounds in Food and Their Effects on Health II, Antioxidants and Cancer Prevention*, New York.
5. Omar M. M., 1991. Chapter 12. *Phenolic Compounds in Botanical Extracts Used in Foods, Flavors, Cosmetics, and Pharmaceuticals*. Washington, DC. In Book: Ho C. H., Lee C. Y., and Huang M. T., 1991, *Phenolic Compounds in Food and Their Effects on Health I: Analysis, Occurrence, and Chemistry*. New York.
6. Wyatt P. and Warren S., 2007. *Organic Synthesis: Strategy and Control*. John Wiley & Sons Ltd.
7. Fessenden R. J., J. S. Fessenden/Pudjaatmaka, A. H., 1986. *Kimia Organik*, terjemahan dari *Organic Chemistry*, 3rd Edition), Erlangga, Jakarta.
8. Allinger, N. L. et. al, 1976 *Organic Chemistry*, 2 nd edition, Worth Printing, Inc., New York
9. Hart H. /Suminar Achmad; (1987), *Kimia Organik, Suatu Kuliah Singkat*. Jakarta: Penerbit Erlangga.
10. Morrison & Boyd, 1970., *Organic Chemistry*, 2nd. Ed., Worth Publishers, Inc.
11. Salomons, T.W., (1982) *Fundamentals of Organic Chemistry*., John Willey & Sons. Inc., Canada.

12. Sabirin Matsjeh., (1993)., *Kimia Organik Dasar I*, Depdikbud, Direktorat Jendral Pendidikan Tinggi, Proyek Pembinaan Tenaga Kependidikan Pendidikan Tinggi.

BAB 8

SENYAWA ETHER

8.1 Pengantar

8.2 Klasifikasi Senyawa Eter

8.3 Tata Nama Senyawa Eter

8.4 Sifat Fisik dan Karakteristik Senyawa Eter

8.5 Sifat Kimia Senyawa Eter

8.6 Reaksi Kimia Senyawa Eter

8.7 Sintesis Senyawa Eter

8.8 Isomeri Senyawa Eter

8.9 Sumber dan Kegunaan Senyawa Eter

8.10 Daftar Pustaka

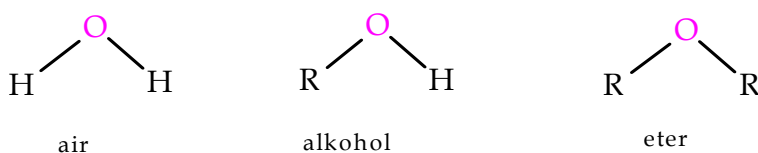
8.1 Pengantar

Pada Bab 7 telah dipelajari materi khusus tentang fenol. Pada bab 8 ini akan membahas senyawa eter mengandung gugus dua alkil (-R) yang terikat pada oksigen tunggal. Gugus fungsional dari eter disebut gugus fungsi alkoksi (RO-) atau fenoksi (ArO-). Senyawa organik mempunyai gugus fungsi alkoksi (RO-) yang menggantikan satu atau lebih atom H pada senyawa alkana. Materi dalam bab 8 ini sangat erat kaitannya dengan bab-bab sebelumnya yaitu senyawa fenol dan alkohol. Dalam bab ini disajikan prinsip dan sifat-sifat gugus alkoksil (R-O-), tata nama dari senyawa eter, penggolongan, sifat-sifat fisik serta reaksi-reaksi yang terjadi pada eter, serta kegunaan senyawa eter. Senyawa eter yang umumnya dikenal sebagai anestetik, pada dasarnya merupakan salah satu kelompok senyawa eter, yaitu dietil eter.

Eter yang dikenal sebagai anestetik umum, pada dasarnya merupakan salah senyawa dari satu kelompok senyawa eter,

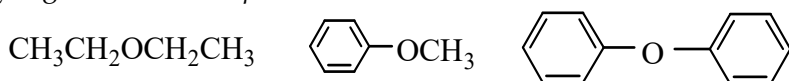
yaitu dietil eter. Secara umum suatu eter merupakan dua gugus organik yang dihubungkan oleh atom oksigen, sehingga sering dituliskan sebagai gugus $R-O-R'$, R dapat berupa gugus yang sama atau gugus berbeda¹.

Senyawa eter terbentuk dari dua gugus organik yang dihubungkan oleh oksigen, yaitu dua gugus alkil, dua gugus aril, atau gugusnya alkil dan aril yaitu dengan struktur $R-O-R$, $Ar-O-R$, dan $Ar-O-Ar$, di mana R : alkil dan Ar : fenil/aril atau gugus aromatik lainnya. Gugus fungsional dari eter disebut gugus alkoksi. Gambaran secara umum hubungan struktur senyawa air, alkohol, dan senyawa eter dapat disajikan dalam Gambar 8.1 berikut.



Gambar 8.1 Hubungan struktur senyawa air, alkohol, dan eter

Suatu epoksida adalah eter dengan tiga cincin karena mengandung tiga cincin, epoksida lebih reaktif dari pada eter siklik atau eter rantai terbuka lainnya. Karena kereaktifan ini, hanya beberapa zat yang terdapat di alam mengandung cincin epoksida. Contoh yang menarik dari senyawa epoksida alam adalah perangsang seks dari serangga *gipsi betide* suatu senyawa yang dinamakan *disparlur*.



Gambar 8.2 Struktur senyawa dietil eter, etil fenil eter, dan difenil eter

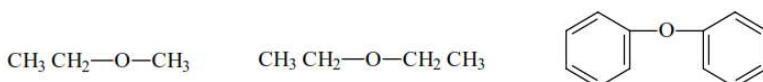
Pada umumnya kegunaan senyawa eter diantaranya sebagai biasanya digunakan sebagai pelarut senyawa-senyawa organik. Selain itu dietil eter banyak digunakan sebagai zat anestesi (obat bius) di rumah sakit. Senyawa metil *t*-butileter (MTBE) digunakan untuk menaikkan angka oktan mesin menggantikan kedudukan TEL/TML, sehingga diperoleh bensin yang ramah lingkungan, sebab tidak menghasilkan debu timbal (Pb^{2+} seperti bila digunakan TEL/TML).

8.2 Klasifikasi Senyawa Eter

Senyawa eter mempunyai atom oksigen yang bervalensi dua, kedua-duanya berikatan dengan karbon (C-O-C). Bentuk senyawa tersebut merupakan senyawa eter.

8.2.1 Senyawa eter

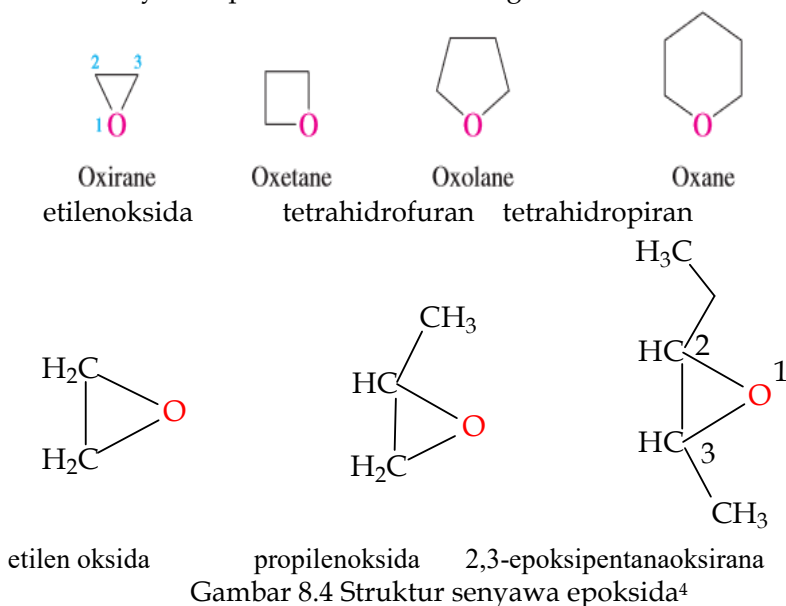
Senyawa yang mempunyai dua gugus organik yang melekat pada atom O tunggal. Senyawa eter R_1-O-R_2 ; $R-O-Ar$; atau Ar_1-O-Ar_2 ; di mana R: alkil; $R_1=R_2$; eter sederhana/simetrik, $R_1 \neq R_2$; campuran/simetrik. Eter yang dikenal sebagai anestetik umum, pada dasarnya merupakan salah satu senyawa dari satu ter, yaitu dietil eter. Secara umum suatu eter merupakan dua gugus organik yang dihubungkan oleh atom oksigen, sehingga sering dituliskan seperti rumus umum eter di atas. Beberapa contoh senyawa eter dapat disajikan dalam Gambar 8.3 berikut.



Gambar 8.3 Berturut-turut senyawa etilmetileter, dietileter, dan difenileter

8.2.2 Senyawa epoksida

Senyawa epoksida merupakan senyawa siklik memiliki cincin beranggota 3 termasuk satu atom oksigen. Beberapa contoh senyawa epoksida di antara sebagai berikut⁴.



Gambar 8.4 Struktur senyawa epoksida⁴

Senyawa-senyawa pada Gambar 8.4 merupakan senyawa eter siklis yang mirip formula strukturnya dengan senyawa crown eter.

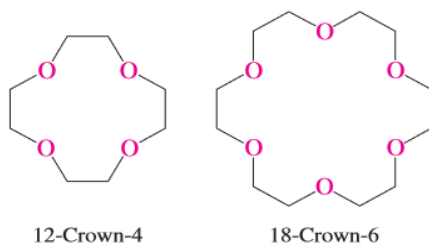
8.2.3 Senyawa eter mahkota

Eter mahkota adalah eter siklik yang strukturnya terdiri dari satuan berulang $-OCH_2CH_2-$ yang diturunkan dari 1,2-etanadiol. Senyawa ini diberi nama sebagai x-Crown-y, dengan x adalah jumlah atom dalam cincin dan y adalah jumlah atom oksigen dalam cincin. Eter mahkota disintesis pertama kali oleh Luthringhans tahun 1937 diturunkan dari resorsinol, sedangkan Adam dan Witchill pada tahun 1941 mensintesis eter mahkota dari hidrokuinon¹.

Eter mahkota (crown ether) termasuk dalam salah satu kelompok senyawa makrosiklik. Eter mahkota dapat digunakan sebagai pereaksi pengompleks suatu kation logam. Kemampuan eter mahkota sebagai pengompleks ion berhubungan dengan jejari kavitas (*cavity*) eter mahkota dan diameter kation logam. Kajian eksperimental tentang penggunaan eter mahkota sebagai pengompleks ion biasanya juga didasarkan pada tetapan kesetimbangan atau tetapan kestabilan kompleks.

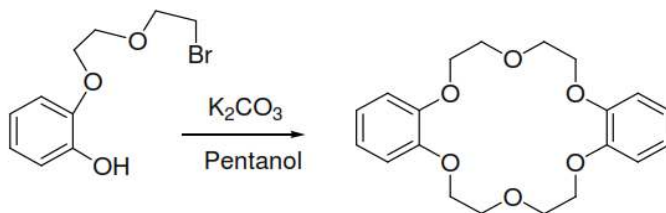
Eter mahkota (*crown ether*) merupakan salah satu kelompok senyawa makrosiklik. Kemampuan eter mahkota mengikat ion tertentu secara selektif mendapatkan perhatian utama karena dapat diterapkan untuk berbagai keperluan. Eter mahkota telah digunakan secara luas sebagai katalis transfer fasa dalam sintesis polimer, dalam sintesis organik, untuk elektroforesis penyusun membran elektrodaselektif ion dan ekstraksi kation. Luasnya aplikasi eter mahkota diberbagai bidang mengakibatkan penelitian mengenai senyawa ini semakin meningkat baik secara eksperimen maupun teori⁴.

Eter mahkota adalah salah satu jenis senyawa makrosiklik yang atom oksigennya berfungsi sebagai donor elektron dalam pembentukan kompleksnya. Umumnya interaksi yang terjadi adalah interaksi dipol-dipol antara atom-atom oksigen dari cincin eter mahkota dan kation yang bersifat asam dari substrat. Interaksi antara kation dan eter mahkota juga dipengaruhi kepadatan elektron selain oleh radius ion dan kavitas eter mahkota. Dengan demikian, hal ini juga menjelaskan kekuatan interaksi di antara logam-logam yang masuk ke dalam eter mahkota. Penamaan eter mahkota sesuai dengan "jumlah atom karbon dan oksigen-crown-jumlah atom oksigen". Penamaan eter mahkota tersebut dapat dilihat pada Gambar 8.5 berikut⁴.



Gambar 8.5 Penamaan senyawa eter mahkota

Beberapa contoh eter mahkota yang merupakan senyawa heterosiklik yang dapat disintesis dengan pengulangan satuan $[-CH_2CH_2-O-]$. Senyawa tersebut dapat dinamakan 18-Crown-6 di mana senyawa eter mahkota tersebut terdiri dari 6 satuan etilenoksi yang lebih jelasnya disajikan pada Gambar 8.6 skema sintesis berikut.

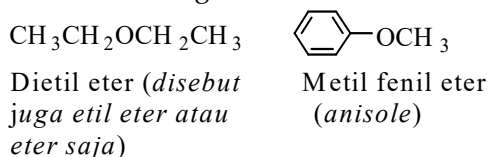


Gambar 8.6 Sintesis senyawa eter mahkota 18-Crown-6

8.3 Tata Nama Senyawa Eter

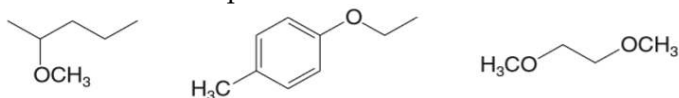
Senyawa eter diberi nama dari setiap alkil atau aril/fenil yang diurutkan berdasarkan abjad ditambah kata eter. Eter sederhana biasanya disebut dengan nama trivial. Pada nama-nama senyawa di bawah ini digunakan gugus alkil atau aril/fenil yang terikat pada oksigen dan ditambahkan kata *eter*. Aturan tata nama senyawa eter dapat diringkas sebagai berikut.

1. Pada eter sederhana dengan menyebut kedua alkil/aril/fenil terlebih dahulu lalu diikuti dengan kata "*eter*". Umumnya disebut alkil eter. Jika memiliki kedua gugus yang sama dinamakan dialkil eter sebagaimana contoh berikut².



Gambar 8.7 Penamaan eter sederhana

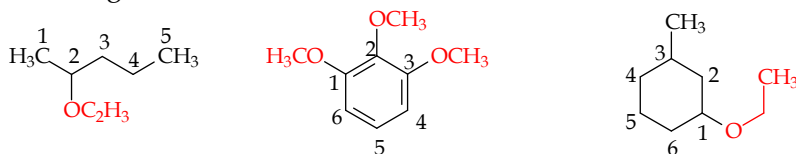
2. Dalam struktur yang lebih kompleks, dipakai sistem IUPAC. Pada sistem ini, seringkali gugus -OR yang lebih sederhana dianggap sebagai cabang (subtituen) yang disebut diberi nama alkoksi dari suatu rantai utama alkana, dengan penamaan dirangkai menjadi "**alkoksialkana, alkoksialkena, dan alkoksiarene**". Rantai karbon terpendek yang mengikat gugus fungsi -O- ditetapkan sebagai gugus fungsi alkoksi. Rantai karbon yang lebih panjang diberi nama sesuai senyawa nama alkana. Penyebutan gugus -OR yang lebih sederhana tersebut seperti di bawah ini².



2-metoksipentana etoksimetilbenzena dimetoksietana

Gambar 8.8 Penamaan eter kompleks secara IUPAC

3. Suatu gugus alkoksil ditulis sebagai suatu awalan substitusi, seperti juga metil atau halogen. Penomoran dimulai dari C ujung yang terdekat dengan posisi gugus fungsi sehingga C yang mengandung gugus fungsi mendapat nomor terkecil. Contoh penamaan senyawa eter yang lebih kompleks adalah sebagai berikut.



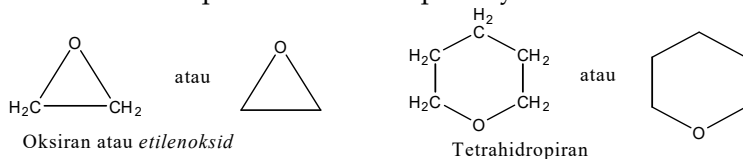
2-etoksi-pentana

1,2,3-trimetoksi-benzena

1-etoksi-3-metil-sikloheksana

Gambar 8.9 Penamaan senyawa eter siklis

4. Aturan penamaan yang berlaku pada senyawa eter siklik mempunyai nama tersendiri yang dapat berfungsi sebagai nama induk. Penamaan senyawa siklik eter diberi awalan *oxa-* dan diikuti oleh nama alkilnya. Pada sistim penamaan lain, di antaranya eter siklik cincin tiga disebut *oxirane*, eter siklik cincinempat disebut *oxetane*². Untuk lebih jelasnya diberikan contoh penamaan beberapa senyawa eter.



oxasiklopropana

oxasikloheksana

Gambar 8.10 Penamaan senyawa eter siklis

8.4 Sifat Fisik dan Karakteristik Senyawa Eter

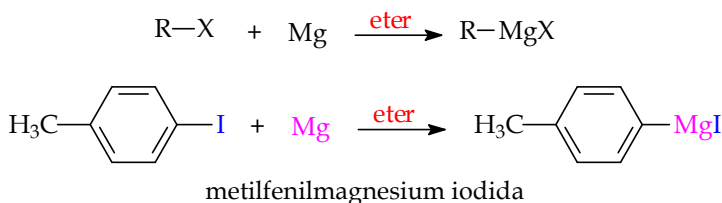
Senyawa eter merupakan senyawa dengan bau yang agak menyengat, tidak berwarna, non polar, mempunyai massa jenis lebih kecil dari pada air dan mempunyai titik didih yang hampir sama dengan alkana pada jumlah atom C yang sama. Tidak dapat membentuk ikatan hidrogen dengan sesama molekul eter, tetapi dapat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

Senyawa dimetil eter cukup larut dalam air, tetapi eter yang lebih tinggi kelarutan semakin berkurang dan semakin sukar. Eter digunakan sebagai pelarut organik non polar, karena bersifat *innert*, tidak bereaksi dengan asam dan basa encer, tidak bereaksi dengan reagen pengoksidasi dan pereduksi yang umumnya digunakan dalam kimia organik dan tidak bereaksi dengan logam Na yang hampir sama dengan alkohol. Senyawa etil eter sering digunakan sebagai pelarut dalam ekstraksi senyawa bahan alam karena mempunyai titik didih yang rendah sehingga dapat dipisahkan dari ekstraknya.

8.4.1 Titik didih, kelarutan, dan wujud senyawa eter

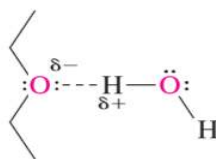
Air, alkohol, fenol, dan eter semua mengandung atom oksigen sp^3 orbital hibrid. Perbedaan dari senyawa-senyawa tersebut adalah eter mempunyai dua gugus organik yang terikat pada oksigen. Sifat-sifat fisik secara umum senyawa eter di antaranya sebagai berikut:

1. Senyawa dimetil eter $(CH_3)_2O$ berwujud gas, sedangkan senyawa dietil eter $(C_2H_5)_2O$ sampai dengan senyawa $(C_{16}H_{33})_2O$ berwujud cair.
2. Titik didih rendah, jika dibandingkan dengan alkohol pada jumlah atom C yang sama, karena tidak mempunyai ikatan hidrogen sehingga mudah menguap.
3. Sulit larut dalam air, karena kepolarannya rendah, tetapi eter dengan BM rendah seperti dietil eter mempunyai momen dipol (D) = 1,2 larut dalam air sebesar 7,5 gram/100 mL air⁴. Semakin banyak atom C senyawa eter semakin sulit larut dalam air.
4. Sebagai pelarut yang baik senyawa-senyawa organik yang tak larut dalam air di antaranya sebagai pelarut dalam pembuatan pereaksi Grignard, sebagaimana dalam reaksi berikut.



Gambar 8.11 Pembuatan pereaksi Grignard

5. Bersifat anestetik (membius).
6. Senyawa dimetil eter berwujud gas
7. Senyawa dietil eter sampai dengan $(\text{C}_{16}\text{H}_{33})_2\text{O}$ berwujud cair.
8. Eter dapat bercampur baik dengan alkohol.
9. Titik didih senyawa eter hampir sama dengan titik didih senyawa hidrokarbon yang hampir setara BM-nya. Sebagai contoh senyawa dietileter (BM 74) mempunyai titik didih $34,6^\circ\text{C}$, dan senyawa *n*-pentana (BM 72) mempunyai titik didih 36°C .
10. Tidak adanya gugus fungsi $-\text{OH}$, eter menyerupai alkana dalam gaya dispersi adalah kontributor utama untuk atraksi antar molekul. Meskipun eter memiliki momen dipol yang signifikan ($D=1,2$), fakta bahwa titik didihnya lebih dekat dengan alkana dari pada alkohol memberitahu kita bahwa gaya tarik dipol-dipol sangat lemah. Di sisi lain, eter memiliki oksigen terpolarisasi negatif yang dapat mengikat hidrogen ke $-\text{OH}$ proton air. Lebih jelasnya pembentukan ikatan hidrogen sebagai berikut.



Gambar 8.12 Ikatan hidrogen senyawa eter

Ikatan hidrogen semacam itu menyebabkan eter larut dalam air hingga kira-kira sama dengan alkohol dengan ukuran dan bentuk yang sama. Alkana tidak dapat mengikat ikatan hidrogen dengan air. Peta potensial elektrostatik dietil eter, air, dan kompleks berikatan hidrogen yang terbentuk di antara keduanya⁴.

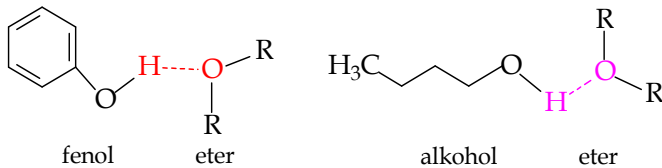
8.4.2 Sifat warna, bau, racun dan eksplosif eter

Senyawa eter mudah terbakar dan pada umumnya bersifat racun. Cairan eter tidak berwarna, bau khas yang mengakibatkan rasa pusing, sangat mudah menguap, dan muda terbakar.

8.5 Sifat Kimia Senyawa Eter

Berdasarkan strukturnya dapat dijelaskan sifat-sifat kimia senyawa eter, di antaranya sebagai berikut.

1. Antara sesama senyawa eter tidak dapat berikatan hidrogen, karena tidak mengandung atom hidrogen yang berikatan langsung dengan atom oksigen.
2. Walaupun senyawa eter tidak memiliki atom hidrogen yang berikatan langsung dengan atom oksigen, tetapi senyawa eter dapat berikatan hidrogen dengan senyawa air, fenol, dan alkohol, sebagaimana dalam Gambar 8.13 berikut.

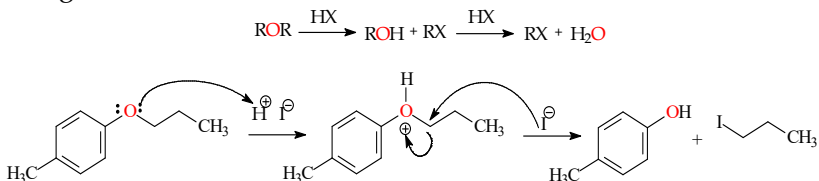


Gambar 8.13 Ikatan hidrogen antara eter dengan fenol dan alkohol

8.6 Reaksi Kimia Senyawa Eter

8.6.1 Reaksi senyawa eter dengan Asam Halida (HX)

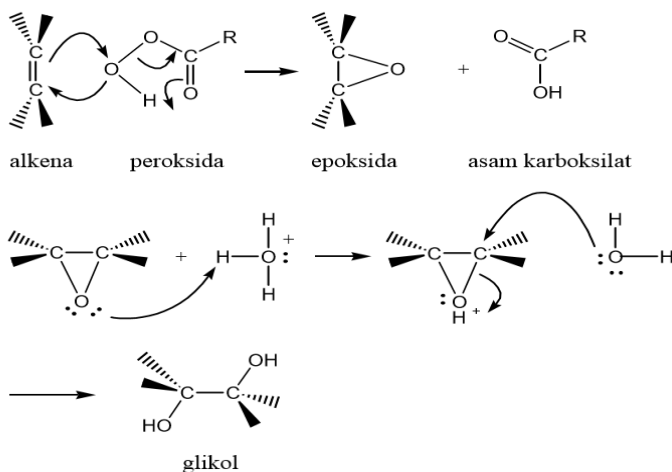
Senyawa eter dapat bereaksi dengan senyawa asam halida di antaranya dengan asam iodida (HI), asam bromida (HBr), dan asam klorida (HCl). Sedangkan asam florida tidak dapat bereaksi dengan senyawa eter³. Skema umum reaksi tersebut adalah sebagai berikut.



Gambar 8.14 Reaksi eter dengan asam iodida

8.6.2 Reaksi epoksidasi dengan senyawa alkena

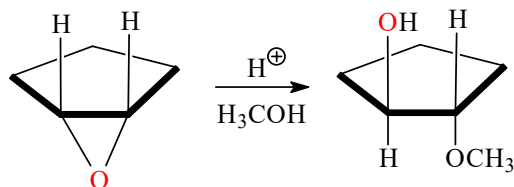
Senyawa alkena dapat bereaksi dengan suatu peroksida menghasilkan senyawa siklik yang disebut epoksida (oksiran), dan bila reaksi diteruskan dengan hidrolisis menggunakan katalis asam, maka akan diperoleh senyawa diol (glikol). Reaksi antara alkena dengan peroksida merupakan reaksi adisi, sedangkan reaksi antara epoksida dengan air akan menghasilkan senyawa glikol yang gugus OH-nya berseberangan. Mekanisme reaksi epoksidasi tersebut dapat digambarkan sebagai berikut.



Gambar 8.15 Mekanisme reaksi epoksidasi senyawa alkena

8.6.3 Reaksi epoksidasi dengan senyawa asam

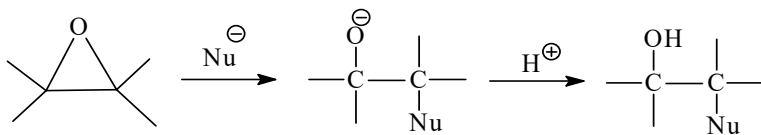
Senyawa epoksida lebih reaktif dibanding senyawa eter yang lain. Epoksida siklis dapat bereaksi dengan senyawa asam dalam pelarut metanol membentuk senyawa yang mempunyai gugus eter dan gugus alkohol yang dapat dilihat dengan jelas pada Gambar 8.16 berikut³.



Gambar 8.16 Reaksi epoksida siklis dengan asam dalam pelarut metanol

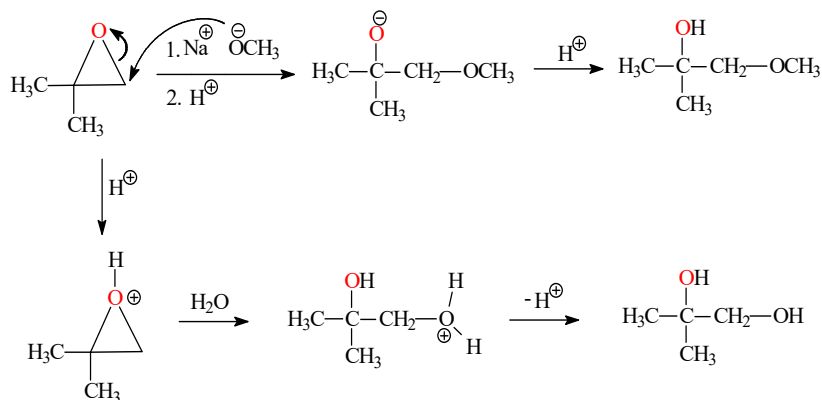
8.6.4 Reaksi epoksida dengan asam halida

Senyawa epoksida dengan senyawa asam bromida melalui mekanisme substitusi bimolekuler (S_N2) melalui ion pseudo karbokation yang menghasilkan produk *trans*- (anti adisi). Ilustrasi mekanisme sebagaimana disajikan pada Gambar 8.17 berikut³.



Gambar 8.17 Mekanisme reaksi epoksida dengan asam halida

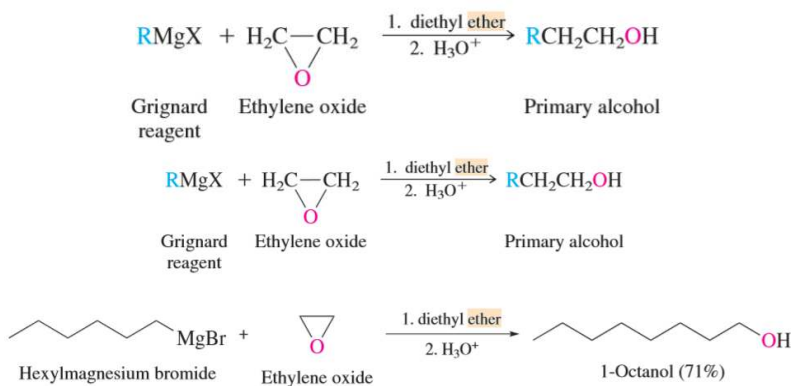
Senyawa epoksida cincin tiga bereaksi dengan elektrofilik melalui intermediet pseudokarbokation hal yang sama bereaksi dengan nukleofilik juga melalui pseudo karbokation karena nukleofilik langsung menyerang ke senyawa epoksida cincin tiga yang sangat reaktif. Hal tersebut dapat disajikan pada Gambar 8.18 berikut.



Gambar 8.18 Mekanisme reaksi epoksida dengan asam halida³

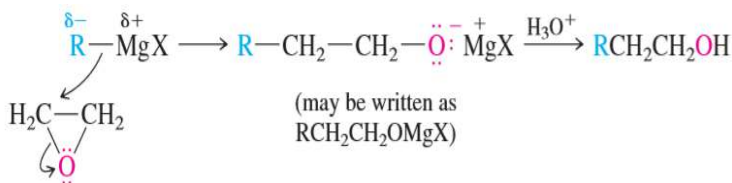
8.6.5 Reaksi epoksida dengan reagen Grignard

Senyawa epoksida dapat bereaksi dengan reagen Grignard dalam pelarut dietileter dan bantuan asam membentuk senyawa alkohol⁴.



Gambar 8.19 Reaksi senyawa epoksida dengan reagen Grignard⁴

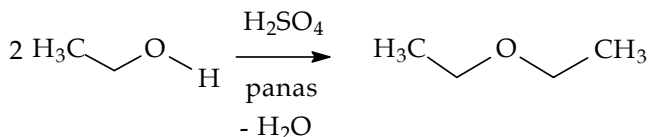
Reaksi pada Gambar 8.19 di atas dimulai dengan pemutusan ikatan C-O pada etilenoksida oleh serangan alkil (-R) yang bermuatan parsial negatif terhadap senyawa etilenoksida mengikuti pola mekanisme $\text{S}_{\text{N}}2$. Untuk lebih jelasnya dapat dilihat pada Gambar 8.20 berikut.



Gambar 8.20 Reaksi senyawa epoksida dengan reagen Grignard⁴

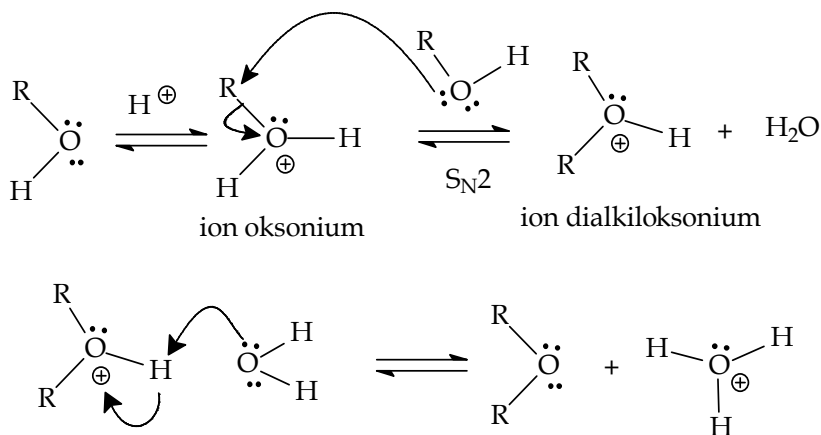
8.7 Sintesis Senyawa Eter

Pembuatan senyawa eter dapat dilakukan dalam laboratorium maupun dalam industri. Eter sederhana biasanya dapat disintesis dalam industri, misalnya senyawa dimetil eter, dietil eter, diisopropil eter, dan dibutil eter dengan cara mereaksikan alkohol dengan asam sulfat melalui reaksi dehidrasi. Pada pembuatan eter sederhana melalui reaksi dehidrasi tersebut ditandai dengan pelepasan molekul air, sebagaimana skema reaksi dalam Gambar 8.21 berikut².

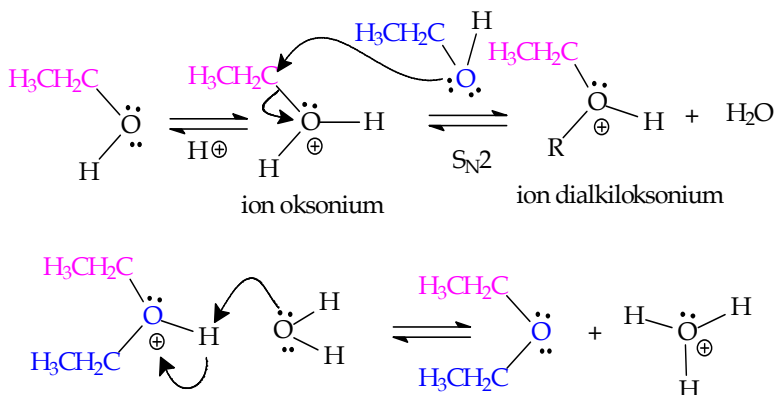


Gambar 8.21 Sintesis senyawa dietil eter

Mekanisme reaksi sintesis senyawa dietil eter, diawali dengan pembentukan ion oksonium terhadap alkohol yang terbentuk karena adanya serangan nukleofil (alkohol) terhadap proton dari katalis asam sulfat². Secara lengkap mekanisme reaksi tersebut sebagaimana disajikan pada Gambar 8.22 dan 8.23 berikut.

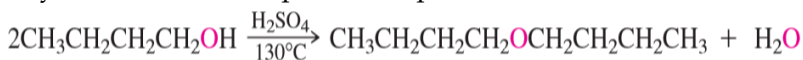


Gambar 8.22 Mekanisme reaksi umum sintesis senyawa eter



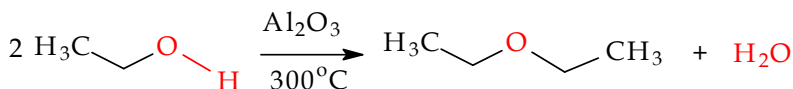
Gambar 8.23 Mekanisme reaksi sintesis senyawa dietil eter

Reaksi kondensasi lain senyawa 1-butanol dengan katalis asam sulfat pada suhu 130°C menghasilkan senyawa dibutyleter (60%). Reaksi merupakan reaksi yang dapat digunakan dalam pembuatan senyawa dibutyleter secara komersial⁴. Mekanisme reaksi serupa dengan mekanisme reaksi sintesis senyawa dietil eter pada Gambar 8.22 dan 8.23. Secara utuh reaksi sintesis senyawa dibutyleter dapat dilihat pada Gambar 8.24 berikut.



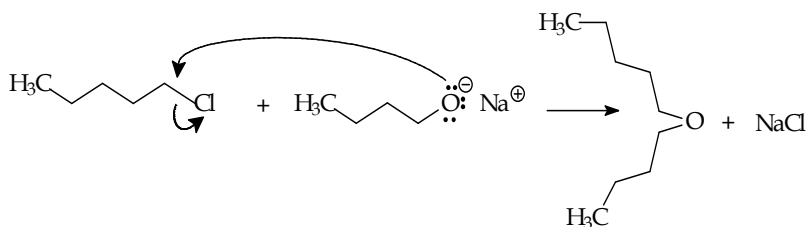
Gambar 8.24 Pembuatan senyawa dibutil eter secara komersial

Dalam industri dietil eter dibuat dari etanol dengan katalis Al_2O_3 pada suhu sekitar 300°C. Reaksi pembuatan senyawa dietil eter dalam skala industri dapat disajikan dalam Gambar 8.25 berikut.



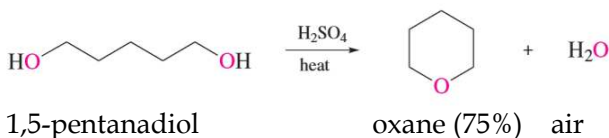
Gambar 8.25 Sintesis senyawa dietil eter dalam industri

Pembuatan senyawa eter juga dapat dilakukan melalui sintesis Williamson yaitu mereaksikan alkil halida (RX) dengan alkali alkoksida ($\text{RO}-\text{Na}^+$) atau fenoksida ($\text{Ph}-\text{Na}^+$) melalui reaksi substitusi nukleofilik dari ion alkoksida (RO^-) alkilhalida yang mempunyai muatan parsial positif. Salah satu contoh reaksi pembuatan senyawa eter tersebut dapat ditunjukkan pada Gambar 8.26 berikut.



Gambar 8.26 Sintesis Williamson senyawa eter

Eter siklis dapat disintesis dari alkanadiol, dengan bantuan katalis asam sulfat panas. Pembuatan eter siklis tersebut dapat dibuat dari alkanadiol primer, sekunder, maupun tersier⁴. Lebih jelas reaksi pembuatan eter siklis dapat dilihat pada Gambar 8.27 berikut.



Gambar 8.27 Sintesis eter siklis oxane

8.8 Isomeri Senyawa Eter

8.8.1 Isomer fungsi antara eter dan alkohol

Alkohol dan eter mempunyai rumus molekul sama tetapi gugus fungsinya berbeda. Oleh karena itu, alkohol dan eter disebut sebagai isomer fungsi. Di bawah ini dapat dilihat rumus molekul beberapa alkohol dan eter pada Tabel 8.1 berikut.

Tabel 8.1 Rumus molekul beberapa alkohol dan eter

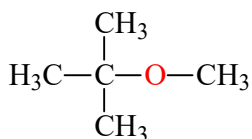
Rumus Molekul	Alkohol	Eter
C ₂ H ₆ O	C ₂ H ₅ OH	H ₃ C-O-CH ₃
C ₃ H ₈ O	C ₃ H ₇ OH	H ₃ C-O-C ₂ H ₅
C ₄ H ₁₀ O	C ₄ H ₉ OH	C ₂ H ₅ -O-C ₂ H ₅
C ₅ H ₁₂ O	C ₅ H ₁₁ OH	C ₂ H ₅ -O-C ₃ H ₇

8.9 Sumber dan Kegunaan Senyawa Eter

Banyak senyawa alam mengandung gugus eter (ROR), selain gugus fungsional lainnya. Salah satu contoh senyawa eter alami adalah senyawa tetrahidrokarbinol merupakan zat aktif utama mengandung gugus eter siklik, gugus hidroksifenol dan ikatan rangkap karbon-karbon. Senyawa tersebut berguna sebagai zat penghilang sakit kodein mengandung dua oksigen eter, di mana salah satu atom oksigen merupakan bagian dari cincin. Salah satu kegunaan senyawa eter khususnya senyawa dietil eter

adalah sebagai anestetik. Sebagai pelarut dalam memisahkan senyawa organik dalam proses isolasi senyawa bahan alam, karena senyawa eter mempunyai titik didih yang rendah dan mudah diuapkan. Dietil eter (etoksi etana) biasanya digunakan sebagai pelarut senyawa-senyawa organik. Selain itu dietileter banyak digunakan sebagai zat anastesi (obat bius) di rumah sakit, tetapi keburukannya adalah eter dapat menyebabkan iritasi pada saluran pernafasan dan dapat menyebabkan mabuk dan muntah setelah pembiusan. Sebagai pengganti dietil eter, rumah sakit kini umumnya menggunakan neotil (metil-propil eter), pentran, $\text{CH}_3\text{OCF}_2\text{CHCl}_2$, atau entran, $\text{CHF}_2\text{OCF}_2\text{CHFCl}$. Kegunaan penting dari eter adalah sebagai pelarut yang baik bagi berbagai senyawa organik karena sifatnya yang tak larut dalam air dan titik didihnya rendah (sehingga mudah dipisahkan dari campurannya). Karena mudah menguap dan lebih berat dari udara (M_r lebih tinggi), maka eter dapat mencemari ruangan.

Salah satu contoh senyawa yang digunakan untuk menaikkan angka oktan bensin adalah senyawa MTBE (Metil Tertier Butil Eter) menggantikan kedudukan TEL/TML, sehingga diperoleh bensin yang ramah lingkungan. Sebab tidak menghasilkan debu timbal (Pb^{2+} seperti bila digunakan TEL/TML). Struktur senyawa MTBE disajikan pada Gambar 8.28 berikut.



Gambar 8.28 Struktur senyawa MTBE

8.10 Daftar Pustaka

1. Fessenden, R.J., Fessenden J.S. / A. Hadyana Pudjaatmaka 198, *Kimia Organik*, terjemahan dari *Organic Chemistry*, 3rd Edition), Erlangga, Jakarta.
2. Solomons, T. W. G., 2014, *Organic Chemistry*, 11th Edition, Wiley.
3. Pranowo H. D., Siregar T. H., and Mudasir, 2003, Theoretical Study of The Effect of Water Molecule Addition on the Conformation of Substituted Dibenzo-18-Crown-6 Ether In Its Complexation With Na^+ Cation Using Semi-Empirical Method Mndo/D. *Indo J. Chem*, 3 (2): 111-117.

4. Carey F. A., 2001, *Organic Chemistry*, 4th_Ed_McGraw_Hill_2001.
5. Hidayati N., Pranowo H. D., dan Purwono B., 2017, Pemodelan Interaksi Eter Mahkota Bz15C5 Terhadap Kation Zn^{2+} Berdasarkan Metode Density Functional Theory, *Proceeding Seminar Nasional Pendidikan Sains*, Universitas Sebelas Maret Surakarta, 26 Oktober 2017.
6. Moore J. T. and Langley R. H., 2010, *Organic Chemistry II for Dummies*, Willey Publishing, Inc. Indianapolis, Indiana.

