

# **BAHAN AJAR**

## **KIMIA ORGANIK 3**



**OLEH:**

**Dra. Suryelita, M.Si**

**NIP. 196403101991122001**

**JURUSAN KIMIA**

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM**

**UNIVERSITAS NEGERI PADANG**

**2015**

## HALAMAN IDENTITAS DAN PENGESAHAN

1. Mata Kuliah/ Kode Mata Kuliah : Kimia Organik 3
2. Jenis Buku : Bahan Ajar untuk PT
3. Penulis :
  - a. Nama Lengkap : Dra. Suryelita, M.Si
  - b. NIP/ NIDN : 196403101991122001/ 0010035405
  - c. Jabatan Fungsional : Lektor
  - d. Fakultas/Jurusan/Prodi : MIPA/ Kimia/ Pend. Kimia

Padang, 1 November 2015

Mengetahui,  
Dekan FMIPA UNP,



(Prof. Dr. H. Lufri, M.S)  
NIP. 19610510 198703 1 020



Penulis,



(Dra. Suryelita, M.Si)  
NIP. 196403101991122001

## SILABUS RANCANGAN PEMBELAJARAN SATU SEMESTER

**Bahan Kajian** : Kimia Organik III  
**sks** : 3 sks  
**Program Studi** : Pendidikan Kimia  
**Fakultas** : FMIPA  
**Dosen** : Dra. Hj. Suryelita, M. Si  
           : Dra. Sri Benti Etika, M. Si  
**Kode** :

**Learning Outcomes (Capaian Pembelajaran) terkait KKNI :**

Memahami stereokimia senyawa organik berkenaan isomeri geometrik, konformasi dan kiralitas, senyawa organologam, senyawa aromatik polisiklik dan heterosiklik, reaksi perisiklik, prinsip-prinsip dasar spektroskopi IR dan UV-vis serta penafsiran senyawa-senyawa organik sederhana.

### Matrik pembelajaran

Minggu	Learning Outcomes (Capaian Pembelajaran)	Pengalaman belajar	Materi/ Pokok Bahasan	Metode Strategi Pembelajaran	Kriteria/ teknik penilaian	Buku Sumber
1	2	3	4	5	6	7
1 s/d 3	Memahami isomer geometri dan stereoisomer pada senyawa alkena dan sikloalkana.	-Menggali informasi dari literature. -Mendiskusikan perbedaan isomer struktural dengan stereoisomer  Mendiskusikan stereokimia,	<b><u>Streokimia</u></b>  Pendahuluan: - Pengertian isomeri - Membedakan isomer struktural dengan stereoisomer  - Sterokimia	Ceramah Diskusi Tanya-jawab	Tes lisan Tes tulisan	W 1 hal. 112-120 W 2 hal. 40-47

		<p>penyebab terjadi isomer geometrik, stereoisomer, struktur dan nama senyawa yang berisomer cis-trans dan E/Z.</p> <p>Mendiskusikan jumlah isomer, menuliskan struktur dan nama senyawa-senyawa poliena yang berisomeri E/Z.</p> <p>Mendiskusikan isomer geometrik cis-trans dan E-Z pada senyawa sikloalkana tersubstitusi.</p> <p>Mendiskusikan pengaruh struktur isomer geometric terhadap titik didih</p>	<p>- 3 jenis stereokimia Stereoisomer:: Isomer geometric cis-trans pada alkena rantai terbuka dan sikloalkana. - Definisi - Penyebab terjadi Isomeri cis-trans Isomeri E/Z - Aturan deret Chan-Ingold-Prelog</p> <p>- Isomer geometrik E/Z pada alkena dengan ikatan C=C dua atau lebih - Rumus <math>2^n</math>.</p> <p>Isomer geometric cis-trans dan E-Z pada senyawa sikloalkana tersubstitusi. - Penyebab terjadi - Membedakan cis-trans pada senyawa sikloalkana - Isomer geometrik sikloheksana tersubstitusi 1-2. - Isomer geometrik siklohesana tersubstitusi 1-3</p> <p>Pengaruh struktur Cis- Trans terhadap kestabilan senyawa.</p>			
--	--	--	---	--	--	--

4 s/d 5	Memahami konformasi senyawa rantai terbuka dan senyawa siklik.	Mendiskusikan konformasi pada senyawa alkana rantai terbuka.  Mendiskusikan konformasi sikloheksana, kestabilan konformer dengan satu atau lebih substituent.	Konformasi senyawa rantai terbuka: - Definisi - Rumus dimensional, rumus bola dan pasak dan proyeksi Newman. - Konformer - Energi konformer  - Konformasi sikloheksana - Konformasi kursi - Konformasi Isomeri geometrik cis-trans sikloalkana tersubstitusi - Kestabilan konformer	Ceramah Diskusi Tanya-jawab	Tes lisan Tes tulisan	W 1 hal : 121-134
6 s/d 7	Memahami kiralitas molekul yang punya 1 pusat kiral dan yang mempunyai lebih dari 1 pusat kiral.	- Menggali informasi dari literature. - Mendiskusikan benda kiral dan molekul kiral, benda akiral dan kiral, pusat kiral, rumus dimensional, rumus bola – pasak dan proyeksi fischer.  Stereoisomer suatu molekul, membuat struktur, enantiomer, rotasi spesifik dan penetapan konfigurasi (R) dan (S).  Mendiskusikan molekul yang mempunyai lebih dari satu pusat kiral, jumlah stereoisomer optis ( $2^n$ ), enantiomer, diastereomer, senyawa meso < senyawa kiral siklik dan pemisahan campuran rasemat.	<b><u>Kiralitas:</u></b> - Defenisi kiralitas - Kiralitas objek dan molekul - Atom C kiral - Rumus dimensional, bola – pasak, proyeksi Fischer.  - Enantiomer - Rotasi spesifik - Penetapan Konfigurasi (R) dan (S)  - Lebih dari satu pusat kiral: - Sistem (R) dan (S) - Rumus $2^n$ ( jumlah stereoisomer optis) - Enantiomer - Diastereomer - Senyawa meso - Senyawa kiral siklik - Pemisahan campuran rasemat	Ceramah Diskusi Tanya-jawab	Tes lisan Tes tulisan	W1 hal: 134-165 W2 hal: 115-138