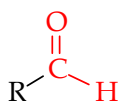
BAB 9

SENYAWA ALDEHID

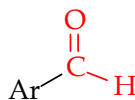
- 9.1 Pengantar
- 9.2 Klasifikasi Senyawa Aldehid
- 9.3 Tata Nama Senyawa Aldehid
- 9.4 Sifat Fisik dan Karakteristik Senyawa Aldehid
- 9.5 Sifat Kimia Senyawa Aldehid
- 9.6 Reaksi Kimia Senyawa Aldehid
- 9.7 Sintesis Senyawa Aldehid
- 9.8 Isomeri Senyawa Aldehid
- 9.9 Sumber dan Kegunaan Senyawa Aldehid
- 9.10 Daftar Pustaka

9.1 Pengantar

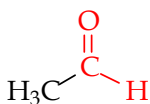
Aldehid adalah suatu senyawa yang mengandung sebuah gugus karbonil yang terikat pada sebuah atau dua buah atom hidrogen. Senyawa aldehid mengandung 1 atom hidrogen dan 1 gugus alkil dan aril yang terikat pada gugus karbonil. Aldehid dan keton adalah senyawa-senyawa yang mengandung salah satu dari gugus-gugus penting di dalam kimia organik yaitu gugus karbonil $C=O$. Semua senyawa yang mengandung gugus ini disebut senyawa karbonil. Gugus karbonil adalah gugus yang paling menentukan sifat kimia aldehid dan keton. Oleh karena itu tidaklah mengherankan, jika kebanyakan sifat-sifat dari senyawa aldehid adalah mirip satu sama lainnya. Perbedaan gugus R yang terikat pada gugus karbonil antara aldehid dapat menimbulkan adanya perbedaan sifat kimia di antara senyawa aldehid tersebut.



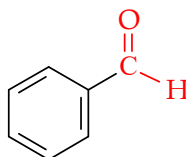
R: alkil/alifatik



Ar: aril



asetaldehida
etanal



benzaldehida
benzanal

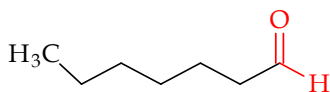
Gambar 9.1 Kerangka struktur senyawa aldehyd

Sifat-sifat senyawa-senyawa aldehyd di antaranya sebagai berikut.

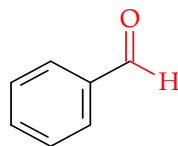
- cukup mudah teroksidasi.
- lebih reaktif dari pada keton terhadap adisi nukleofilik yang mana reaksi ini karakteristik terhadap gugus karbonil.

9.2 Klasifikasi Senyawa Aldehyd

Senyawa aldehyd dapat digolongkan berdasarkan jenis gugus alkil (R-) yang terikat pada gugus aldehyd¹. Secara sederhana senyawa aldehyd dapat digolongkan 2 kelompok yaitu alkil aldehyd atau alkanal, jika gugus R-nya berupa gugus alkil dan disebut benzaldehyd jika gugus R berupa gugus benzil. Struktur senyawa aldehyd tersebut dapat disajikan pada Gambar 9.2 berikut.



heksil aldehyd
heptanal



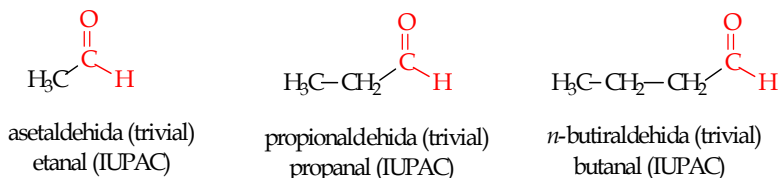
benzaldehyd

Gambar 9.2 Klasifikasi senyawa aldehyd

9.3 Tata Nama Senyawa Aldehyd

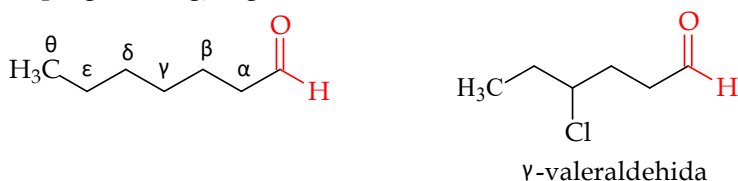
Tata nama senyawa aldehyd hampir sama dengan tata nama senyawa organik pada bab-bab sebelumnya yaitu sebagai berikut.

1. Aldehid yang mengandung atom karbon sebanyak 5 atom C ke bawah, nama umum gugus fungsi diakhiri dengan *aldehid*².



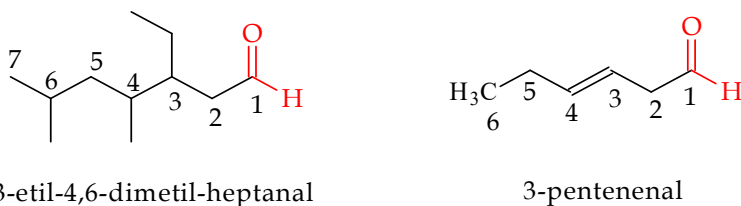
Gambar 9.3 Tata nama senyawa aldehid sederhana

2. Untuk menunjukkan posisi substituen (gugus samping/cabang) digunakan huruf Yunani.



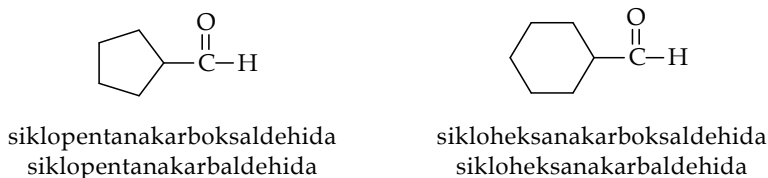
Gambar 9.4 Tata nama aldehid sederhana dengan huruf Yunani

3. Nama IUPAC aldehid diturunkan dari nama rantai induk alkana dengan mengganti akhiran *a* dengan *al*.
4. Jika rantai karbon aldehid mengikat substituen, penomoran rantai utama dimulai dari atom karbon karbonil.



Gambar 9.5 Tata cara penomoran atom C senyawa aldehid

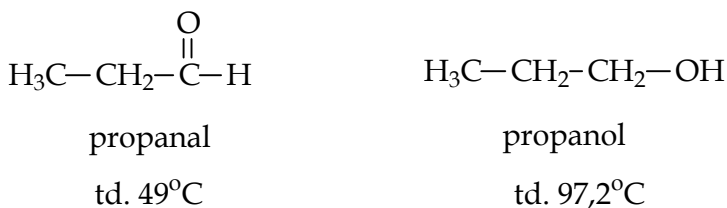
5. Jika gugus -CHO terikat langsung pada suatu cincin maka senyawa dinamai dengan memberikan akhiran *karboksaldehid* atau *karbaldehid* pada nama sikloalkananya.



Gambar 9.6 Tata nama aldehid dengan akhiran *karboksaldehid* atau *karbaldehid*

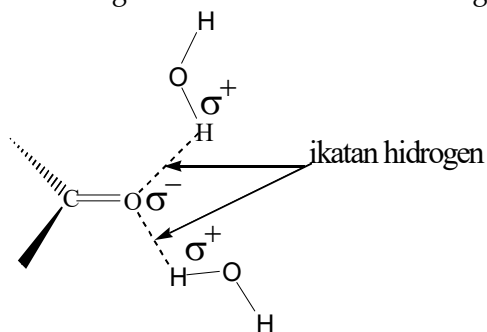
9.4. Sifat Fisik dan Karakteristik Senyawa Aldehid

Karbonil adalah suatu gugus polar, oleh karenanya aldehid mempunyai titik didih yang lebih tinggi dari pada hidrokarbon yang berat molekulnya hampir setara misalnya propanal, propanon, dan propanol. Meskipun demikian, oleh karena aldehid tidak dapat membentuk ikatan hidrogen yang kuat antara molekul-molekulnya sendiri, sehingga mempunyai titik didih yang lebih rendah dari pada alkohol pada berat molekul yang hampir setara. Berdasarkan hal tersebut senyawa aldehid merupakan senyawa polar. Senyawa aldehid mempunyai titik didih lebih tinggi dari pada senyawa non polar padanannya karena adanya interaksi polar-polar, namun senyawa propanal lebih rendah dari titik didih senyawa propanol.



Gambar 9.7 Perbandingan titik didih aldehid dan alkohol³

Melalui gugus karbonil, aldehid dapat membentuk ikatan hidrogen dengan molekul air. Oleh karenanya aldehid yang mempunyai berat molekul rendah mempunyai kelarutan yang tinggi dalam air. Asetaldehid larut sempurna dalam air pada semua perbandingan. Senyawa aldehid dapat berinteraksi dengan molekul air dengan membentuk ikatan hidrogen.



Gambar 9.8 Bentuk ikatan hidrogen aldehid sederhana

Oleh karena itu aldehid yang mempunyai massa molekul relatif (Mr) yang kecil dapat larut dalam air, di antaranya senyawa formaldehid (formalin) larut dengan baik dalam air.

Sifat-sifat fisik dari beberapa senyawa aldehid dapat dilihat pada Tabel 9.1 berikut:

Tabel 9.1 Sifat-sifat fisik beberapa senyawa aldehid⁴

R u m u s	N a m a	tl.(°C)	td. (°C)	Kalarutan dalam air
HCHO	Formaldehid	- 9	-21	sangat larut
CH ₃ CHO	Asetaldehid	- 12	21	tidak larut
C ₆ H ₅ CHO	Benzaldehid	- 5	178	sedikit larut

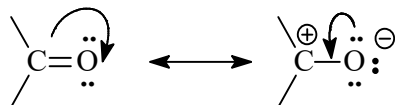
9.5 Sifat Kimia Senyawa Aldehid

Dilihat dari strukturnya senyawa aldehid mempunyai gugus fungsi karbonil dan gugus alkil, sehingga senyawa aldehid dapat berikatan pada gugus karbonil sebagai gugus aktif yang dapat dijelaskan secara detail pada sub judul 9.5.1 berikut.

9.5.1 Ikatan gugus karbonil

Ada beberapa kenyataan tentang gugus karbonil dikemukakan sebagai berikut.

- Atom karbonnya mempunyai hibridasi sp^2 sehingga ketiga atom yang terikat pada atom C terletak pada satu bidang datar dan mempunyai besar sudut ikat adalah 120° .
- Ikatan rangkap dua karbon-oksigen terdiri atas satu ikatan *sigma* dan satu ikatan *pi*. Ikatan *sigma* adalah hasil tumpang tindih dari satu orbital sp^2 atom karbon dengan satu orbital sp^2 atom oksigen. Sedangkan ikatan *pi* merupakan hasil tumpang tindih satu orbital p_z atom karbon dengan satu orbital p_z atom oksigen. Dua orbital sp^2 lainnya yang ada pada atom karbon masing-masing membentuk ikatan *sigma* dengan gugus/atom lain.
- Atom oksigennya masih memiliki dua pasang elektron bebas. (Atom oksigen dalam gugus karbonil kemungkinan adalah hibrida sp^2 , meskipun hal ini masih dipertentangkan).
- Panjang ikatan C=O adalah 1,24 Å, lebih pendek dari pada ikatan C-O pada alkohol dan eter (1,43 Å).
- Oleh karena oksigen lebih elektronegatif dari pada atom karbon maka struktur hibrida resonansi karbonil dapat ditulis sebagai berikut:



Gambar 9.9 Bentuk resonansi gugus aldehid

f. Dari struktur hibrida resonansi tersebut, maka dapat dipahami bahwa ikatan C=O adalah polar.

9.5.2 Gugus karbonil sebagai asam dan basa lewis

Gugus karbonil dapat bertindak sebagai asam dan bereaksi dengan nukleofil (Nu:). Hal ini dapat terjadi karena gugus karbonil bersifat polar.

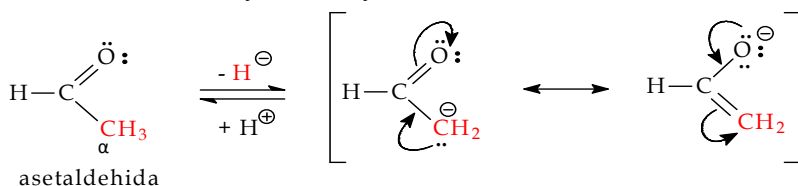


Gambar 9.10 Serangan nukleofil terhadap gugus aldehid⁵

Gugus karbonil dapat pula bertindak sebagai basa Lewis, meskipun kebiasaannya 10 kali kurang basa dari pada nitrogen suatu amina. Hal ini karena atom oksigen memuat dua pasang elektron bebas. Oleh karena itu meskipun kebanyakan senyawa karbonil (kecuali senyawa berat molekul rendah) tidak larut dalam air, tetapi senyawa karbonil larut dalam larutan asam sulfat pekat membentuk $R_2C=O$.

9.5.3 Senyawa karbonil sebagai asam Bronsted

Hidrogen yang terikat pada karbon tetangga gugus karbonil (C α) suatu aldehid jauh lebih asam ($pK_a \gg 40$) tetapi jauh kurang asam dari pada proton dalam asam karboksilat ($pK_a \gg 5$). Oleh karena gugus karbonil pada aldehid kurang asam dari pada air, maka dapat dikatakan sebagai senyawa netral. Akan tetapi, keasaman yang lemah ini adalah suatu hal penting dalam sifat-sifat kimia senyawa-senyawa tersebut.



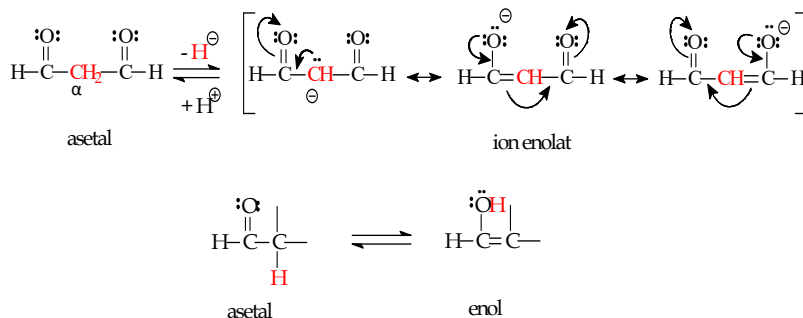
Gambar 9.11 Bentuk resonansi senyawa asetaldehid

Jika suatu senyawa mempunyai hidrogen yang terikat pada atom karbon yang diapit oleh dua gugus karbonil maka senyawa tersebut jauh lebih asam ($pK_a \gg 10$) dari pada senyawa karbonil sederhana. Hal ini disebabkan oleh adanya tambahan kestabilan resonansi pada anionnya.

9.5.4 Tautomeri asetal enol

Reprotonasi terhadap ion enolat dapat terjadi pada karbon menghasilkan keton atau terjadi pada oksigen menghasilkan

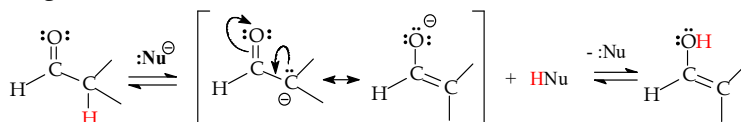
enol. Asetal selalu berada dalam kesetimbangan dengan bentuk enolnya pada kondisi yang sesuai (hampir semua kondisi).



Gambar 9.12 Tautomeri asetal enol⁶

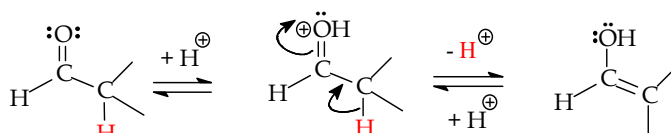
Perubahan bolak-balik asetal-enol dapat dikatalisis oleh asam atau basa, dan proses terjadi secara bertahap ataupun bersamaan.

a. Dengan katalis basa.



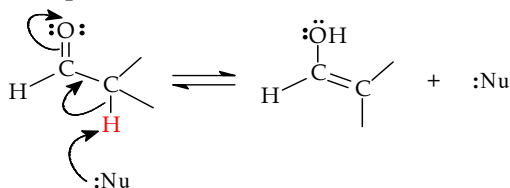
Gambar 9.13 Perubahan bolak-balik asetal-enol katalis basa⁴

b. Dengan katalis asam.



Gambar 9.14 Perubahan bolak-balik asetal-enol katalis asam

c. Proses transfer proton secara bersamaan



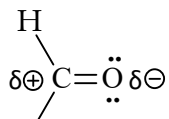
Gambar 9.15 Transfer proton senyawa asetaldehid⁴

Posisi kesetimbangan tergantung pada struktur senyawa dan pada kondisi (*solvent*, temperatur, konsentrasi, dan lain-lain). Perlu diketahui bahwa bentuk asetal dan bentuk enol dari suatu senyawa adalah molekul-molekul yang berbeda (jangan dikacaukan dengan bentuk resonansi yang kadang

keberadaannya tidak nyata). Bentuk asetal dan enol disebut tautomer satu sama lainnya, dan perubahannya dari satu bentuk ke bentuk yang lainnya disebut tautomeri. Tautomer-tautomer dengan mudah dan cepat berubah dari satu bentuk ke bentuk yang lain pada kondisi biasa.

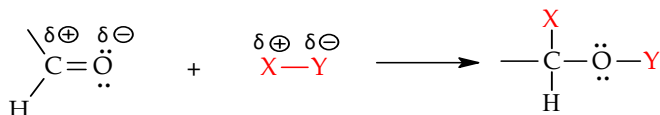
9.6 Reaksi Kimia Senyawa Aldehid

Sebagai suatu gugus fungsi, gugus karbonil bersifat polar. Hal ini karena di antara atom C dan O memiliki perbedaan keelektronegatifan yaitu atom O lebih elektronegatif dari pada atom C. Hampir semua reaksi yang melibatkan gugus aldehid dapat tercakup dalam kategori reaksi berikut: (1) reaksi adisi karbonil, (2) reaksi enol atau enolat, dan (3) reaksi oksidasi-reduksi. Hal tersebut dapat terjadi karena kepolaran gugus karbonil atau polarisasi muatan parsial pada gugus karbonil yang dapat dinyatakan dengan Gambar 9.16 berikut.



Gambar 9.16 Bentuk polarisasi muatan parsial gugus aldehid

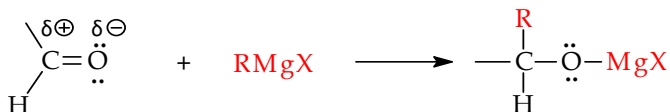
Sebagai akibatnya, adisi senyawa karbonil memberikan hasil adisi dengan ciri bagian positif dari zat yang mengadisi mengikatkan diri pada atom O, sedangkan bagian negatifnya pada atom C. Dengan demikian pola umum reaksi adisi pada senyawa aldehid dapat dinyatakan dengan persamaan reaksi:



Gambar 9.17 Pola umum reaksi adisi pada gugus aldehid

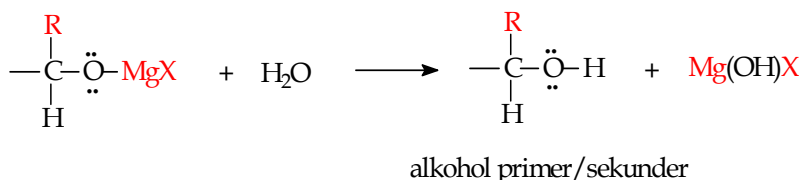
9.6.1 Adisi senyawa aldehid dengan pereaksi Grignard

Reaksi senyawa aldehid dengan pereaksi Grignard dapat ditunjukkan dalam Gambar 9.18 berikut. Ikatan rangkap 2 pada gugus karbonil senyawa aldehid teradisi menjadi ikatan tunggal⁷.



Gambar 9.18 Reaksi adisi gugus aldehid dengan pereaksi Grignard

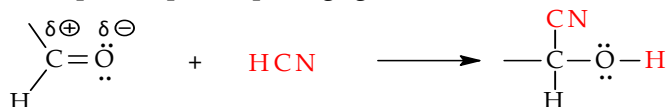
Hasil adisi gugus aldehid tersebut bila ditambahkan dengan air menjadi senyawa alkohol sekunder, sebagaimana disajikan pada Gambar 9.19 berikut.



Gambar 9.19 Sintesis alkohol sekunder dengan pereaksi Grignard

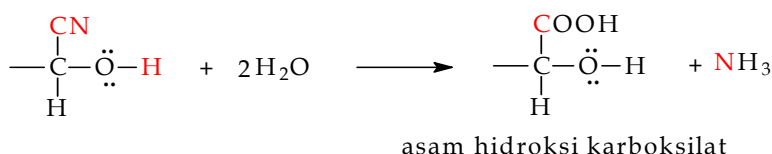
9.6.2 Adisi aldehid dengan asam sianida (pembentukan sianohidrin)

Gugus karbonil pada senyawa aldehid dapat bereaksi dengan asam sianida melalui reaksi adisi. Dalam reaksi adisi senyawa aldehid dengan asam sianida tersebut yang bertindak sebagai nukleofil adalah ion sianida menyerang atom C yang bermuatan parsial positif pada gugus aldehid.



Gambar 9.20 Reaksi adisi senyawa aldehid dengan asam sianida

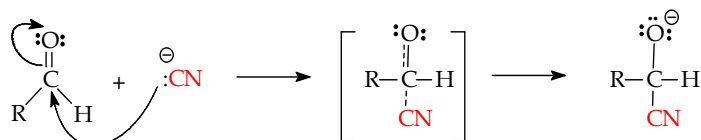
Hasil adisi senyawa aldehid dengan pereaksi asam sianida tersebut, jika dihidrolisis menghasilkan asam hidroksi karboksilat sebagaimana ditunjukkan dalam reaksi sesuai Gambar 9.21 berikut.



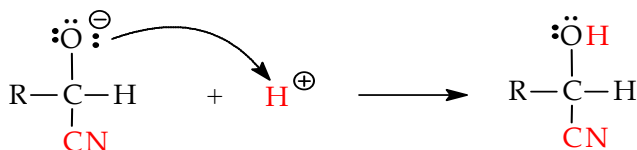
Gambar 9.21 Sintesis asam hidroksi karboksilat dari bahan baku aldehid

Sebagai suatu asam, HCN terdiri dari bagian positif (elektrofil) yang berupa H^+ dan bagian negatif (nukleofil) yang berupa CN^- . Oleh karena itu langkah-langkah dalam mekanisme adisi HCN pada aldehid adalah ditunjukkan pada Gambar 9.22 berikut.

Langkah 1.



Langkah 2.



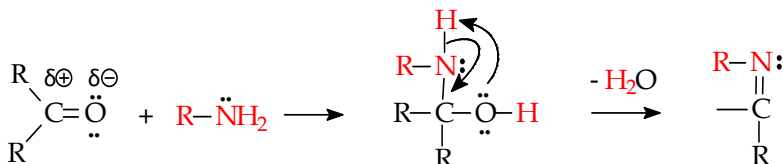
sianohidrin

Gambar 9.22 Mekanisme adisi HCN pada aldehid^{4,8}

Asam sianida akan mengadisi senyawa karbonil (kecuali jika rintangan sterik cukup tinggi) menghasilkan sianohidrin.

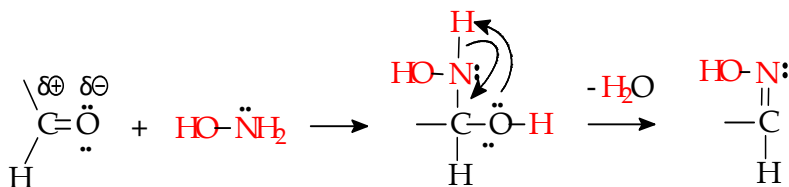
9.6.3 Adisi senyawa aldehid dengan derivat amoniak

Bila derivat amoniak dituliskan dengan rumus $R-NH_2$ maka adisinya pada senyawa karbonil dituliskan dengan persamaan reaksi sebagaimana disajikan pada Gambar 9.23 berikut.



Gambar 9.23 Sintesis asam hidroksi karboksilat dari bahan baku aldehid⁸

Ada sejumlah derivat amoniak yang dapat mengadisi gugus karbonil pada senyawa aldehid. Bila senyawa $R-NH_2$, gugus R diganti dengan gugus hidroksil sehingga menjadi hidroksilamina ($HO-NH_2$), maka hasil akhir adisinya berupa senyawa oksim.

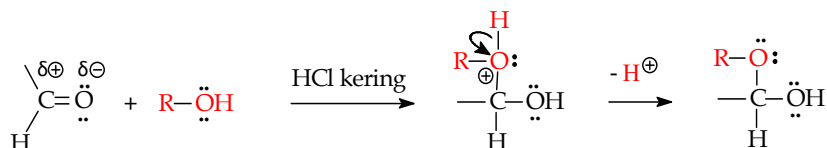


suatu oksim

Gambar 9.24 Sintesis senyawa oksim daribahan baku aldehid

9.6.4 Adisi senyawa aldehiddengan alkohol

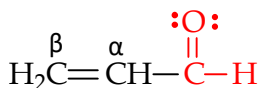
Alkohol dapat mengadisi pada gugus karbonil aldehid dalam lingkungan asam anhidrat dan menghasilkan senyawa asetat.



Gambar 9.25 Reaksi adisi aldehid dengan alkohol

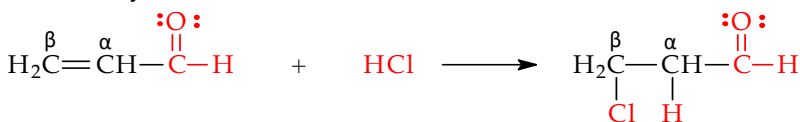
9.6.5 Adisi senyawa aldehid yang memiliki karbonil tidak jenuh α , β

Senyawa karbonil tidak jenuh α , β adalah senyawa yang memiliki gugus karbonil dan ikatan rangkap di antara atom C_β dengan C_α . Sebagai contoh adalah senyawa akrolein yang memiliki rumus struktur sebagaimana disajikan pada Gambar 9.26 berikut.



Gambar 9.26 Struktur senyawa akrolein

Gugus karbonil dalam senyawa karbonil tidak jenuh α , β ini, ikut menentukan arah adisi. Pada umumnya, adisi pereaksi asimetrik (X-Y) terjadi sedemikian sehingga bagian positif dari zat yang mengadisi mengikatkan diri pada atom C_α dan bagian negatifnya ke atom C_β . Salah contoh pereaksi asimetrik (X-Y) adalah senyawa asam klorida.

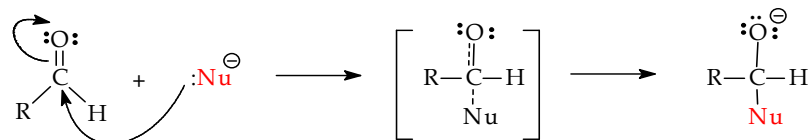


Gambar 9.27 Reaksi senyawa akrolein dengan asam klorida

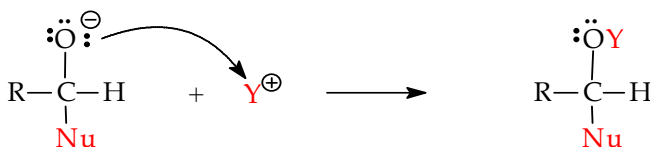
9.6.6 Mekanisme reaksi adisi nukleofilik pada senyawa aldehid

Reaksi adisi nukleofilik merupakan reaksi khas pada keton, yang masing-masing memiliki gugus karbonil. Dalam gugus karbonil terdapat ikatan rangkap karbon-oksigen, atom oksigen lebih elektronegatif dari pada atom karbon. Oleh karena itu maka elektron-elektron π dalam gugus karbonil ditarik dengan kuat oleh oksigen, sehingga terjadi muatan parsial positif pada atom C dan muatan parsial negatif pada atom O sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 9.28. Langkah penting

dalam reaksi-reaksi senyawa yang mengandung gugus karbonil adalah pembentukan ikatan pada atom C gugus karbonil tersebut. Karena atom C tersebut tuna (defisien) elektron, maka gugus karbonil mudah sekali diserang oleh spesies yang kaya elektron, yaitu nukleofil atau basa Lewis. Mekanisme reaksi adisi nukleofilik pada senyawa karbonil dituliskan sebagai berikut.



Langkah 2.

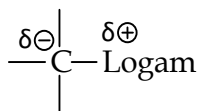


Gambar 9.28 Mekanisme reaksi adisi nukleofilik pada karbonil⁴

Dalam adisi nukleofilik, pada umumnya aldehid lebih cepat bereaksi daripada keton. Hal ini disebabkan karena adanya perbedaan di antara atom-atom yang diikat oleh atom C gugus karbonil pada aldehid. Atom C gugus karbonil pada aldehid mengikat atom H, sedangkan pada keton berikatan dengan gugus alkil/aril. Karena gugus alkil/aril jauh lebih ruah dari hidrogen, maka serangan nukleofil pada keton lebih terhalang. Dengan kata lain reaksi adisi nukleofilik pada aldehid keton lebih mudah atau lebih cepat daripada keton.

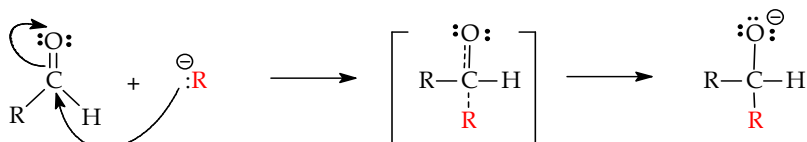
9.6.7 Adisi senyawa aldehid pereaksi Grignard

Adisi senyawa-senyawa lain pada aldehid, seperti pereaksi Grignard, NaHSO_3 juga mengikuti mekanisme yang sama dengan adisi HCN . Bila pereaksi Grignard mengadisi pada suatu aldehid, maka sifat pereaksi Grignard adalah sebagai senyawa organologam. Dalam setiap senyawa organologam terdapat ikatan antara atom C dan atom logam. Unsur logam yang elektropositif mengakibatkan ikatan di antara atom C dan atom logam seperti pada Gambar 9.29 berikut.

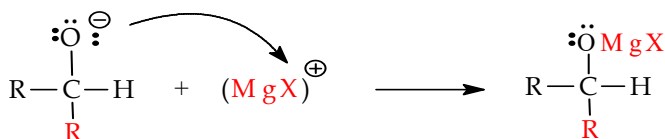


Gambar 9.29 Senyawa organologam

Langkah 1.

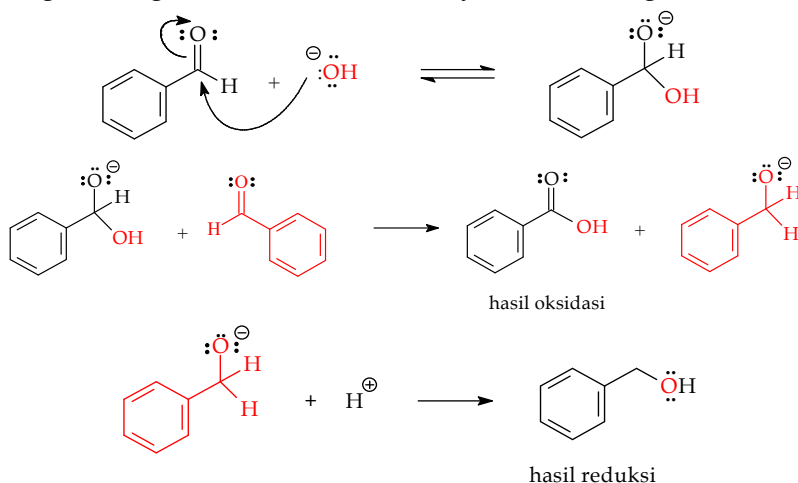


Langkah 2.



Gambar 9.30 Mekanisme adisi aldehyd dengan pereaksi Grignard⁸

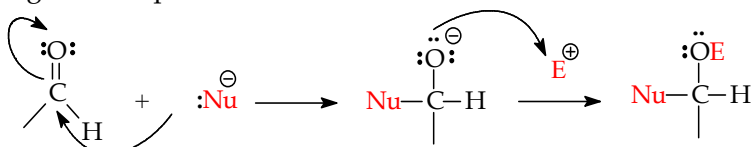
Reaksi Cannizzarro dapat terjadi apabila di dalam lingkungan alkali pekat, aldehid yang tidak mengandung H dapat mengalami oksidasi dan reduksi serta menghasilkan suatu alkohol dan suatu garam dari asam karboksilat. Bukti-bukti dari eksperimen menunjukkan bahwa reaksi Cannizzaro ini mengikuti pola mekanisme adisi nukleofilik. Bila sebagai contoh aldehid yang tidak mengandung H digunakan benzaldehid, maka langkah-langkah dalam mekanismenya adalah sebagai berikut.



Gambar 9.31 Mekanismereaksi Cannizaro pada gugus aldehid⁵

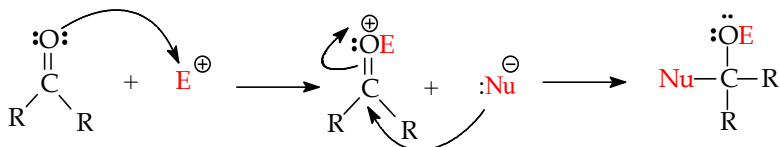
9.6.9 Adisi nukleofilik senyawa aldehid

Reaksi yang paling karakteristik senyawa karbonil adalah adisi terhadap ikatan rangkap karbon-oksigen. Reaksi ini melibatkan serangan suatu nukleofil pada karbon karbonil menghasilkan *intermediate* (spesies antara) tetrahedral dalam mana oksigen mengemban muatan negatif. Spesies ini kemudian terprotonasi atau berkaitan dengan suatu asam Lewis menghasilkan produk.



Gambar 9.32 Serangan nukleofil pada karbon karbonil aldehid⁴

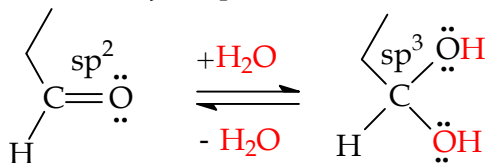
Jika reaksi dikatalisis dengan asam, mula-mula elektrofil terikat pada oksigen kemudian diikuti dengan serangan nukleofil terhadap karbon karbonil yang telah teraktifkan.



Gambar 9.33 Serangan gugus karbon karbonil terhadap nukleofil

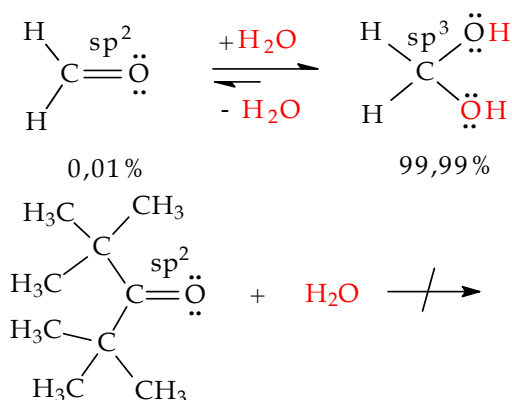
9.6.10 Adisi senyawa keton dengan air (*hidrasi*)

Senyawa aldehid dapat bereaksi dengan air menghasilkan 1,1-diol, atau geminal (gem) diol. Reaksi ini adalah *reversible* (dapat balik), gem diol dapat melepaskan air menjadi aldehid kembali, sebagaimana disajikan pada Gambar 9.34 berikut.



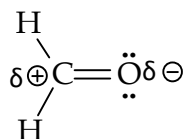
Gambar 9.34 Serangan gugus karbon karbonil terhadap nukleofil

Posisi kesetimbangan dipengaruhi oleh besarnya dan sifat kelistrikan gugus R, seperti ditunjukkan pada Gambar 9.35 berikut.



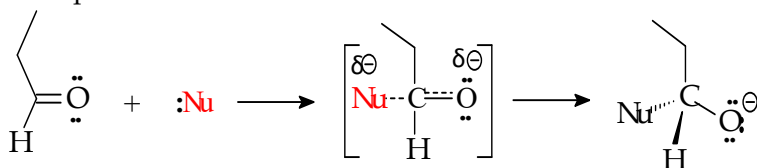
Gambar 9.35 Pengaruh besarnya dan sifat kelistrikan gugus R

Senyawa formaldehid terhidrasi secara sempurna, sedangkan hidrat aseton pada kesetimbangan dapat diabaikan. Hal ini terjadi karena atom hidrogen pada formaldehid tidak menstabilkan ikatan rangkap karbonilnya karena atom hydrogen bukan gugus pendorong elektron dan juga tidak ada rintangan steriknya.



Gambar 9.36 Muatan parsial senyawa formaldehid

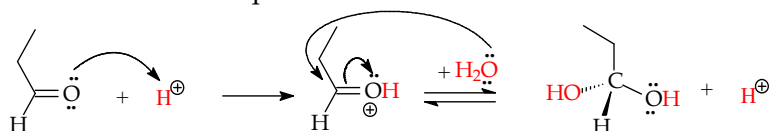
Faktor kelistrikan dan rintangan sterik bukan hanya mempengaruhi posisi kesetimbangan, tapi juga terhadap kecepatan reaksi adisi. Keadaan transisi untuk pembentukan produk harus berkarakter sebagian tetrahedral dan sebagian ikatan nukleofil dengan karbon. Faktor-faktor yang menstabilkan atau mengdestabilkan produk adisi relatif terhadap *starting materials* diharapkan mempunyai pengaruh yang serupa terhadap keadaan transisi.



Gambar 9.37 Adisi nukleofilik terhadap senyawa propanaldehid

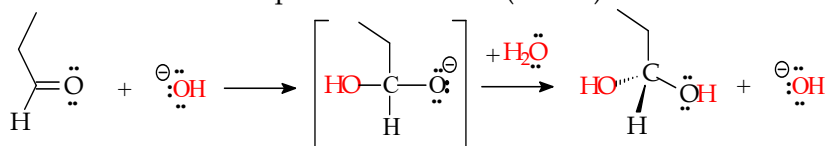
Kecepatan reaksi adisi terhadap senyawa karbonil tidak hanya dipengaruhi oleh struktur senyawa karbonil, tapi juga dipengaruhi oleh kondisi dimana reaksi itu dijalankan. Dalam hal hidrasi asetaldehid, reaksi hanya berjalan lambat pada pH 7, tetapi bila pH dinaikkan atau diturunkan maka reaksi berjalan lebih cepat. Adapun mekanisme reaksinya masing-masing adalah sebagai berikut.

a. Mekanisme reaksi pada kondisi asam



Gambar 9.38 Mekanisme reaksi pada kondisi asam pada adisi nukleofilik

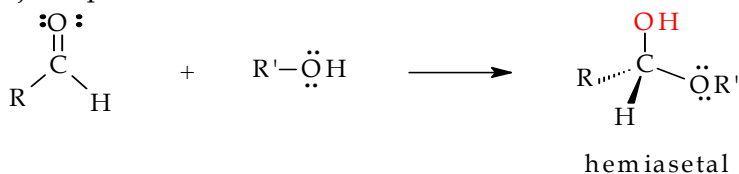
b. Mekanisme reaksi pada kondisi basa (alkalis)



Gambar 9.39 Mekanisme reaksi kondisi basa adisi nukleofilik

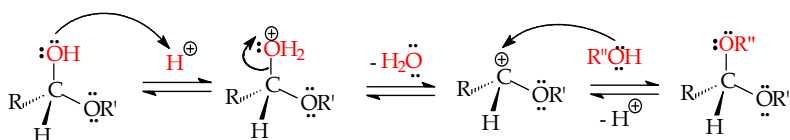
9.6.11 Adisi senyawa aldehid dengan alkohol

Senyawa alkohol dapat mengadisi gugus karbonil aldehid menghasilkan hemiasetal untuk aldehid. Hal tersebut dapat terjadi karena senyawa alkohol mempunyai dua pasangan elektron bebas pada atom oksigen. Skema reaksi tersebut disajikan pada Gambar 9.40 berikut.



Gambar 9.40 Pembentukan hemiasetal oleh reaksi aldehid dan alkohol

Umumnya hemiasetal tidak stabil untuk diisolasi. Dengan adanya asam mineral, suatu hemiasetal dapat bereaksi dengan satu molekul alkohol lagi membentuk suatu asetal atau ketal. Perubahan ini analog dengan pembentukan eter melalui reaksi S_N1 .



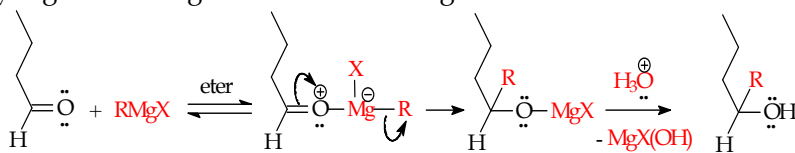
hemiasetal

Gambar 9.41 Reaksi hemiasetal dengan satu molekul alkohol⁹

Pembentukan asetal dari aldehyd dan alkohol sederhana seperti etanol dapat dipermudah dengan cara memindahkan air dari sistem reaksi. Hal ini dapat dilakukan dengan cara destilasi azeotropik dengan benzena.

9.6.12 Adisi senyawa aldehyd dengan pereaksi Grignard

Pereaksi Grignard dapat mengadisi ke dalam gugus karbonil aldehyd. Reaksi diawali dengan terbentuknya ikatan koordinasi gugus karbonil dengan magnesium, diikuti dengan suatu adisi langkah lambat menghasilkan kompleks magnesium alkoksida yang mana dengan asam encer menghasilkan alkohol.