8	Memahami pengertian senyawa organologam, kegunaan, tatanama, sintesa, kereaktifan dan reaksi kimia.	<p>Menggali informasi dari literature</p> <p>Mendiskusikan pengertian senyawa organologam, kegunaan, tatanama dan reaksi sintesa secara umum.</p> <p>Mendiskusikan Reagensia Grignard.</p> <p>Mendiskusikan senyawa organologam lain.</p>	<p><b><u>Organologam:</u></b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Pengertian</li> <li>- Kegunaan</li> <li>- Tatanama</li> <li>- Reaksi radikal bebas</li> <li>- Inisiator dan inhibitor radikal bebas.</li> </ul> <p>- Reagensia Grignard: Reaksi sintesa Kereaktifan Reaksi kimia</p> <p>- Alkil litium dan kuprat: Reaksi sintesa Kereaktifan Reaksi-reaksi kimia.</p>	Ceramah Diskusi Tanya-jawab	Tes lisan Tes tulisan	W1 hal: 223-249 W2 hal: 187-189
9	UJIAN MID SEMESTER					
10 s/d 11	Memahami senyawa aromatik polisiklik, heterosiklik . pengertian, tatanama dan reaksi-reaksi.	<p>Menggali informasi dari literature.</p> <p>Mendiskusikan senyawa 4electron polisiklik, tatanama dan reaksi-reaksi.</p>	<p><b><u>Senyawa aromatis Polisilik, Heterosiklik:</u></b></p> <p>Senyawa Aromatis Polisiklik</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Definisi</li> <li>- Tatanama</li> <li>- Reaksi kimia: Oksidasi Reduksi Substitusi elektrofilik</li> </ul>	Ceramah Diskusi Tanya – jawab	Tes lisan Tes tulisan	W 2 hal: 249-281 W3 hal: 292-315

12 s/d 13	Memahami reaksi perisiklik, pengertian dan tipe-tipe reaksi.	Mendiskusikan senyawa aromatis heterosiklik, tatanama dan reaksi-reaksi.  Mendiskusikan Reaksi perisklik, tipe reaksi, sifat gelombang 5electron, membedakan homo dengan lumo dan reaksi-reaksi.	Senyawa aromatis heterosiklik: - Definisi - Tatanama - Reaksi kimia: Substitusi nukleofilik Substitusi elektrofilik  Reaksi perisiklik: - Definisi - Tipe reaksi perisiklik - Sifat gelombang electron - Orbital poliena berkonyugasi - Reaksi sikloadisi - Reaksi elektrosiklik - Penataan ulang sikmatropik	Diskusi Tanya-jawab	Tes Lisan Tes tulisan	W 2 hal: 293-308
14 s/d 16	Memahami dasar-dasar spektroskopi inframerah ( IR ) dan dasar-dasar spektroskopi ultraviolet-tampak, menafsirkan spectra IR dan UV-Vis untuk senyawa-senyawa organik sederhana	Menggali informasi dari literature  Mendiskusikan pengertian spektroskopi dan kegunaannya, radiasi elektromagnetik, absorpsi radiasi infra merah, spectrum infra merah dan penafsiran spectra infra merah.	<b><u>Spektroskopi Inframerah ( IR ) dan Spektroskopi Ultraviolet-tampak ( Uvvis ) :</u></b>  <b>Pendahuluan:</b> - Pengertian spektroskopi - Kegunaan spektroskopi - Radiasi elektromagnetik  <b>Spektroskopi infra merah ( IR):</b> - Absorpsi radiasi inframerah - Spektrum inramerah - Penafsiran Spetra inframerah	Diskusi Ceramah Tanya-jawab	Tes Lisan Tes Tulisan	W1 hal: 312- 375

		<p>Menggali informasi dari literature</p> <p>Mendiskusikan Spektra Ultraviolet dan Tampak</p> <p>Mendiskusikan Tipe Transisi electron</p>	<p><b><u>Spektroskopi Ultraviolet – tampak :</u></b></p> <p>Kegunaan Spektroskopi ultraviolet-tampak</p> <p>Tipe transisi electron:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Absorpsi oleh poliena</li> <li>- Absorpsi oleh sistim aromatis</li> <li>- Absorpsi ditimbulkan oleh transisi elektron <math>n</math></li> <li>- Menafsirkan data spektra UV</li> </ul>			W3 Hal: 436-455
17	UJIAN SEMESTER					

**KEPUSTAKAAN :**

**a. Wajib**

1. Fessenden & Fessenden, **Kimia Organik**, Terjemahan, Jilid 1, Erlangga, Edisi ketiga, Jakarta, 1990
2. Harold Hart, **Kimia Organik : Suatu kuliah singkat**, Terjemahan, Erlangga, Jakarta, 1990
3. Fessenden & Fessenden, **Kimia Organik**, Terjemahan, Jilid 2, Erlangga, Edisi ketiga, Jakarta, 1990

# BAB I

## STEREOKIMIA: ISOMER GEOMETRIK

**Learning Outcomes (Capaian Pembelajaran) terkait KKN1 :**

Berfikir kritis untuk memahami stereokimia isomer geometrik cis-trans pada senyawa alkena dan sikloalkana

Soft skills/Karakter: Berfikir kritis

### A. Pendahuluan

#### PENGERTIAN ISOMER

Senyawa-senyawa memiliki perbedaan sifat fisika dan sifat kimia karena perbedaan dalam pengaturan letak atom membentuk molekul isomer-isomernya. **Isomer** adalah senyawa-senyawa dengan rumus molekul yang sama, tetapi sifat fisika atau kimia yang berbeda. Perbedaan ini terjadi karena susunan atom-atom membentuk molekul berbeda. Keadaan dimana terdapat isomer disebut dengan **isomeri**.

Terdapat dua jenis isomer, yaitu isomer struktural dan stereoisomer. Isomer structural adalah isomer dengan perbedaan terletak pada urutan penggabungan atom-atom yang menyusun molekul, Jika senyawa-senyawa dengan rumus molekul yang sama itu memiliki urutan atom yang berlainan, maka mereka mempunyai stuktur (bangun) yang berlainan dan disebut isomer struktural satu terhadap yang lain. (Fessenden dan Fessenden, 1986). Isomer struktural terjadi ketika dua atau lebih senyawa organik memiliki rumus molekul sama, tetapi struktur yang berbeda. Perbedaan-perbedaan ini cenderung

memberikan molekul kimia dan sifat fisik yang berbeda. Sedangkan stereoisomer adalah isomer dengan perbedaan terletak pada cara penataan atom-atom dalam ruang, tetapi urutan penggabungan atom-atomnya tidak berbeda. Sebagai contoh 1-butanol dan 2-butanol adalah isomer struktur, karena urutan penggabungan atom oksigen dari gugus hidroksil (gugus OH) pada rangka karbonnya berbeda. Akan tetapi, (R)-2-butanol dan (S) 2-butanol adalah dua senyawa yang berstereoisomer, keduanya mempunyai urutan penggabungan atom-atom yang sama, tetapi penataan ruang atom-atom pada atom karbon nomor 2 tidak sama, yang menyebabkan R-2-butanol dan S-2-butanol mempunyai sifat berbeda, yaitu memutar bidang cahaya terpolarisasi pada polarimeter kearah yang berbeda.

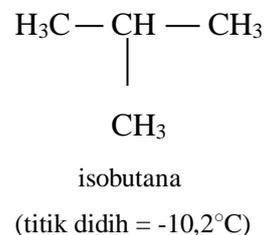
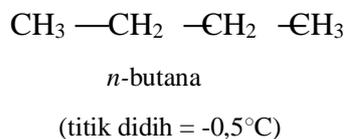
### 1. Isomer Struktural

Isomeri struktural dapat dibedakan :

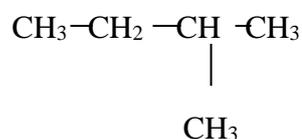
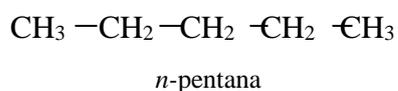
#### a. Isomeri rantai

Isomer rantai adalah isomer-isomer yang berbeda pada struktur rantai  
C. Contohnya sebagai berikut:

##### a). $C_4H_{10}$



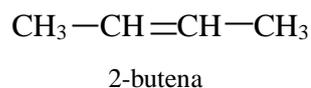
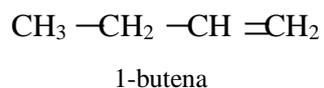
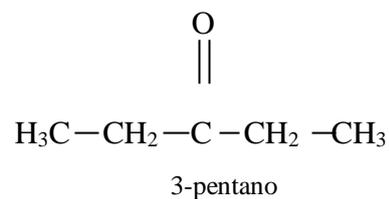
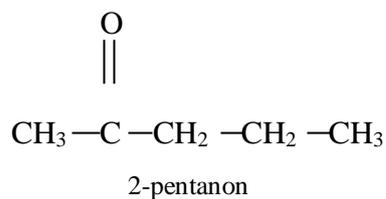
##### b). $C_5H_{12}$



2-metilbutana

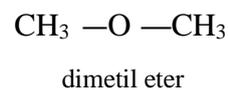
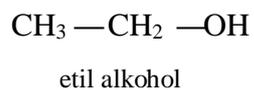
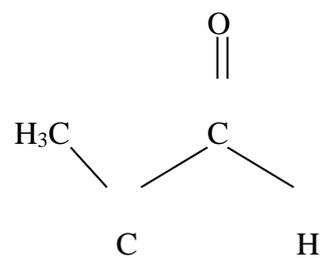
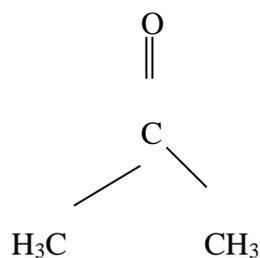
## b. Isomeri posisi

Isomer posisi adalah isomer-isomer yang mempunyai rantai yang sama, tetapi letak gugus fungsi atau substituenya berbeda, namun tidak mengubah kerangka atom karbonnya. Contohnya sebagai berikut:

a)  $C_4H_8$ b).  $C_5H_{10}O$ 

## c. Isomeri gugus fungsi

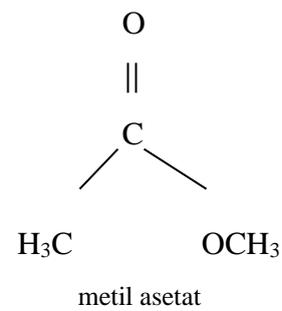
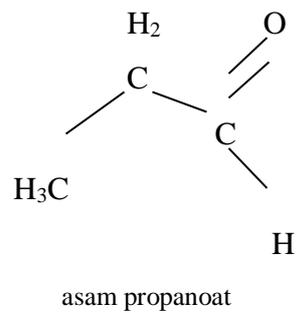
Isomeri gugus fungsi adalah isomer-isomer yang rumus molekul yang sama, tetapi gugus fungsi berbeda. Contohnya sebagai berikut:

a).  $C_2H_6O$  (gugus fungsi: alkohol & eter)b).  $C_3H_6O$  (gugus fungsi: keton dan aldehida)

Aseton

$$\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \text{propionaldehida} \end{array}$$

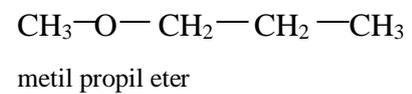
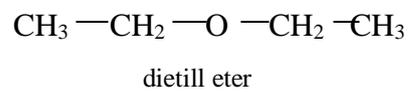
c).  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$  (gugus fungsi: asam dan ester)



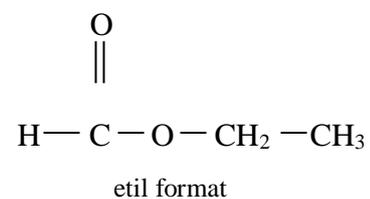
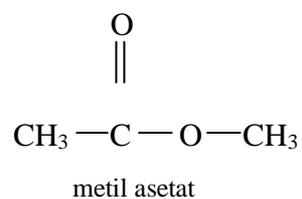
d. Metameri

Metameri adalah isomer-isomer yang berbeda pada gugus alkalinnya. Contohnya sebagai berikut:

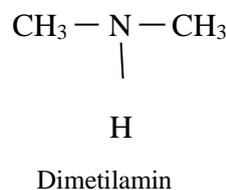
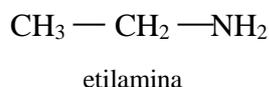
a)  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$



b).  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$



c)  $C_2H_7N$



## 2. Stereoisomer

Stereoisomer merupakan senyawa berlainan yang mempunyai struktur sama, berbeda hanya dalam hal penataan atom-atom dalam ruangan. Seperti yang telah dikemukakan sebelumnya, terdapat beberapa jenis isomer, yaitu isomer struktur dan stereoisomer atau isomer ruang. Stereoisomer atau isomer ruang adalah peristiwa terdapatnya beberapa senyawa yang mempunyai rumus molekul sama, tetapi mempunyai penataan ruang atom-atom yang berbeda, sedangkan urutan penggabungan atom-atomnya tidak berbeda. Terdapat dua jenis stereoisomer, yaitu isomer geometri dan isomer konfigurasi atau isomer optis aktif. Isomer geometri berlangsung pada senyawa yang mempunyai ikatan yang bersifat tegar atau rigid (ikatan yang tidak dapat berotasi), yaitu pada alkena (senyawa berikatan rangkap dua) dan sikloalkana, selain itu pada atom-atom karbon yang berikatan rangkap atau yang merupakan anggota cincin sikloalkana harus mengikat dua gugus yang berbeda, bila tidak mengikat dua gugus yang berbeda, tidak mungkin ditemukan isomer geometri. Isomer konfigurasi ditemukan hanya pada senyawa-senyawa yang tidak mempunyai bidang simetri. Salah satu ciri senyawa yang tidak mempunyai bidang simetri adalah terdapat atom karbon yang mengikat empat gugus berbeda, yang disebut karbon kiral.