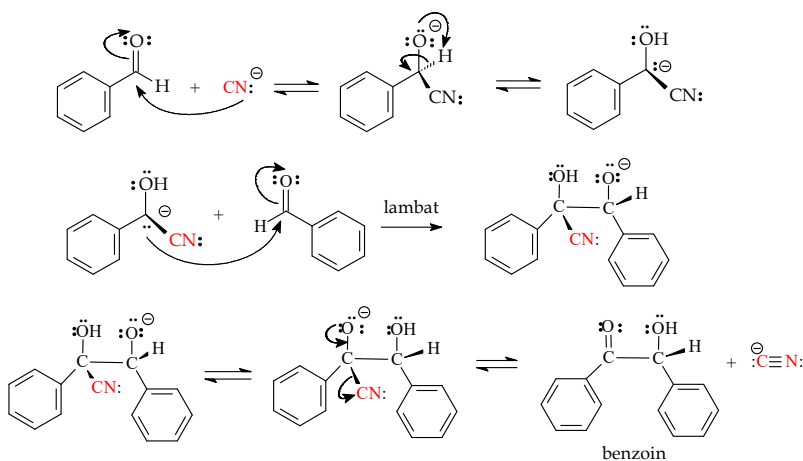


Gambar 9.42 Adisi senyawa aldehyd dengan pereaksi Grignard

Jika alkohol yang dihasilkan peka terhadap asam kuat maka hidrolisis dapat dilakukan dengan larutan ammonium klorida. Adisi pereaksi Grignard terhadap formaldehyd menghasilkan alkohol primer, dan terhadap aldehyd lainnya menghasilkan alkohol sekunder. Perlu diperhatikan bahwa eter yang digunakan dalam reaksi ini harus benar-benar kering sebab pereaksi Grignard dapat bereaksi dengan air.

9.6.13 Kondensasi benzaldehid dalam sintesis benzoin

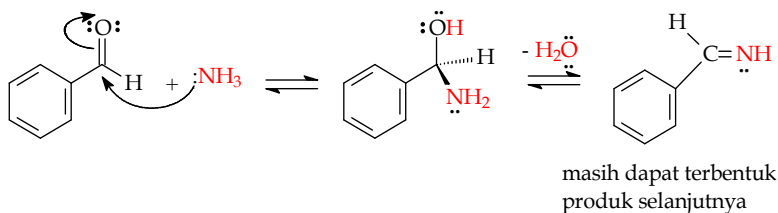
Senyawa benzaldehid dapat mengalami reaksi bimolekuler menghasilkan α -hidroksi keton. Reaksi ini secara spesifik dikatalis dengan ion sianida, da disebut kondensasi benzoin. Ion sianida mengubah aldehyd menjadi sianohidrin yang kemudian berubah menjadi suatu karbonion yang distabilkan oleh konjugasi dengan gugus sianida.



Gambar 9.43 Kondensasi benzaldehid dalam sintesis benzoin

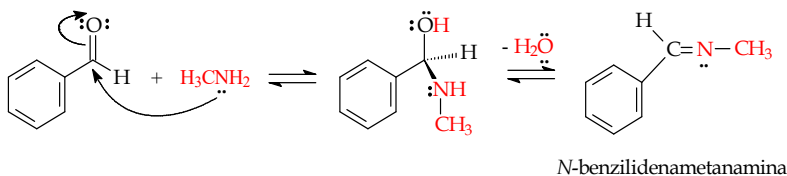
9.6.14 Kondensasi aldehid dengan amoniak dan turunannya

Senyawa amina bereaksi dengan aldehid menghasilkan imina *N*-tersubstitusi. Senyawa-senyawa seperti ini biasanya dapat dipisahkan dengan cara diisolasi.



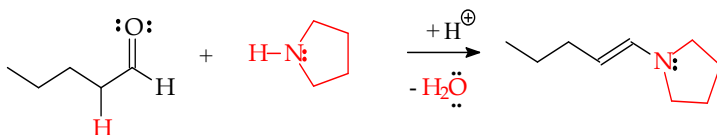
Gambar 9.44 Kondensasi aldehid dengan amoniak/turunannya

Amina primer bereaksi dengan aldehid menghasilkan enamina *N*-tersubstitusi. Senyawa-senyawa seperti ini biasanya dapat diisolasi.



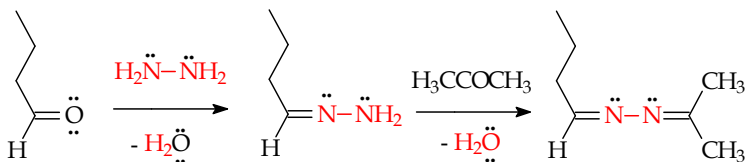
Gambar 9.45 Sintesis enamina *N*-tersubstitusi

Sementara jika menggunakan amina sekunder bereaksi dengan aldehid menghasilkan enamina, hal tersebut sebagaimana disajikan pada Gambar 9.46 berikut.



Gambar 9.46 Sintesis enamina bahan baku aldehid sekunder

Selain amina primer dan amina sekunder, senyawa aldehid juga dapat mengalami kondensasi dengan hidrazin ($\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$) secara mono- atau dikondensasi dengan senyawa aldehid, seperti Gambar 9.47 berikut.

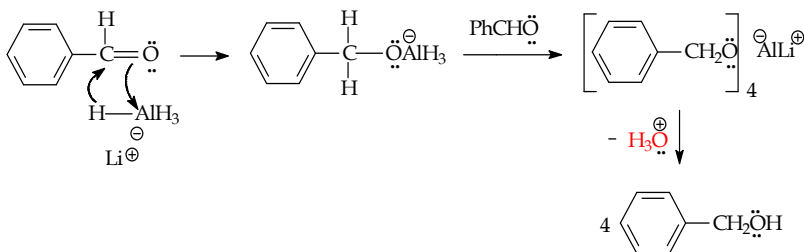


Gambar 9.47 Reaksi kondensasi aldehid dengan hidrazin⁹

9.6.15 Reduksi aldehid dengan hibrida logam

Untuk mereduksi aldehid menjadi alkohol biasanya digunakan kompleks hibrida logam, dan yang paling sering digunakan adalah lithium aluminium hibrida (LiAlH_4) dan natrium borohibrida (NaBH_4). Pereaksi-pereaksi ini bertindak sebagai sumber ion hibrida.

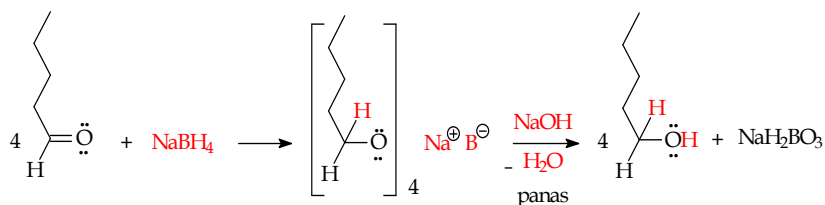
Lithium aluminium hibrida mempunyai reaktivitas yang tinggi, agen pereduksi yang kuat, cepat dan efisien mereduksi gugus karbonil aldehid dan sejumlah gugus fungsi tak jenuh polar yang lain. Pereaksi ini sangat sensitif terhadap kelembaban sehingga penanganannya harus dalam eter kering sebagaimana penanganan yang dilakukan pada pereaksi Grignard. Semua hidrogen dalam aluminium efektif untuk mereduksi.



Gambar 9.48 Mekanisme reduksi aldehid dengan LiAlH_4

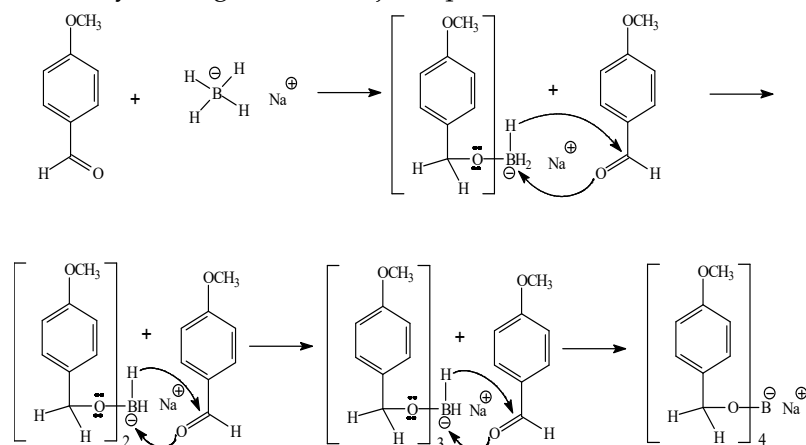
Natrium borohibrida adalah agen pereduksi yang cukup lembut, digunakan dalam etanol atau etanol berair. Di bawah

kondisi ini, senyawa aldehyd dapat direduksi dengan cepat, tetapi lambat (inert) terhadap gugus fungsi asam, ester, amida, nitril, dan gugus nitro. Ester borat yang terbentuk sebagai spesies antara produk akan terhidrolisis bila dipanaskan bersama air, dan borohibrida yang lebih akan rusak di dalam proses pemanasan. Semua hidrogen pada boron efektif untuk mereduksi.



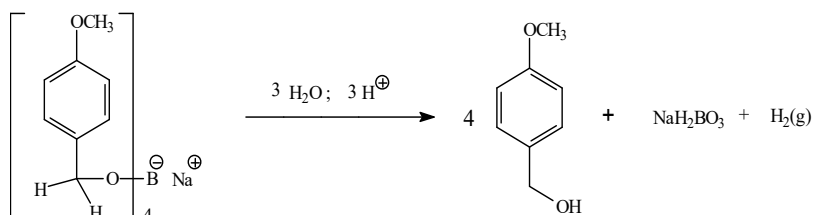
Gambar 9.49 Mekanisme reduksi aldehyd dengan NaBH_4

Reaksi lain yang telah dilakukan oleh Hadanu¹⁰ adalah reaksi reduksi 4-metoksibenzaldehid menjadi senyawa 4-metoksibenzil alkohol yang mempunyai mekanisme sebanyak dua tahap reaksi. Tahap pertama adalah pembentukan kompleks boron yang berupa campuran berwarna jernih agak kekuningan. Pada tahap pertama diduga terjadi transfer ion hidrida dari NaBH_4 dan selanjutnya ion hidrida sebagai nukleofil menyerang atom C gugus $\text{C}=\text{O}$, sedangkan senyawa boron trivalen yang merupakan asam Lewis bertindak sebagai elektrofil pada atom O gugus $\text{C}=\text{O}$, sehingga mempermudah terjadinya transfer hidrida berikutnya, sebagaimana disajikan pada Gambar 9.50 berikut.



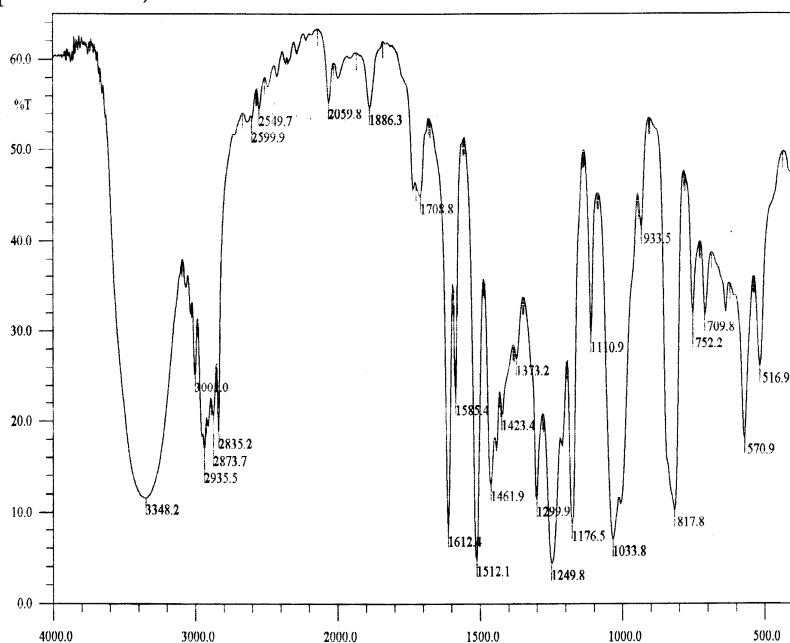
Gambar 9.50 Mekanisme reaksi tahap 1 reduksi senyawa 4-metoksibenzaldehid¹⁰

Tahap kedua dari mekanisme reaksi tersebut terjadi akibat penambahan air dan HCl 10% terhadap kompleks boron, sehingga kompleks boron mengalami dekomposisi untuk membentuk senyawa 4-metoksibenzil alkohol, garam NaH_2BO_3 dan sambil melepaskan gas H_2 sebagaimana disajikan pada Gambar 9.51 berikut.

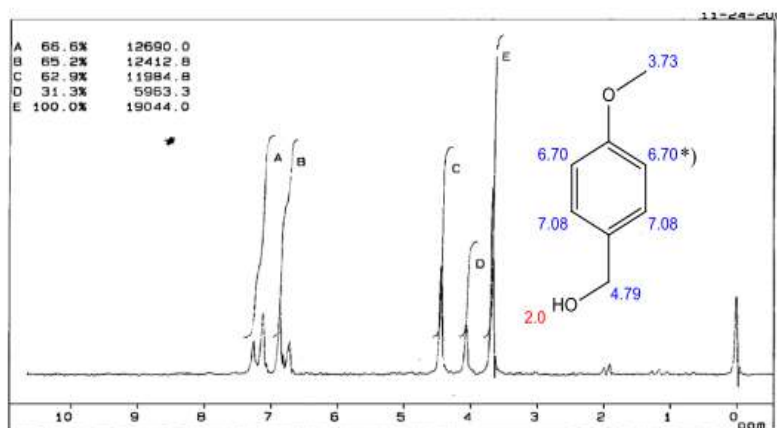


Gambar 9.51 Mekanisme reaksi tahap 2 reduksi senyawa 4-metoksibenzaldehid¹⁰

Kebenaran struktur senyawa hasil reduksi 4-metoksibenzil alkohol ditunjukkan oleh spektrum IR senyawa 4-metoksibenzil alkohol (Gambar 9.52) yaitu terdapat serapan lebar gugus OH pada $\bar{\nu}$ 3348,2 cm^{-1} yang diperkuat oleh adanya pita gugus $-\text{CH}_2-$ pada $\bar{\nu}$ 1461,9 cm^{-1} .



Gambar 9.52 spektrum IR senyawa 4-metoksibenzil alkohol



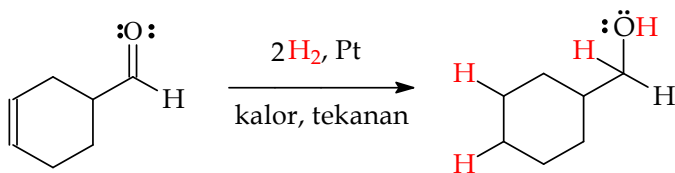
*) dihitung dengan piranti lunak ChemOffice 6

Gambar 9.53 Spektrum ^1H -NMR 4-metoksibenzil alkohol (CDCl_3 , 60 MHz)

Perubahan gugus aldehyd pada 4-metoksibenzaldehyd menjadi gugus $-\text{CH}_2\text{OH}$ pada senyawa 4-metoksibenzil alkohol dapat dibuktikan oleh hasil analisis spektrum ^1H -NMR senyawa produk (Gambar 9.53) yaitu tidak tampaknya pita proton *singlet* dari gugus $-\text{CHO}$ di sekitar δ 9,5-10,5 ppm yang sesuai dengan hasil penelitian yang dilakukan oleh Crews dkk., (1998). Bukti lain terbentuknya senyawa benzil alkohol ditunjukkan oleh munculnya pita *singlet* dari proton gugus OH pada δ 4,1 ppm dan pita *singlet* dari proton gugus $-\text{CH}_2-$ pada δ 4,4 ppm. Berdasarkan hasil elusidasi struktur di atas disimpulkan bahwa senyawa 4-metoksibenzil alkohol dapat dijadikan sebagai bahan baku reaksi selanjutnya¹⁰.

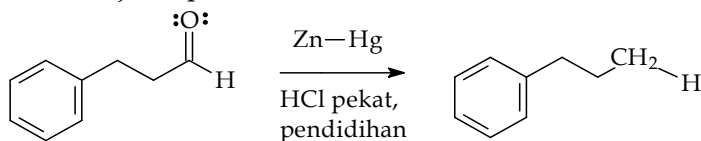
9.6.16 Reduksi senyawa aldehyd dengan hidrogenasi katalitik

Adisi hidrogenasi katalitik adalah metode yang paling banyak dilakukan untuk mereduksi aldehyd menjadi alkohol. Reduksi ini dapat dilakukan dalam pelarut lembam atau dalam cairan murni, dan menggunakan katalis Ni, Pd, atau Pt. Hidrogenasi gugus karbonil aldehyd jauh lebih lambat daripada hidrogenasi ikatan rangkap karbon-karbon. Oleh karena itu biasanya tidak mungkin dapat mereduksi secara katalitik suatu gugus karbonil, jika dalam senyawa tersebut terdapat ikatan rangkap karbon-karbon tersebut.



Gambar 9.54 Adisi hidrogenasi katalitik

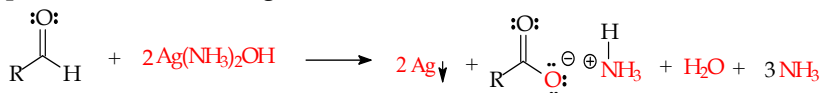
Gugus karbonil suatu keton dapat direduksi menjadi gugus metilen dengan amalgam seng dan asam hidroklorida, dengan skema reaksi disajikan pada Gambar 9.55 berikut.



Gambar 9.55 Reduksi gugus aldehid menjadi gugus metilen

9.6.17 Oksidasi senyawa aldehid

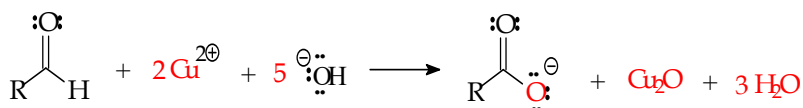
Senyawa aldehid adalah kelas senyawa organik yang paling mudah teroksidasi. Gugus aldehid dengan mudah teroksidasi menjadi asam karboksilat oleh berbagai agen pengoksidasi, bukan hanya oleh pereaksi-pereaksi permanganat dan dikromat tetapi juga oleh agen pengoksidasi yang relatif lemah seperti ion perak dan ion tembaga.



Gambar 9.56 Oksidasi senyawa aldehid dengan ion perak

Reaksi ini digunakan untuk membedakan antara aldehid dan keton, dandikenal dengan uji Tollen. Keberadaan aldehid ditandai dengan terbentuknya lapisan perak pada wadah/tabung reaksi. Reaksi ini pula digunakan dalam proses pembuatan cermin, dan aldehid yang digunakan adalah formaldehid. (Pertimbangan ekonomis/murah).

Uji laboratorium yang lain untuk aldehid adalah dengan menggunakan pereaksi Fehling dan pereaksi Benedict. Pereaksi Fehling terdiri dari kompleks Cu^{2+} dengan ion tartrat, sedangkan pereaksi Benedict terdiri dari kompleks Cu^{2+} dan ion nitrat. Keduanya dalam larutan basa, sebagaimana ditunjukkan dalam skema reaksi berikut.

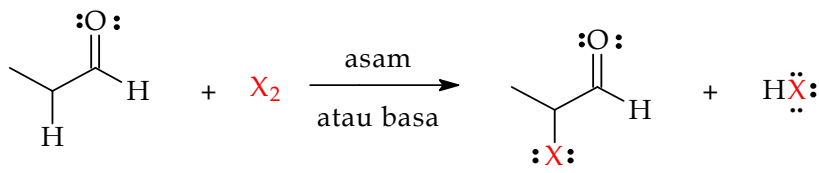


Gambar 9.57 Reaksi gugus aldehid dengan pereaksi Fehling

Reaksi dengan pereaksi Tollen atau Fehling mengubah ikatan C-H menjadi ikatan C-O. Karena keton tidak mempunyai hidrogen yang menempel pada atom karbon karbonil maka keton tidak dapat dioksidasi dengan pereaksi-pereaksi ini.

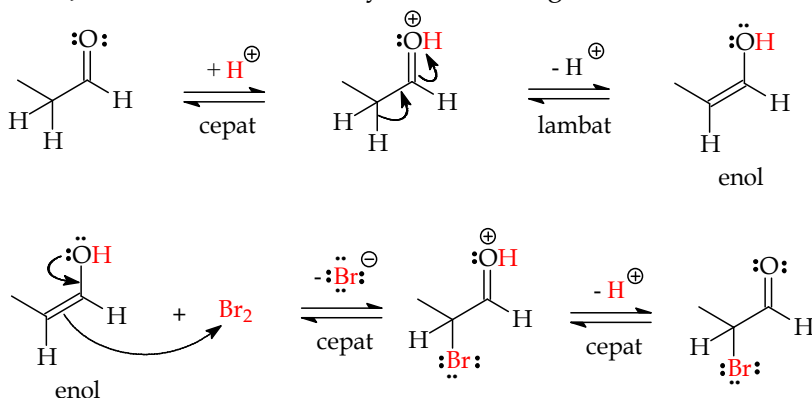
9.6.18 Halogenasi senyawa aldehid melalui mekanisme enol atau enolat

Senyawa aldehid mengandung H α yang bersifat asam. Berdasarkan sifat keasaman H α , maka proses halogenasi aldehid dapat terjadi menurut skema reaksi berikut.



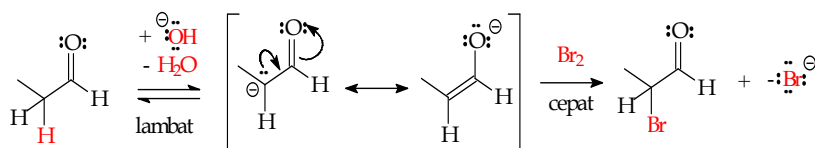
Gambar 9.58 Skema umum reaksi halogenasi senyawa aldehid

Reaksi dapat dipercepat dengan penambahan asam atau basa. Telah ditemukan bahwa kecepatan halogenasi suatu keton berbanding langsung dengan konsentrasi keton dengan konsentrasi asam yang ditambahkan, tetapi tidak tergantung pada konsentrasi atau jenis hologen yang digunakan (klor, brom atau iod). Oleh karena itu langkah lambat reaksi adalah langkah yang tidak melibatkan hologen, yaitu langkah pembentukan enol. Jadi mekanisme reaksinya adalah sebagai berikut.



Gambar 9.59 Reaksi brominasi senyawa aldehid terkatalis asam⁹

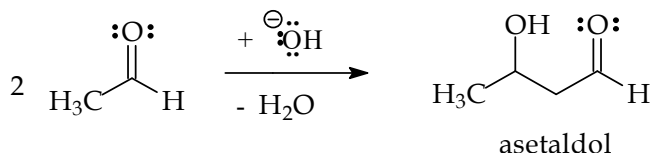
Di dalam halogenasi terkatalis-basa terhadap aldehid, ditemukan juga bahwa kecepatan reaksi sama sekali tidak tergantung pada konsentrasi dan identitas halogen. (Kita gunakan istilah terpromosi karena basa dikonsumsi secara stoikimetri dalam reaksi keseluruhan). Di dalam reaksi ini, langkah pertama dan langkah penentu kecepatan reaksi adalah langkah pelepasan proton dari karbon- α menghasilkan ion enolat.



Gambar 9.60 Reaksi brominasi senyawa aldehid terkatalis basa

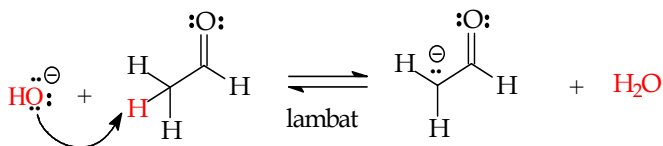
9.6.19 Kondensasi aldol senyawa aldehid

Jika suatu senyawa aldehid sederhana diolah dengan larutan basa encer akan mengalami reaksi kondensasi aldol, sebagaimana disajikan pada Gambar 9.61 berikut. Pada skema reaksi berikut menggunakan reagen basa.



Gambar 9.61 Reaksi brominasi senyawa aldehid terkatalis basa

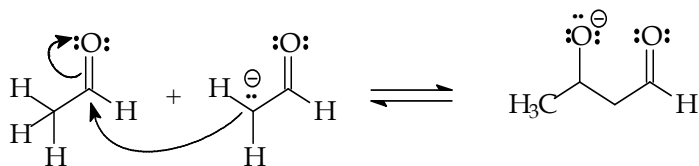
Reaksi kondensasi aldol terkatalis basa di atas diduga mempunyai mekanisme reaksi seperti disajikan pada Gambar 9.62 Pada Gambar 9.62 merupakan tahapan mekanisme reaksi langkah pertama, di mana terjadi pembentukan ion enolat atau karbanion.



Gambar 9.62 Tahap satu mekanisme reaksi kondensasi aldol terkatalis basa

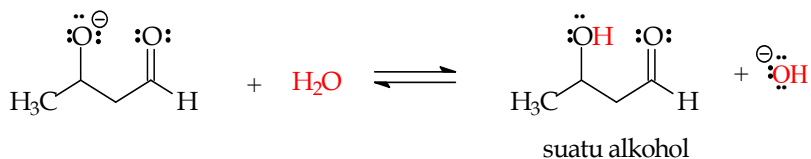
Sementara, mekanisme reaksi tahap dua di mana karbanion bertindak sebagai nukleofilik menyerang karbon gugus karbonil pada senyawa aldehid yang lain, sehingga

disebut tahap adisi nukleofilik. Lebih jelasnya tahapan mekanisme reaksi tersebut disajikan pada Gambar 9.63 berikut.



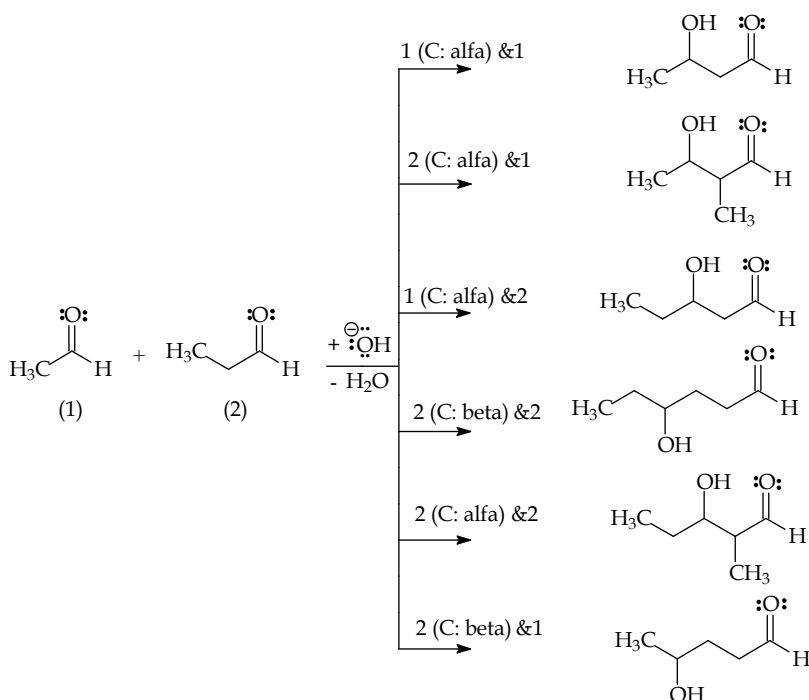
Gambar 9.63 Tahap dua mekanisme reaksi kondensasi aldol terkatalis basa

Pada tahap tiga mekanisme reaksi kondensasi aldol terkatalis basa adalah tahap perpindahan proton dari air dan melepaskan ion hidroksida, sebagaimana disajikan pada Gambar 9.64 berikut.



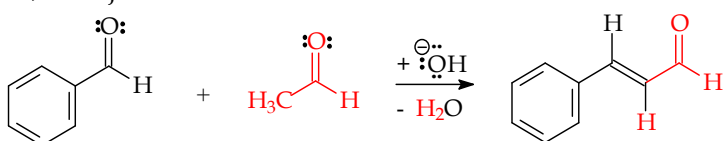
Gambar 9.64 Tahap tiga mekanisme reaksi kondensasi aldol terkatalis basa

Dimungkinkan pula terjadi kondensasi campuran dari dua aldehid yang berbeda. Sebagai contoh adalah kondensasi asetaldehid dengan propionaldehid yang menghasilkan enam macam produk alkohol. Banyak produk alkohol tersebut, akibat oleh adanya karbanion yang terbentuk pada atom C_α dan atom C_β . Senyawa asetaldehid hanya mengandung 1 atom C_α , dapat bereaksi dengan senyawa asetaldehid dengan propionaldehid membentuk 2 jenis alkohol, sedangkan senyawa propionaldehid mengandung 1 atom C_α dan 1 atom C_β , dapat bereaksi dengan senyawa asetaldehid dan propionaldehid membentuk 4 jenis alkohol. Secara lengkap dapat disajikan pada Gambar 9.65 berikut.



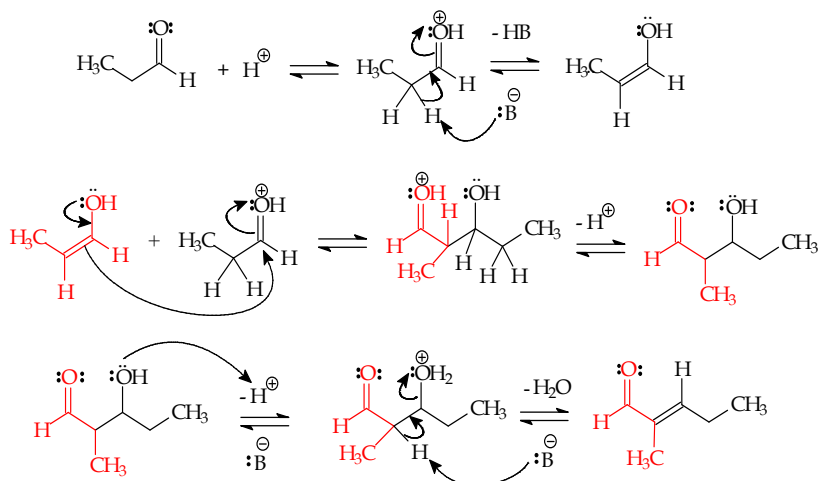
Gambar 9.65 Kemungkinan alkohol yang terbentuk pada kondensasi campuran

Senyawa aldol aromatis yang memungkinkan membentuk sistem konjugasi sulit untuk diisolasi karena dapat mengalami dehidrasi dalam kondisi pembuatannya menghasilkan senyawa karbonil α,β -tak jenuh.



Gambar 9.66 Reaksi kondensasi senyawa aldol aromatis

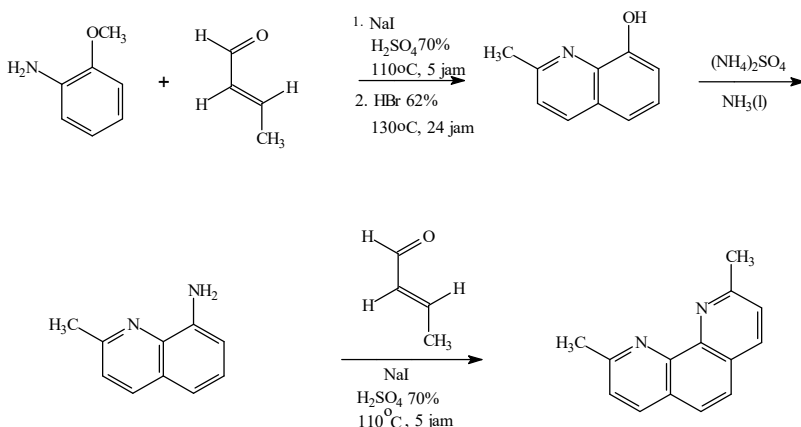
Reaksi kondensasi aldol dapat pula dikatalis dengan asam menghasilkan senyawa karbonil α,β -tak jenuh, sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 9.67 berikut.



Gambar 9.67 Reaksi kondensasi aldol terkatalis asam

9.6.20 Reaksi siklisasi berbahan dasar senyawa aldehid

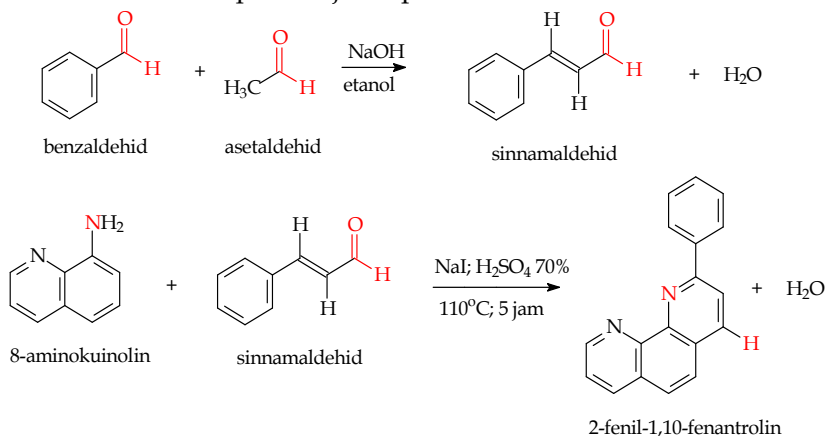
Reaksi siklisasi pada penelitian yang sama dilakukan oleh Belser¹¹ yaitu sintesis kerangka senyawa 1,10-fenantrolin dari bahan baku *o*-metoksianilin dengan 2-butenal menghasilkan senyawa 2,9-dimetil-1,10-fenantrolin melalui antara senyawa 2-metil-8-metoksikuinolin dan 2-metil-8-aminokuinolin. Reaksi pembentukan kerangka senyawa turunan 1,10-fenantrolin dilakukan pada suhu 110°C selama 5 jam dengan katalis NaI dan H₂SO₄ 70%.



Gambar 9.68 Sintesis senyawa 1,10-fenantrolin dari *o*-metoksianilin dengan 2-butenal

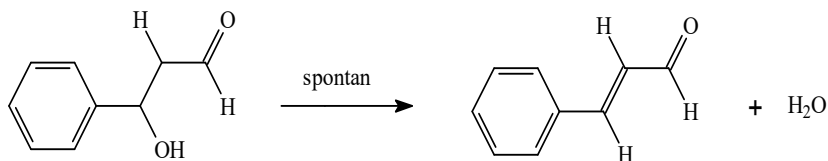
Senyawa 2-fenil-1,10-fenantrolin dapat disintesis oleh Hadanu^{12,13} sesuai metode Belser¹¹ dari bahan baku 8-aminokuinolin dan sinmalaldehid. Senyawa sinmalaldehid

diperoleh dari reaksi kondensasi aldol antara senyawa benzaldehid dan asetaldehid. Reaksi sintesis senyawa 2-fenil-1,10-fenantrolin dapat disajikan pada Gambar 9.69.



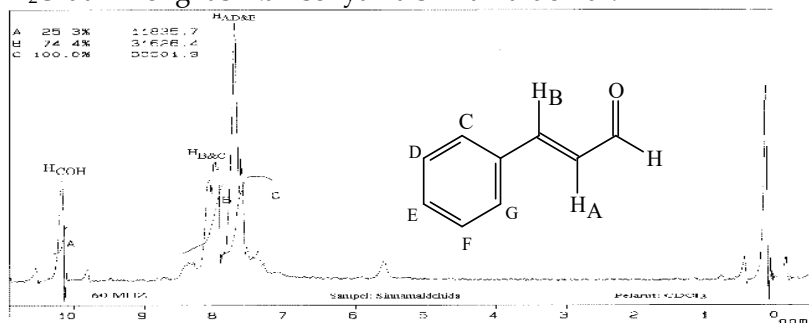
Gambar 9.69 Jalur sintesis senyawa 2-fenil-1,10-fenantrolin¹³

Sintesis senyawa 2-fenil-1,10-fenantrolin menggunakan bahan baku sinmalaldehid melalui reaksi kondensasi aldol antara senyawa benzaldehid dengan asetaldehid dalam pelarut etanol 95%. Kondisi reaksi dibuat menjadi basa melalui penambahan larutan basa kuat NaOH 10% sebagai katalis. Hasil yang diperoleh berupa cairan kental yang berwarna kuning dan mempunyai rendemen 92,14%¹³. Pada reaksi tersebut, karbanion yang terbentuk diperoleh dengan pengikatan atom H- α pada senyawa asetaldehid oleh gugus $\cdot\text{OH}$ dari NaOH. Selanjutnya karbanion dari senyawa asetaldehid yang terbentuk menyerang karbon karbonil pada senyawa benzaldehid yang menghasilkan anion alkoksida. Penambahan asam asetat disamping bertujuan untuk menetralkan sisa NaOH dalam sistem, ion H^+ juga dapat bereaksi dengan anion alkoksida membentuk senyawa alkohol sekunder 3-hidroksi-3-fenilpronaldehid yang tidak diisolasi yang disajikan secara jelas pada Gambar 9.70 berikut.



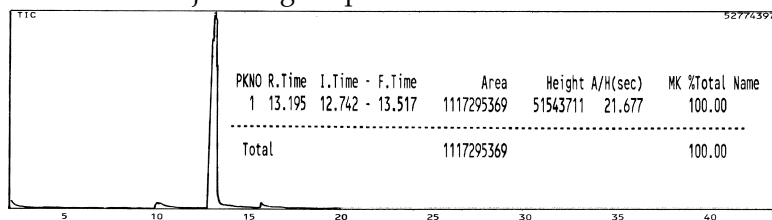
Gambar 9.70 Perubahan secara spontan dari 3-hidroksi-3-fenilpronaldehid ke sinmalaldehid¹³

Berdasarkan Gambar 9.70 terlihat jelas bahwa senyawa antara 3-hidroksi-3-fenilpronaldehid mengalami reaksi dehidrasi yang berlangsung secara spontan di mana gugus OH mengikat atom H- α dari atom tetangganya yang terlepas menjadi H₂O dan menghasilkan senyawa sinmalaldehid⁴.



Gambar 9.71 Spektrum ¹H-NMR senyawa sinmalaldehid (CDCl₃, 60 MHz)

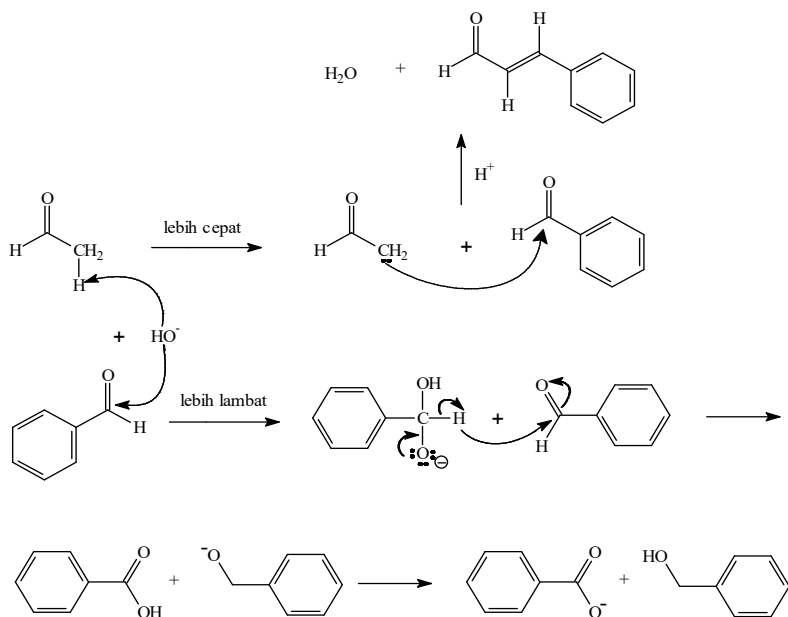
Kebenaran struktur senyawa sinmalaldehid dibuktikan dengan spektrum ¹H-NMR sebagaimana ditampilkan pada Gambar 9.71. Pada spektrum ¹H-NMR senyawa sinmalaldehid tersebut terdapat 3 kelompok serapan proton. Puncak *singlet* A yang muncul pada δ 10 ppm sebanyak 1 proton berasal dari resonansi proton aldehyd, sedang puncak B dan C *multiplet* muncul pada δ 8,2-7,7 dan 7,7 -7,2 ppm sebanyak 7 merupakan proton yang berasal dari H- α , β dan proton aromatik. Kesesuaian pergeseran kimia spektrum ¹H-NMR temuan dengan pergeseran kimia teoritis yang diperoleh dari *Chem Office 6 for Windows* belum terlalu kuat untuk menyimpulkan bahwa sintesis sinmalaldehid telah berhasil dibuat, sehingga perlu dilakukan analisis lebih lanjut dengan spektrofotometer GC-MS¹³.



Gambar 9.72 Kromatogram senyawa sinmalaldehid

Hasil analisis kromatogram GC-MS senyawa sinmalaldehid (Gambar 9.72) hasil kondensasi dari senyawa benzaldehid dan asetaldehid mempunyai 14 macam senyawa hasil samping. Senyawa hasil samping yang cukup besar komposisinya adalah senyawa puncak 3 yaitu sebesar 12,45%. Sedangkan 13

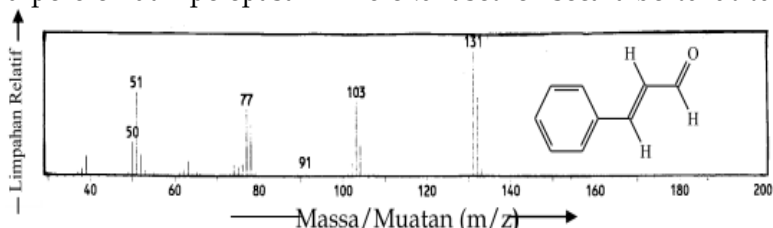
komponen senyawa yang lain mempunyai persen komposisi relatif lebih kecil dari 1%. Komponen puncak 1 ($t_r=2,57$) mempunyai $M_r=106$ kira-kira berasal dari sisa bahan baku senyawa benzaldehid yang tidak habis bereaksi. Sementara senyawa komponen puncak 3 ($t_r=4,55$; $M_r=148$) diduga merupakan senyawa asam 3-fenil-akrilik (asam sinamat) hasil samping yang terbentuk melalui proses oksidasi gugus aldehid dari senyawa sinmalaldehid menjadi gugus karboksilat. Lima puncak besar yang dianalisis dengan GC-MS tidak terdapat massa molekul relatif yang sesuai dengan senyawa asam benzoat dan benzil alkohol, hal ini menunjukkan bahwa terjadinya reaksi Cannizzaro antara senyawa benzaldehid yang tidak mengandung H- α kemungkinan terjadinya sangat kecil atau tidak dominan. Hal tersebut disebabkan di dalam sistem tersebut telah terdapat asetaldehid yang memiliki atom H- α sehingga reaksi kondensasi aldol lebih cepat, jika dibandingkan dengan reaksi Cannizzaro antara senyawa benzaldehid yang tidak mengandung H- α . Persaingan reaksi kondensasi aldol dan reaksi Cannizzaro pada sintesis sinmalaldehid disajikan pada Gambar 9.73 berikut.



Gambar 9.73 Persaingan kondensasi aldol dan Cannizzaro pada sintesis sinmalaldehid

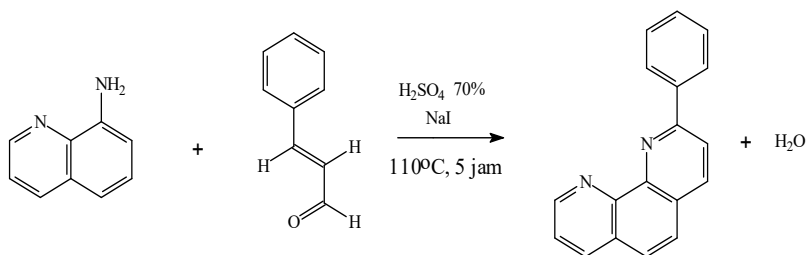
Atom H- α dari struktur senyawa asetaldehid tersebut membuat serangan nukleofilik $\cdot\text{OH}$ terhadap gugus $\text{C}=\text{O}$ senyawa benzaldehid menjadi lebih lambat sehingga tidak terjadi peralihan hidrida dari senyawa benzaldehid. Hal tersebut menjadi penyebab tidak terjadinya peristiwa reaksi oksidasi/reduksi timbal balik antar kedua gugus CHO , sehingga tidak menghasilkan senyawa karboksilat dan alkohol primer.

Pada kromatogram senyawa hasil sintesis (Gambar 9.74) diperoleh kemurnian senyawa sinmalaldehid sebesar 73,26% (puncak 4). Pada spektrum massa puncak 4 senyawa sinmalaldehid (Gambar 9.74) diperoleh puncak dasar dengan limpahan m/z 131 dari pelepasan radikal hidrogen dari ion molekulernya ($\text{M}^+ \cdot \text{H}$). Selanjutnya puncak dengan harga m/z 77 diperoleh dari pelepasan 2 molekul asetilen secara berturut-turut



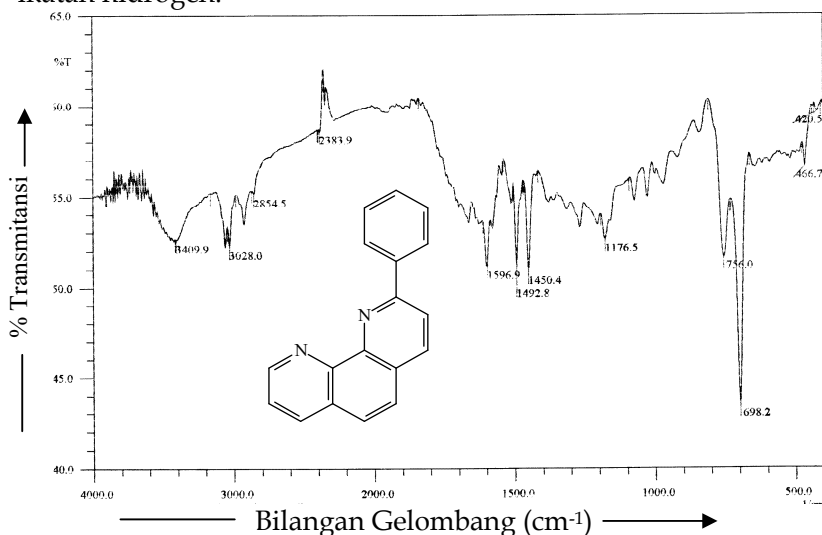
Gambar 9.74 Spektrum massa sinmalaldehid (Puncak 4) (EI)

Senyawa sinmalaldehid tersebut dijadikan sebagai bahan baku dalam sintesis senyawa 2-fenil-1,10-fenantrolin dari senyawa 8-aminokuinolin dengan katalis H_2SO_4 dan NaI yang dipanaskan pada suhu $110-115^\circ\text{C}$ selama 5 jam. Katalis H_2SO_4 dan NaI tersebut telah digunakan oleh Belser¹¹ dalam sintesis senyawa 2,9-dimetil-1,10-fenantrolin. Penggunaan reagen H_2SO_4 dalam reaksi siklisasi senyawa 8-aminokuinolin diduga mempunyai maksud sebagai pelarut dan berfungsi membentuk HI yang mudah larut pada fasa organik. Senyawa HI lebih mudah larut pada fasa organik, jika dibandingkan dengan katalis H_2SO_4 dan NaI . Selanjutnya, HI dan H_2SO_4 diduga berperan secara bersama-sama memprotonasi gugus $-\text{C}=\text{O}$ senyawa sinmalaldehid, sehingga terjadi resonansi. Kemudian gugus NH_2 dari senyawa 8-aminokuinolin menyerang karbokation yang terbentuk. Produk yang diperoleh berupa padatan yang berwarna coklat dan mempunyai titik lebur $145-148^\circ\text{C}$ serta mempunyai rendemen 54,63%. Aspek paling menarik dari penelitian ini adalah penggunaan senyawa-senyawa sederhana yang membentuk senyawa poliheterosiklik dan katalis yang relatif mudah diperoleh.



Gambar 9.75 Sintesis senyawa 2-fenil-1,10-fenantrolin

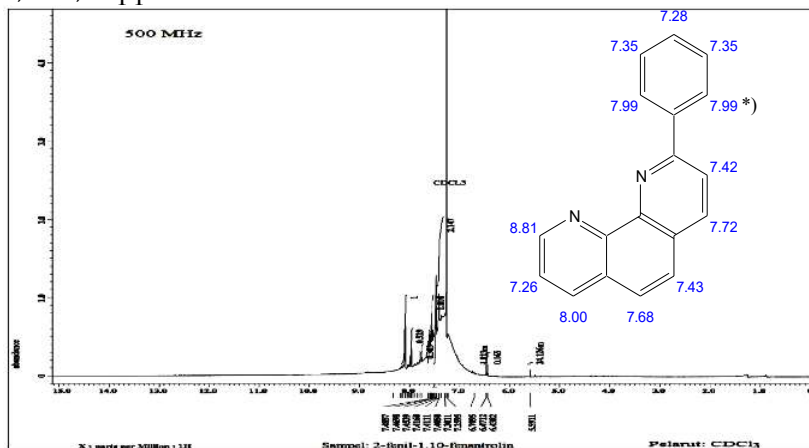
Struktur senyawa 2-fenil-1,10-fenantrolin dikarakterisasi dengan spektrometer IR (Gambar 9.76), ^1H -NMR (Gambar 9.77) dan spektrometer massa (Gambar 9.78). Pada spektrum IR senyawa 2-fenil-1,10-fenantrolin tersebut terdapat 2 serapan pada $\bar{\nu}$ 1596,9 dan 1492,5 cm^{-1} diduga kuat berasal dari serapan cincin aromatik yang didukung oleh serapan pada $\bar{\nu}$ 3028,0 cm^{-1} yang berasal dari vibrasi *stretching* (keluar bidang) senyawa aromatik. Informasi penting yang lain adalah terdapatnya 2 pita serapan pada $\bar{\nu}$ sekitar 756,9 dan 698,2 cm^{-1} yang merupakan spektra khas dari senyawa aromatik monosubstitusi. Sementara pita pada $\bar{\nu}$ 3409,9 cm^{-1} merupakan ciri khas dari spektra senyawa 1,10-fenantrolin dan turunannya yang mengikat molekul H_2O melalui ikatan hidrogen.



Gambar 9.76 Spektrum IR 2-fenil-1,10-fenantrolin(pelet KBr)

Spektrum ^1H -NMR senyawa produk (Gambar 9.77) terdapat 1 jenis proton, sedangkan jika dilakukan perhitungan

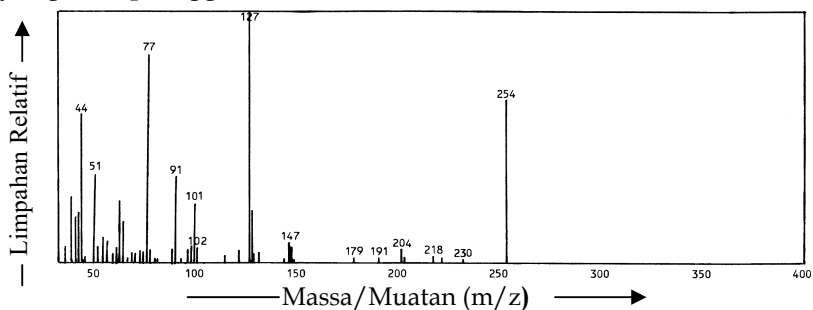
dengan program *Chem Office 6,0 for Windows* terdapat beberapa jenis proton yang mempunyai pergeseran kimia berkisar dari 8,81-7,26 ppm.



*) dihitung dengan piranti lunak *ChemOffice 6*

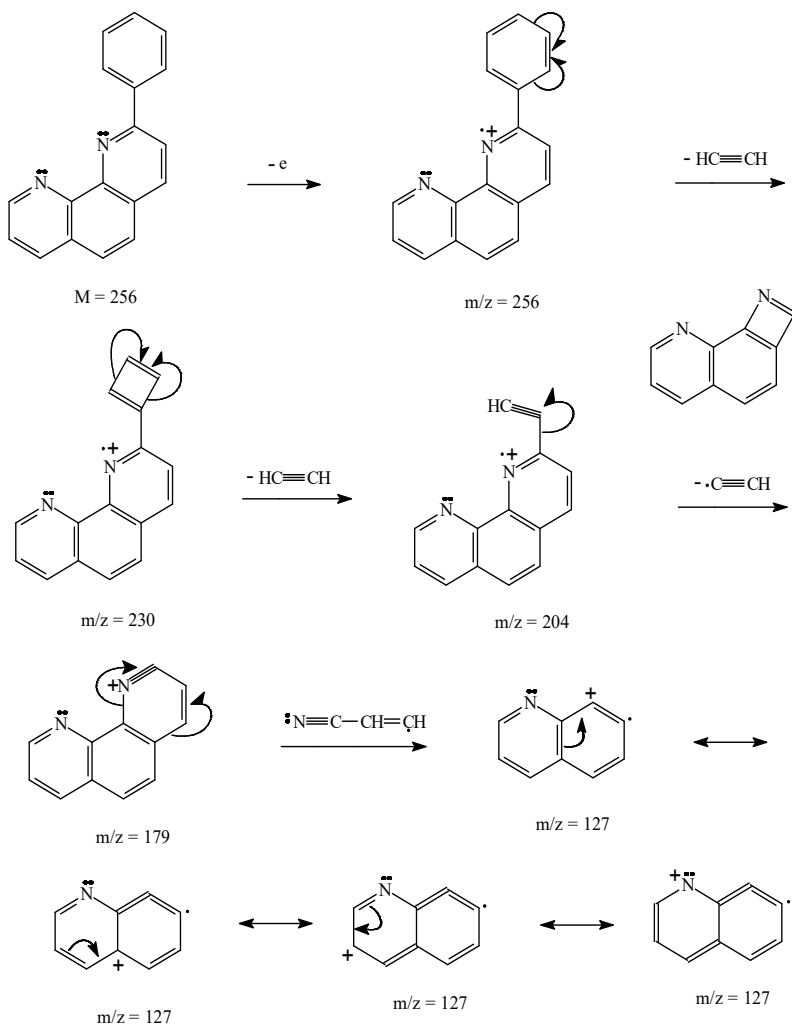
Gambar 9.77 Spektrum ^1H -NMR senyawa 2-fenil-1,10-fenantrolin (DMSO, 500 MHz)

Hal ini tidak terlalu jauh perbedaannya dengan pergeseran kimia spektrum ^1H -NMR hasil temuan secara eksperimen yang mempunyai pergeseran kimia sekitar 7,48-7,10 ppm. Upaya elusidasi struktur senyawa 2-fenil-1,10-fenantrolin dilakukan dengan spektrometer massa metode *direct inlet* yang menghasilkan spektrum massa senyawa produk (Gambar 9.78). Pada kromatogram kemurnian senyawa 2-fenil-1,10-fenantrolin tidak dapat ditentukan secara kuantitatif, karena berbeda dengan analisis spektrometer GC-MS. Kemurnian senyawa 2-fenil-1,10-fenantrolin hanya dapat diketahui secara kualitatif yang hanya memiliki satu puncak, sehingga diduga bahwa senyawa hasil sintesis yang diperoleh secara kualitatif memiliki kemurnian yang cukup tinggi.



Gambar 9.78 Spektrum senyawa 2-fenil-1,10-fenantrolin (EI)

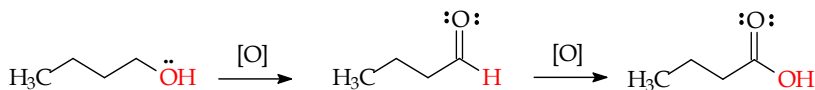
Spektrum massa senyawa produk (Gambar 9.78) menambah data yang mendukung keabsahan dugaan bahwa senyawa padatan coklat merupakan senyawa 2-fenil-1,10-fenantrolin. Walaupun massa molekul relatif yang teramati dalam spektrum massa senyawa produk tersebut sebesar 254 yang mempunyai selisih 2 dari massa molekul relatif struktur senyawa 2-fenil-1,10-fenantrolin ($M_r=256$), tetapi kasus semacam ini merupakan suatu hal yang sering terjadi pada proses elusidasi struktur dengan spektrometer GC-MS maupun dengan spektrometer massa secara langsung.



Gambar 9.79 Fragmentasi massa 2-fenil-1,10-fenantrolin¹³

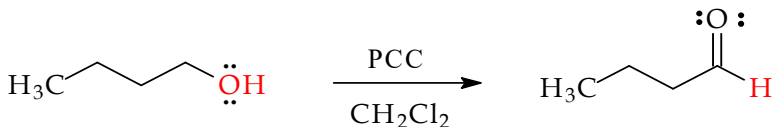
9.7 Sintesis Senyawa Aldehid

Salah satu reaksi untuk pembuatan aldehid adalah oksidasi dari alkohol primer. Kebanyakan oksidator tak dapat dipakai karena akan mengoksidasi aldehid menjadi asam karboksilat. Oksida khrompiridin kompleks seperti piridinium klor kromat adalah oksidator yang dapat merubah alkohol primer menjadi aldehid tanpa merubahnya terus menjadi asam karboksilat. Tetapi pada umumnya oksidator lain mengubah alkohol primer menjadi aldehid dan selanjutnya aldehid diubah menjadi asam karboksilat.



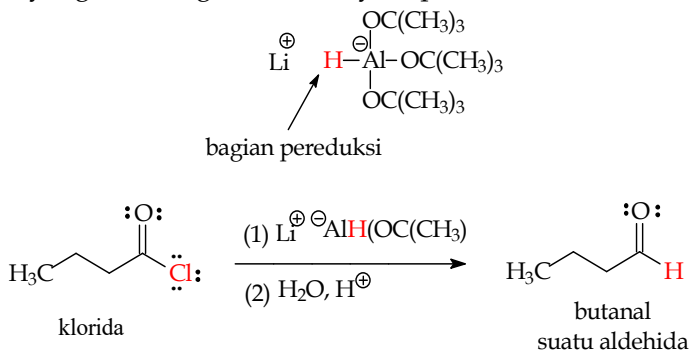
Gambar 9.80 Sintesis senyawa propanaldehid

Sedangkan khrom oksida-piridin kompleks atau PCC merubah alkohol primer menjadi aldehid.



Gambar 9.81 Fragmentasi massa 2-fenil-1,10-fenantrolin

Asam karboksilat dapat direduksi menjadi alkohol primer tapi tak dapat menjadi aldehid. Tetapi, klorida dari asam karboksilat dapat direduksi menjadi aldehid oleh aluminium hidrida yang dikurangi keaktifannya seperti berikut.



Gambar 9.82 Reduksi asil klorida menjadi aldehid

9.8 Isomeri Senyawa Aldehid

Senyawa aldehid mempunyai isomer gugus fungsi dengan senyawa keton. Namun senyawa aldehid tidak mempunyai

isomer posisi sebagaimana senyawa keton yang dibahas pada Bab 10 buku ini.

9.9 Sumber dan Kegunaan Senyawa Aldehid

Aldehid merupakan senyawa organik yang memiliki gugus karbonil terminal. Gugus fungsi ini terdiri dari atom karbon yang berikatan dengan atom hidrogen dan berikatan rangkap dengan atom oksigen. Golongan aldehid juga dinamakan golongan formil atau metanoil. Kata aldehid merupakan kependekan dari alkohol dehidrogenasi yang berarti alkohol yang terdehidrogenasi. Golongan aldehid bersifat polar. Formaldehid (metanal) digunakan sebagai pembunuh kuman dan pengawetkan. Formaldehid digunakan untuk membuat plastik termoset (plastik tahan panas). Senyawa aldehid digunakan sebagai akselerator vulkanisasi karet.

9.10 Daftar Pustaka

1. Allinger, N. L. *et. al*, 1976. *Organic Chemistry*, 2nd edition, Worth Printing, Inc., New York.
2. H. Hart/Achmad S., 1987. *Kimia Organik, Suatu Kuliah Singkat*. Jakarta: Penerbit Erlangga.
3. Morrison & Boyd, 1970. *Organic Chemistry*, 2nd. Ed., Worth Publishers, Inc.
4. Fessenden, R. J., J. S. Fessenden/A. Hadyana Pudjaatmaka, 1986. *Kimia Organik*, terjemahan dari *Organic Chemistry*, 3rd Edition), Erlangga, Jakarta.
5. Sykes P., 1986. *A Guide Book to Mechanism in Organic Chemistry*. Longman London.
6. Salomons, T.W., 1982. *Fundamentals of Organic Chemistry*. John Wiley & Sons. Inc., Canada.
7. Matsjeh S., 1993. *Kimia Organik Dasar I*, Depdikbud, Direktorat Jendral Pendidikan Tinggi, Proyek Pembinaan Tenaga Kependidikan Pendidikan Tinggi.
8. Carey F. A., and Sundberg R. J., 2007. *Advanced Organic Chemistry*, Fifth Edition Springer Science+Business Media, LLC.
9. Smith M. B., 1994. *Organic Synthesis*, International Editions, Copyright by McGraw-Hill, New York.
10. Hadanu R., Mastjeh S., Jumina, Mustofa, Widjayanti M. A., and Sholikhah E. W., 2007. *Synthesis and Antiplasmodial*

- Activity Testing of (1)-N-(4-methoxybenzyl)-1,10-phenanthroline bromide. *Indo. J. Chem.* 7 (2), 197-201.
11. Belser P., Bernhard, S, and Guerig U., 1996. Synthesis of Mono- and Dialkyl substituted 1,10-Phenanthrolines. *Tetrahedron*. 52 (8), 2937-2944.
12. Hadanu R., Mustofa, and Nazudin, 2012. Synthesis and Antiplasmodial Activity of 2-(4-Methoxyphenyl)-4-phenyl-1,10-phenanthroline Derivative Compounds. *Makara Journal of Science*. 16 (2), 101-109.
13. Hadanu R., Mustofa, and Nazudin, 2013. Synthesis and Antimalarial Activity of 2-phenyl-1,10-phenanthroline Derivative Compounds. *Jurnal Natur Indonesia*. 15 (1): 57-62.

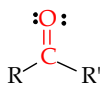
BAB 10

SENYAWA KETON

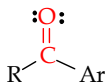
- 10.1 Pengantar
- 10.2 Klasifikasi Senyawa Keton
- 10.3 Tata Nama Senyawa Keton
- 10.4 Sifat Fisik dan Karakteristik Senyawa Keton
- 10.5 Sifat Kimia Senyawa Keton
- 10.6 Reaksi Kimia Senyawa Keton
- 10.7 Sintesis Senyawa Keton
- 10.8 Isomeri Senyawa Keton
- 10.9 Sumber dan Kegunaan Senyawa Keton
- 10.10 Daftar Pustaka

10.1 Pengantar

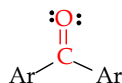
Senyawa keton adalah suatu senyawa organik yang mempunyai gugus karbonil terikat pada dua gugus alkil atau dua gugus aril, atau sebuah gugus alkil dan sebuah gugus aril. Keton tak mengandung atom hidrogen yang terikat pada gugus karbonil. Sama halnya dengan senyawa aldehid, senyawa keton adalah senyawa-senyawa yang mengandung gugus penting di dalam kimia organik, yaitu gugus karbonil $C=O$. Semua senyawa yang mengandung gugus ini disebut senyawa karbonil¹. Gugus karbonil adalah gugus yang paling menentukan sifat kimia senyawa keton. Oleh karena itu tidaklah mengherankan, jika kebanyakan sifat-sifat dari senyawa keton adalah mirip satu sama lainnya, lebih khusus dengan golongan senyawa aldehid.



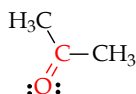
R : alkil/alifatik
R' : alkil/alifatik



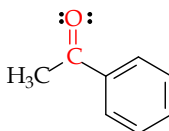
R : alkil/alifatik
Ar: aril



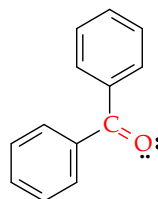
Ar: aril



aseton
2-propanon



asetofenon



difenilketon

Gambar 10.1 Senyawa keton sederhana

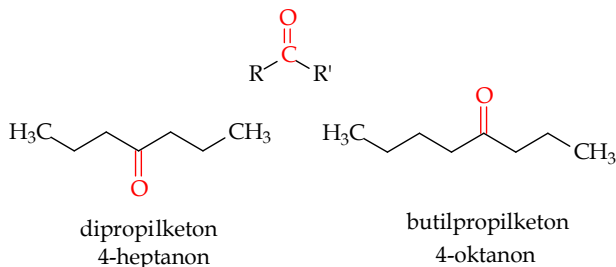
Oleh karena perbedaan gugus yang terikat pada gugus karbonil antara aldehid dan keton, maka menimbulkan adanya dua sifat kimia yang paling menonjol perbedaannya dari kedua senyawa tersebut, yaitu:

- Senyawa keton sulit teroksidasi, jika dibandingkan dengan senyawa aldehid.
- Senyawa keton kurang reaktif, jika dibandingkan dengan aldehid, di antaranya sifat terhadap adisi nukleofilik yang mana reaksi tersebut sangat khas dan merupakan reaksi karakteristik terhadap gugus karbonil.

10.2 Klasifikasi Senyawa Keton

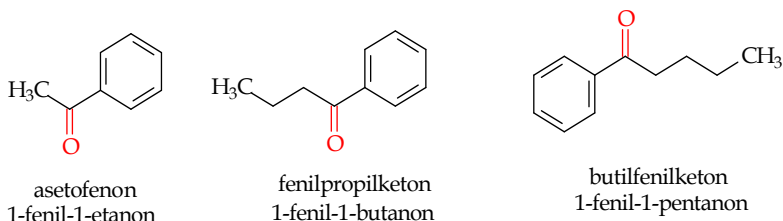
Senyawa keton dapat diklasifikasikan dalam beberapa kelompok berdasarkan gugus yang terikat pada gugus karbonil, di antaranya sebagai berikut.

- Senyawa keton alifatik, di mana kedua gugus R yang terikat pada gugus karbonil merupakan rantai alifatik, sebagaimana yang ditunjukkan pada Gambar 10.2 berikut.



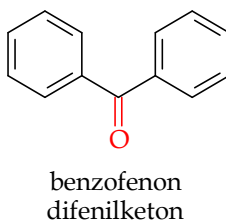
Gambar 10.2 Senyawa keton alifatik

- Senyawa alkil aril keton, di mana gugus R yang terikat pada gugus karbonil terdiri dari rantai alifatik dan gugus aril/fenil, sebagaimana yang ditunjukkan pada Gambar 10.3 berikut.



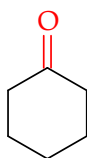
Gambar 10.3 Senyawa alkil aril keton

- Senyawa keton aromatik, di mana kedua gugus R yang terikat pada gugus karbonil merupakan gugus aril/fenil, sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 10.4 berikut.



Gambar 10.4 Senyawa keton aromatik

- Senyawa keton siklis di mana kedua gugus R yang terikat pada gugus karbonil merupakan cincin siklis yang dihubungkan langsung oleh gugus karbonil, sebagaimana yang ditunjukkan pada Gambar 10.5 berikut.

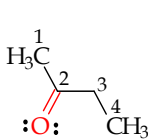


sikloheksanon

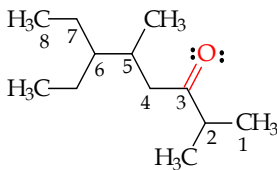
Gambar 10.5 Senyawa keton siklis

10.3 Tata Nama Senyawa Keton

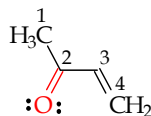
- Nama IUPAC untuk keton diturunkan dari nama alkana rantai induknya dengan mengganti akhiran *-a* dengan *-on*². Posisi gugus karbonil ditunjukkan dengan nomor serendah mungkin dan diletakkan sebelum nama induk, sebagaimana disajikan pada Gambar 10.6 berikut.



2-butanon



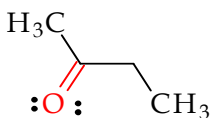
6-etil-2,5-dimetil-3-butanon



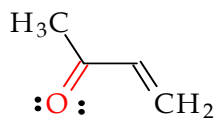
3-buten-2-on

Gambar 10.6 Tata nama senyawa keton alifatik³

2. Nama umum keton terbentuk dari dua gugus alkil yang terikat pada gugus karbonil diikuti dengan kata keton. Tata nama senyawa keton tersebut, lebih jelas ditunjukkan pada Gambar 10.7 berikut.



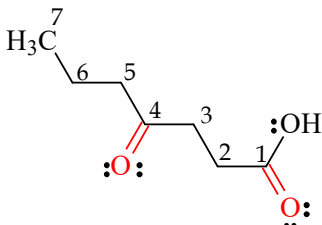
etil-metil-keton



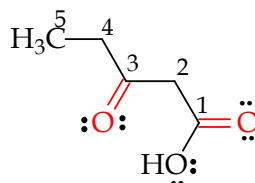
metil-vinil keton

Gambar 10.7 Senyawa keton yang mengandung gugus vinil

3. Jika gugus keton ada di antara gugus fungsi lain yang lebih diutamakan, maka untuk penamaannya digunakan awalan *okso* dengan suatu nomor yang sesuai.



asam 4-oksoheptanoat



asam 3-oksopentanoat

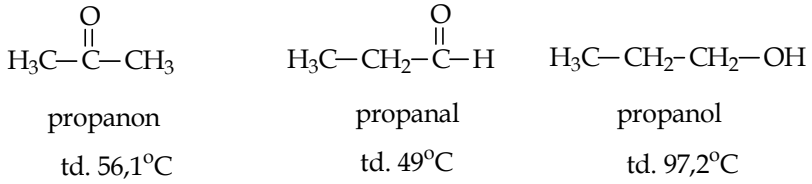
Gambar 10.8 Senyawa keton yang mengandung gugus vinil

4. Untuk senyawa keton siklis, penamaannya disesuaikan dengan cincin siklis yang terikat pada gugus keton, hal tersebut sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 10.5 di atas.

10.4 Sifat Fisik dan Karakteristik Senyawa Keton

Senyawa keton mempunyai gugus karbonil yang terikat di antara gugus alkil atau aril. Gugus karbonil merupakan gugus polar, oleh karenanya keton mempunyai titik didih yang lebih tinggi dari pada hidrokarbon yang mempunyai berat molekulnya setara. Meskipun demikian, oleh karena keton tidak dapat membentuk ikatan hidrogen antar molekul sendiri, maka

senyawa keton mempunyai titik didih yang lebih rendah dari pada alkohol, tetapi mempunyai titik didih yang lebih tinggi dari senyawa aldehid pada jumlah atom C yang sama.



Gambar 10.9 Perbedaan titik didih alkohol, aldehid, dan keton⁴

Seperti halnya senyawa aldehid, senyawa keton dapat membentuk ikatan hidrogen dengan molekul air melalui gugus karbonil. Oleh karenanya senyawa keton berberat molekul rendah mempunyai kelarutan yang tinggi dalam air, tetapi masih lebih rendah dari pada kelarutan senyawa aldehid. Aseton larut sempurna dalam air pada semua perbandingan. Sifat-sifat fisik beberapa senyawa keton dapat dilihat pada Tabel 10.1 berikut.

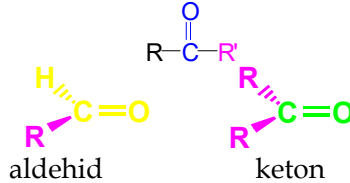
Tabel 10.1 Sifat-sifat fisik beberapa senyawa keton¹

R u m u s	N a m a	tl.(°C)	Td. (°C)	Kalarutan dalam air
CH ₃ COCH ₃	aseton	- 9	56,1	sangat larut
CH ₃ COCH ₂ CH ₃	butanon	- 8	79,6	sangat larut
C ₆ H ₅ COCH ₃	asetofenon	21	202	tidak larut

10.5 Sifat Kimia Senyawa Keton

10.5.1 Struktur dan ikatan senyawa keton

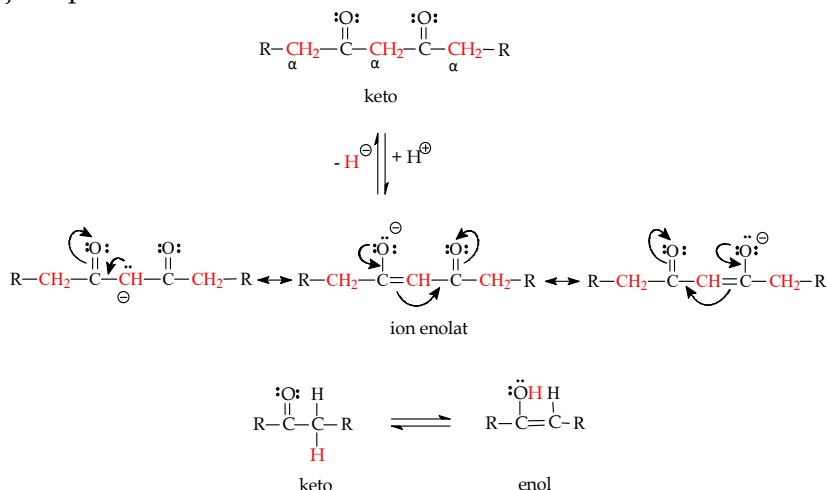
Senyawa keton mempunyai gugus karbonil yang diapit oleh dua buah gugus alkil, sehingga ikatan yang terjadi pada senyawa keton berbeda dengan ikatan pada senyawa aldehid. Perbedaannya hanya pada gugus alkil yang mengapit gugus karbonil tersebut. Senyawa aldehid hanya diapit oleh 1 gugus alkil dan 1 atom hidrogen. Agar lebih mudah dipahami perbedaan struktur aldehid, dan keton, dapat dilihat melalui Gambar 10.10 berikut. Perbedaan struktur tersebut menyebabkan perbedaan sifat kimia dari kedua golongan senyawa tersebut.



Gambar 10.10 Perbedaan struktur aldehid dan keton

10.5.2 Tautomeri keto-enol

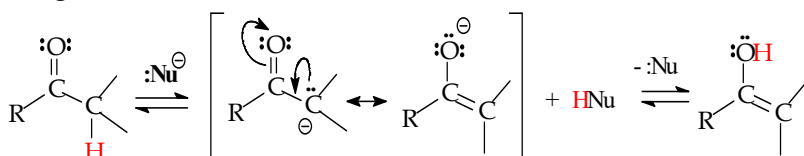
Reprotonasi terhadap ion enolat dapat terjadi pada karbon menghasilkan keton atau terjadi pada oksigen menghasilkan enol. Keton selalu berada dalam keadaan kesetimbangan dengan bentuk enolnya pada kondisi yang sesuai (hampir semua kondisi). Keadaan kesetimbangan tersebut dapat dilihat dengan jelas pada Gambar 10.11 berikut.



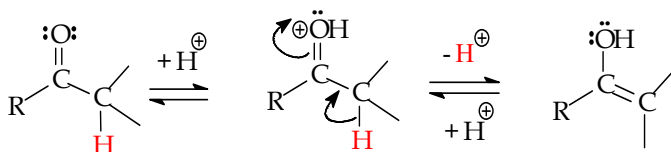
Gambar 10.11 Keadaan kesetimbangan tautomeri keto-enol¹

Perubahan bolak-balik keto-enol dapat dikatalisis oleh asam atau basa, dan proses terjadi secara bertahap ataupun bersamaan.

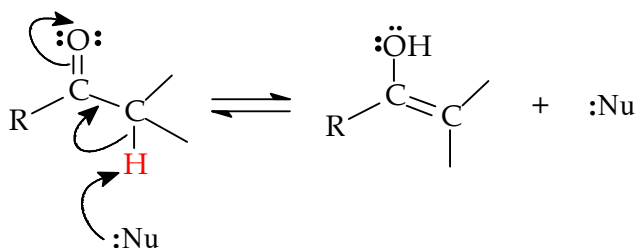
Dengan katalis basa.



Gambar 10.12 Perubahan bolak-balik keto-enol katalisis basa
Dengan katalis asam.

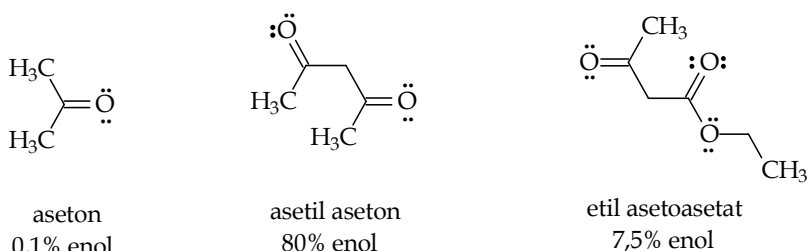


Gambar 10.13 Perubahan bolak-balik keto-enol katalisis asam
Proses transfer proton secara bersamaan.



Gambar 10.14 Keadaan kesetimbangan keto-enol

Posisi kesetimbangan tergantung pada struktur senyawa dan kondisi (solvent, temperatur, konsentrasi, dan lain-lain). Perlu diketahui bahwa bentuk keto dan enol dari suatu senyawa adalah bentuk molekul-molekul yang berbeda (berbeda dengan bentuk resonansi yang kadang keberadaannya tidak nyata). Bentuk keto dan enol disebut tautomer satu sama lainnya dan perubahannya dari satu bentuk ke bentuk yang lainnya disebut tautomeri. Tautomer-tautomer dengan mudah dan cepat berubah dari satu bentuk ke bentuk yang lain pada kondisi biasa. Beberapa contoh senyawa aldehid dan keton yang ada dalam kesetimbangan bentuk keto enol adalah sebagai berikut.



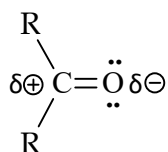
Gambar 10.15 Persentasi keto-enol pada jenis struktur keton

10.6 Reaksi Kimia Senyawa Keton

Seperti halnya senyawa aldehid, senyawa keton dapat mengalami reaksi pada hampir semua reaksi tercakup dalam kategori reaksi: (1) reaksi adisi karbonil, (2) reaksi enol atau enolat, dan (3) reaksi oksidasi-reduksi.

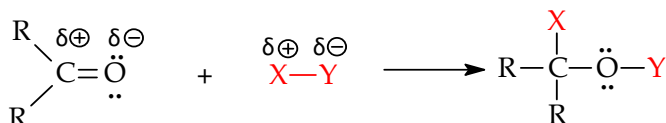
10.6.1 Reaksi-reaksi adisi pada senyawa karbonil keton

Sebagai suatu gugus fungsi, gugus karbonil bersifat polar. Hal ini karena di antara atom C dan O memiliki perbedaan keelektronegatifan yaitu atom O lebih elektronegatif dibanding atom C. Oleh karena itu kepolaran gugus karbonil dinyatakan seperti Gambar 10.16 berikut.



Gambar 10.16 Polarisasi muatan gugus karbonil

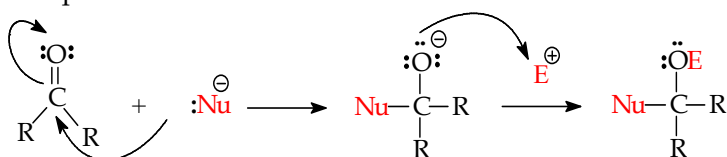
Sebagai akibatnya, adisi senyawa karbonil memberikan hasil adisi dengan ciri bagian positif dari zat yang mengadisi mengikatkan diri pada atom O yang bermuatan parsial negatif, sedangkan bagian gugus negatifnya terikat pada atom C yang bermuatan parsial positif. Dengan demikian pola umum reaksi adisi pada senyawa karbonil dapat dinyatakan dengan persamaan reaksi seperti pada Gambar 10.17 berikut.



Gambar 10.17 Skema umum reaksi adisi pada gugus karbonil

10.6.2 Reaksi adisi nukleofilik pada senyawa keton

Karakteristik reaksi adisi terhadap senyawa karbonil adalah adisi terhadap ikatan rangkap karbon-oksigen. Reaksi adisi nukleofilik pada senyawa keton tersebut melibatkan suatu serangan nukleofil pada karbon karbonil menghasilkan zat antara (*intermediet*) tetrahedral di mana oksigen mengemban muatan negatif. Zat intermediet ini kemudian terprotonasi oleh suatu asam Lewis dengan mekanisme reaksi sebagaimana disajikan pada Gambar 10.18 berikut.



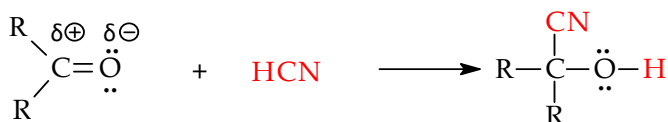
Gambar 10.18 Mekanisme adisi nukleofilik gugus keton⁶

Jika reaksi dengan katalis asam, mula-mula elektrofil terikat pada oksigen kemudian diikuti dengan serangan nukleofil terhadap karbon karbonil yang telah teraktifkan. Reaksi adisi nukleofilik merupakan reaksi khas pada keton yang masing-masing memiliki gugus karbonil. Dalam gugus karbonil terdapat ikatan rangkap karbon-oksigen, di mana atom oksigen lebih elektronegatif dibanding atom karbon. Oleh karena itu, elektron-elektron *pi* dalam gugus karbonil ditarik dengan kuat oleh

oksigen, sehingga terjadi muatan parsial positif pada atom C dan muatan parsial negatif pada atom O. Langkah penting dalam reaksi-reaksi pada senyawa yang mengandung gugus karbonil adalah pembentukan ikatan pada atom C gugus karbonil tersebut. Karena atom C tersebut tuna (defisien) elektron, maka gugus karbonil mudah sekali diserang oleh spesies yang kaya elektron seperti nukleofil atau basa Lewis.

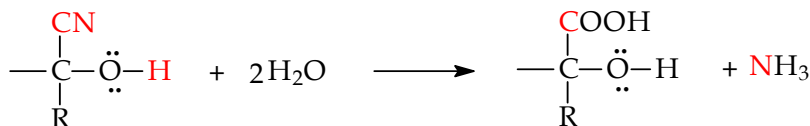
10.5.3 Adisi keton dengan asam sianida

Reaksi adisi gugus karbonil dengan pereaksi asam sianida, di mana ion proton (H^+) terikat pada atom O dari gugus karbonil, dan anion sianida ($:NC^-$) terikat pada atom C dari gugus karbonil. Agar mudah dipahami disajikan skema reaksi seperti Gambar 10.19 berikut.



Gambar 10.19 Skema reaksi adisi sianida terhadap karbonil

Hasil adisi tersebut, jika dihidrolisis menghasilkan asam hidroksi karboksilat sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 10.20 berikut.

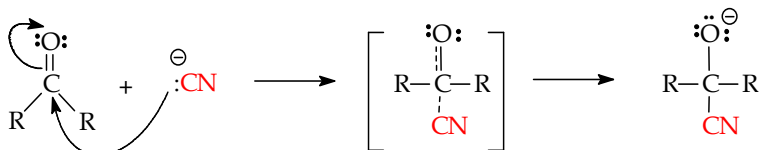


asam hidroksi karboksilat

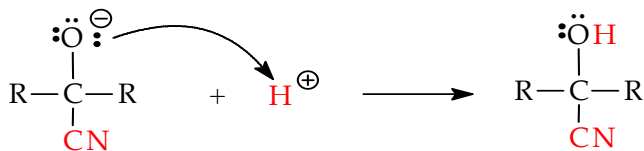
Gambar 10.20 Pembentukan asam hidroksi karboksilat melalui adisi karbonil

Senyawa keton dapat diadisi dengan hidrogen sianida menghasilkan sianohindrin, kecuali jika rintangan sterik cukup tinggi dapat mempengaruhi kecepatan reaksi bahkan reaksi tidak dapat berlangsung. Reaksi umum adisi asam sianida adalah sebagaimana disajikan pada Gambar 10.19. Hidrogen sianida tidak dapat mengadisi langsung ke suatu gugus karbonil. Reaksi adisi dapat berhasil dengan baik jika dalam kondisi reaksi sedikit basa seperti yang ditemukan dalam larutan bufer $NaCN-HCN$. Keadaan larutan bufer tersebut, konsentrasi ion sianida dibesarkan, dan adisi berlangsung dengan serangan nukleofilik NC^- . Mekanisme reaksi adisi nukleofilik pada senyawa karbonil

dituliskan sebagaimana disajikan pada Gambar 10.21 dan Gambar 10.22 berikut.