### STEREOKIMIA

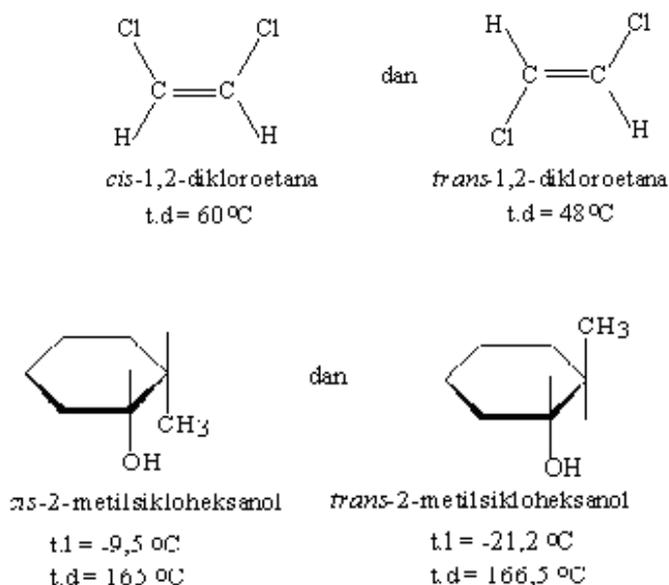
Stereokimia merupakan studi mengenai molekul-molekul dalam ruang tiga dimensi, yakni bagaimana atom-atom dalam sebuah molekul ditata dalam

ruangan satu relatif terhadap yang lain, seperti isomer geometrik atau isomer cis-trans : stereoisomer yang berbeda karena gugus-gugus berada pada satu sisi atau pada sisi-sisi yang berlawanan terhadap letak ketegaran molekul.

## B. ISOMER GEOMETRIK

Isomer geometrik dikenal juga dengan nama isomer cis-trans. Seperti telah dijelaskan sebelumnya, isomer ini termasuk jenis stereoisomer atau isomer ruang. Isomer ini hanya ditemukan pada senyawa-senyawa yang berikatan tegar atau rigid, sehingga tidak dapat berotasi, seperti alkena dan sikloalkana. Isomer geometrik dapat terjadi karena terdapat perbedaan penataan ruang gugus-gugus di sekitar ikatan rangkap dua suatu alkena atau di sekitar dua karbon anggota cincin suatu sikloalkana. Dua gugus yang terletak pada satu sisi yang sama, disebut *cis* (dari Bahasa Latin, yang artinya pada sisi yang sama), sedangkan dua gugus yang terletak pada sisi-sisi yang berlawanan disebut *trans* (dari Bahasa Latin, artinya bersebrangan).

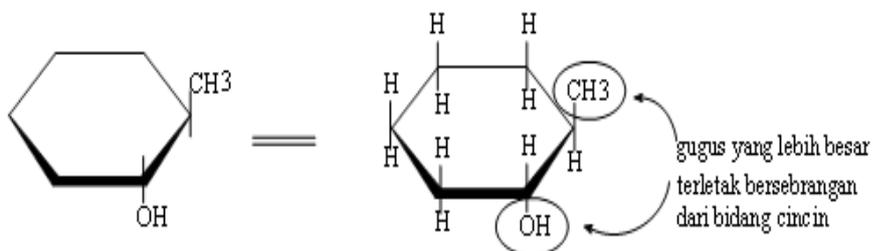
Perhatikan struktur-struktur berikut:



Tampak pada *cis*-1,2-dikloroetana, kedua gugus Cl terletak pada sisi yang sama dari ikatan rangkap. Bila kedua gugus Cl berada pada posisi bersebrangan dari ikatan rangkap, maka terbentuk *trans*-1,2-dikloroetana. Senyawa *cis* dan *trans*-1,2-dikloroetana merupakan dua senyawa yang berbeda, seperti terlihat dari perbedaan titik didihnya.

Isomer geometri atau isomer *cis-trans* dapat ditemukan juga pada senyawa siklik berikatan tunggal atau sikloalkana. Seperti juga pada ikatan rangkap, ikatan tunggal pada suatu struktur cincin tidak dapat berotasi bebas. Oleh karena itu, bila terdapat dua atom karbon anggota cincin yang masing-masing mengikat dua gugus berbeda selain atom karbon anggota cincin, maka akan ditemukan isomer geometri. Struktur *cis*, bila gugus-gugus pada dua atom karbon cincin tersebut terletak pada sisi yang sama dari bidang cincin, sebaliknya bila gugus-gugus pada dua atom karbon cincin terletak pada sisi yang berlawanan dari bidang cincin, maka bentuk struktur tersebut adalah *trans*.

Pada contoh penggambaran di bawah ini, atom-atom hidrogen yang terikat pada cincin dan ikatan-ikatan mereka tidak ditunjukkan.

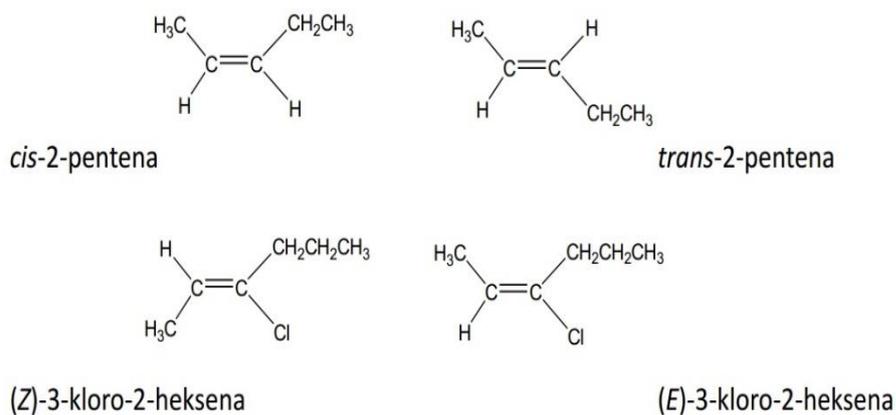


Isomer *cis-trans* hanya dapat terbentuk bila terdapat dua karbon anggota cincin yang masing-masing mengikat dua gugus berbeda.

Penamaan *cis-trans* pada alkena dapat dilakukan bila pada kedua karbon berikatan tegar terdapat dua gugus yang sama. Bila atom-atom karbon berikatan tegar mengikat empat gugus yang berbeda, maka akan sulit untuk memberikan penamaan *cis* atau *trans*.

### Isomer Geometri dalam Alkena

- Diakibatkan oleh ketegaran dalam molekul
- Dijumpai dalam dua kelas senyawa: alkena dan senyawa siklik
- Senyawa yang mempunyai ikatan rangkap tak dapat berputar dengan ikatan rangkap sebagai sumbunya, tanpa mematahkan ikatan pi nya
- Energi yang diperlukan untuk mematahkan ikatan pi C-C 68 kkal/mol, energi ini tidak tersedia pada temperatur kamar.
- Karena kekakuan ikatan pi, gugus-gugus yang terikat pada ikatan pi terletak tetap dalam ruang relatif satu sama lain.



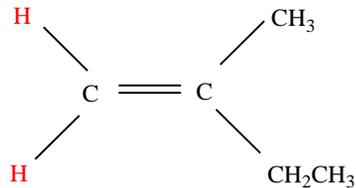
Gambar Stereoisomer, isomer geometrik (isomer *cis-trans*)

Syarat isomer geometrik dalam alkena:

- Mempunyai ikatan rangkap 2

- Tiap atom karbon yang terlibat dalam ikatan pi mengikat dua gugus yang berlainan

contoh:



bukan isomer geometri

Isomer geometrik merupakan stereoisomer-stereoisomer yang berbeda karena letak gugus-gugus satu sisi atau berlawanan sisi terhadap letak kekakuan ikatan pi. Isomer geometrik ialah isomer yang diakibatkan oleh ketegangan dalam molekul dan hanya dijumpai dalam dua kelas senyawa, alkena dan senyawa siklik. Persyaratan isomer geometrik dalam alkena ialah bahwa tiap atom karbon yang terlibat dalam ikatan pi mengikat dua gugus yang berlainan. (Fessenden dan Fessenden, 1986)

### Sistem Tata Nama (*E*) dan (*Z*)

- Bila tiga atau empat gugus yang terikat pada atom karbon ikatan rangkap berlainan, tetap diperoleh pasangan isomer geometri tetapi sulit untuk penamaan

*cis* dan *trans* → sistem (*E*) dan (*Z*)

- Bila gugus prioritas tinggi berada pada sisi yang berlawanan dari ikatan pi maka isomer itu (*E*) = *entgegen*, jika satu sisi (*Z*) = *zusammen*. Jika kedua atom pada masing-masing karbon ikatan rangkap berbeda, prioritas didasarkan pada nomor atom dari atom yang terikat langsung pada karbon ikatan pi. Atom bernomor atom paling tinggi mendapat prioritas utama.

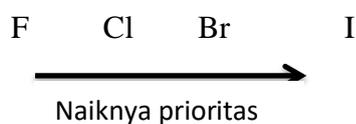
	F	Cl	Br	I
Nomor atom	9	17	35	53
				
	Naiknya prioritas			

Sistem (E) dan (Z) didasarkan pada suatu pemberian prioritas (jangan dikelirukan dengan prioritas tata nama) kepada atom atau gugus yang terikat pada masing-masing karbon ikatan rangkap. Jika atom atau gugus yang berprioritas tinggi berada pada posisi yang berlawanan pada ikatan pi maka isomer itu adalah (E). Jika gugus-gugus prioritas tinggi itu berada dalam satu sisi, maka isomer itu (Z). Jika kedua atom pada masing-masing karbon ikatan rangkap itu berbeda, prioritas didasarkan pada bobot-bobot atom yang langsung terikat pada karbon ikatan rangkap itu. Atom dengan bobot atom lebih tinggi memperoleh prioritas tinggi. (Fessenden dan Fessenden, 1986)

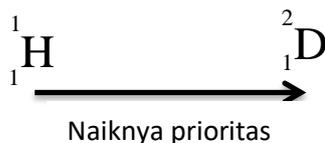
Aturan Deret ( aturan Chan-Ingold-Prelog )

Aturan deret untuk urutan prioritas:

1. Jika atom-atom yang dipermasalahkan beda-beda, maka urutan deret ditentukan oleh nomor atom. Atom dengan nomor atom tinggi memperoleh prioritas.

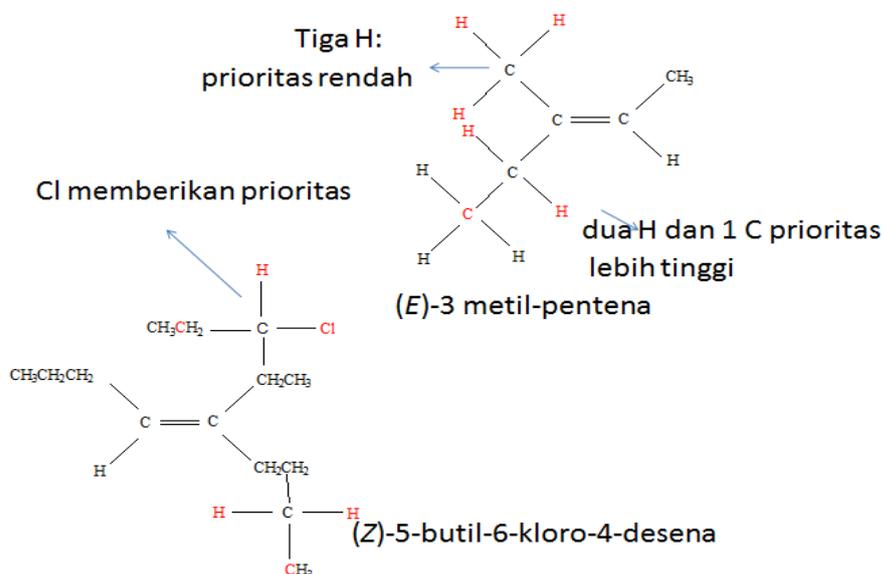


2. Jika atom-atom itu adalah isotop satu sama lain, maka isotop dengan nomor massa tinggi memperoleh prioritas.

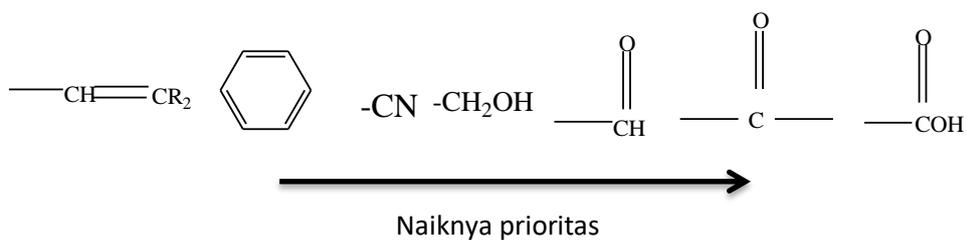


3. Jika kedua atom itu identik, maka nomor atom berikut digunakan untuk memberikan prioritas. Jika atom-atom ini juga mengikat atom-atom

identik, maka prioritas ditentukan pada titik pertama kali dijumpai adanya perbedaan dalam menyusuri rantai. Atom yang mengikat suatu atom dengan prioritas tinggi, akan diprioritaskan (jangan menjumlahkan nomor-nomor atom, melainkan mencari atom tunggal yang berprioritas).