Gambar 10.21 Mekanisme adisi nukleofilik gugus karbonil dengan HCN (tahap 1)



sianohidrin

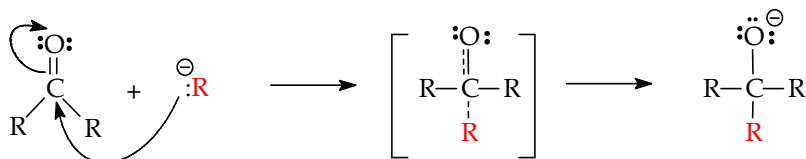
Gambar 10.22 Mekanisme adisi nukleofilik gugus karbonil dengan HCN (tahap 2)

Dalam adisi nukleofilik pada umumnya keton lebih lambat bereaksi dari pada aldehid. Hal ini disebabkan karena adanya perbedaan di antara atom-atom yang diikat oleh atom C gugus karbonil pada aldehid dan keton sebagaimana dibahas lebih awal pada Gambar 10.9. Atom C gugus karbonil pada aldehid mengikat atom H, sedangkan pada keton berikatan dengan gugus alkil/aril. Karena gugus alkil/aril jauh lebih ruah dari hidrogen, maka serangan nukleofil pada keton lebih terhalang. Dengan kata lain reaksi adisi nukleofilik pada keton lebih sukar atau lebih lambat daripada aldehida. Berikut ini disajikan beberapa contoh reaksi adisi nukleofilik pada aldehida/keton.

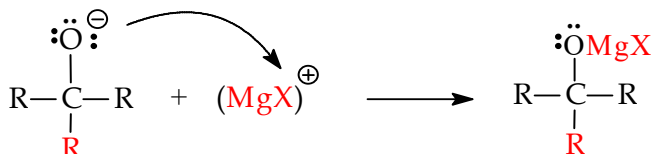
Sebagai suatu asam, HCN terdiri dari bagian positif (elektrofil) yang berupa H^+ dan bagian negatif (nukleofil) yang berupa CN^- . Oleh karena itu langkah-langkah dalam mekanisme adisi HCN pada keton sebagaimana disajikan pada Gambar 10.21 dan 10.22 yang dibahas sebelumnya. Adisi senyawa-senyawa lain pada keton, seperti pereaksi Grignard dan $NaHSO_3$ juga mengikuti mekanisme yang sama dengan adisi HCN.

10.6.4 Adisi senyawa keton pereaksi Grignard

Atom C dalam senyawa organologam bersifat sebagai nukleofil. Oleh karena itu dalam pereaksi Grignard $R'-Mg-X$, bagian positifnya $(MgX)^+$ dan bagian negatifnya R' sehingga mekanisme adisinya pada senyawa keton sebagaimana disajikan pada Gambar 10.23 dan Gambar 10.24 berikut.

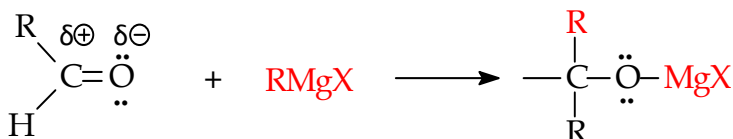


Gambar 10.23 Mekanisme adisi gugus karbonil pereaksi Girgnard (tahap 1)



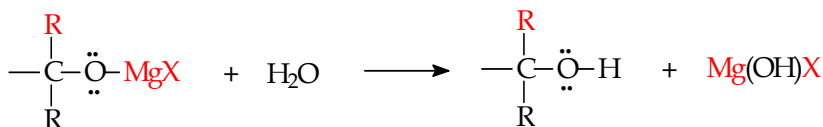
Gambar 10.24 Mekanisme adisi gugus karbonilpereaksi Girgnard (tahap 2)

Reaksi adisi pereaksi Grignard terhadap gugus karbonil adalah hampir sama dengan adisi gugus alkena. Reaksi adisi ini menggunakan pereaksi Grignard sebagaimana ditampilkan pada Gambar 10.25 berikut.



Gambar 10.25 Skema umum reaksi adisi gugus karbonil dengan reagen Grignard

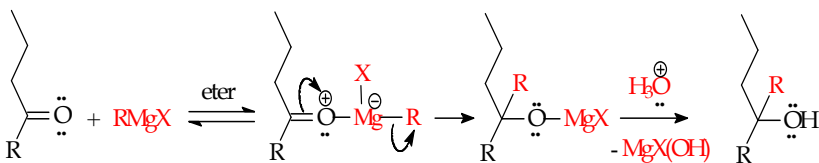
Hasil adisi tersebut bila ditambah dengan air menjadi alkohol, sebagaimana skema pada Gambar 10.26 berikut.



alkohol sekunder/tersier

Gambar 10.26 Skema pembentukan enol dari adisi karbonil

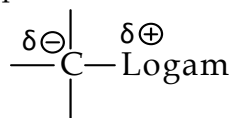
Pereaksi Grignard dapat mengadisi ke dalam gugus karbonil keton. Reaksi diawali dengan terbentuknya ikatan koordinasi gugus karbonil dengan magnesium, diikuti dengan suatu adisi langkah lambat menghasilkan kompleks magnesium alkoksida yang mana dengan asam encer menghasilkan alkohol, sebagaimana disajikan pada Gambar 10.27 berikut.



Gambar 10.27 Mekanisme reaksi adisi keton dengan pereaksi Grignard⁷

Jika alkohol yang dihasilkan peka terhadap asam kuat maka hidrolisis dapat dilakukan dengan larutan ammonium klorida. Adisi pereaksi Grignard terhadap keton menghasilkan alkohol tersier, sebagaimana senyawa yang terbentuk pada skema reaksi tersebut di atas. Perlu diperhatikan bahwa eter yang digunakan dalam reaksi ini harus benar-benar kering sebab pereaksi Grignard dapat bereaksi dengan air.

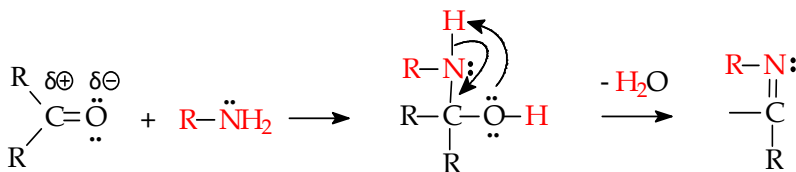
Bila pereaksi Grignard mengadisi pada suatu keton, maka sifat pereaksi Grignard adalah sebagai senyawa organologam. Dalam setiap senyawa organologam terdapat ikatan antara atom C dan atom logam. Unsur logam yang elektropositif mengakibatkan ikatan di antara atom C dan atom logam sebagaimana disajikan pada Gambar 10.28 berikut.



Gambar 10.28 Bagian dari tahapan reaksi adisi pereaksi Grignard

10.6.5 Adisi gugus karbonil dengan derivat (turunan) amoniak

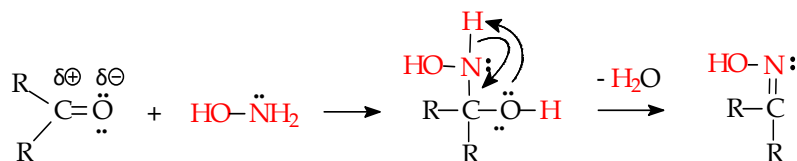
Bila derivat amoniak dituliskan dengan rumus $\text{R}-\text{NH}_2$, maka adisinya pada senyawa karbonil dituliskan dengan persamaan reaksi sesuai Gambar 10.29 berikut.



Gambar 10.29 Reaksi adisi gugus karbonil dengan amoniak

Reaksi pada Gambar 10.29 di atas terlihat jelas bahwa gugus H_2N : terikat pada atom C yang mempunyai muatan parsial positif, ion H^+ terikat pada atom O yang bermuatan parsial negatif. Ada sejumlah derivat amoniak yang dapat mengadisi pada senyawa karbonil di antaranya berupa $\text{HO}-\text{NH}_2$

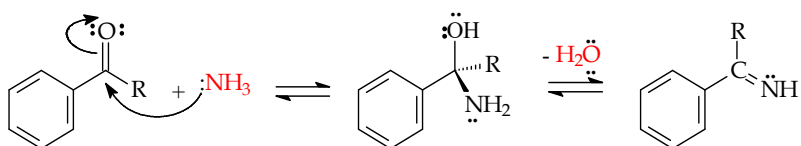
(hidroksilamina), maka hasil akhir adisi reaksi tersebut senyawa oksim.



suatu oksim

Gambar 10.30 Senyawa pembentukan oksim melalui adisi karbonil

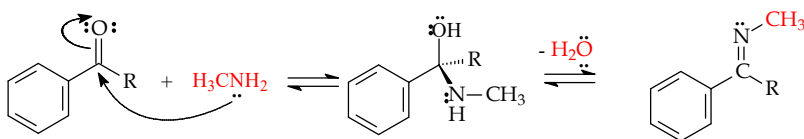
Amina bereaksi dengan keton menghasilkan imina *N*-tersubstitusi. Senyawa-senyawa seperti ini biasanya dapat diisolasi yang mekanismenya disajikan pada Gambar 10.31 berikut.



masih dapat terbentuk produk selanjutnya

Gambar 10.31 Mekanisme adisi keton dengan amina

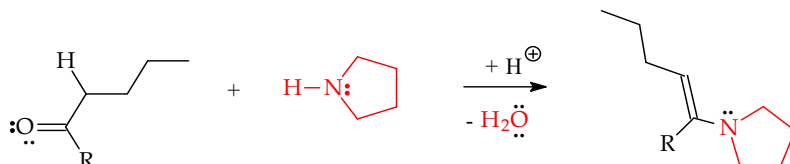
Amina primer bereaksi dengan keton menghasilkan enamina *N*-tersubstitusi. Senyawa-senyawa seperti ini biasanya dapat diisolasi sebagaimana disajikan pada Gambar 10.32 berikut.



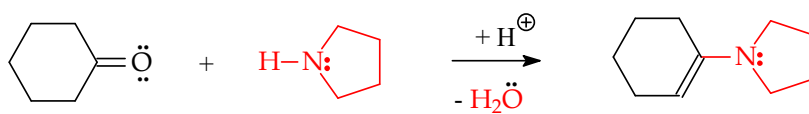
Gambar 10.32 Reaksi pembentukan senyawa enamina

Amina sekunder bereaksi dengan keton menghasilkan enamina, sebagaimana ditunjukkan Gambar 10.33 berikut.

a. Keton alifatik



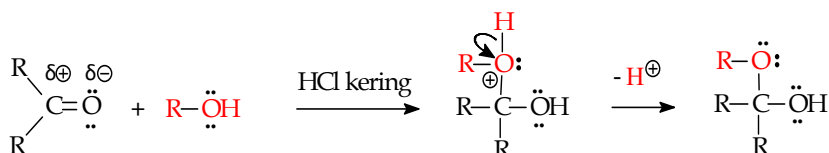
b. Keton siklis



Gambar 10.33 Reaksi pembentukan enamina pada keton alifatik dan siklis

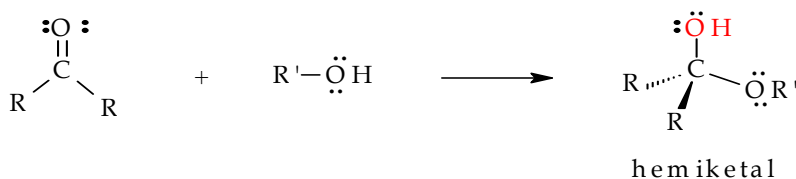
10.6.6 Adisi senyawa keton dengan alkohol

Alkohol dapat mengadisi gugus karbonil keton dalam lingkungan asam anhidrat dan menghasilkan senyawa asetat, melalui mekanisme sebagaimana disajikan pada Gambar 10.34 berikut.



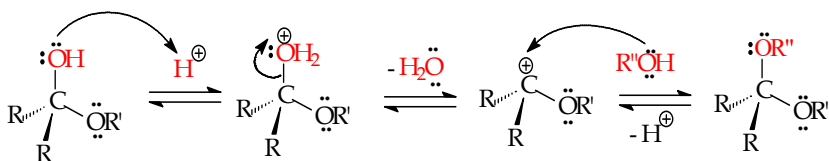
Gambar 10.34 Adisi gugus karbonil dengan pereaksi alkohol

Gugus karbonil pada senyawa keton dapat diadisi oleh alkohol menghasilkan hemiketal, sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 10.35 berikut.



Gambar 10.35 Mekanisme pembentukan hemiketal

Senyawa antara hemiketal tidak stabil untuk diisolasi. Adanya asam mineral, suatu hemiketal dapat bereaksi dengan satu molekul alkohol lagi membentuk suatu ketal. Perubahan ini analog dengan pembentukan eter melalui reaksi S_N1 , sebagaimana disajikan pada Gambar 10.36 berikut.

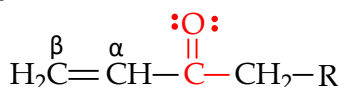


hemiketal

Gambar 10.36 Mekanisme pembentukan ketal¹

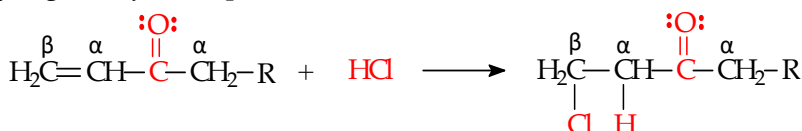
10.6.7 Adisi pada senyawa karbonil tidak jenuh α , β

Senyawa karbonil tidak jenuh α , β adalah senyawa yang memiliki gugus karbonil dan ikatan rangkap di antara atom C_α dan C_β . Sebagai contoh senyawa akrolein yang rumus strukturnya disajikan pada Gambar 10.37 berikut.



Gambar 10.37 Struktur senyawa akrolin

Gugus karbonil dalam senyawa karbonil tidak jenuh α , β tersebut ikut menentukan arah adisi. Pada umumnya adisi pereaksi asimetrik (X-Y) terjadi sedemikian rupa sehingga bagian positif dari zat yang mengadisi mengikatkan diri pada atom C_α dan bagian negatifnya ke atom C_β sebagaimana skema reaksi yang ditunjukkan pada Gambar 10.38 berikut.



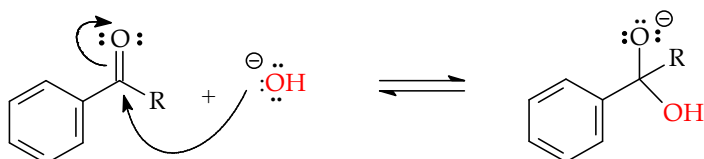
Gambar 10.38 Adisi pereaksi asimetrik (X-Y) terhadap gugus karbonil senyawa akrolin

10.6.8 Reaksi Cannizarro pada senyawa keton

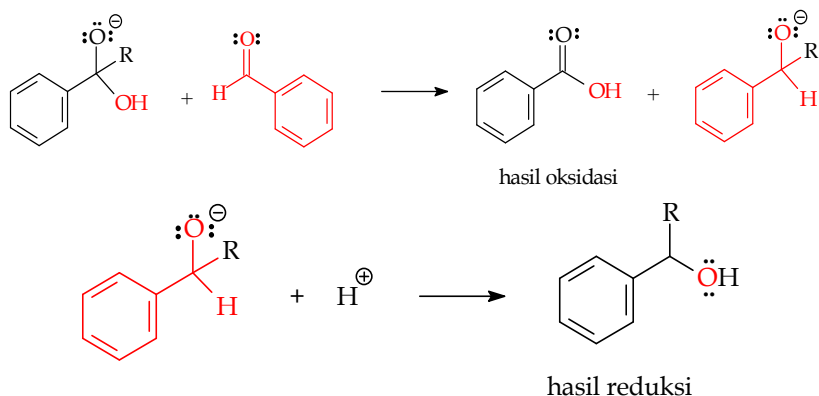
Reaksi Cannizarro dapat terjadi apabila di dalam lingkungan alkali pekat, gugus yang tidak mengandung atom H dapat mengalami oksidasi dan reduksi serta menghasilkan suatu alkohol dan suatu garam dari asam karboksilat. Bukti-bukti dari eksperimen menunjukkan bahwa reaksi Cannizarro ini mengikuti pola mekanisme adisi nukleofilik. Gugus hidroksil menyerang atom C gugus karbonil yang mengakibatkan ikatan rangkap dua gugus karbonil menjadi ikatan tunggal dan terdapat muatan negatif pada atom oksigen tersebut. Senyawa keton yang tidak mengandung atom H (seperti aldehid) memiliki langkah-langkah

dalam mekanismenya adalah sebagaimana disajikan pada Gambar 10.39 berikut.

a. Langkah 1.



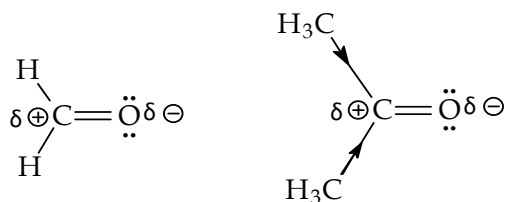
b. Langkah 2.



Gambar 10.39 Mekanisme reaksi Cannizzaro pada senyawa keton

10.6.9 Adisi senyawa keton dengan air (hidrasi)

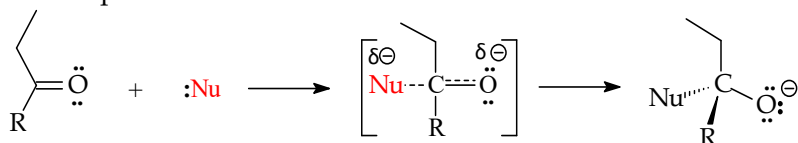
Hidrat senyawa aseton pada kesetimbangan dapat diabaikan, berbeda dengan senyawa formaldehid. Hal ini terjadi karena gugus metil pada aseton menstabilkan ikatan rangkap karbonilnya melalui pengaruh pendorong elektron dan juga dipengaruhi rintangan steriknya, sebagaimana disajikan pada Gambar 10.40 berikut.



Gambar 10.40 Pengaruh gugus pendorong elektron terhadap stabilitas ikatan rangkap

Faktor kelistrikan dan halangan sterik bukan hanya mempengaruhi posisi kesetimbangan tetapi juga mempengaruhi kecepatan reaksi adisi. Keadaan transisi untuk pembentukan produk harus berkarakter sebagian tetrahedral dan sebagian

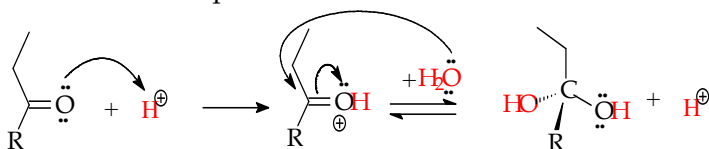
ikatan nukleofil dengan karbon. Faktor-faktor yang menstabilkan atau mendestabilkan produk adisi relatif terhadap *starting materials* diharapkan mempunyai pengaruh yang serupa terhadap keadaan transisi.



Gambar 10.41 Kestabilan keadaan transisi adisi nukleofilik

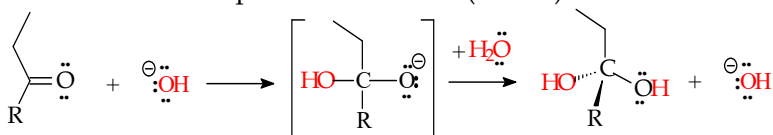
Berdasar perbedaan gugus yang terikat pada gugus karbonil, dapat mempengaruhi proses reaksi adisi terhadap formaldehid, siklopropanon, dan heksafluoroaseton berjalan lebih cepat (lebih reaktif) dari pada aseton, sedangkan senyawa-senyawa seperti di-*t*-butilketon dan asetofenon bereaksi jauh lebih lambat.

a. Mekanisme reaksi pada kondisi asam



Gambar 10.42 Mekanisme reaksi pada kondisi asam

b. Mekanisme reaksi pada kondisi basa (alkalis)



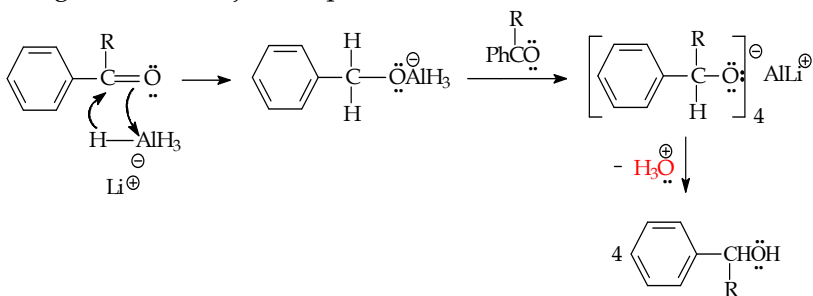
Gambar 10.43 Mekanisme adisi keton dengan air (hidrasi)

Kecepatan reaksi adisi terhadap senyawa karbonil tidak hanya dipengaruhi oleh struktur senyawa karbonil, tetapi juga dapat dipengaruhi oleh kondisi di mana reaksi itu dilakukan. Dalam hal hidrasi asetaldehida, reaksi hanya berjalan lambat pada pH 7, tetapi bila pH dinaikkan atau diturunkan maka reaksi berjalan lebih cepat. Adapun mekanisme reaksinya masing-masing adalah sebagaimana disajikan pada Gambar 10.44 di atas.

10.6.10 Reduksi keton dengan hibrida logam

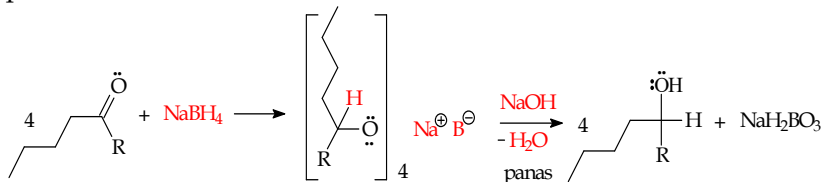
Untuk mereduksi keton menjadi alkohol biasanya digunakan kompleks hibrida logam dan yang paling sering digunakan adalah lithium aluminium hibrida (LiAlH_4) dan natrium borohibrida (NaBH_4). Pereaksi-pereaksi ini bertindak sebagai

sumber ion hibrida. Lithium aluminium hibrida mempunyai reaktivitas yang tinggi, agen pereduksi yang kuat, cepat dan efisien mereduksi gugus karbonil aldehida (Bab 9), keton, asam dan turunannya, dan sejumlah gugus fungsi tak jenuh polar yang lain. Pereaksi ini sangat sensitif terhadap kelembaban sehingga penanganannya harus dalam eter kering sebagaimana penanganan yang dilakukan pada pereaksi Grignard. Semua hidrogen dalam aluminium efektif untuk mereduksi sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 10.44 berikut.



Gambar 10.44 Reduksi keton dengan LiAlH_4

Natrium borohibrida adalah agen pereduksi yang cukup lembut digunakan dalam etanol. Di bawah kondisi ini akan mereduksi aldehyd dan keton dengan cepat, tetapi lambat (*inert*) terhadap gugus fungsi asam, ester, amida, nitril dan gugus nitro. Ester borat yang terbentuk sebagai spesies antara produk akan terhidrolisis bila dipanaskan bersama air, dan borohibrida yang lebih akan rusak di dalam proses pemanasan. Semua hidrogen pada boron efektif untuk mereduksi⁶.

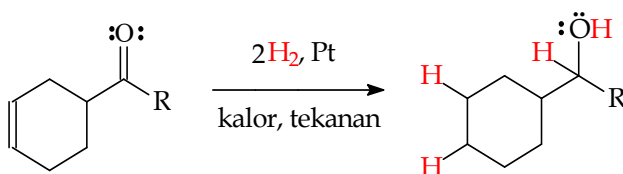
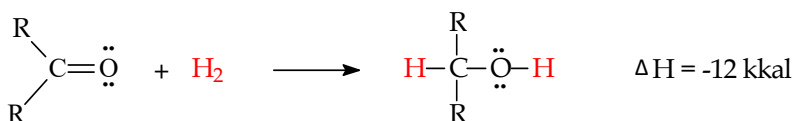
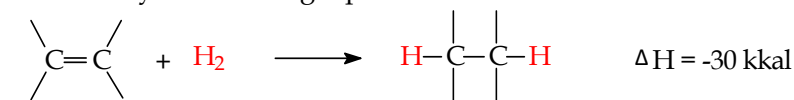


Gambar 10.45 Reduksi keton dengan NaBH_4

10.6.11 Reduksi dengan hidrogenasi katalitik

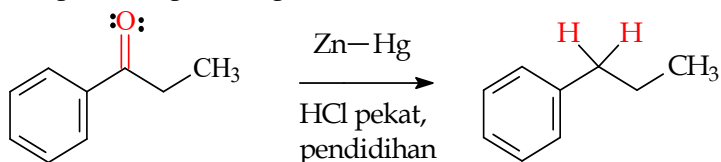
Hidrogenasi katalitik adalah metode yang paling umum dilakukan untuk mereduksi keton menjadi alkohol. Reduksi ini dapat dijalankan dalam pelarut lembam atau dalam cairan murni, dan menggunakan katalis Ni, Pd, atau Pt. Hidrogenasi gugus karbonil keton jauh lebih lambat dari pada hidrogenasi ikatan rangkap karbon-karbon. Oleh karena itu biasanya tidak

mungkin dapat mereduksi secara katalitik suatu gugus karbonil dalam adanya ikatan rangkap karbon-karbon tersebut.



Gambar 10.46 Reduksi dengan hidrogenasi katalitik

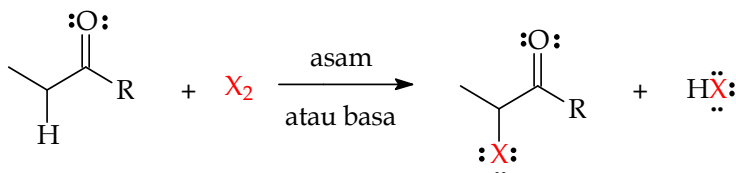
Gugus karbonil suatu keton dapat direduksi menjadi gugus metilen dengan amalgam seng dan asam hidroklorida.



Gambar 10.47 Reaksi adisi katalitik

10.6.12 Halogenasi senyawa keton

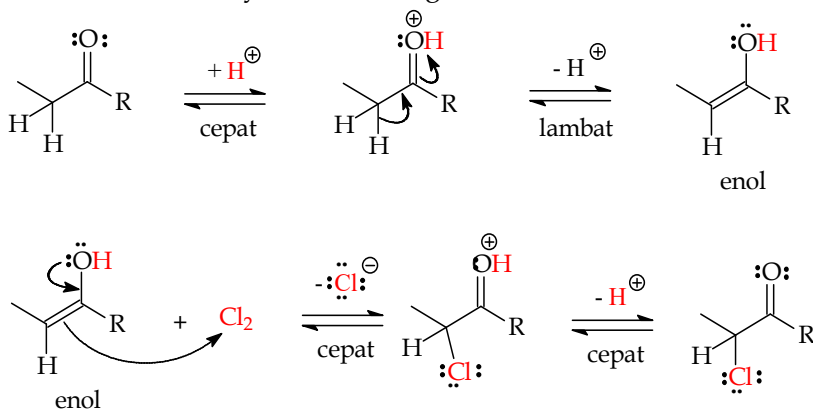
Senyawa keton dapat terjadi reaksi halogenasi terjadi menurut skema pada Gambar 10.48. Atom H_α yang bersifat asam terlepas membentuk ikatan rangkap dan ikatan rangkap pada gugus karbonil membentuk enol.



Gambar 10.48 Skema reaksi halogenasi senyawa keton

Reaksi dapat dipercepat dengan penambahan asam atau basa. Telah ditemukan bahwa kecepatan halogenasi suatu keton berbanding langsung dengan konsentrasi keton dengan konsentrasi asam yang ditambahkan, tetapi tidak tergantung

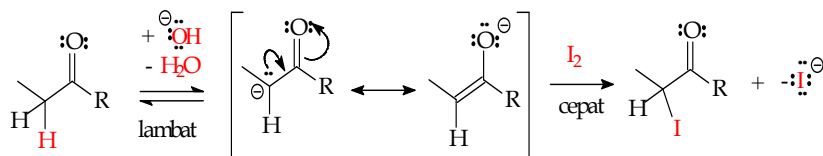
pada konsentrasi atau jenis hologen yang digunakan (klor, brom atau iod). Oleh karena itu tahap reaksi lambat adalah tahap yang tidak melibatkan hologen yaitu tahap pembentukan enol. Jadi mekanisme reaksinya adalah sebagai berikut.



Gambar 10.49 Mekanisme reaksi halogenasi senyawa keton

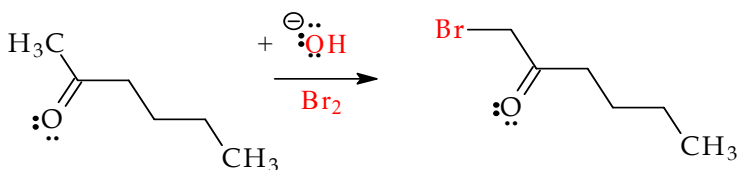
Halogenasi terhadap keton asimetris seperti metilpropil keton memperlihatkan bahwa orientasi halogenasi terjadi lebih dominan pada karbon- α yang lebih tersubstitusi. Hal ini tampaknya disebabkan oleh kestabilan tinggi untuk enol yang karbon ikatan rangkapnya lebih tersubstitusi.

Di dalam halogenasi terkatalis-basa terhadap keton, ditemukan juga bahwa kecepatan reaksi sama sekali tidak tergantung pada konsentrasi dan identitas halogen. (Kita gunakan istilah terpromosi karena basa dikonsumsi secara stoikiometri dalam reaksi keseluruhan). Di dalam reaksi ini, langkah pertama dan langkah penentu kecepatan reaksi adalah langkah pelepasan proton dari karbon- α menghasilkan ion enolat.



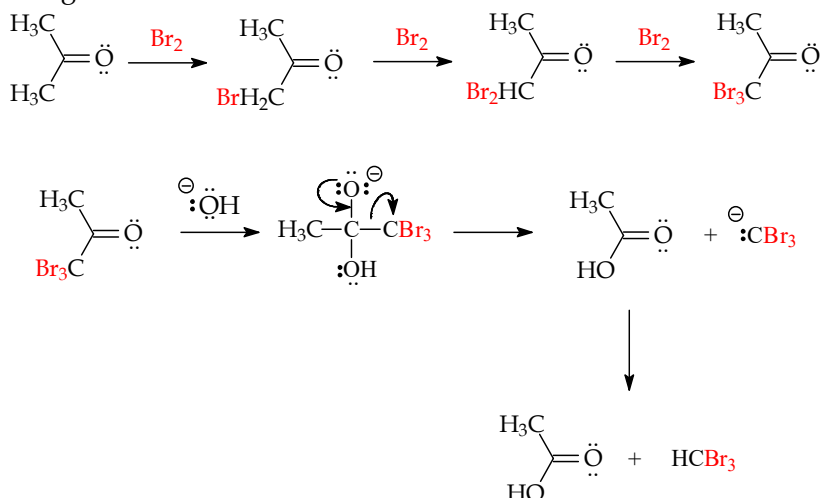
Gambar 10.50 Mekanisme reaksi halogenasi keton terkatalis basa

Orientasi substitusi selalu terjadi pada karbon- α yang kurang tersubstitusi, sebagaimana ditunjukkan oleh skema reaksi Gambar 10.51 berikut.



Gambar 10.51 Orientasi substitusi pada karbon- α

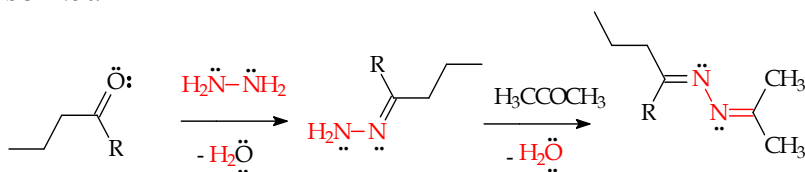
Jika halogen yang digunakan berlebihan, maka dapat terjadi trihalometil keton yang selanjutnya pecah menghasilkan asam dan trihalometan, dan kemudian terbentuk asam karboksilat sebagaimana disajikan pada Gambar 10.52. Reaksi ini dikenal sebagai reaksi haloform.



Gambar 10.52 Oksidasi keton kondisi halogen berlebihan

10.6.16 Kondensasi senyawa keton dengan hidrazin

Senyawa hidrazin dapat mengalami mono atau dikondensasi dengan keton, sebagaimana yang ditunjukkan oleh skema reaksi berikut.



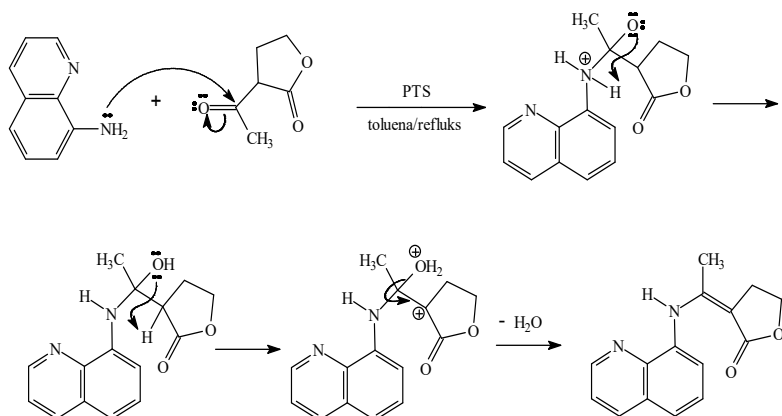
Gambar 10.53 Skema kondensasi senyawa keton dengan hidrazin

Berdasarkan skema reaksi pada Gambar 10.53 terlihat jelas bahwa atom oksigen dari gugus karbonil pada senyawa keton tergantikan dengan atom N dari senyawa hidrazin sehingga

kedua senyawa tersebut terkondensasi menjadi senyawa yang lebih besar berat molekulnya.

10.6.17 Reaksi gugus amina terhadap gugus keton tanpa teradisi

Reaksi gugus amina terhadap gugus keton tanpa teradisi telah dilakukan oleh Hadanu⁸ dalam sintesis senyawa 3-[1-(kuinolin-8-ilamino)-etiliden]-4,5-dihidro-furan-2-on. Senyawa 3-[1-(kuinolin-8-ilamino)-etiliden]-4,5-dihidro-furan-2-on dibuat dari senyawa 8-aminokuinolin dan 2-asetilbutirolakton. Senyawa 8-aminokuinolin mengandung gugus -NH_2 yang mempunyai pasangan elektron bebas sehingga bersifat nukleofilik, sedangkan pereaksi senyawa 2-asetilbutirolakton mengandung gugus karbonil yang dapat diserang oleh senyawa 8-aminokuinolin (Gambar 10.54). Reaksi dibantu oleh katalis PTS yang dilarutkan dalam toluena. Hasil yang diperoleh berupa padatan kuning yang mempunyai titik lebur $149\text{-}152^\circ\text{C}$ dan mempunyai rendemen 60,60%.

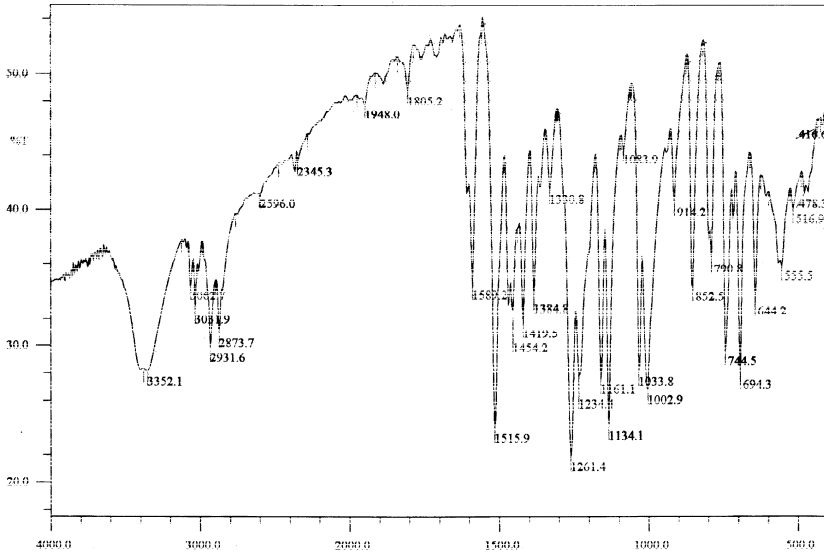


Gambar 10.54 Mekanisme reaksi sintesis senyawa 3-[1-(kuinolin-8-ilamino)-etiliden]-4,5-dihidro-furan-2-on

Mekanisme reaksi yang diusulkan pada reaksi sintesis senyawa 3-[1-(kuinolin-8-ilamino)-etiliden]-4,5-dihidrofuran-2-on adalah melalui zat antara enamin, bukan melalui zat antara imin. Hal ini sesuai dengan mekanisme reaksi senyawa amina yang direaksikan dengan sikloheksanon menghasilkan suatu enamin⁹. Senyawa 2-asetilbutirolakton mempunyai kesamaan dengan senyawa sikloheksanon yaitu sama-sama mempunyai atom H_α yang terikat pada sistem siklis, sehingga diduga mempunyai mekanisme reaksi yang sama, jika senyawa 2-asetilbutirolakton

direaksikan dengan suatu senyawa amina. Mekanisme reaksi yang diusulkan sebagaimana disajikan pada Gambar 10.54.

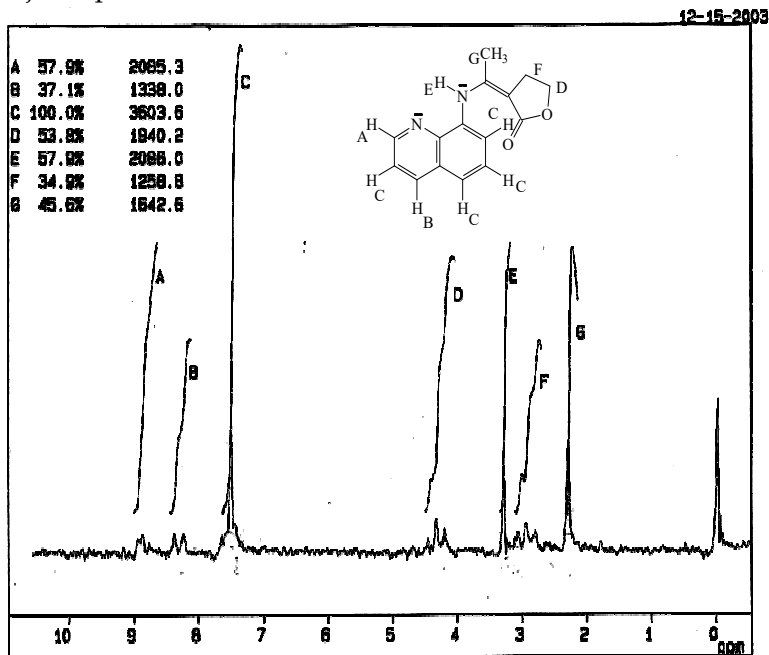
Pada spektrum IR senyawa 3-[1-(kuinolin-8-ilamino)-etiliden]-4,5-dihidrofuran-2-on sebagaimana disajikan pada Gambar 10.55 berikut.



Gambar 10.55 Spektrum IR senyawa 3-[1-(kuinolin-8-ilamino)-etiliden]-4,5-dihidrofuran-2-on⁸

Pada spektrum IR Gambar 10.55 terdapat spektra pada $\bar{\nu}$ 3273,0 cm^{-1} yang menunjukkan adanya gugus N-H amina sekunder. Gugus N-H amina sekunder mempunyai serapan di daerah lebih rendah, jika dibandingkan dengan serapan amina primer. Hal ini sebagai bukti bahwa senyawa yang terbentuk merupakan senyawa enamin, bukan senyawa imin. Jika senyawa imin yang terbentuk, maka seharusnya pada spektrum IR tidak terdapat lagi serapan yang berasal dari N-H. Pita serapan pada $\bar{\nu}$ 2922,0 cm^{-1} berasal dari serapan vibrasi rentangan C-H sp^3 gugus alkil yang didukung oleh serapan pada $\bar{\nu}$ 1442,7 cm^{-1} berasal dari vibrasi bengkokan (*bending*) gugus $-\text{CH}_2-$ dan pita pada $\bar{\nu}$ 1375,2 cm^{-1} yang berasal dari vibrasi bengkokan (*bending*) gugus $-\text{CH}_3$. Pita serapan kuat pada $\bar{\nu}$ 1691,5 cm^{-1} bersama overtonnya dengan serapan yang lemah pada $\bar{\nu}$ sekitar 3400,0 cm^{-1} menunjukkan adanya gugus karbonil. Gugus C-O-C memberikan dua pita serapan tajam pada $\bar{\nu}$ 1230,5 dan 1107,1 cm^{-1} . Gugus aromatik ditunjukkan oleh serapan pada $\bar{\nu}$ 3100-3000 cm^{-1} yang berasal

dari rentangan Csp^2 -H aromatik dan serapan tajam pada δ 1604,7 dan 1526,6 cm^{-1} berasal dari rentangan (*stretching*) C=C aromatik. Untuk memperkuat data spektrum IR senyawa produk dilakukan analisis dengan spektrometer 1H -NMR sebagaimana disajikan pada Gambar 10.56 berikut⁸.