4. Atom-atom yang mempunyai ikatan rangkap dua atau tiga diberi kesetaraan ikatan tunggal. Tiap atom berikatan rangkap dua, dikalikan dua.



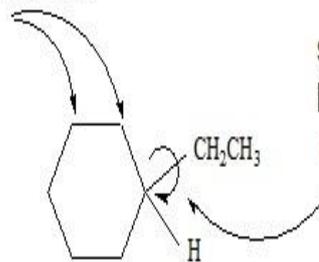
### Isomer Geometri untuk Ikatan Rangkap dua Lebih dari 1

Senyawa yang mempunyai ikatan rangkap lebih dari satu mempunyai isomer geometrik sebanyak  $2^n$ ,  $n$  adalah jumlah ikatan rangkap yang mempunyai isomer geometrik. Contoh :  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$   $n=2$ , maka jumlah isomer geometrik adalah  $2^2=4$ . Setiap isomer mempunyai struktur ruang yang berbeda, dengan demikian nama juga berbeda. Salah satu isomer senyawa diatas adalah (2E,5E) n- 2,5- heptadiena.

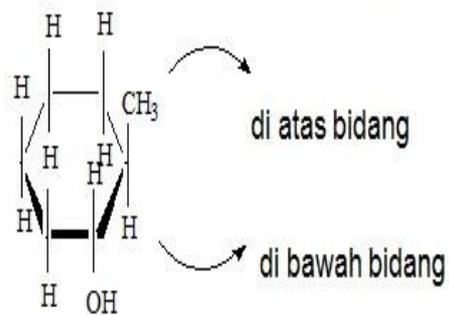
## Isomer Geometrik dalam Senyawa Siklik

Atom-atom yang tergabung dalam suatu cincin, tidak bebas berotasi mengelilingi ikatan-ikatan sigma cincin tersebut.

gugus-gugus tak dapat berotasi sempurna mengelilingi ikatan-ikatan cincin

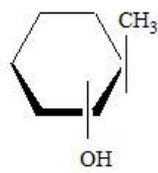
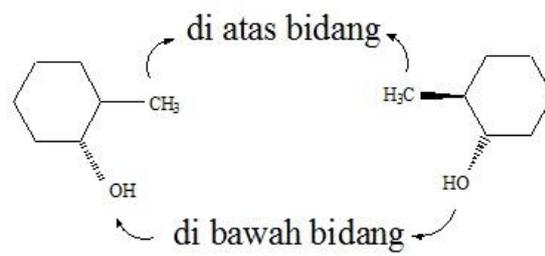


suatu gugus dapat berotasi sempurna mengelilingi ikatan ini

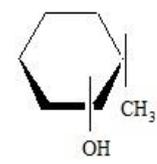


sama dengan

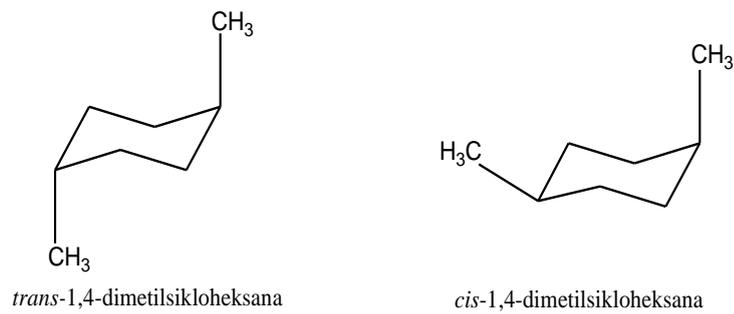
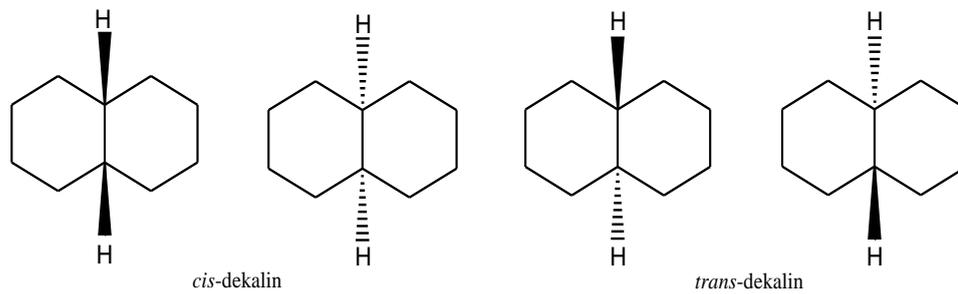




*trans*-2-metil-1-sikloheksanol

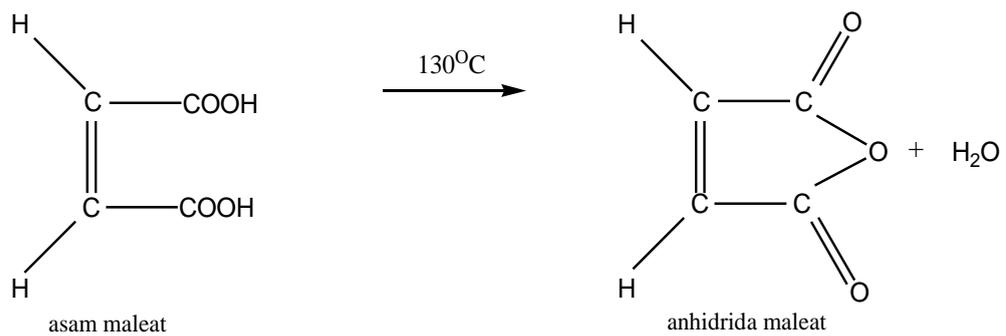


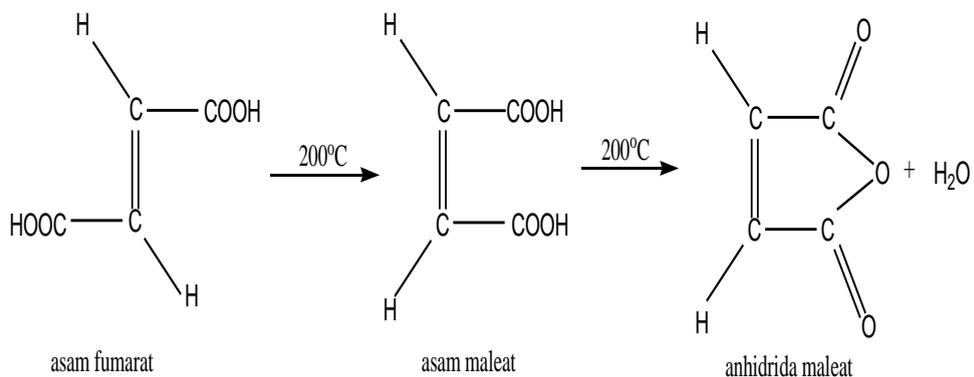
*cis*-2-metil-1-sikloheksanol



(Garis tebal pada *cis*-dekalin ataupun *trans*-dekalin berarti ikatan terletak diatas bidang kertas, sedangkan garis putus-putus berarti ikatan berada di bawah bidang kertas)

Sifat isomer *cis* dan *trans* adalah apabila dipanaskan akan mengalami reaksi dehidrasi (untuk bentuk isomer *cis*) atau reaksi isomerisasi yang diikuti dengan reaksi dehidrasi (untuk bentuk isomer *trans*).





Penentuan konfigurasi isomer *cis-trans* didasarkan atas perbedaan sifat fisik isomer geometri tersebut. Perhatikan tabel 1.1 berikut ini:

**Tabel 1.1** Sifat fisik isomer geometri

	Sifat fisik	Bentuk isomer	
		<i>cis</i>	<i>trans</i>
1.	Titik leleh	rendah	tinggi
2.	Titik didih	tinggi	rendah
3.	Kelarutan	tinggi	rendah
4.	Massa Jenis	tinggi	rendah
5.	Momen dipol	tinggi	rendah
6.	Indek refraksi	tinggi	rendah
7.	Panas pembakaran	tinggi	rendah
8.	Kestabilan	rendah	tinggi

**C. SOAL LATIHAN :**

1. Tentukan jenis isomer dari pasangan senyawa di bawah ini
  - a. *n*-butana dan isobutana
  - b. 2-metilbutana dan 2,2-dimetilpropana
  - c. *n*-propil alkohol dan isopropil alkohol
  - d. 2-pentanon dan 3-pentanon
  - e. 1-butena dan 2-butena
  - f. Aseton dan propionaldehida
  - g. Asam propanoat dan metil asetat
  - h. Dietil eter dan metilpropil eter
  
2. Manakah dari senyawa-senyawa di bawah ini yang dapat membentuk isomer geometri ? Jelaskan.
  - a.  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CBr}_2$
  - b.  $\text{CH}_3-\text{CBr}=\text{CBr}-\text{CH}_3$
  - c.  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$
  
3. Susunlah urutan prioritas dari :
  - a.  $-\text{H}, -\text{Br}, -\text{CH}_2\text{CH}_3, -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
  - b.  $-\text{CO}_2\text{H}, -\text{CO}_2\text{CH}_3, -\text{CH}_2\text{OH}, -\text{OH}$
  - c.  $-\text{CN}, -\text{CH}_2\text{NH}_2, -\text{CH}_2\text{NHCH}_3, -\text{NH}_2$
  - d.  $-\text{Br}, -\text{CH}_2\text{Br}, -\text{Cl}, -\text{CH}_2\text{Cl}$
  - e.  $-\text{Br}, -\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3, -\text{CH}_3, -\text{H}$
  
4.
  - a. Tentukan jumlah isomer geometric untuk senyawa 2-kloro-2,4,7-oktatriena
  - b. Gambarlah 2 struktur isomer geometric senyawa soal a lengkap dengan nama masing-masing

5.
  - a. Gambarlah trans- 1,2- diklorosikloheksana
  - b. Gambarlah struktur cis 1,3-dimetilsikloheksana.
  
6.
  - a. Jelaskan perbedaan struktur molekul dari isomer structural dengan isomer Geometrik
  - b. Terangkan jenis-jenis isomer structural lengkap dengan contoh
  - c. Ceritakan syarat isomer geometric pada rantai terbuka dan siklik
  - d. Mengapa isomer geometrik termasuk stereoisomer tetapi isomer struktur tidak. Jelaskan !

## BAB II

# STEREOKIMIA: KONFORMASI

**Learning Outcomes (Capaian Pembelajaran) terkait KKN1 :**

Berfikir kritis untuk memahami stereokimia konformasi pada alkana rantai terbuka dan sikloalkana.

Soft skills/Karakter: Berfikir kritis

### A. PENDAHULUAN

Senyawa organik ikatan tunggal tidak mempunyai isomer geometri karena atom-atom mengalami rotasi. Akibat dari rotasi ini terjadi konformasi dengan tingkat energy yang berbeda. Konformasi terjadi pada senyawa organik rantai terbuka dan siklik.

### B. KONFORMASI

Konformasi adalah penataan atom atau gugus-gugus yang terikat oleh ikatan sigma dalam ruang secara berlainan akibat rotasi atom/ gugus tersebut mengelilingi ikatan tersebut.

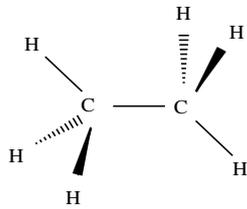
#### 1. Konformasi Senyawa Rantai Terbuka

Konformasi senyawa organik rantai terbuka dapat digambarkan dengan 3 cara :

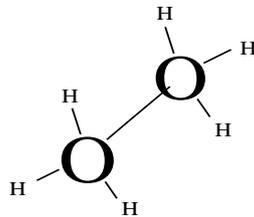
- Rumus dimensional
- Rumus bola dan pasak

## c. Proyeksi Newman

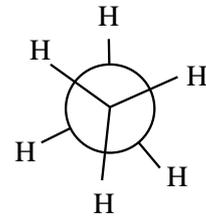
Penggambarannya dapat dilihat sebagai berikut:



rumus dimensional

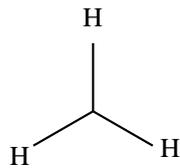
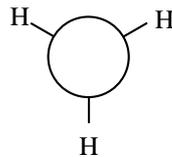
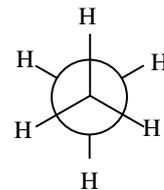