Gambar 10.56 Spektrum 1H -NMR 3-[1-(kuinolin-8-ilamino)-etiliden]-4,5-dihidrofuran-2-on ($CDCl_3$, 60 MHz)⁸

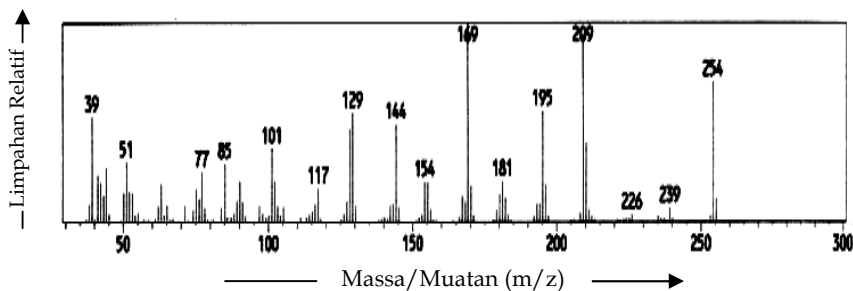
Spektrum 1H -NMR senyawa 3-[1-(kuinolin-8-ilamino)-etiliden]-4,5-dihidrofuran-2-on disajikan pada Gambar 10.56. Tampak jelas pada spektrum 1H -NMR tersebut terdapat 7 kelompok proton yang mempunyai lingkungan kimia yang berbeda. Puncak A *doublet* terletak pada δ 8,8 ppm berasal dari proton gugus benzena yang berdekatan dengan atom N sehingga kurang terlindungi (*deshielded*). Sebagai akibat dari hal tersebut sinyal proton gugus benzena berada di daerah *down field* pada δ 8,8 ppm yang pada umumnya berada di sekitar δ 7,5-7,0 ppm. Begitu pula puncak B *doublet* (δ = 8,3 ppm) dan C *multiplet* (δ = 7,7-7,4 ppm) terletak pada daerah sebelah kiri kertas pencatat (*down field*) merupakan proton yang berasal dari gugus benzena. Sedangkan puncak D muncul sebagai *triplet* pada δ 4,4-4,1 ppm dan setara dengan dua proton. Dua proton tersebut berasal dari proton $-CH_2-$ yang berasal dari cincin lima lakton yang ekvalen

dan memiliki 2 proton tetangga sehingga muncul sebagai puncak *triplet*. Hal yang sama dengan puncak F (*triplet*; 2 proton ekuivalen) terletak pada δ 3,0-2,8 ppm juga mempunyai 2 proton tetangga yang berasal dari gugus -CH₂- cincin lima lakton. Puncak E *singlet* (1 proton) pada δ 4,0 ppm yang tidak memiliki proton tetangga diperkirakan berasal dari proton amina sekunder. Begitu pula puncak G *singlet* (3 proton) pada δ 2,1 ppm tidak mempunyai proton tetangga yang berasal dari proton gugus -CH₃. Puncak D, E, F, dan G merupakan proton yang terlindungi (*shielded*) akibatnya berada di daerah sebelah kanan kertas pencatat (*up field*). Hasil intepretasi spektrum ¹H-NMR senyawa 3-[1-(kuinolin-8-ilamino)-etiliden]-4,5-dihidrofuran-2-on di atas disajikan pada Tabel 10.2. Berdasarkan hasil analisis spektrum IR dan ¹H-NMR dapat disimpulkan bahwa senyawa hasil reaksi antara senyawa 8-aminokuinolin dan 2-asetilbutirolakton merupakan senyawa 3-[1-(kuinolin-8-ilamino)-etiliden]-4,5-dihidrofuran-2-on⁸.

Tabel 10.2 Hasil analisis ¹H-NMR senyawa 3-[1-(kuinolin-8-ilamino)-etiliden]-4,5-dihidrofuran-2-on⁸

Proton	Pergeseran Kimia (δ ; ppm)		Kenampakkan	Jumlah Proton
	Temuan	Teoritis		
A	8,8	8,80	Doublet	1
B	8,3	7,94	Doublet	1
C	7,7-7,4	7,26-6,84	Multiplet	4
D	4,4-4,1	4,19	Triplet	2
E	3,3	4,0	Singlet	1
F	3,0-2,8	2,24	Triplet	2
G	2,3	1,71	Singlet	3

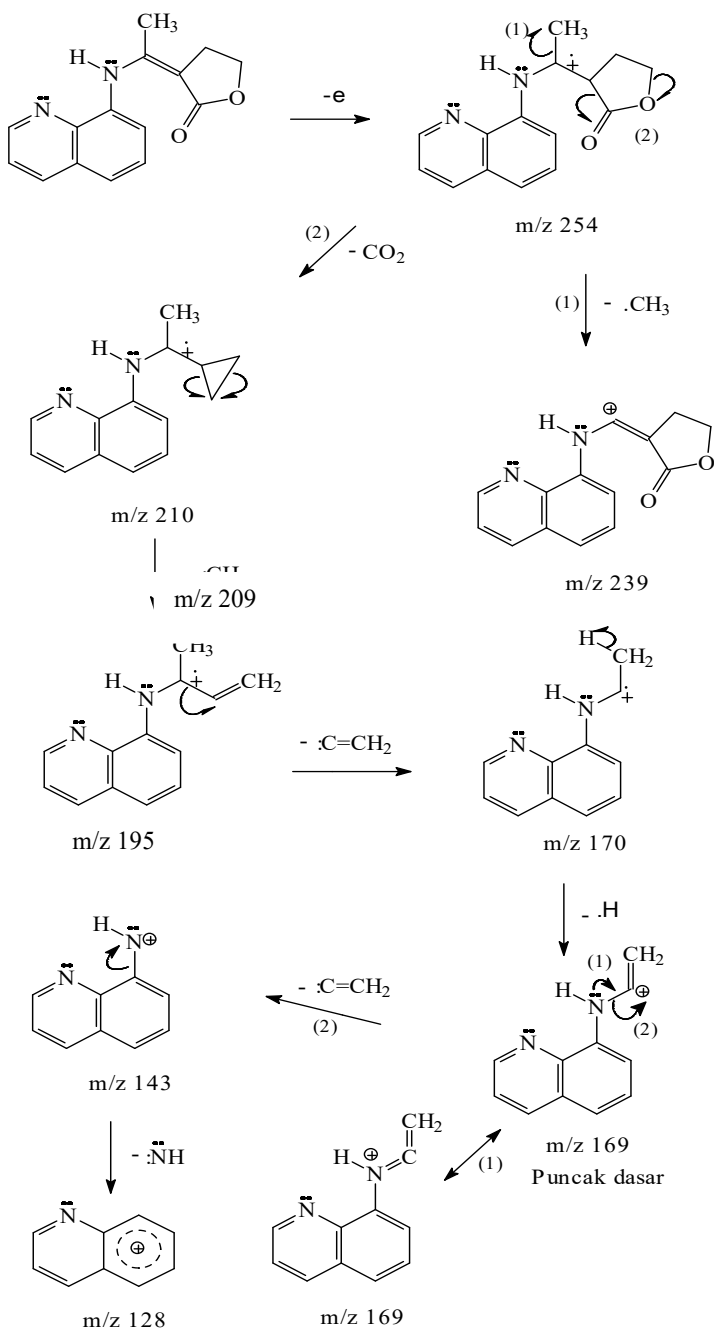
Struktur senyawa hasil reaksi, selanjutnya dibuktikan dengan analisis spektrum massa. Spektrum massa tersebut memberikan informasi ion molekuler m/z 254 yang sesuai dengan massa molekul relatif senyawa 3-[1-(kuinolin-8-ilamino)-etiliden]-4,5-dihidrofuran-2-on sehingga informasi tersebut sangat mendukung kesimpulan di atas. Spektrum massa senyawa produk tersebut dapat disajikan pada Gambar 10.57 berikut.



Gambar 10.57 Spektrum massa senyawa 3-[1-(kuinolin-8-ilamino)-etiliden]-4,5-dihidrofuran-2-on⁸

Fragmentasi massa kuinolin senyawa 3-[1-(kuinolin-8-ilamino)-etiliden]-4,5-dihidrofuran-2-on (Gambar 10.58) berasal dari ion molekuler dengan m/z 254. Puncak dengan m/z 239 diperoleh melalui pelepasan radikal CH_3 dari puncak ion molekuler m/z 254 (M-15), sedangkan puncak pada m/z 210 juga berasal dari puncak ion molekuler (m/z 254) yang diperoleh melalui pelepasan molekul netral CO_2 . Puncak pada m/z 196 diperoleh melalui pelepasan diradikal $:\text{CH}_2$ dari fragmen m/z 210, dan puncak m/z 170 diperoleh melalui pelepasan diradikal $:\text{C}=\text{CH}_2$ dari fragmen m/z 210. Selanjutnya puncak dasar m/z 169 diperoleh melalui pelepasan radikal tom hidrogen ($\cdot\text{H}$) dari puncak m/z 170. Puncak ini mempunyai limpahan relatif yang tertinggi dan relatif lebih stabil, jika dibandingkan dengan fragmen-fragmen lain karena distabilkan oleh resonansi pada fragmen tersebut. Fragmentasi secara lengkap yang berasal dari ion molekuler senyawa 3-[1-(kuinolin-8-ilamino)-etiliden]-4,5-dihidrofuran-2-on disajikan pada Gambar 10.58. Puncak dasar pada m/z 169 mengalami pemecahan lebih lanjut melalui pelepasan diradikal $:\text{C}=\text{CH}_2$ membentuk fragmen m/z 143 dan puncak pada m/z 128 diperoleh melalui pelepasan diradikal $:\text{NH}$ dari fragmen m/z 143.

Berdasarkan beberapa hasil analisis struktur tersebut dan fragmentasi Gambar 10.58, senyawa 3-[1-(kuinolin-8-ilamino)-etiliden]-4,5-dihidrofuran-2-on dapat dijadikan sebagai bahan baku dalam sintesis senyawa lain.

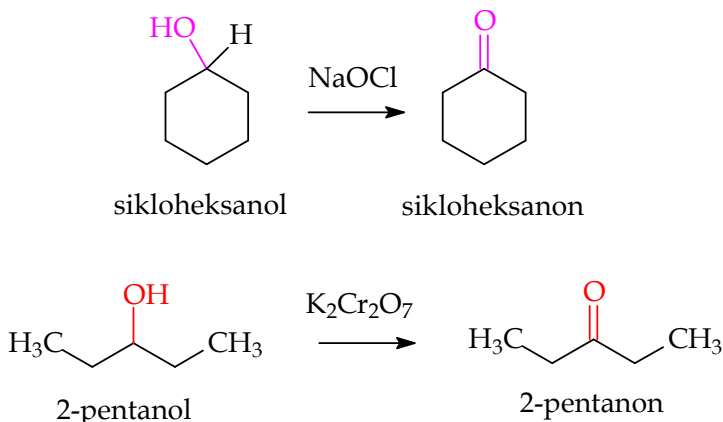


Gambar 10.58 Fragmentasi massa senyawa 3-[1-(kuinolin-8-ilamino)-etiliden]-4,5-dihidrofuran-2-on

10.7 Sintesis Senyawa Keton

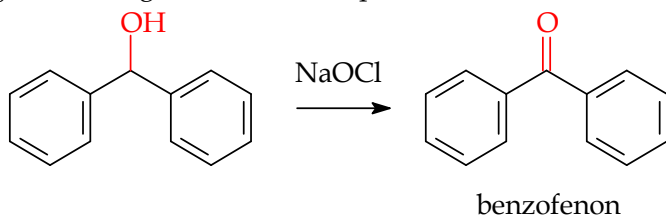
10.7.1 Oksidasi alkohol sekunder

Reaksi oksidasi senyawa alkohol sekunder dapat membentuk senyawa keton sebagaimana disajikan pada skema reaksi Gambar 10.59 berikut.



Gambar 10.59 Sintesis keton melalui oksidasi alkohol sekunder

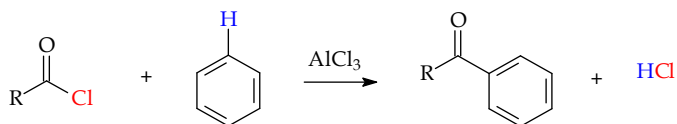
Cara yang paling umum untuk sintesis keton adalah oksidasi dari alkohol sekunder. Hampir semua macam oksidator dapat dipakai. Pereaksi yang khas adalah chromium oksida (CrO_3), Piridinium Chlor Chromat (PCC), natrium bichromat ($Na_2Cr_2O_7$) dan kalium permanganat ($KMnO_4$) dan NaOCl. Senyawa keton lain yang dapat disintesis adalah senyawa benzofenon dapat yang dilakukan dengan beberapa cara, di antaranya melalui oksidasi alkohol dengan reagen NaOCl sebagaimana ditunjukkan dengan skema reaksi pada Gambar 10.60 berikut.



Gambar 10.60 Sintesis keton melalui oksidasi alkohol

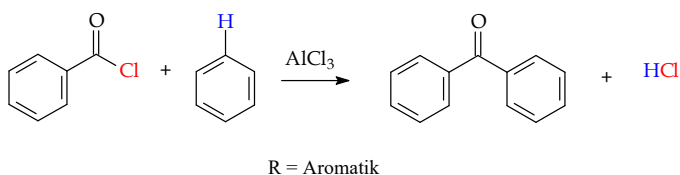
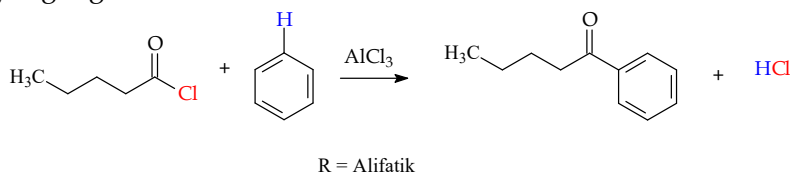
10.7.2 Sintesis keton melalui asilasi Friedel-Crafts

Senyawa keton dapat dibuat dengan reaksi asilasi Friedel-Crafts, sebagaimana skema umum reaksi tersebut ditunjukkan pada Gambar 10.61 berikut.



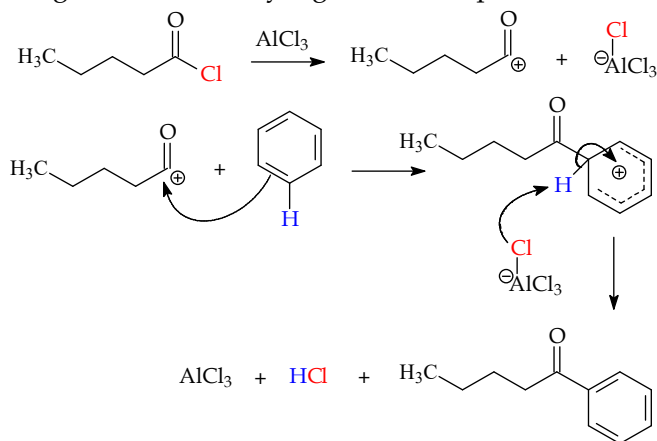
Gambar 10.61 Skema umum sintesis keton melalui asilasi Friedel-Crafts

Berdasarkan reaksi umum di atas, keton alifatik maupun keton aril dapat disintesis melalui asilasi Friedel-Crafts. Katalis yang digunakan dalam reaksi tersebut adalah asam lewis AlCl_3 .



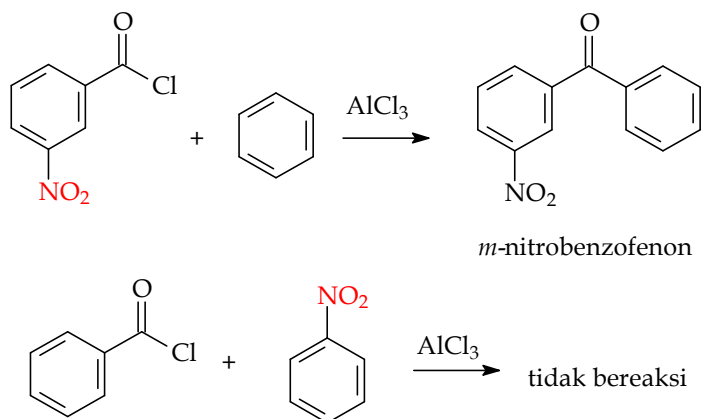
Gambar 10.62 Sintesis keton melalui asilasi Friedel-Crafts

Salah satu mekanisme reaksi dalam sintesis keton aril melalui asilasi Friedel-Crafts dapat dituliskan seperti Gambar 10.63 berikut. Dalam mekanisme tersebut diawali oleh pembentukan ion karbonium dan selanjutnya cincin benzena menyerang ion karbonium yang bermuatan positif tersebut.



Gambar 10.63 Mekanisme reaksi sintesis keton aril melalui asilasi Friedel-Crafts

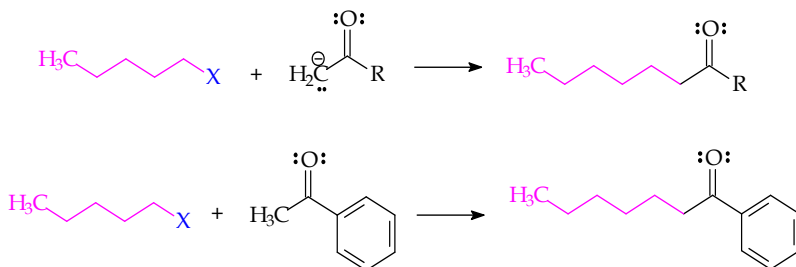
Reaksi asilasi Friedel-Crafts pada Gambar 10.63 terlihat jelas bahwa gugus fungsi yang dapat bereaksi dengan cincin benzena adalah gugus fungsi yang bermuatan positif yang terbentuk dari pelepasan anion Cl^- sebagai gugus pergi yang baik. Pada reaksi Friedel-Crafts terhadap sintesis arilketon cincin benzena yang menyerang karboium tidak baik jika tersubstitusi gugus pendeaktivasi cincin seperti gugus nitro. Hal tersebut disebabkan oleh reaksi asilasi Friedel-Crafts tidak dapat bekerja pada kondisi tersebut, sebagaimana disajikan pada Gambar 10.64 berikut.



Gambar 10.64 Reaksi asilasi Friedel-Crafts dan gugus pendeaktivasi cincin

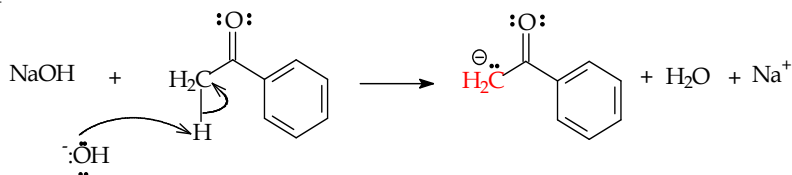
10.7.3 Sintesis keton dengan R lebih panjang dari alkil halida melalui karbanion

Sintesis senyawa keton dari keton rantai alkil pendek menjadi senyawa keton dengan rantai alkil panjang melalui pembentukan karbanion pada atom C yang mengandung atom H_α dan H_β yang bersifat asam. Skema reaksi sintesis senyawa keton tersebut disajikan pada Gambar 10.65 berikut.



Gambar 10.65 Reaksi sintesis keton dengan R lebih panjang

Tahapan reaksi sintesis Gambar 10.65 diawali dengan pembentukan gugus karbanion yang terjadi dengan adanya reaksi senyawa keton dengan NaOH yang dapat ditunjukkan pada Gambar 10.66 berikut.

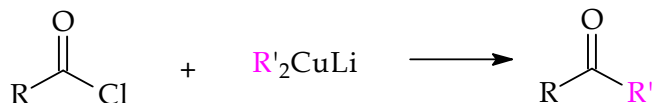


Gambar 10.66 Proses pembentukan karbanion

Selanjutnya gugus karbanion menyerang senyawa alkil halida pada atom karbon yang bermuatan parsial positif dan mengikat gugus pergi yang baik (*good leaving group*) seperti anion F⁻, Cl⁻, Br⁻, dan I⁻, sebagaimana disajikan pada Gambar 10.65 di atas. Kation natrium berikatan dengan atom halogen membentuk garam yang larut dalam air. Akhirnya, produk senyawa keton yang terbentuk dapat diisolasi dengan pelarut non polar yang tidak larut dalam air.

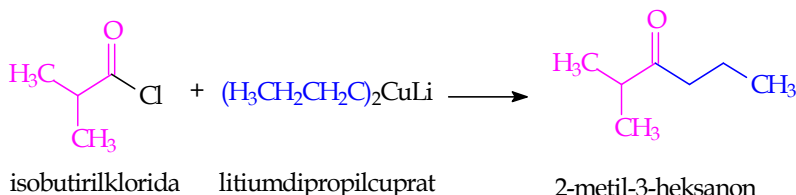
10.7.4 Sintesis keton dari asilhalida dengan reagen R₂CuLi

Salah satu cara sintesis senyawa keton dari senyawa asilhalida dengan reagen R₂CuLi sesuai skema reaksi berikut.



Gambar 10.67 Skema umum sintesis keton dari asilhalida dengan reagen R₂CuLi

Berdasarkan reaksi umum di atas, dapat dicoba mensintesis senyawa 2-metil-3-heksanon dari senyawa isobutirilklorida dengan reagen litium dipropilcuprat, sebagaimana ditunjukkan dalam Gambar 10.68 berikut.



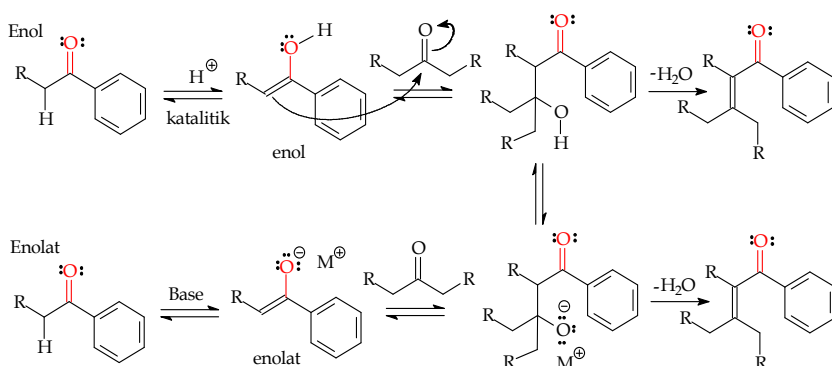
Gambar 10.68 Sintesis keton dari asilhalida dengan reagen R₂CuLi

Reaksi senyawa isobutirilklorida dengan senyawa litium dipropilcuprat menghasilkan senyawa 2-metil-3-heksanon dapat berlangsung dengan baik.

10.7.5 Sintesis keton dengan BM lebih besar melalui reaksi kondensasi aldol

Reaksi kondensasi adalah reaksi di mana dua molekul atau lebih bergabung menjadi satu molekul yang lebih besar, dengan atau tanpa hilangnya molekul kecil seperti air. Reaksi aldol merupakan salah satu contoh reaksi kondensasi karbonil, reaksi ini sangat penting dalam kimia organik. Apabila suatu aldehida diolah dengan basa seperti NaOH dalam air, maka ion enolat yang terjadi dapat bereaksi pada gugus karbonil dari molekul aldehid yang lain. Hal ini akan dihasilkan suatu adisi satu molekul keton ke molekul aldehid atau keton lain.

Berlangsungnya reaksi kondensasi aldol ini dapat dijelaskan, jika keton diolah dengan larutan NaOH, maka akan terbentuk ion enolat dalam konsentrasi rendah. Reaksi kondensasi merupakan reaksi reversibel. Pada saat ion enolat bereaksi, dengan suatu molekul keton/aldehid lain dengan cara mengadisi pada karbon karbonil untuk membentuk ion alkoksida, selanjutnya merebut sebuah proton dari dalam air untuk menghasilkan produk aldol. Produk aldol tersebut mudah mengalami dehidrasi membentuk senyawa α, β tidak jenuh. Hal ini karena adanya ikatan rangkap terkonjugasi dengan gugus karbonil. Lebih jelasnya mekanisme tersebut dapat dilihat pada Gambar 10.69 berikut.

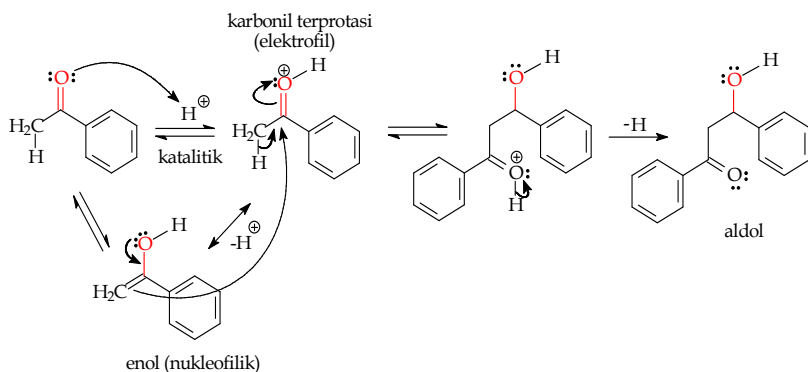


Gambar 10.69 Mekanisme reaksi pembentukan enol dan enolat

Berdasarkan Gambar 10.69 terlihat jelas bahwa reaksi kondensasi aldol terbentuk melalui dua jenis mekanisme reaksi.

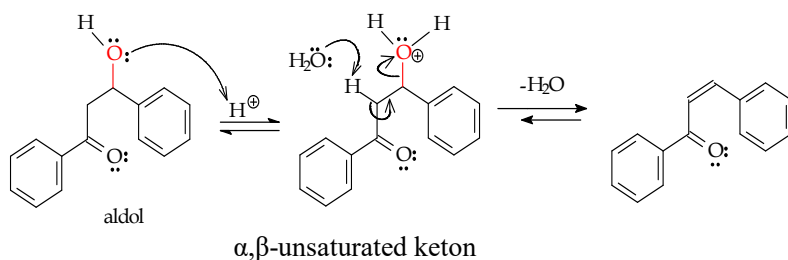
Senyawa-senyawa karbonil seperti aldehida dan keton dapat dikonversi ke bentuk enol atau enol eter sebagai nukleofil. Nukleofil tersebut dapat menyerang gugus karbonil yang terprotonasi, seperti aldehida/keton terprotonasi. Inilah yang disebut dengan mekanisme enol. Senyawa-senyawa karbonil sebagai asam karbon juga dapat terprotonasi ke bentuk enolat yang jauh lebih nukleofil dari pada enol atau enol eter dan dapat menyerang elektrofil langsung. Suatu elektrofil biasanya adalah aldehida karena keton kurang reaktif. Inilah yang disebut dengan mekanisme enolat. Mekanisme reaksi enol dan enolat terlihat jelas pada Gambar 10.69 di atas.

Tahap awal dalam mekanisme suatu reaksi kondensasi aldol terkatalis asam meliputi terjadinya tautomerisasi dari senyawa karbonil ke bentuk enol. Asam ini juga berfungsi untuk mengaktifkan gugus karbonil lain dengan protonasi, sehingga menyebabkan gugus tersebut sangat elektrofil. Bentuk enol adalah sebagai nukleofil (pada karbon α) yang akan menyerang karbonil terprotonasi, mengarah ke aldol setelah deprotonasi. Tahap selanjutnya terjadi dehidrasi sehingga terbentuk senyawa karbonil tidak jenuh. Untuk lebih jelasnya mekanisme pembentuk enol disajikan pada Gambar 10.70 berikut.



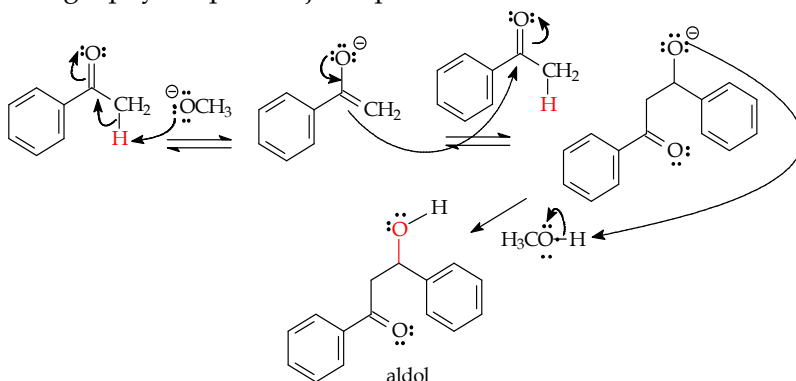
Gambar 10.70 Tahap 1 mekanisme kondensasi aldol

Aldol yang terbentuk mengalami dehidrasi membentuk enol melalui mekanisme reaksi sebagaimana disajikan pada Gambar 10.71 berikut.



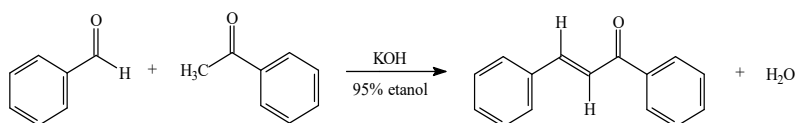
Gambar 10.71 Tahap dehidrasi dalam mekanisme enol

Selain mekanisme enol, reaksi kondensasi aldol juga dapat melalui mekanisme enolat. Dalam mekanisme enolat terjadi apabila digunakan katalis basa moderat seperti ion hidroksida atau alkoksida, maka reaksi aldol terjadi melalui serangan nukleofil oleh stabilitas resonansi ion enolat pada gugus karbonil. Produk aldol adalah garam alkoksida, kemudian terbentuk aldol itu sendiri. Setelah itu mengalami dehidrasi membentuk senyawa karbonil tidak jenuh. Mekanisme selengkapnya dapat disajikan pada Gambar 10.72 berikut.



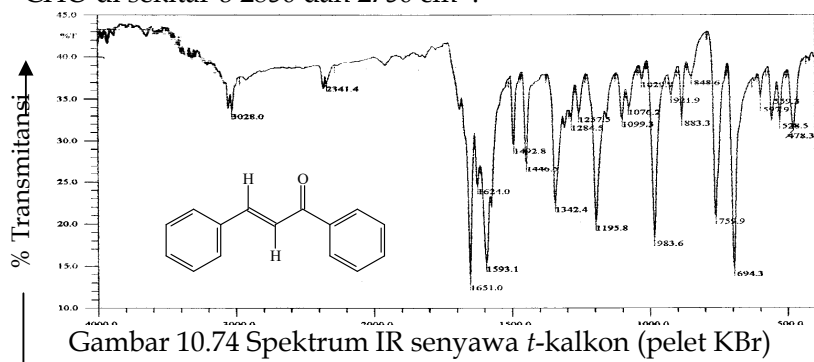
Gambar 10.72 Tahap 1 mekanisme enolat kondensasi aldol

Di laboratorium Hadanu¹⁰ telah melakukan sintesis senyawa senyawa 1,3-difenilpropen-2-en-1-on (*t*-kalkon) melalui reaksi kondensasi antara benzaldehid dengan asetofenon dengan katalis basa KOH yang direkristalisasi dengan etanol 95%. Skema reaksi tersebut dapat dilihat pada Gambar 10.73 berikut.



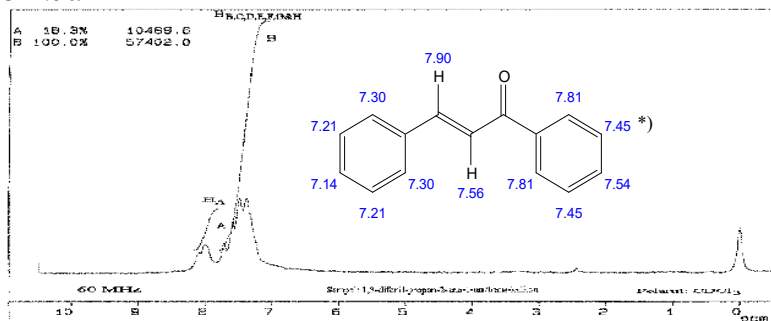
Gambar 10.73 Sintesis senyawa *t*-kalkon

Produk reaksi kondensasi tersebut berupa padatan kuning yang mempunyai rendemen sebesar 95,79% dan mempunyai titik lebur 49-50°C. Uji kebenaran struktur senyawa *t*-kalkon, selain dilakukan melalui pengukuran titik lebur, juga dianalisis dengan spektrometer IR. Pada spektrum IR senyawa produk (Gambar 10.74) terdapat pita rangkap dan tajam pada $\bar{\nu}$ 1621,0 dan 1593,0 cm^{-1} yang diduga kuat berasal dari cincin aromatik. Hal tersebut diperkuat oleh adanya pita pendek pada $\bar{\nu}$ 3028,0 cm^{-1} yang merupakan vibrasi *stretching* dari cincin aromatik. Pita kuat pada $\bar{\nu}$ 1651,0 cm^{-1} diduga berasal dari gugus -C=O , kemungkinan berasal dari gugus keton atau ester. Hal tersebut dapat dibuktikan karena tidak terdapat dua serapan spesifik gugus -CHO di sekitar $\bar{\nu}$ 2850 dan 2750 cm^{-1} .



Gambar 10.74 Spektrum IR senyawa *t*-kalkon (pelet KBr)

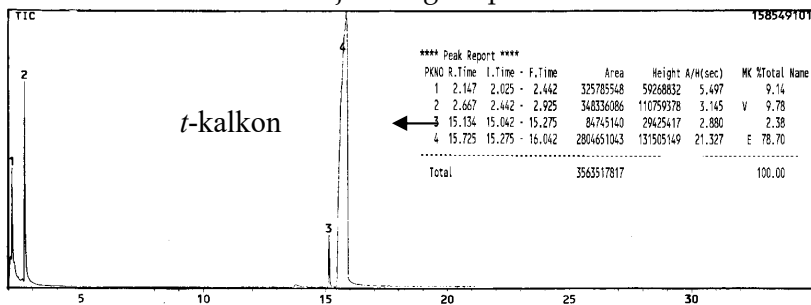
Informasi yang diperoleh ini masih perlu didukung oleh data lain untuk menentukan secara akurat struktur senyawa *t*-kalkon, sehingga senyawa produk tersebut dianalisis dengan spektrometer $^1\text{H-NMR}$ yang diperoleh informasi sebagaimana yang terdapat dalam spektrum $^1\text{H-NMR}$ pada Gambar 10.75 berikut.



*) dihitung dengan piranti lunak ChemOffice 6

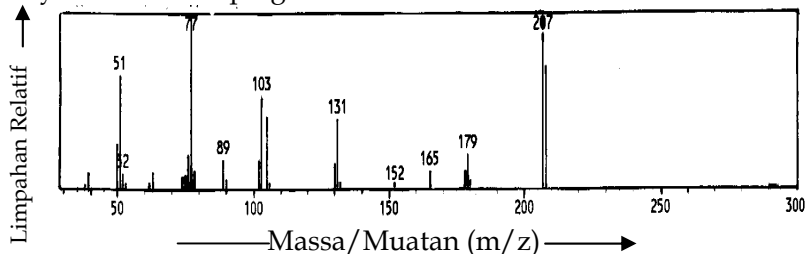
Gambar 10.75 Spektrum $^1\text{H-NMR}$ *t*-kalkon (CDCl_3 , 60 MHz)

Spektrum $^1\text{H-NMR}$ senyawa produk (Gambar 10.75) memberikan informasi jelas bahwa dalam senyawa hasil reaksi tidak ada proton gugus OH dan CHO sehingga sangat mendukung dugaan bahwa gugus fungsi yang dimiliki oleh senyawa hasil reaksi merupakan gugus keton atau ester. Walaupun demikian, demi keakuratan proses identifikasi perlu dilakukan analisis lebih lanjut dengan spektrometer GC-MS.



Gambar 10.76 Kromatogram senyawa *t*-kalkon

Hasil analisis kromatogram senyawa *t*-kalkon (Gambar 10.76) memberikan data bahwa dalam sintesis senyawa *t*-kalkon terdapat komponen senyawa target (78,70%) dan 3 komponen senyawa hasil samping.



Gambar 10.77 Spektrum massa senyawa *t*-kalkon (EI)

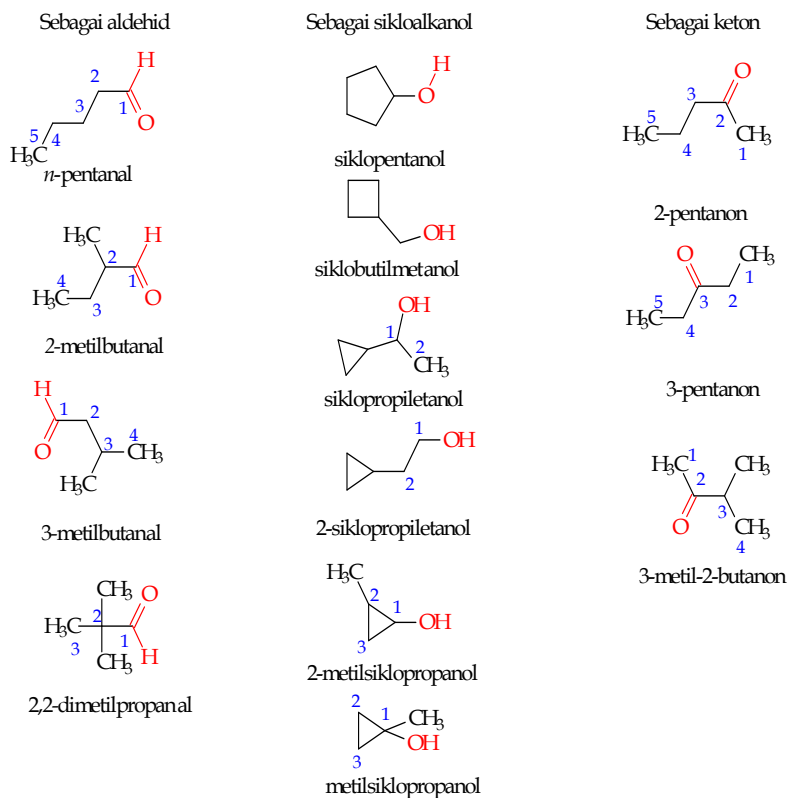
Spektrum massa senyawa produk (Gambar 10.77) di atas mendukung keakuratan struktur senyawa hasil reaksi yang mempunyai ion molekuler sebesar m/z 208 sesuai dengan massa molekul relatif senyawa *t*-kalkon.

10.8 Isomeri Senyawa Keton

Senyawa keton mempunyai isomer gugus fungsi dengan senyawa aldehid, namun senyawa aldehid tidak mempunyai isomer posisi sebagaimana senyawa keton. Senyawa keton mempunyai isomer posisi, isomer gugus fungsi, dan bahkan dapat mengalami tautomeri.

10.8.1 Isomer gugus fungsi, posisi, dan struktur

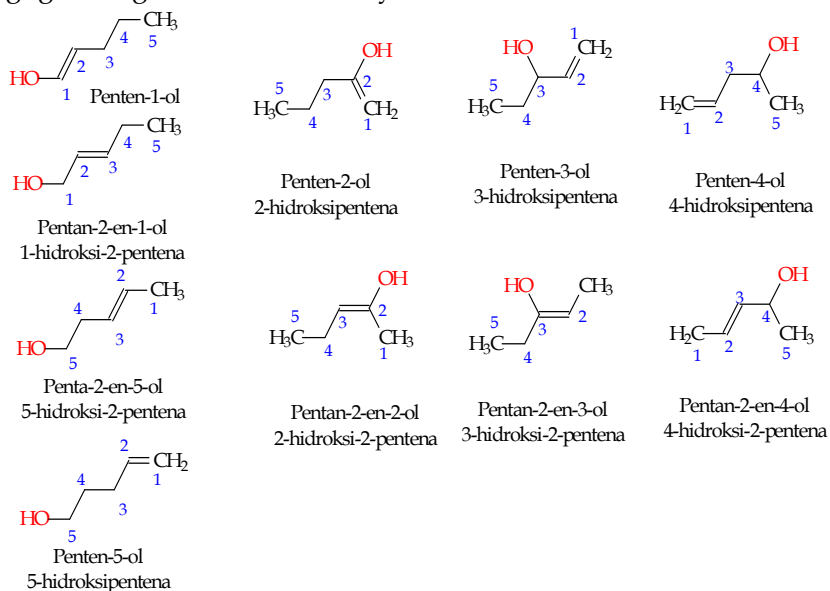
Isomer gugus fungsi adalah suatu isomer yang mempunyai rumus molekul sama tetapi mempunyai gugus fungsi yang berbeda. Senyawa keton mempunyai isomer gugus fungsi dengan senyawa aldehyd dan sikloalkanol. Salah satu contoh berapa isomer dari senyawa yang mempunyai rumus struktur $C_5H_{10}O$. Senyawa dengan rumus $C_5H_{10}O$ mempunyai isomer gugus fungsi sebagai senyawa aldehyd, sikloalkanol, alkenol (senyawa yang memiliki gugus alkena dan alkohol), dan keton sebagaimana disajikan pada Gambar 10.78 dan Gambar 10.79 berikut.



Gambar 10.78 Semua isomer gugus fungsi dari senyawa $C_5H_{10}O$

Berdasarkan Gambar 10.78 dapat dikatakan beberapa kesimpulan di antaranya bahwa isomer senyawa $C_5H_{10}O$ sebagai aldehyd yang dapat ditentukan sebanyak 4 senyawa, sebagai senyawa sikloalkanol sebanyak dapat ditentukan sebanyak 6 senyawa, dan sebagai keton sebanyak 3 senyawa, sedangkan

sebagai senyawa alkenol sebanyak 10 senyawa sebagaimana dilihat pada Gambar 10.79. Isomeri dalam satu gugus fungsi dapat disebut sebagai isomer struktur/kerangka dan dapat pula disebut isomer posisi. Misalnya pada isomeri dalam gugus fungsi senyawa keton, antara senyawa 2-pentanon dan 3-pentanon merupakan isomer posisi, karena hanya gugus karbonil berpindah posisi, sedangkan antara senyawa 2-pentanon dengan 3-metil-2-butanon merupakan isomer kerangka/struktur karena posisi gugus fungsi karbonil tidak berpindah posisi, hanya strukturnya yang berbeda. Begitupula yang terjadi pada senyawa gugus fungsi aldehid atau senyawa sikloalkanol.

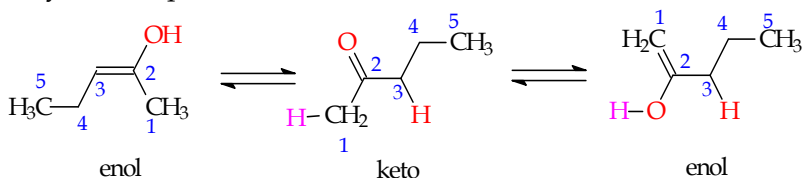


Gambar 10.79 Semua isomer gugus fungsi dari $C_5H_{10}O$

10.8.2 Tautomeri keto-enol

Suatu senyawa karbonil (keton) dengan suatu hidrogen yang bersifat asam, dapat berada dalam dua bentuk yang disebut tautomer. Tautomer keto dan enol adalah merupakan isomer-isomer yang berbeda satu dengan lainnya hanya pada posisi ikatan rangkap dan sebuah atom hidrogen yang berhubungan. Tautomer keto suatu senyawa karbonil mempunyai struktur seperti Gambar 10.80. Tautomer enol (dari -ena + -ol) yang merupakan suatu alkohol vanilik, terbentuk dengan serah terima sebuah hidrogen asam dari karbon α ke atom oksigen karbonil. Karena atom hidrogen berada pada posisi yang berlainan, kedua bentuk tautomerik ini bukanlah struktur resonansi, melainkan

dua struktur yang berlainan yang berada dalam kesetimbangan. Sedangkan struktur resonansi tidak demikian, tetapi berbeda hanya dalam posisi elektron¹.



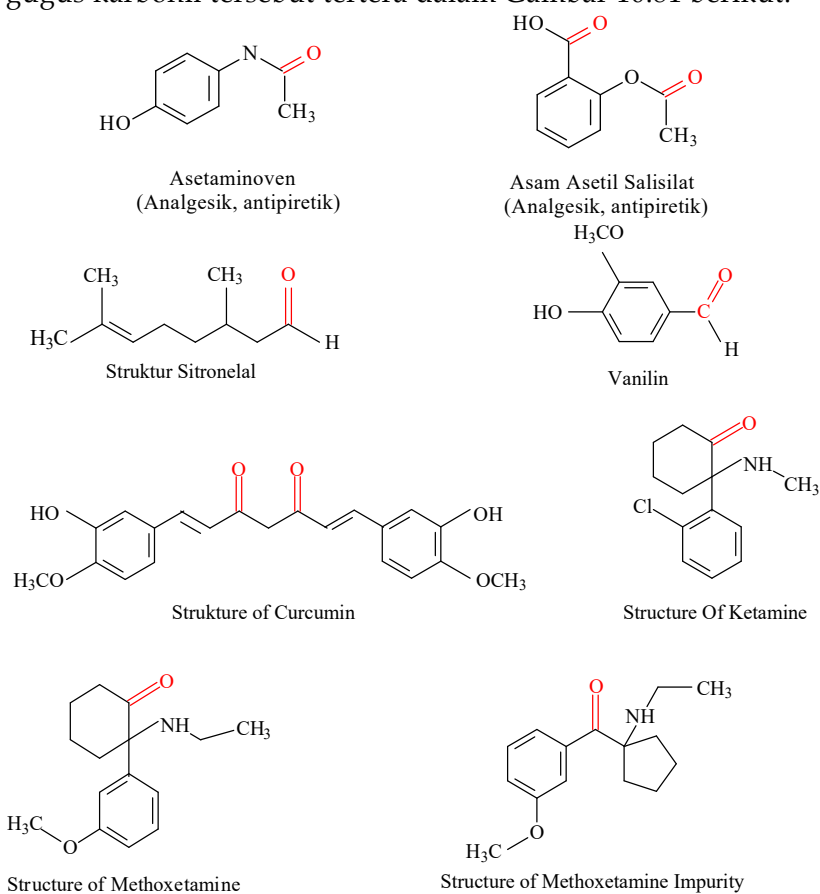
Gambar 10.80 Tautomer keto-enol

10.9 Sumber dan Kegunaan Senyawa Keton

Gugus karbonil merupakan gugus terpenting dalam kimia organik. Hampir setiap proses sintesis (obat maupun bukan obat) memanfaatkan gugus karbonil. Kebanyakan molekul bioaktif yang penting (termasuk obat-obat) mengandung gugus karbonil. Mekanisme-mekanisme faali (misalnya mekanisme penglihatan) melibatkan reaksi gugus karbonil. Banyak senyawa-senyawa alami/sintetik yang penting dalam kehidupan sehari-hari mengandung gugus karbonil. Kajian ilmu kimia khususnya pada bidang sintesis yang melibatkan gugus karbonil, tentu tidak lepas dari kajian struktur kimia, reaksi kimia, sintesis, bahan baku (*material start*), katalis, hasil reaksi (*product*), aktivitas, dan yang paling penting kemanfaatan molekul senyawa kimia yang mengandung gugus karbonil terhadap kehidupan dan peradaban manusia. Jika dipelajari, ditelusuri, dan dicermati dari banyaknya (ribuan) struktur senyawa yang mengandung gugus karbonil yang telah berhasil disintesis, berhasil diisolasi pada bahan alam dan berhasil digunakan sebagai *material start*, senyawa antara (*intermediet compounds*), atau sebagai pereaksi pada berbagai reaksi dalam sintesis senyawa obat dalam kehidupan dan peradaban manusia.

Senyawa-senyawa karbonil yang berperan penting industri obat-obatan di antaranya: asetaminoven, asam asetil salisilat (analgesik, antipiretik), paklitaksel/taxol sebagai antikanker yang kuat, kurkumin sebagai antikanker¹¹, senyawa analog kurkumin sebagai antikanker¹², dimetilaminodibenzalaseton sebagai senyawa tabir surya atau senyawa *sunscrem*¹³, senyawa analog kurkumin *t*-kalkon sebagai bahan dasar pembuatan senyawa turunan 1,10-fenantrolin yang mempunyai potensi sebagai antimalaria¹⁰,

senyawa *t*-kalkon sebagai *sunscreen* atau sebagai senyawa tabir surya¹⁴. Penelitian tentang reaksi senyawa kurkumin dengan etilamin telah dilaporkan oleh Rohmawati dan Wahyudi¹⁵ yang telah dapat disintesis senyawa 3-hidroksi-5-(4-metoksi-3-hidroksi)-2,4-pentadienetilamida yang memiliki aktivitas antioksidan lebih tinggi dibanding dengan senyawa kurkumin. Struktur senyawa-senyawa obat yang mempunyai gugus karbonil tersebut tertera dalam Gambar 10.81 berikut.

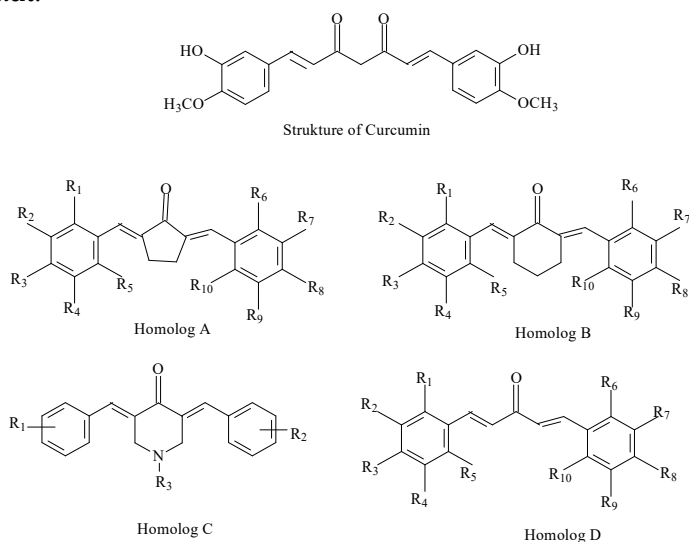


Gambar 10.81 Struktur senyawa obat bergugus karbonil

Peranan senyawa karbonil di antaranya dapat dilihat pada hasil penelitian Yin¹⁶ mempunyai peranan yang luar biasa dalam kehidupan manusia, di antaranya dapat dikaji 101 senyawa antikanker analog kurkumin. Kurkumin dapat disintesis maupun diisolasi dari kunyit yang telah diketahui oleh masyarakat awam maupun masyarakat ilmiah mempunyai efek terhadap kanker sel prostat dilaporkan oleh Hour¹⁷,

sebagai antikanker sel *ovarian* dilaporkan oleh Chan¹⁸, antikanker sel hati telah diteliti oleh Notarbartolo¹⁹, antikanker sel *breast* dilaporkan oleh Aggarwal²⁰, antikanker sel *colon* diteliti oleh Ari²¹ dan Yamakoshi²², antikanker *lung carcinoma cell* dilaporkan oleh Sen²³, sebagai antikanker *bladder cells* dikaji oleh Kamat²⁴, antikanker sel *pancreatic adenocarcinoma* dilaporkan oleh Lev-Ari²⁵, sebagai antikanker *colorectal* dilaporkan oleh Sharma²⁶, sebagai antikanker pankreas diteliti oleh Dhillon²⁷, sebagai antikanker *breast* dikaji oleh Robert²⁸, sebagai antikanker prostat dilaporkan oleh Ide²⁹, sebagai antikanker *lung* diteliti oleh Polasa³⁰, sebagai antikanker *oral* dikaji oleh Cheng³¹, dan jenis-jenis antikanker yang lain³². Selain antikanker, senyawa analog kurkumin yang mengandung gugus karbonil tersebut juga mempunyai potensi sebagai antitumor sebagaimana dilaporkan oleh Chandru³³.

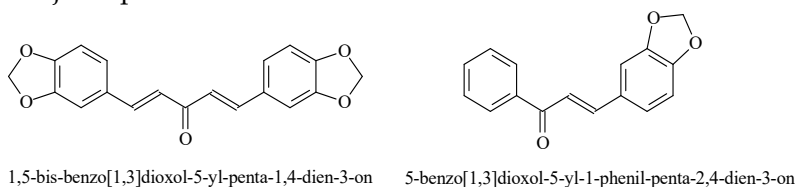
Selain antikanker, banyak kegunaan senyawa karbonil analog kurkumin di antaranya: sebagai antioksidan dilaporkan oleh banyak peneliti antara lain oleh Sardjiman³⁴, Lee³⁵, Simoni³⁶, sebagai *antiinflammatory* dikaji oleh Zhao³⁷ dan Katsori³⁸, sebagai antibakteri telah diteliti oleh Liang³⁹, dan sebagai anti A-D dilaporkan oleh Chen⁴⁰. Sebanyak 101 senyawa analog kurkumin tersebut dapat dikelompokkan dalam 4 kelompok besar sebagaimana disajikan pada Gambar 10.82 berikut.



Gambar 10.82 Struktur kurkumin dan turunannya

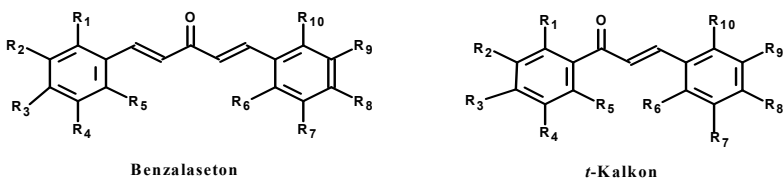
Penelitian lain, terhadap khasiat senyawa kurkumin dinyatakan mempunyai potensi sebagai antiradang dan antioksidan. Liang³⁹ juga telah melakukan eksplorasi dan sintesis 40 senyawa karbonil turunan kurkumin. Ke 40 senyawa turunan kurkumin tersebut dilakukan uji sitotoksik secara *in vitro* dan *in vivo* yang dihasilkan beberapa senyawa kurkumin yang berpotensi sebagai antitumor.

Masih pada fokus senyawa turunan analog kurkumin, penelitian paling mutakhir, Kapelle⁴¹ telah melakukan sintesis dan mengembangkan 2 senyawa karbonil analog kurkumin yaitu senyawa 1,5-bis-benzo[1,3]dioxol-5-yl-penta-1,4-dien-3-on dan 5-benzo[1,3]dioxol-5-yl-1-phenil-penta-2,4-dien-3-on sebagai senyawa antikanker melalui 2 metode/proses yaitu sintesis secara konvensional dan secara *microwave*. Senyawa yang mempunyai potensi antikanker yang tinggi adalah senyawa 5-benzo[1,3]dioxol-5-yl-1-fenilpenta-2,4-dien-3-on secara *microwave*. Secara lengkap struktur kedua senyawa tersebut disajikan pada Gambar 10.83 berikut.



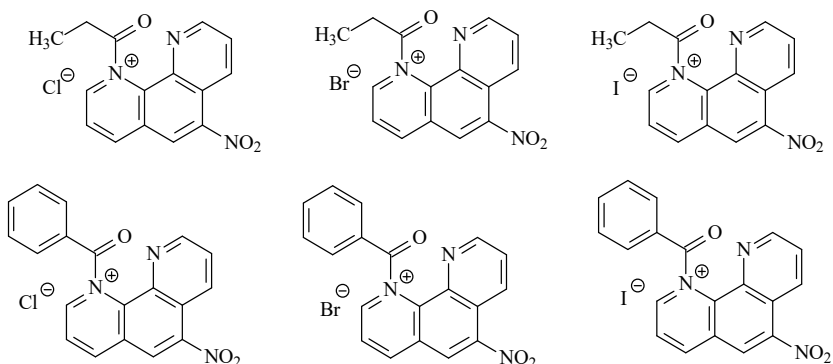
Gambar 10.83 Struktur senyawa karbonil analog kurkumin

Pada penelitian lain, sebuah artikel yang berjudul: "Pengembangan Senyawa Turunan Benzalaseton Sebagai Senyawa Tabir Surya" dalam jurnal *Pharmaciana* telah terbit tahun 2014. Artikel ini mengulas secara lengkap tentang kegunaan senyawa turunan benzalaseton sebagai senyawa tabir surya. Dalam sintesis senyawa turunan benzalaseton bahan dasarnya menggunakan senyawa karbonil yaitu senyawa karbonil turunan benzaldehida dan aseton, serta senyawa turunan *t*-kalkon yang disintesis dari senyawa turunan benzaldehida dan turunan asetofenon dilaporkan oleh Hadanu¹⁴. Kerangka struktur senyawa turunan benzalaseton dan turunan *t*-kalkon disajikan dalam Gambar 10.84 berikut.



Gambar 10.84 Struktur turunan benzalaseton dan *t*-kalkon

Hadanu⁴² telah melakukan sintesis senyawa turunan (1)-*N*-alkil- dan (1)-*N*-benzil-6-nitro-1,10-fenantrolinium sebagai senyawa potensial antimalaria. Melalui penelitian tersebut diperoleh 5 senyawa baru berpotensi sebagai senyawa antimalaria yaitu: (1)-*N*-metil-6-nitro-1,10-fenantrolinium sulfat, (1)-*N*-etil-6-nitro-1,10-fenantrolinium sulfat, (1)-*N*-benzil-6-nitro-1,10-fenantrolinium klorida, (1)-*N*-benzil-6-nitro-1,10-fenantrolinium bromida, dan (1)-*N*-benzil-6-nitro-1,10-fenantrolinium iodida, yang mempunyai nilai IC₅₀ berturut-turut 0,25±0,01; 1,28±0,05; 0,16±0,05; 0,13±0,02; dan 0,07±0,01. Dari ke 5 senyawa tersebut, aktivitas antimalaria senyawa (1)-*N*-benzil-6-nitro-1,10-fenantrolinium iodida hampir setara dengan obat antimalaria klorokuin dan halofantin yang telah beredar di masyarakat. Penelitian lain beberapa tahun sebelumnya, telah dilakukan penelitian uji aktivitas antimalaria dan toksisitas akut terhadap beberapa turunan 1,10-fenantrolin yang berbeda dengan senyawa di atas yang dilaporkan oleh Wijayanti⁴³. Penelitian 9 tahun yang lalu tersebut, dinyatakan dari 6 senyawa yang diteliti semuanya potensial sebagai antimalaria, tetapi sangat disayangkan, aktivitas masih di bawah aktivitas senyawa antimalaria klorokuin dan halofantrin. Untuk meningkatkan aktivitas malaria senyawa tersebut, juga didukung oleh hasil pemodelan secara teoritis melalui persamaan QSAR yang telah diteliti sebelumnya tentang *Quantitative Structure-Activity Relationship Analysis (QSAR) of Antimalarial 1,10-Phenanthroline Derivatives Compounds*⁴⁴ yang dipublikasikan pada *Indonesian Journal of Chemistry* yang berhasil dimodelkan beberapa senyawa karbonil turunan 5-nitro-1,10-fenantrolin yang mempunyai aktivitas antimalari yang tinggi, di antaranya disajikan pada Gambar 10.85 berikut.



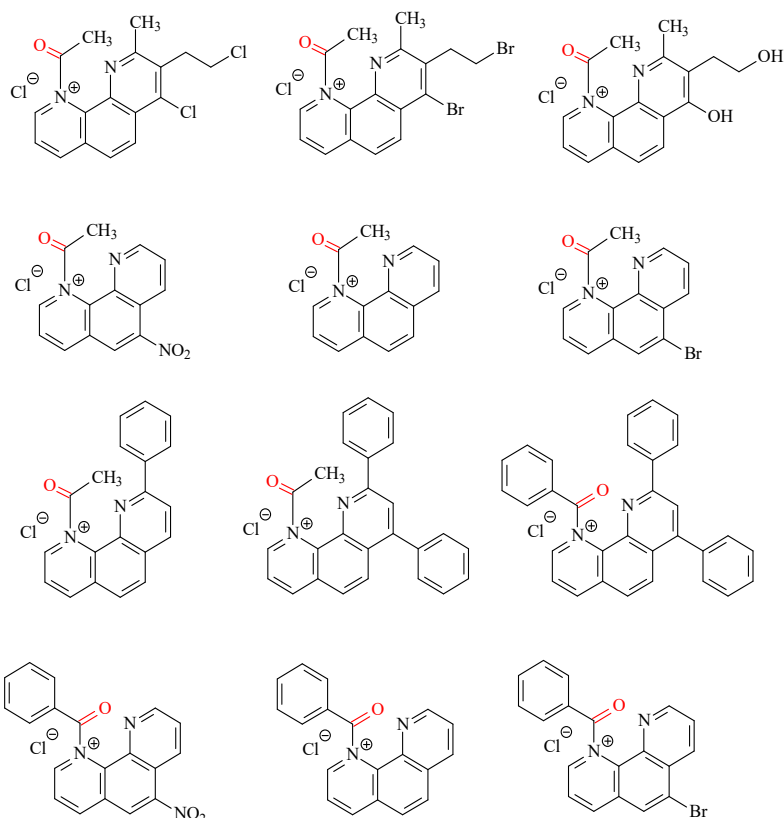
Gambar 10.85 Struktur karbonil turunan 1,10-fenantrolin

Masih pada fokus penelitian tentang senyawa antimalaria turunan 1,10-fenantrolin telah dilakukan kajian analisis hubungan kuantitatif struktur dan aktivitas antimalaria dari 16 senyawa turunan 1,10-fenantrolin⁴⁴. Hasil analisis hubungan kuantitatif struktur dan aktivitas antimalaria terhadap sekelompok senyawa analog turunan 1,10-fenantrolin diperoleh model persamaan QSAR sebagai berikut.

$$\ln 1/IC_{50} = 3,732 + (5,098) qC5 + (7,051) qC7 + (36,696) qC9 + (41,467) qC11 - (135,497) qC12 + (0,332) \mu - (0,170) \alpha + (0,757) \log P.$$

$n=16$; $r=0,987$; $r^2= 0.975$; $SE=0.317$; $F_{calc}/F_{table} = 15.337$ dan $PRESS=0.707$.

Dari persamaan QSAR tersebut di atas, sejumlah senyawa karbonil turunan 1,10-fenantrolin dapat dimodelkan yang berbeda dengan senyawa karbonil turunan 1,10-fenantrolin sebelumnya. Struktur senyawa karbonil turunan 1,10-fenantrolin seperti terlihat pada Gambar 10.86 berikut.



Gambar 10.86 Struktur karbonil turunan 1,10-fenantrolin

Kajian tersebut di atas juga didukung oleh penelitian yang melibatkan anion garam senyawa turunan 1,10-fenantrolin dalam perhitungan deskriptor dan muatan bersih atom dari atom-atom yang ada pada kerangka struktur senyawa turunan 1,10-fenantrolin tersebut dilaporkan oleh Hadanu⁴⁵. Hasil kajian tersebut dapat dikatakan bahwa keterlibatan anion garam dari senyawa turunan 1,10-fenantrolin dapat meningkatkan keakuratan dari prediksi aktivitas antimalaria teoritis dari suatu senyawa turunan 1,10-fenantrolin yang dimodelkan. Peluang penelitian lanjutan ke depan tentang aktivitas antimalaria senyawa turunan 1,10-fenantrolin lebih baik difokuskan pada turunan 1,10-fenantrolin yang mempunyai gugus karbonil.

Dari uraian di atas yang sesungguhnya masih dapat diulas dan dielaborasi lebih jauh dan lebih lengkap, namun dengan keterbatasan dan kemampuan yang ada, saya berusaha

menyarikan ilmu kimia, khususnya peranan senyawa karbonil sebatas pada penelitian yang telah dilakukan dan bersumber penelusuran pustaka yang diperoleh. Kajian beberapa tahun terakhir tentang senyawa fenantrolin juga terus dilakukan di antaranya, penelitian yang dilakukan oleh Wijayanti⁴⁶ yang merupakan anggota kelompok peneliti dari fokus penelitian turunan 1,10-fenantrolin tersebut, telah mengkaji formulasi interaksi antara senyawa turunan *N*-alkil and *N*-benzil-1,10-fenantrolin dengan senyawa *Cysteine Protease Inhibitor E64* dan interaksi antara senyawa turunan *N*-alkil and *N*-benzil-1,10-fenantrolin dengan senyawa klorokuin obat antimalaria yang telah beredar di masyarakat. Di antara senyawa turunan *N*-alkil and *N*-benzil-1,10-fenantrolin yang dikaji adalah: (1)-*N*-metil-1,10-fenantrolinium sulfat, (1)-*N*-etil-1,10-fenantrolinium sulfat, (1)-*N*-benzil-1,10-fenantrolinium klorida, dan (1)-*N*-benzil-1,10-fenantrolinium iodida. Kajian ini diperoleh hasil bahwa baik formulai obat interaksi antara senyawa turunan *N*-alkil and *N*-benzil-1,10-fenantrolin dengan senyawa *Cysteine Protease Inhibitor E64* maupun interaksi antara senyawa turunan *N*-alkil and *N*-benzil-1,10-fenantrolin dengan senyawa klorokuin menunjukkan sifat interaksi aditif aktivitas antimalarianya terhadap *Plasmodium falciparum strain FCR3*. Sayangnya, pada penelitian ini belum melibatkan turunan senyawa 1,10-fenantrolin yang mengandung gugus karbonil. Oleh karena itu, prediksi pengembangan senyawa antimalaria selanjutnya adalah penambahan gugus karbonil baik pada kerangka utama 1,10-fenantrolin maupun pada gugus *N*-alkil- atau *N*-benzil- yang terikat pada atom N kerangka utama 1,10-fenantrolin.

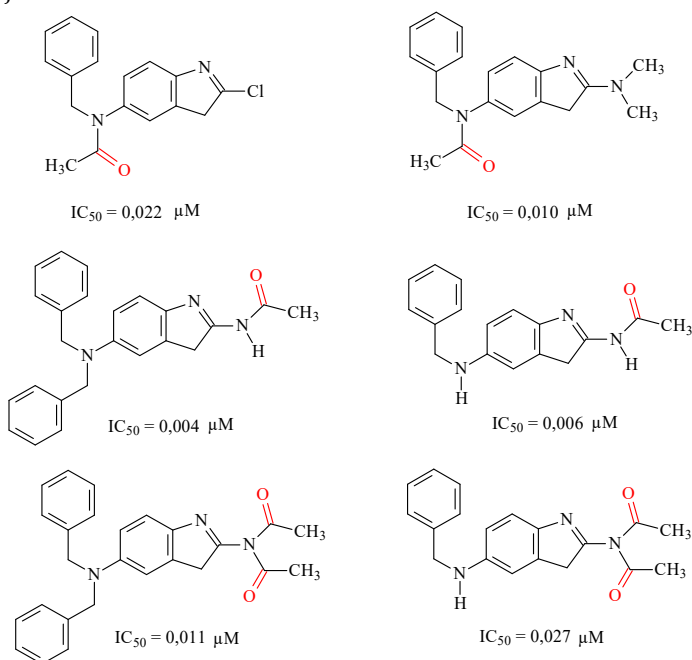
Kajian selanjutnya adalah uji toksisitas akut dan uji aktivitas sitotoksik terhadap senyawa-senyawa turunan 1,10-fenantrolin yang juga telah dilakukan oleh anggota kelompok peneliti fokus turunan 1,10-fenantrolin. Kajian tersebut dilaporkan oleh Sholikhah^{47,48} dan Wijayanti⁴⁹ yang di antaranya bahwa sifat toksik terjadi pada dosis yang tinggi. Dalam kajian ini pula belum melibatkan senyawa-senyawa yang mengandung gugus karbonil seperti juga yang telah dilakukan oleh peneliti sebelumnya. Sehingga usulan pengembangan senyawa karbonil dari turunan 1,10-fenantrolin sebagai senyawa antimalaria merupakan usulan yang baik dan berpeluang besar untuk ditindaklanjuti dalam penelitian-penelitian ke depan.

Jenis senyawa karbonil lain yang mempunyai potensi sebagai antimalaria adalah senyawa turunan *benzotiazol* yang telah dikaji oleh Hadanu⁵⁰. Dalam kajian ini telah berhasil dilakukan analisis hubungan kuantitatif struktur dan aktivitas antimalaria terhadap 13 senyawa turunan *benzotiazol* diperoleh model persamaan QSAR terbaik sebagai berikut.

$$\text{Log IC}_{50} = 23,527 + 4,024 (qC4) + 273,416 (qC5) + 141,663 (qC6) - 0,567 (E_{\text{LUMO}}) - 3,878 (E_{\text{HOMO}}) - 2,096 (\alpha);$$

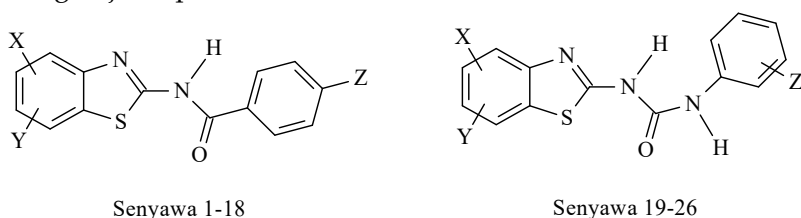
$n = 13, r = 0,994, r^2 = 0,987, SE = 0.094, F_{\text{calc}}/F_{\text{table}} = 11,212,$
and PRESS = 0,348.

Dari persamaan QSAR tersebut di atas telah berhasil dilakukan pemodelan terhadap senyawa karbonil turunan *benzotiazol* yang mempunyai aktivitas antimalaria (IC_{50}) sebesar 0,004-0,027 μM . Nilai IC_{50} senyawa karbonil turunan *benzotiazol* tersebut hampir setara atau lebih aktif dibanding senyawa klorokuin maupun senyawa halofantrin yang telah beredar di pasaran. Di antara struktur dan aktivitas senyawa karbonil turunan *benzotiazol* telah dimodelkan disajikan dalam Gambar 10.87 berikut.



Gambar 10.87 Struktur molekul karbonil turunan *benzotiazol*

Jika didalami lebih lanjut senyawa-senyawa turunan *benzotiazol* pada Gambar 10.87 terlihat bahwa yang menjadi salah satu penyebab bertambahnya aktivitas antimalaria senyawa-senyawa hasil pemodelan dibandingkan dengan 13 senyawa turunan *benzotiazol* sebelum pemodelan adalah tersubstitusinya gugus $-NH_2$ dengan gugus karbonil maupun fenil. Dari 6 senyawa turunan *benzotiazol* tersebut di atas, 2 senyawa kandidat yang berpotensi menjadi senyawa antimalaria masa depan yang diharapkan dapat disintesis di laboratorium dan selanjutnya dapat dilakukan tahapan-tahapan pengembangan obat sebagaimana mestinya. Di sisi lain, telah berhasil disintesis 26 senyawa turunan *benzotiazol* beberapa tahun sebelumnya yang dilaporkan oleh Song⁵¹ yang mempunyai aktivitas antitumor. Struktur ke 26 senyawa tersebut disajikan dengan jelas pada Gambar 10.88 berikut.



Gambar 10.88 Struktur molekul karbonil turunan *benzotiazol*

Substituen X pada senyawa tersebut di atas merupakan gugus metoksi ($-OCH_3$), gugus nitro ($-NO_2$), gugus triflorometil ($-CF_3$), gugus metil ($-CH_3$), gugus floro ($-F$), dan gugus kloro ($-Cl$). Gugus tersebut tersubstitusi para terhadap gugus Y yang merupakan atom H dan gugus metil ($-CH_3$), sedangkan gugus Z berupa gugus metoksi ($-OCH_3$), gugus nitro ($-NO_2$), gugus triflorometil ($-CF_3$), gugus metil ($-CH_3$), gugus floro ($-F$), dan gugus cianida ($-CN$). Ke 26 senyawa tersebut mempunyai data *aktivitas antiproliferatif* (GI_{50}) dalam satuan $\mu g/mL$, sayangnya masih di bawah aktivitas obat yang beredar di pasaran seperti *adrimycin*, sehingga peluang penelitian ke masa depan tentang pengembangan obat ini dari turunan *benzotiazol* masih sangat terbuka. Di antaranya, penelitian ke depan yang dianggap penting untuk dilakukan adalah kajian hubungan kuantitatif struktur dan aktivitas *antiproliferatif* (HKSA/QSAR) turunan senyawa *benzotiazol*. Dari kajian tersebut diharapkan dapat dimodelkan senyawa karbonil baru turunan *benzotiazol* yang mempunyai *aktivitas antiproliferatif* lebih baik dari obat yang beredar di pasaran, dan

selanjutnya direkomendasikan untuk disintesis dan diuji aktifitas di laboratorium pada penelitian-penelitian ke depan.

Masih pada seputar senyawa karbonil turunan *benzotiazol*, di mana telah dilakukan penelitian oleh Sachan⁵², tentang kajian hubungan kuantitatif struktur dan aktivitas antikanker (QSAR/QSPR) terhadap 24 senyawa turunan *benzotiazol*. Hasil kajian tersebut direkomendasikan beberapa senyawa turunan *benzotiazol* yang mempunyai aktivitas antikanker yang baik dari hasil pemodelan untuk dikembangkan sebagai antikanker yang baru. Kajian lain tentang senyawa turunan *benzotiazol* juga telah dilaporkan oleh Yadav⁵³, yang melakukan penelitian tentang kegunaan senyawa turunan *benzotiazol* sebagai antioksidan dan antimicrobial. Dari kajian yang dilakukan diperoleh hasil bahwa senyawa turunan *benzotiazol* yang dianalisis aktivitas antimikrobial 10-200 µg/mL. Standar yang digunakan adalah obat *ampicilin* dan *trimethoprim*. Sedangkan untuk uji aktivitas antioksidan menggunakan senyawa standar 1-difenil-2-pikrilhidrazil (DPPH) yang dapat diukur persen penghambatan terbentuknya radikal bebas menggunakan spektrofotometer. Dari 10 senyawa turunan *benzotiazol* yang diuji diperoleh 1 senyawa yang paling aktif yaitu mempunyai $IC_{50} = 0,09 \mu\text{g/mL}$. Berdasarkan data dan nilai IC_{50} antioksidan untuk 10 senyawa turunan *benzotiazol*, maka dapat dilakukan kajian hubungan kuantitatif struktur dan aktivitas (HKSA/QSAR) antioksidan turunan senyawa *benzotiazol* untuk memperoleh model persamaan QSAR yang terbaik dalam memprediksi senyawa turunan *benzotiazol* baru yang mempunyai nilai aktivitas antioksidan yang tinggi.

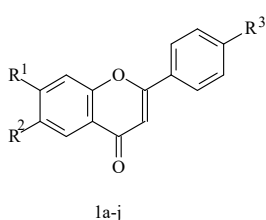
Masih sangat banyak penelitian yang dilakukan beberapa tahun terakhir tentang senyawa karbonil turunan *benzotiazol*, di antaranya telah dilakukan desain dan sintesis 13 senyawa baru turunan *benzotiazol* sebagai reseptor antagonis untuk treatment kondisi insomnia dan depresi yang telah dilaporkan oleh Verma⁵⁴, sebagai antiinflamasi dari 11 senyawa baru turunan *benzotiazol* dipublikasikan oleh Patel⁵⁵, selanjutnya dari 8 senyawa baru turunan *benzotiazol* telah dikaji beberapa aktivitas biologisnya di antaranya sebagai antimikrobia, antioksidan, dan sebagai antiinflamasi juga telah dilaporkan oleh Patil⁵⁶, sebagai antijamur dan antitumor diteliti oleh Sarkar⁵⁷, Baluja⁵⁸, dan Priyanka⁵⁹.

Penelitian lain yang menarik untuk dikaji adalah penelitian Rohmawati dan Wahyudi¹⁵ tentang sintesis senyawa antioksidan

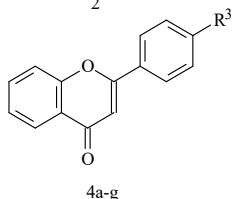
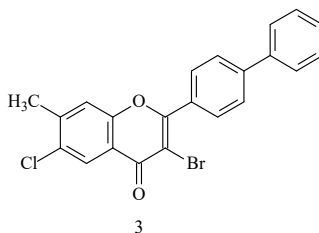
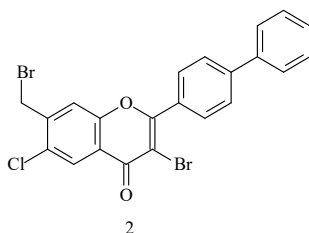
pirazol dan isoksazol dari senyawa karbonil kurkumin dan hidrazin yang juga didukung oleh penelitian Mishra⁶⁰. Aktivitas antioksidan senyawa pirazol dan isoksazol adalah sebesar 9,70 μM dan 10,71 μM . Aktivitas antioksidan dipengaruhi oleh adanya gugus metoksi pada posisi orto yang menstabilkan radikal. Dari kedua senyawa tersebut pirazol mempunyai aktivitas antioksidan terbaik karena adanya gugus NH ⁶¹.

Penelitian lain tentang senyawa karbonil setahun yang lalu dalam hal desain, sintesis dan uji aktivitas senyawa karbonil *auron* sebagai antimalaria telah dilaporkan oleh Carrasco⁶². Dalam penelitian tersebut telah berhasil disintesis 44 senyawa karbonil *auron* dan telah dilakukan uji aktivitas antimalarianya dengan menggunakan standar klorokuin. Sayangnya, dari ke 44 senyawa karbonil *auron* tersebut aktivitas antimalarianya masih lebih rendah dibanding dengan senyawa klorokuin obat antimalaria yang telah beredar di masyarakat dan telah mengalami resistensi. Dari data tersebut, setelah dikaji lebih lanjut, untuk mendapatkan senyawa karbonil *auron* yang mempunyai aktivitas yang melebihi aktivitas klorokuin, maka ke depan perlu dilakukan kajian hubungan kuantitatif struktur dan aktivitas (HKSA/QSAR) antimalaria turunan senyawa *auron* untuk memperoleh model persamaan QSAR yang terbaik dalam memprediksi senyawa turunan *auron* baru yang mempunyai nilai aktivitas antimalaria yang tinggi. Senyawa *auron* merupakan senyawa karbonil analog benzotiazol yang relatif belum banyak diteliti, sehingga peluang pengembangan senyawa obat dari senyawa *auron* masih mempunyai peluang yang sangat tinggi, baik dari segi pemodelan, sintesis maupun uji aktivitasnya.

Penelitian dua tahun terakhir tentang desain dan sintesis 19 senyawa karbonil turunan flavon yang berpotensi tinggi sebagai obat antimalaria. Senyawa-senyawa tersebut disintesis dari bahan dasar 4-fluorobenzonitril dan turunan asetofenon dengan berbagai macam senyawa antara dan pereaksi⁶³. Senyawa-senyawa turunan flavon tersebut dapat disajikan pada Gambar 10.89 berikut.



- 1a : $R^1 = R^2 = H, R^3 = OC_6H_4-4-Cl$
 1b : $R^1 = H, R^2 = Cl, R^3 = OC_6H_4-4-Cl$
 1c : $R^1 = Cl, R^2 = H, R^3 = OC_6H_4-4-Cl$
 1d : $R^1 = Me, R^2 = H, R^3 = OC_6H_4-4-Cl$
 1e : $R^1 = Me, R^2 = Cl, R^3 = OC_6H_4-4-Cl$
 1f : $R^1 = Me, R^2 = Cl, R^3 = OC_6H_4-4-OCF_3$
 1g : $R^1 = R^2 = H, R^3 = OC_6H_4-3-OCF_3$
 1h : $R^1 = Me, R^2 = Cl, R^3 = O(CH_2)_3-CF_3$
 1i : $R^1 = Me, R^2 = Cl, R^3 = Ph$
 1j : $R^1 = R^2 = H, R^3 = Br$



- 4a : $R^3 = Br$
 4b : $R^3 = Ph$
 4c : $R^3 = C_6H_4-4-Cl$
 4d : $R^3 = C_6H_4-4-F$
 4e : $R^3 = C_6H_4-4-CHO$
 4f : $R^3 = 5-(pyridin-2-NH_2)$
 4g : $R^3 = 3-quinolin$

Gambar 10.89 Struktur senyawa karbonil turunan *flavon*

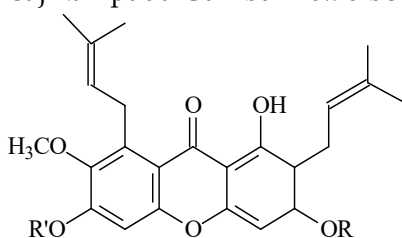
Hasil uji aktivitas ke 19 senyawa karbonil turunan flavon tersebut menggunakan senyawa standar klorokuin. Tetapi sangat disayangkan, nilai aktivitas antimalaria (IC_{50}) senyawa turunan flavon tersebut masih belum sama dengan aktivitas antimalaria klorokuin. Ke masa depan perlu dilakukan penelitian lebih lanjut tentang kajian hubungan kuantitatif struktur dan aktivitas (HKSA/QSAR) antimalaria turunan senyawa *flavon* untuk memperoleh model persamaan QSAR yang terbaik dalam memprediksi senyawa turunan *flavon* baru yang mempunyai nilai aktivitas antimalaria yang tinggi.

Senyawa karbonil bahan alam (*natural product*) dalam industri obat mempunyai peranan yang amat penting dan sangat banyak sepanjang sejarah peradaban manusia. Dalam kajian ini hanya sekilas tentang gambaran obat-obat dari senyawa karbonil bahan alam yang telah beredar di pasaran, tetapi lebih fokus pada penelitian beberapa tahun terakhir. Di antara obat dan atau suplemen yang berasal dari senyawa bahan alam yang telah banyak diproduksi adalah senyawa karbonil mangostin atau

xanton yang diisolasi dari buah manggis (*Garcinia Mangostana Linn*) berfungsi sebagai antikanker, antimalaria, antimikrobal, anti-inflammatory, dan antitumor.

Secara ringkas dan jelas penelitian senyawa karbonil dari bahan alam tersebut di atas yang merupakan hasil riset beberapa tahun terakhir adalah senyawa karbonil mangostin yang secara alami berasal dari buah tumbuhan manggis (*Garcinia Mangostana Linn*) telah banyak dilaporkan oleh para peneliti akhir-akhir ini, di antaranya kajian ekstrak buah manggis sebagai antimikrobal dilaporkan oleh Priya⁶⁴ yang mengatakan ekstrak buah manggis sangat efektif untuk antibakteri jenis *Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus albus*, dan *Staphylococcus lutus*. Kajian selanjutnya, senyawa mangostin berfungsi sebagai anti-inflammatory yang telah diteliti oleh Liu⁶⁵. Kajian yang lebih menarik ternyata senyawa *xanthones* yang mempunyai gugus karbonil. Senyawa *xanthones* terkandung dalam ekstrak dari buah manggis (*Garcinia Mangostana Linn*) berguna sebagai antitumor yang diteliti oleh Aihsa⁶⁶. Dalam penelitian tersebut diperoleh hasil bahwa senyawa karbonil α -mangostin merupakan komponen utama yang terkandung dalam ekstrak buah manggis tersebut, dan dapat diprediksi bahwa senyawa karbonil α -mangostin merupakan salah satu senyawa penyebab pembawa sifat aktivitas antitumor.

Kajian berikutnya, kegunaan senyawa karbonil sebagai obat antimalaria, antara lain 15 senyawa *mangostin* dan turunannya dengan kerangka struktur dasar mangostin sebagaimana disajikan pada Gambar 10.90 berikut.



Gambar 10.90 Struktur molekul senyawa turunan mangostin

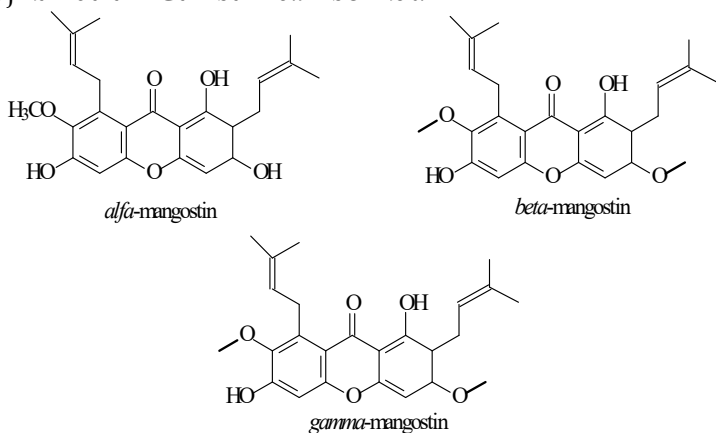
Analisis hubungan kuantitatif struktur dan aktivitas antimalaria dari 15 senyawa mangostin dan turunannya tersebut telah dilaporkan oleh Hadanu dan Syamsudin⁶⁷. Hasil penelitian tersebut dapat diperoleh model persamaan QSAR yang paling baik yaitu sebagai berikut.

$$\ln 1/IC_{50} = -189,029-(752,054) qC5 + (1249,672) qO6 + (3134,359) qC9 + (1174,323) qC_{10} + (329,121) qC_{13} - (1,409) \mu + (75,214) E_{HOMO} - (23,683) E_{LUMO} - (2,156) \alpha - (3,372) \log P + (0,309) MM.$$

$n = 15$; $r = 0,951$; $r^2 = 0,905$; $SE = 1.326498$; $F_{calc}/F_{table} = 1,029$; $PRESS = 5,650972$.

Berdasarkan persamaan tersebut telah dilakukan pemodelan yang menghasilkan sejumlah senyawa turunan mangostin yang mempunyai aktivitas teoritis di atas aktivitas senyawa antimalaria klorokuin maupun senyawa halofantrin yang telah lama digunakan sebagai obat malaria.

Dari sekian banyak kemanfaatan senyawa mangostin yang diisolasi dari buah manggis, padak kesempatan ini ada baiknya juga saya sampaikan dalam forum ini tentang beberapa kegunaan lain senyawa mangostin di antaranya, efek senyawa mangostin sebagai antikanker dilaporkan oleh Shibata⁶⁸. Shibata mengungkapkan bahwa senyawa mangostin yang disolasi dari buah manggis terdapat tiga jenis yaitu: α -mangostin (BM = 410 g/mol), β -mangostin (BM = 424 g/mol) dan γ -mangostin (BM = 396 g/mol). Hal yang sama, lima tahun sebelumnya, senyawa mangostin yang biasa disebut xanthones telah diteliti oleh Akao⁶⁹ aktivitas antikanker terhadap 3 senyawa mangostin dengan aktivitas antikanker α -mangostin ($IC_{50} = 7,5 \mu M$), β -mangostin ($IC_{50} = 8,1 \mu M$) dan γ -mangostin ($IC_{50} = 7,1 \mu M$). Lebih lengkapnya struktur ke tiga senyawa mangostin tersebut disajikan dalam Gambar 10.91 berikut.

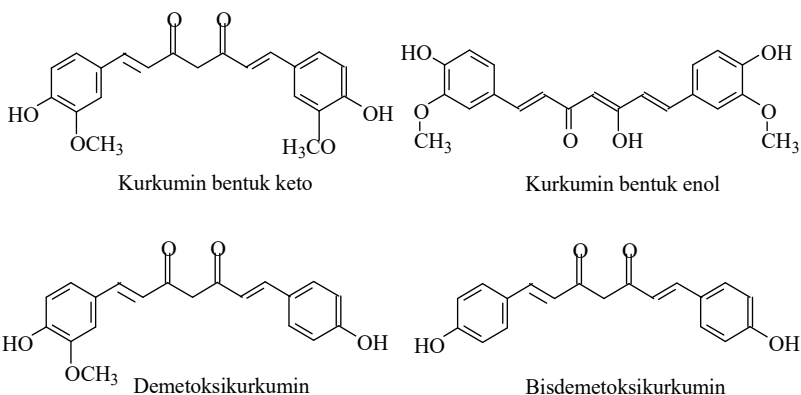


Gambar 10.91 Struktur molekul senyawa α -mangostin, β -mangostin dan γ -mangostin

Dalam kajian ini dinyatakan bahwa ekstrak mangostin dari buah manggis potensial sebagai agen kemopreventif atau agen antikanker sebagai yang dilaporkan oleh Shibata⁶⁸. Pada sisi lain, ternyata campuran senyawa antara 75-85% α -mangostin dan 5-15% γ -mangostin mempunyai efek terhadap antitumor, hal ini telah dilaporkan pada beberapa tahun sebelumnya oleh Doi⁷⁰ dan oleh Shibata⁷¹. Masih seputar senyawa karbonil mangostin, ternyata selain berasal dari kulit buah manggis, juga telah berhasil diisolasi dari *kayu akar manggis* yang dilaporkan oleh Lukis dan Ersam⁷². Dalam penelitian tersebut telah berhasil diisolasi dua senyawa mangostin yaitu α -mangostin berupa padatan kuning mempunyai titik leleh 172-174°C, dan β -mangostin berupa kristal jarum berwarna kuning yang mempunyai titik leleh 170-173°C. Karakterisasi ke dua senyawa tersebut menggunakan spektroskopi UV, IR, ¹H-NMR, dan DEPT ¹³C-NMR.

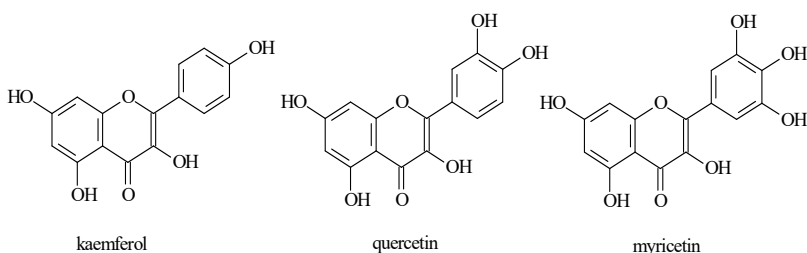
Masih pada fokus senyawa mangosten, Chaverri⁷³ telah melakukan reviur terhadap sejumlah penelitian tentang mangostin mulai tahun 1885 sampai tahun 2007 memberi kesimpulan bahwa ekstrak senyawa mangostin telah lama digunakan sebagai obat disentri, diare, obat infeksi kulit, obat alergi makanan, obat tuberkolosis, obat inflamasi, kolera, antioksidan, antitumor, antialergi, antibakteri, antijamur, *antiviral*, antikanker, dan antimalaria.

Senyawa karbonil lain yang diisolasi dari beberapa jenis tumbuhan adalah golongan senyawa turunan flavon, turunan quinolon, turunan flavonoid, turunan fenilpropanoid, turunan alkaloid, turunan kurkumin dan lain-lain. Beberapa penelitian terakhir, tentang senyawa karbonil bahan alam di antaranya isolasi senyawa polifenol turunan kurkumin dilaporkan oleh Malik dan Mukherjee⁷² sebagai antioksidan, antiinflammatory dan antikanker, abat tuberculosi⁷⁴, dan obat diabetes⁷⁵. Hal tersebut diperkuat oleh penelitian Jassabi⁷⁶. Dari penelitian tersebut berhasil diisolasi dan dielusidasi 4 senyawa polifenol turunan kurkumin yang secara jelas disajikan pada Gambar 10.92 berikut.



Gambar 10.92 Bentuk struktur molekul senyawa polifenol turunan kurkumin

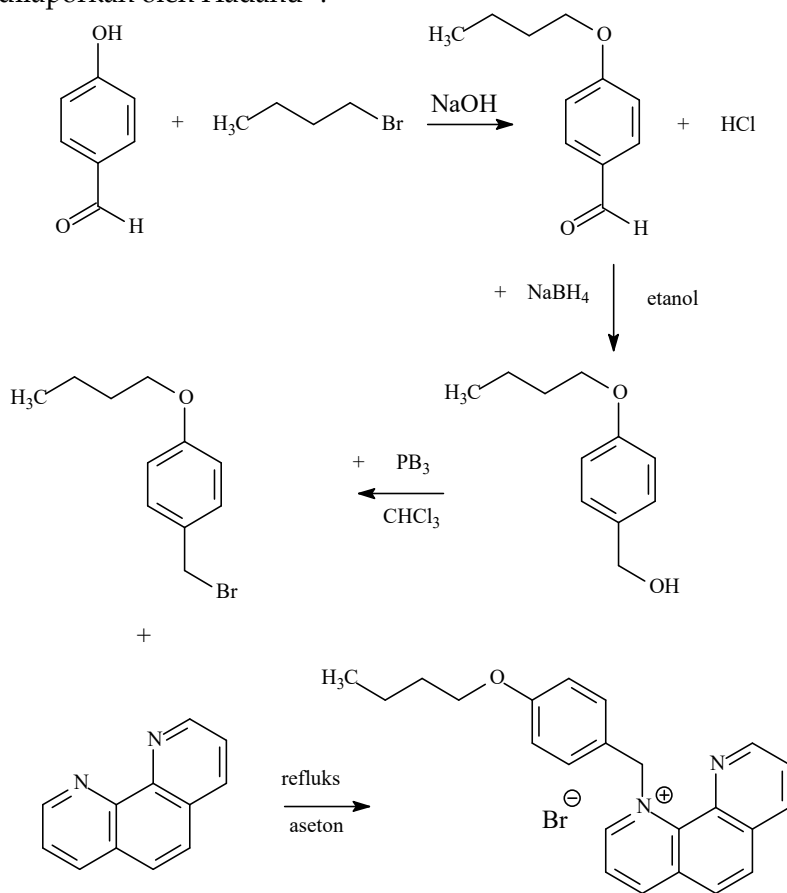
Senyawa kurkumin sebagaimana tertera pada Gambar 10.92 tersebut di atas, sangat esensial sebagai biomolekul antioksidan, karena memiliki gugus fenol dan ikatan rangkap yang terkonjugasi. Beberapa senyawa tersebut merupakan antioksidan tanpa efek samping karena merupakan senyawa kimia bahan alam. Hasil penelitian Hadanu⁷⁷ yang dibiayai Hibah Riset Unggulan Perguruan Tinggi Tahun 2013, tentang isolasi senyawa-senyawa karbonil yang terkandung dalam tumbuhan benalu sebagai senyawa antikanker dan antimalarial. Di antara senyawa-senyawa karbonil yang disolasi dari benalu cengkeh tersebut adalah senyawa *quercetin*, *myricetin*, *kaempferol* yang diduga terikat senyawa glukosa maupun senyawa bahan alam lain⁷⁷. Struktur senyawa-senyawa flavon tersebut disajikan pada Gambar 10.93 berikut.



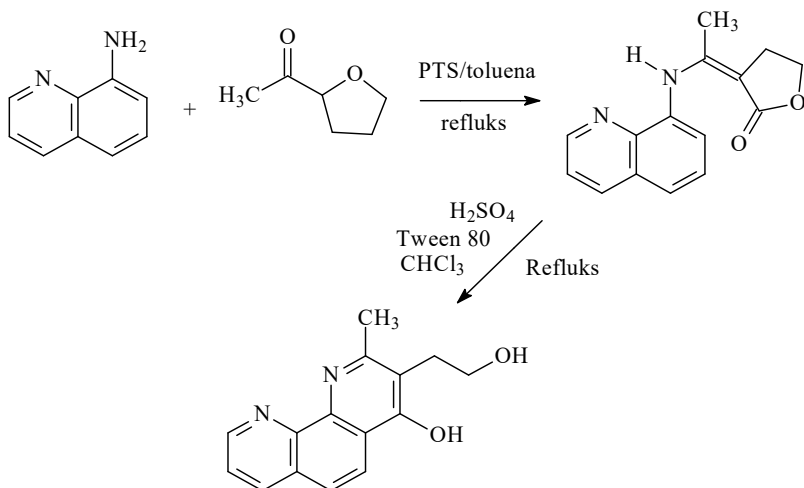
Gambar 10.93 Bentuk struktur molekul turunan flavon

Kajian menarik yang lain, penggunaan senyawa-senyawa karbonil sebagai pereaksi dalam sintesis kandidat senyawa antimalaria dari turunan 1,10-fenantrolin di antaranya: senyawa benzaldehida, *p*-anisaldehida, *p*-hidroksianisaldehyd,

vanilin menghasilkan senyawa-senyawa (1)-*N*-benzil-1,10-fenantrolinium bromida, (1)-*N*-benzil-1,10-fenantrolinium iodida, (1)-*N*-(4-metoksibenzil)-1,10-fenantrolinium klorida, senyawa (1)-*N*-(4-metoksibenzil)-1,10-fenantrolinium bromida, (1)-*N*-(4-etoksibenzil)-1,10-fenantrolinium klorida, (1)-*N*-(4-etoksibenzil)-1,10-fenantrolinium bromida, senyawa (1)-*N*-(4-butoksibenzil)-1,10-fenantrolinium bromida, dan lain-lain^{8,10,42,43,44-49}. Semua jenis reaksi pada Gambar 10.92 juga terjadi sama pada proses sintesis senyawa (1)-*N*-(4-metoksibenzil)-1,10-fenantrolinium bromida dengan aktivitas antimalaria sebesar $0,82 \pm 0,01 \mu\text{M}$ yang dilaporkan oleh Hadanu⁷⁸.

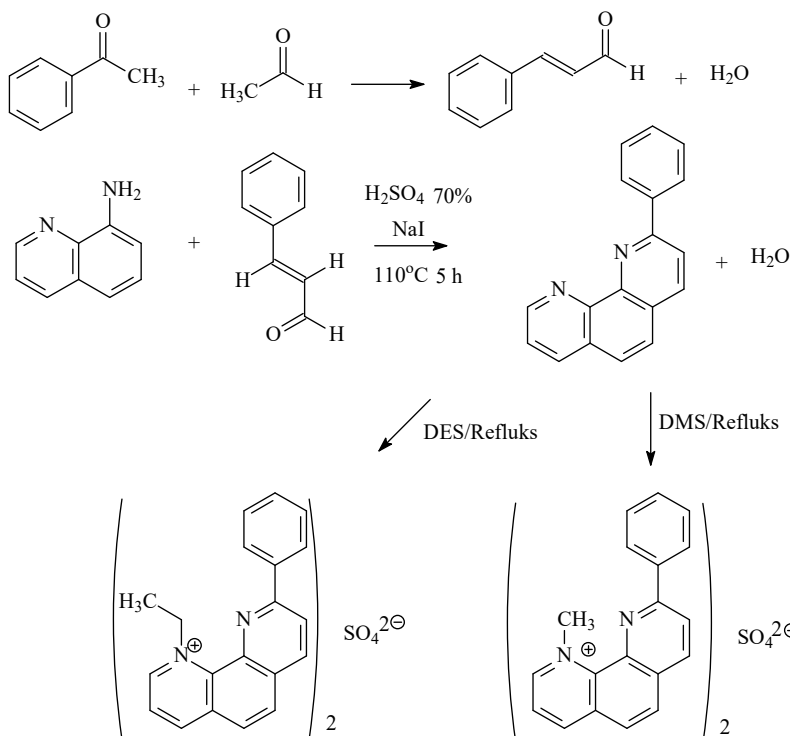


Gambar 10.94 Reaksi sintesis (1)-*N*-(4-etoksibenzil)-1,10-fenantrolinium bromida



Gambar 10.95 Reaksi sintesis senyawa (3-(2-hidroksietil)-2-metil-1,10-fenantrolin-4-ol

Berikutnya yang menarik untuk dikaji peranan gugus karbonil sebagai bahan baku (*material start*) dalam sintesis senyawa-senyawa karbonil maupun senyawa yang tidak mengandung gugus karbonil. Kajian ini di antaranya dilakukan dalam sintesis senyawa antimalaria 2-fenil-1,10-fenantrolin yaitu senyawa (1)-*N*-metil-9-fenil-1,10-fenantrolinium sulfat dan senyawa (1)-*N*-etil-9-fenil-1,10-fenantrolinium sulfat digunakan bahan dasar senyawa karbonil asetofenon dan asetaldehida melalui reaksi kondensasi aldol⁷⁹. Penelitian ini merupakan penelitian lanjutan dari penelitian sebelumnya yang mengkaji aktivitas antiplasmodial dan sitotoksik dari senyawa 2-fenil-1,10-fenantrolin yang dilaporkan oleh Sholikha⁴⁸. Nilai IC₅₀ senyawa 2-fenil-1,10-fenantrolin masih kurang aktif dibandingkan dengan senyawa klorokuin. Kurang aktif disebabkan belum teralkilasi atau terbenzilasi senyawa tersebut. Sehingga Hadanu⁷⁹ melanjutkan kajian tersebut dengan melakukan *N*-alkilasi dan *N*-benzilasi terhadap senyawa 2-fenil-1,10-fenantrolin. Lebih jelasnya reaksi pembuatan senyawa antimalaria tersebut dapat dilihat dalam Gambar 10.96 berikut:



Gambar 10.96 Reaksi sintesis (1)-N-metil-9-fenil-1,10-fenantrolinium sulfat dan (1)-N-etil-9-fenil-1,10-fenantrolinium sulfat dari bahan dasar karbonil

Produk senyawa tersebut berpotensi sebagai antimalaria berupa kristal coklat yang dikarakterisasi dengan uji titik leleh, dan strukturnya dikarakterisasi menggunakan spektrofotometer Shimadzu FTIR-8201 PC dan HNMR 500 MHz. Hasil uji aktivitas antimalaria terhadap senyawa (1)-N-metil-9-fenil-1,10-fenantrolinium sulfat dan (1)-N-etil-9-fenil-1,10-fenantrolinium sulfat hampir setara dengan aktivitas obat antimalaria klorokuin, yaitu berturut-turut mempunyai IC_{50} sebesar $0,13 \pm 0,02 \mu\text{M}$ dan $0,10 \pm 0,04 \mu\text{M}$. Penelitian tentang senyawa-senyawa tersebut di atas, merupakan pengembangan dari penelitian beberapa tahun sebelumnya yaitu sintesis 8 senyawa turunan 1,10-fenantrolin yang disintesis dari *material start* senyawa karbonil atau mempunyai zat antara senyawa karbonil⁸⁰.

Studi literatur melaporkan bahwa fungsi gugus karbonil selain sebagai *material start*, gugus karbonil berperan sebagai zat antara dalam sintesis senyawa karbonil maupun non gugus

karbonil masih sangat banyak. Pada kajian saat ini hanya sebagian kecil saja yang dapat kami utarakan. Prediksi kami, peranan gugus karbonil dalam peradaban manusia dalam dekade yang akan datang, semakin menarik untuk dikaji lebih lanjut.

10.10 Daftar Pustaka

1. Fessenden R. J., and Fessenden J. S./Pudjaatmaka, A. H., 1986. *Kimia Organik*, terjemahan dari *Organic Chemistry*, 3rd Edition), Erlangga, Jakarta.
2. Hart, H./Achmad, S., 1987, *Kimia Organik, Suatu Kuliah Singkat*. Jakarta: Penerbit Erlangga.
3. Allinger, N. L. *et. al*, 1976, *Organic Chemistry*, 2nd edition, Worth Printing, Inc., New York.
4. Morrison & Boyd, 1970., *Organic Chemistry*, 2nd. Ed., Worth Publishers, Inc.
5. Salomons, T.W., 1982, *Fundamentals of Organic Chemistry*., John Willey & Sons. Inc., Canada.
6. Carey F.A., and Sundberg R.J., 2007, *Advanced Organic Chemistry*, Fifth Edition Springer ScienceBusiness Media, LLC.
7. Sykes P., 1986. *A Guide Book to Mechanism in organic chemistry*. Longman London.
8. **Hadanu R.**, Anwar C., Jumina, Tahir I., and Mustofa, 2004. Sintesis Senyawa Antimalaria 3-(2-Hidroksietil)-2-metil-1,10-fenantrolin-4-ol dari 8-Aminoquinolon. *Indonesian Journal of Chemistry*, 4 (2), 82-87.
9. Sands, M., Haswell, S.J., Kelly, S.M., Skelton, V., Morgan, D.O., Styring, P., and Warrington, B., 2001, The Investigation of an Equilibrium Dependent Reaction for the Formation of Enamines in a Microchemical System, *Lab on a Chip*, 1, 64-65.
10. **Hadanu R.**, Mustafa, and Nazudin, 2012. Synthesis and Antiplasmodial Activity of 2-(4-Methoxyphenyl)-4-phenyl-1,10-phenanthroline Derivative Compounds. *Makara Journal of Science*. 16 (2), 101-109.
11. Hour, T. C., Chen, J., C. Y. Huang, J. Y. Guan, S. H. Lu, and Y. S. Pu, 2002, "Curcumin Enhances Cytotoxicity of Chemotherapeutic Agents in Prostate Cancer Cells by Inducing p21WAF1/CIP1 and C/EBP β Expressions and Suppressing NF- κ B Activation," *The Prostate*, 51 (3): 211-218.

12. Yin, S., Zheng, X., Yao, X., Wang, Y., Liao, D., 2013, Synthesis and Anticancer Activity of Mono-Carbonyl Analogues of Curcumin, *Journal of Cancer Therapy*, 4: 113-123.
13. Prabawati, S. Y., Wijayanto, A., dan Wirahadi, A., 2014, Pengembangan Senyawa Turunan Benzalaseton Sebagai Senyawa Tabir Surya, *Pharmacia*, 4 (1) : 31-38.
14. **Hadanu, R.**, 2013, Sintesis Senyawa *t*-Kalkon Sebagai Senyawa Tabir Surya, *Molluca Journal of Chemistry Education*, 3 (2) : 1-7.
15. Rohmawati, N.M., dan Wahyudi, A., 2010, *Reaksi Kurkumin dan Etilamin Adanya Asam*, Prosiding Skripsi Fakultas MIPA Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya.
16. Yin, S., Zheng, X., Yao, X., Wang, Y., Liao, D., 2013. Synthesis and Anticancer Activity of Mono-Carbonyl Analogues of Curcumin, *Journal of Cancer Therapy*, 4: 113-123.
17. Hour, T. C., Chen, J., C. Y. Huang, J. Y. Guan, S. H. Lu, and Y. S. Pu, 2002, "Curcumin Enhances Cytotoxicity of Chemotherapeutic Agents in Prostate Cancer Cells by Inducing p21WAF1/CIP1 and C/EBP β Expressions and Suppressing NF- κ B Activation," *The Prostate*, 51 (3): 211-218.
18. Chan. M. M, Fong. D, Soprano. K. J, Holmes. W. F and Haverling. H, 2003, Inhibition of Growth and Sensitization to Cisplatin-Mediated Killing of Ovarian Cancer Cells by Polyphenolic Chemopreventive Agents, *Journal of Cellular Physiology*, 194 (1): 63-70.
19. Notarbartolo. M, Poma. P, Perri. D, Dusonchet. L, Carvello, M, and D'Alessandro. N, 2005, Antitumor effects of Curcumin, Alone or in Combination with Cisplatin or Doxorubicin, on Humanhepaticcancer Cells. Analysis of Their Possible relationship to Changes in NF- κ B Activation Levels and in IAP Gene Expression, *Cancer Letters*, 224 (1): 53-65.
20. Aggarwal, B. B., S. Shishodia, Y. Takada, S. Banerjee, R. A. Newman, C. E. Bueso-Ramos and J. E. Price, 2005. Curcumin Suppresses the Paclitaxel-Induced Nuclear Factor- κ B Pathway in Breast Cancer Cells and Inhibits Lung Metastasis of Human Breast Cancer in Nude Mice," *Clinical Cancer Research*, 1 (20): 7490- 7498.
21. Ari, S. L., L. Strier, D. Kazanov, L. M. Shapiro, H. D. Sobol, I. Pinchuk, B. Marian, D. Lichtenberg and N. Arber, 2005, Celecoxib and Curcumin Synergistically Inhibit the Growth

- of Colorectal Cancer Cells, *Clinical Cancer Research*, 11: 6738-6744.
22. Yamakoshi, H., H. Ohori, C. Kudo, A. Sato, N. Kanoh, C. Ishioka, H. Shibata and Y. Iwabuchi, 2010, Structure-Activity Relationship of C5-Curcuminoids and Synthesis of Their Molecular Probes Thereof, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 18 (3): 1083-1092.
 23. Sen, S., H. Sharma, and N. Singh, 2005, Curcumin enhances Vinorelbine mediated apoptosis in NSCLC cells by the mitochondrial pathway, *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 331 (4): 1245-1252.
 24. Kamat, A. M., G. Sethi and B. B. Aggarwal, 2007, Curcumin Potentiates the Apoptotic Effects of Chemotherapeutic Agents and Cytokines through Down-Regulation of Nuclear Factor- κ B and Nuclear Factor- κ B-Regulated Gene Products in IFN- α -Sensitive and IFN- α -Resistant Human Bladder Cancer Cells, *Molecular Cancer Therapeutics*, 6 (3): 1022-1030.
 25. Lev-Ari, S., A. Vexler, A. Starr, M. Ashkenazy-Voghera, J. Greif, D. Aderka and R. Ben-Yosef, 2007, Curcumin Augments Gemcitabine Cytotoxic Effect on Pancreatic Adenocarcinoma Cell Lines, *Cancer Investigation*, 25 (6): 411-418.
 26. Sharma, R. A., H. R. McLelland, K. A. Hill, C. R. Ireson, S. A. Euden, M. M. Manson, M. Pirmohamed, L. J. Marnett, A. J. Gescher and W. P. Steward, 2001, Pharmacodynamic and Pharmacokinetic Study of Oral Curcuma Extract in Patients with Colorectal Cancer, *Clinical Cancer Research*, 7 (7), 1894-1900.
 27. Dhillon, N., B. B. Aggarwal, R. A. Newman, R. A. Wolff, A. B. Kunnumakkara, J. L. Abbruzzese, C. S. Ng, V. Badmaev and R. Kurzrock, 2008, Phase II Trial of Curcumin in Patients with Advanced Pancreatic Cancer, *Clinical Cancer Research*, 14: 4491-4499.
 28. Robert, M. B., F. Kwiatowski, M. Leheurteur, F. Gachon, E. Planchat, C. Abrial, M. A. Mouret-Reynier, X. Durando, C. Barthomeuf and P. Chollet, 2010, Phase I Dose Escalation Trial of Docetaxel Plus Curcumin in Patients with Advanced and Metastatic Breast Cancer, *Cancer Biology & Therapy*, 9 (1): 8-14.

29. Ide, H., S. Tokiwa, K. Sakamaki, K. Nishio, S. Isotani, S. Muto, T. Hama, H. Masuda, and S. Horie, 2010, Combined Inhibitory Effects of Soy Isoflavones and Curcumin on the Production of Prostate-Specific Antigen, *The Prostate*, 70 (10): 1127-1133.
30. Polasa, K., T. C. Raghuram, T. P. Krishna, and K. Krishnaswamy, 1992, Effect of Turmeric on Urinary Mutagens in Smokers, *Mutagenesis*, 7 (2): 107-109.
31. Cheng, A. L., C. H. Hsu, J. K. Lin, M. M. Hsu, Y. F. Ho, T. S. Shen, J. Y. Ko, J. T. Lin, B. R. Lin, W. Ming-Shiang, H. S. Yu, S. H. Jee, G. S. Chen, T. M. Chen, C. A. Chen, M. K. Lai, Y. S. Pu, M. H. Pan, Y. J. Wang, C. C. Tsai and C. Y. Hsieh, 2001, Phase I Clinical Trial of Curcumin, a Chemopreventive Agent, in Patients with High-Risk or Pre-Malignant Lesions, *Anticancer Research*, 21 (4B): 2895-2900.
32. Xia, Y.Q., Wei, X.Y., Li, W.L., Kanchana, K., Xu, C.C., Chen, D.H., Chou, P.H., Jin, R., Wu, J.Z., Liang, G., 2014, Curcumin Analogue A501 induces G2/M Arrest and Apoptosis in Non-small Cell Lung Cancer Cells, *Asian Pac J Cancer Prev*, 15 (16): 6893-6898.
33. Chandru, H., A. C. Sharada, B. K. Bettadaiah, C. S. A. Kumar, K. S. Rangappa, Sunila, and K. Jayashree, 2007, In Vivo Growth Inhibitory and Anti-Angiogenic Effects of Synthetic Novel Dienone Cyclopropoxy Curcumin Analogs on Mouse Ehrlich Ascites Tumor, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 15 (24) 7696-7703.
34. Sardjiman, S. S., M. S. Reksohadiprodjo, L. Hakim, H. Goot, and H. Timmerman, 1997, 1,5-Diphenyl-1,4-pentadiene-3-ones and Cyclic Analogues as Antioxidative Agents. Synthesis and Structure-Activity Relationship, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 32 (7-8): 625-630.
35. Lee, K. H., F. H. A. Aziz, A. Syahida, F. Abas, K. Shaari, D. A. Israfi, and N. H. Lajis, 2009, Synthesis and Biological Evaluation of Curcumin-Like Diarylpentanoid Analogues for Anti-Inflammatory, Antioxidant and Anti-Tyrosinase Activities, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 44 (8): 3195-3200.
36. Simoni, E., C. Bergamini, R. Fato, A. Tarozzi, S. Bains, R. Motterlini, A. Cavalli, M. L. Bolognesi, A. Minarini, P. Hrelia, G. Lenaz, M. Rosini, and C. Melchiorre, 2010, Polyamine Conjugation of Curcumin Analogues toward the Discovery

- of Mitochondria-Directed Neuroprotective Agents, *Journal of Medicinal Chemistry*, 53 (19) : 7264-7268.
37. Zhao, C., J. Yang, Y. Wang, D. Liang, X. Yang, X. Li, J. Wu, X. Wu, S. Yang, X. Li and G. Liang, 2010, Synthesis of Mono-Carbonyl Analogues of Curcumin and Their Effects on Inhibition of Cytokine Release in LPS-Stimulated RAW 264.7 Macrophages, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 18 (7) : 2388-2393.
 38. Katsori, A. M., M. Chatzopoulou, K. Dimas, C. Kontogiorgis, A. Patsilinos, T. Trangas and D. Hadjipavlou-Litina, 2011, Curcumin Analogues as Possible Anti-Proliferative & Anti-Inflammatory Agents, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 46 (7): 2722-2735.
 39. Liang, G., S. Yang, L. Jiang, Y. Zhao, L. Shao, J. Xiao, F. Ye, Y. Li and X. Li, 2008, Synthesis and Anti-Bacterial Properties of Mono-carbonyl Analogues of Curcumin, *Chemical Pharmaceutical Bulletin*, 56 (2): 162-167.
 40. Chen, S. Y., Y. Chen, Y. P. Li, S. H. Chen, J. H. Tan, T. M. Ou, L. Q. Gu and Z. S. Huang, 2011, Design, Synthesis, and Biological Evaluation of Curcumin Analogues as Multifunctional Agents for the Treatment of Alzheimer's disease, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 19 (18): 5596-5604.
 41. Kapalle I.B.D., Irawandi, T.T., Rusli, M.S., Mangunwidjaja, D., Mas'ud, Z.A., 2015, The Influence of Synthesis Methods Against Anti-Cancer Activity of Curcumin Analogues, *Cancer Research Journal*, 3 (4): 68-75.
 42. **Hadanu R.**, Mastjeh S., Jumina, Mustofa, Sholikhah N. E., and Wijayanti M. A, 2012. Synthesis and Antiplasmodial Activity Testing of (1)-N-Alkyl- and (1)-N-benzyl-6-nitro-1,10-phenanthroline Salts as New Potential Antimalarial Agents, *Indo. J. Chem.*, 12 (2) : 152-162.
 43. Wijayanti, M. A, Sholikhah, N. E., Tahir I., **Hadanu, R.**, Jumina., Supargiono, and Mustofa., 2006, Antiplasmodial Activity and Toxicity of N-Alkyl and N-Benzyl-1,10-Phenanthroline Derivatives in Mouse Malaria Model, *Journal of Health Science*, 52 (6): 794-799.
 44. **Hadanu, R.**, Mastjeh, S., Jumina., Mustofa., Sholikhah, N. E., Wijayanti, M. A and Tahir, I., 2007, Quantitative Structure-Activity Relationship Analysis (QSAR) of Antimalarial 1,10-

Phenanthroline Derivatives Compounds, *Indo. J. Chem*, 7 (1) : 72-77.

45. **Hadanu, R.**, Mastjeh, S., Jumina., Mustofa., Sholikhah, N. E., and Wijayanti, M. A, 2008, Perhitungan Deskriptor Melibatkan Anion Garam: Analisis Hubungan Kuantitatif Struktur-Aktivitas Senyawa Antimalaria Turunan 1,10-fenantrolin, *Marina Chimica Acta*, 1 (2) : 11-18.
46. Wijayanti, M. A, Sholikhah, N. E., **Hadanu, R.**, Jumina., Supargiono, and Mustofa., 2010, Additive In Vitro Antiplasmodial Effect of *N*-Alkyl and *N*-Benzyl-1,10-Phenanthroline Derivatives and Cysteine Protease Inhibitor E64, *Malaria Research and Treatment*, Volume 2010, 540786: 1-8.
47. Sholikhah, E. N., Mustofa, Miladiyah I., **Hadanu R.**, Tahir I., Jumina, Wijayanti M. A., Supargiyono, 2007, Cytotoxic activity of *N*-alkyl and *N*-benzyl 1,10-phenanthroline derivatives in human cancer cell lines, *Berkala Ilmu Kedokteran*, 39 (1): 1-6.
48. Sholikhah, E. N., Wijayanti M. A., **Hadanu R.**, Supargiyono, Jumina, and Mustofa, 2011, In Vitro Antiplasmodial Activity and Cytotoxicity of (1)-*N*-ethyl-6-nitro-1,10-phenanthrolinium sulfate and 2-phenyl-1,10-phenanthroline, *Proceedings of 2nd International Joint Symposium Frontier in Biomedical Sciences: From Genes to Applications*, 17-18 November 2011, Faculty of Medicine, Gadjah Mada University, Indonesia, ISBN: 978-3177-72-4.
49. Wijayanti, M. A, Sholikhah, N. E., Tahir, I., **Hadanu, R.**, Jumina., Naurcahyo, W., Supargiono, and Mustofa., 2014, Acute Toxicity Tes of Antiplasmodial *N*-alkyl- and *N*-Benzyl-1,10-phenanthroline Derivatives in Swiss Mice, *Southeast Asian J. Trop Med Public Health*, 45 (3): 531-536.
50. **Hadanu, R.**, Idris, S., and Sutapa, I W., 2015, QSAR Analysis of Benzothiazole Derivatives of Antimalarial Compounds Based on AM1 Semi-Empirical Method, *Indones. J. Chem.*, 15 (1): 86-92.
51. Song, E.Y., Kayur, N., Park, M.Y., Jin, Y., Lee, K., Kim, G., Lee, K.Y., Yang, J.S., Shin, J.H., Nam., K.Y., No, K.T., and Han, G., 2007, Synthesis of Amide and Urea Derivatives of benzothiazole as Raf-1 inhibitor, *European Journal of Medical Chemistry*, 20 : 1-6.

52. Sachan, S., Tiwari, S., and Pandey, V., 2011, Structure-Based Optimization of Benzothiazole Derivatives as Potent Anticancer Agents: A QSAR/QSPR Approach, *Int. J. of Pharm. & Life Sci.*, 2 (5): 746-750.
53. Yadav, A.G., Patil, V.N., Asrondkar, A.L., Naik, A. A., Ansulkar, P.V., Bobade, A.S., and Chowdhary, A.S., 2012, Antioxidant and Antimicrobial Activities of Pyrazolyl-Benzothiazole Derivatives Using Vilsmeier-Haack Reaction, *Rasayan J. Chem.*, 5 (1): 117-120.
54. Verma, S.M., Dadheech, M., and Meena, R.P., 2012, Design and Synthesis of some Benzothiazole Analogs as A_{2A} Receptor Antagonist, *Journal of PharmaSciTech*, 1 (2): 30-35.
55. Patel, P., Pillai, J., Darji, N., and Patel, B., 2012, Recent Advance in Antiinflammatory Activity of Benzothiazole Derivatives, *International Journal of Drug Research and Technology*, 2 (2): 170-176.
56. Patil, V., Asrondkar, A., Mishra, N., Bobade, A.S., and Chowdhary, A.S., 2015, Biological Evaluation of some Synthesized Benzothiazole Derivatives and their Characterization, *World Journal of Pharmaceutical Research*, 4 (2): 842-850.
57. Sarkar, S., Pasha, T.Y., Shivakumar, B., and Chimkode, R., 2008, Synthesis of Benzothiazole Derivatives and Study of their antifungal activities, *Oriental Journal of Chemistry*, 24 (2): 705-708.
58. Baluja, S., Bhesaniya, K., and Talavia, R., 2013, Synthesis and Biological Activities of Fluoro-Substituted Benzothiazole Derivatives, *International Journal of Chemical Studies*, 1 (3): 28-33.
59. Priyanka, Sharma, N.K., and Jha, K.K., 2010, Benzothiazole: The Molecule of Diverse Biological Activities, *International Journal of Current Pharmaceutical Research*, 2 (2): 1-6.
60. Mishra, S., Krishanpal, K., Namita, S., Avadhesh, S., 2008, Synthesis and Exploration of Novel Curcumin Analogues as Antimalarial Agent, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 16: 2894-2902.
61. Selvam, C., Sanjay, M.J., Ramasamy, T., Asit, K.C., 2005, Design, Synthesis, Biological Evaluation and Molecular Docking of Curcumin Analogues as Antioxidant,

- Cyclooxygenase Inhibitory, and Anti Inflammatory Agent, *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, 15: 1793-1797.
62. Carrasco, M.P., Newton, A. S., Goncalves, L., Gois, A., Machado, M., Gut, J., Nogueira, F., Hansceid, T., and Guedes, R.C., 2014, Probing the Aurone Scaffold Against *Plasmodium falciparum*: Design, Synthesis and Antimalarial Activity, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 80 : 523-534.
 63. Rodrigues, T., Ressurreicao, A.S., da Cruz, F.P., Albuquerque, I.S., Gut, J., Carrasco, M.P., Goncalves, D., Guedes, R.C., dos Santos, D.J.V.A., Mota, M.M., Rosenthal, P.J., Moreira, R., Prudencio, M., and Lopes, F., 2013, Flavones as Isoteres of 4(1H)-quinolines: Discovery of Ligand Efficient and Dual Stage Antimalarial Led Compounds, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 69 : 872-880.
 64. Priya, V. V., Jainu M., Mohan, S.P.K., Saraswati P., Gopan C. S. V. S., 2010, Antimicrobial Activity of Pericarp Extract of *Garcinia Mangostana* Linn., *International Journal of Pharma Sciences and Research*, 1 (8): 278-281.
 65. Liu, S. H., Lee, L.T., Hu, N.Y., Huange, K. K., Shih, Y. C., Munekazu, L., Li, J. M., Chou, T.Y., Wang, W.H., and Chen, T. S., 2012, Effects of Alpha-Mangostin on the expression of Anti-inflammatory Genes in U937 Cells, *Chinese Medicine*, 7:19.
 66. Aisha, A.F.A., Salah, K. M. A., Nassar, Z. D., Siddiqui, M.J., Ismail, Z., and Majid, A.M.S.A., 2011, Antitumorigenicity of Xanthoness-rich Extract from *Garcinia mangostana* fruit rinds on HCT 116 human colorectal carcinoma cells, *Brazilian Journal of Pharmacognosy*, 21 (6): 1025-1034.
 67. **Hadanu, R.**, dan Syamsuddin, 2013, Quantitative Structure-Activity Relationship Analysis of Antimalarial Compound of Mangostin Derivatives Using Regression Linear Approach, *Asian Journal of Chemistry*, 25 (11): 6136-6140.
 68. Shibata, M. A., Matoba, Y., Tosa, H., and Linuma Munekazu, 2013, Effects of Mangosteen Pericarp Extracts Against Mammary Cancer, *Alternative and Integrative Medicine*, 2 (8) : 1000139.
 69. Akao, Y., Nakagawa, Y., Iinuma, and Nozawa, Y., 2008, Anticancer Effect of Xanthoness from Pericarps of Mangosteen, *International of Molecular Sciences*, 9: 355-370.
 70. Doi, H., Shibata, M.A., Shibata, E., Morimoto, J., Akao, Y., 2009, Panaxanthone isolated from pericarp of *Garcinia*

mangostana L. Suppresses tumor growth and metastasis of a mouse model of mammary cancer, *Anticancer Res*, 29: 2485-2495.

71. Shibata, M.A., Linuma M., Morimoto, J., Kurose, H., Akamatsu, K., 2011, Alpha-Mangostin extracted from the pericarp of the mangosteen (*Garcinia Mangostana* Linn) reduces tumor growth and lymph node metastasis in an immunocompetent xenograft model of metastatic mammary cancer Carrying a p53 mutation, *BMC Med*, 9 : 69.
72. Lukis, P. A., Ersam, T., 2011, Dua Senyawa Mangostin dari Ekstrak n-Heksana pada Kayu Akar Manggis (*Garcinia Mangostana* Linn) Asal Kabupaten Nganjuk, Jawa Timur, *Prosiding Tugas Akhir Semester Genap*, 2010/2011.
73. Malik, P., and Mukherjee, K., 2014, Structure-Function Elucidation of Antioxidative and Prooxidative Activities of the Polyphenolic Compound Curcumin, *Chinese Journal Biology*, Volume 2014, Article ID 396708, 8 pages.
74. Baldwin, P.R., Reeves, A.Z., Powell, K.R., Napier, R.J., Swimm, A.I., Sun, A., Gieser, K., Bommarius, B., Shinnick, T.M., Snyder, J.P., Liotta, D.C., and Kalman, D., 2015, Monocarbonyl Analogs of Curcumin Inhibit Growth of Antibiotic Sensitive and Resistant Strains of Mycobacterium Tuberculosis, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 92 : 693-699.
75. Nagilla, B., and Reddy, P.K., 2014. Neuroprotective and Antinociceptive Effect of Curcumin in diabetic neuropathy in Rats, *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, 6 (5): 131-138.
76. Jassabi, S., Ahmed, K.A.Z., and Abdulla, M.A., 2012, Antioxidant Effect of Curcumin Against Microcystin-LR-Induced Renal Oxidative Damage in Balb/c Mice, *Tropical Journal of Pharmaceutical Research*, 11 (4): 531-536.
77. **Hadanu, R.**, dan 2013, **Riset Unggulan Perguruan Tinggi**, Topik: Pemanfaatan Tumbuhan Pengganggu (Benalu) pada Pala dan Cengkeh Tanaman Khas Kepulauan Maluku Sebagai Produk Fungsional Obat Herbal Antimalaria, **dibiayai Tahun 2013**, (2013), Sebagai **Ketua Peneliti**.
78. **Hadanu, R.**, Mastjeh, S., Jumina., Mustofa., Wijayanti, M. A, and Sholikhah, N. E., 2007, Synthesis and Antiplasmodial

Activity Testing of (1)-N-(4-methoxybenzyl)-1,10-phenanthroline bromide, *Indo. J. Chem*, 7 (2) : 197-201.

79. **Hadanu, R.**, Mustafa, dan Nazudin, 2013, Synthesis and Antimalaria Activity of 2-phenyl-1,10-phenanthroline Derivatives Compounds, *Jurnal Natur Indonesia*, 15 (1): 57-62.
80. Sholikhah, E. N., Supargiyono, Jumina, Wijayanti M. A., **Hadanu R.**, and Mustofa, 2006, *InVitro* Antiplasmodial Activity and Cytotoxicity of Newly Synthesized N-alkyl and N-benzyl 1,10-phenanthroline derivatives, *Southeast Asian J Trop Med Public Health*, 37: 1072-1077.