rumus bola dan pasak



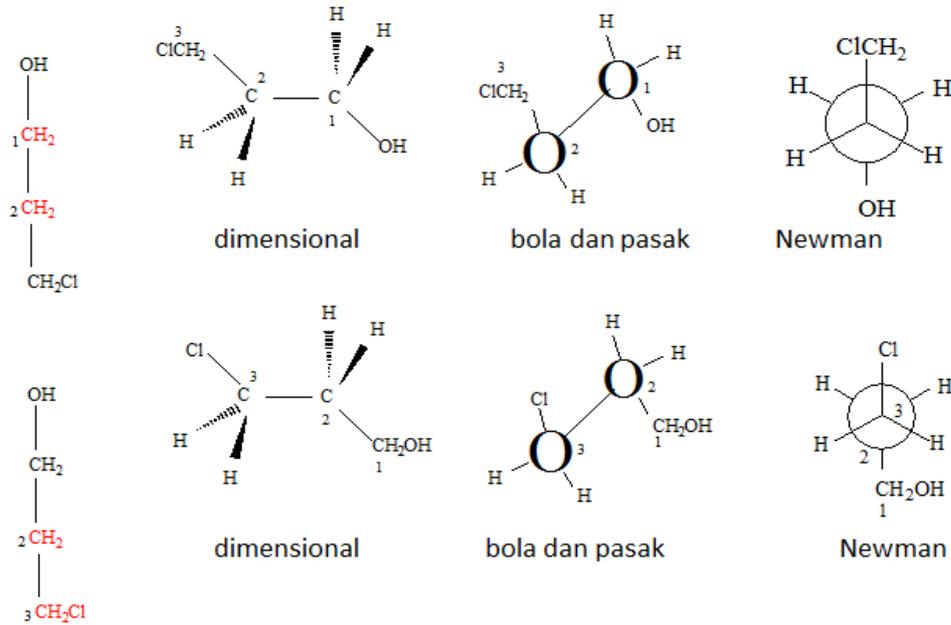
proyeksi Newman

Proyeksi Newman digambarkan dengan kesepakatan sebagai berikut:

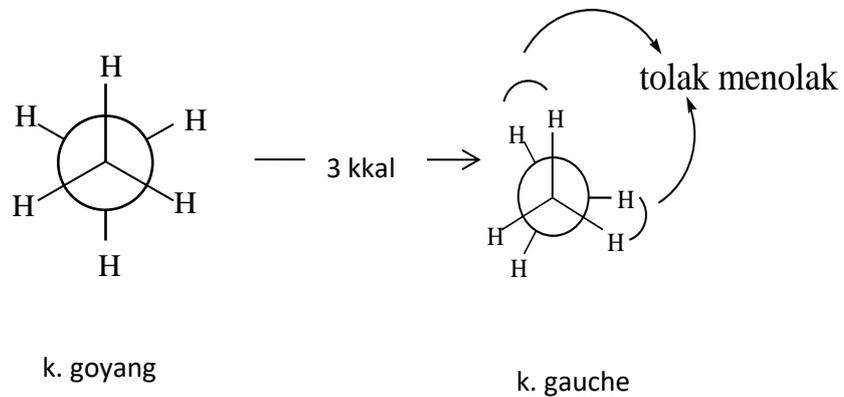
ikatan-ikatan dari  
karbon depanikatan-ikatan dari  
karbon belakangproyeksi Newman  
untuk  $\text{CH}_3\text{CH}_3$ 

Proyeksi Newman dapat digambar untuk molekul dengan dua atau lebih atom karbon. Hanya dua karbon yang digambarkan dalam proyeksi Newman sehingga satu molekul dapat mempunyai lebih dari satu proyeksi Newman.

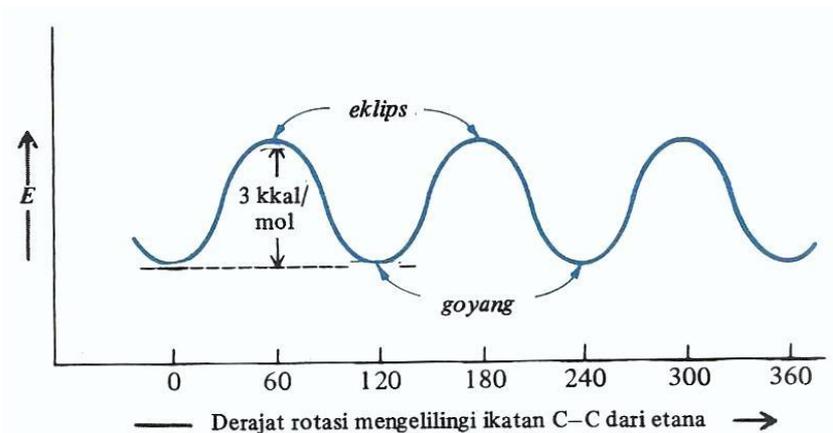
Contoh: 3-kloro-1-propanol



Karena adanya rotasi yang mengelilingi ikatan sigma, maka suatu molekul beberapa konformasi atau konformer.



Dalam Gambar dibawah ini dipaparkan suatu diagram yang menunjukkan pasang surut energi potensial oleh rotasi mengelilingi ikatan C-C dalam etana.

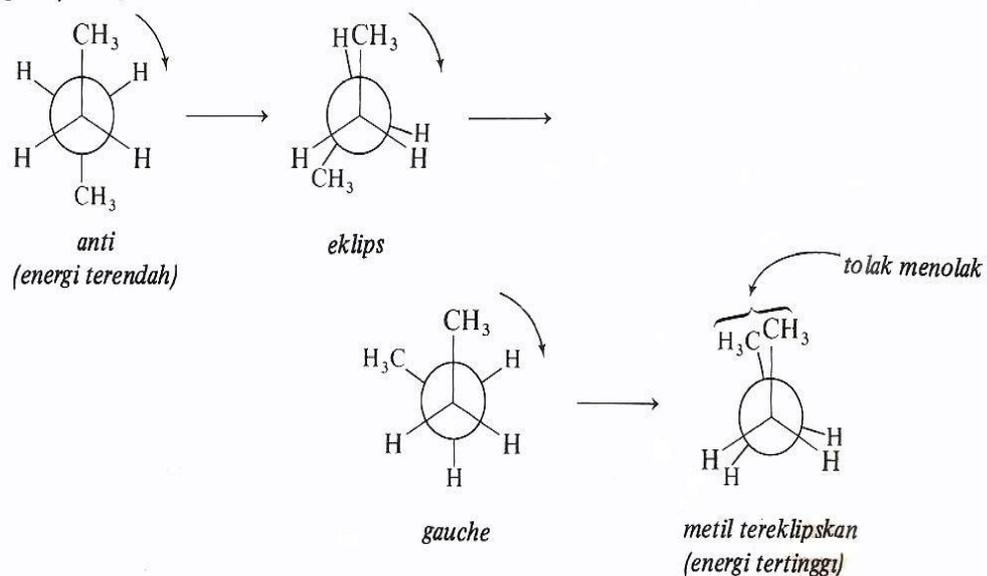


Perubahan energi karena rotasi mengelilingi ikatan sigma karbon-karbon etana

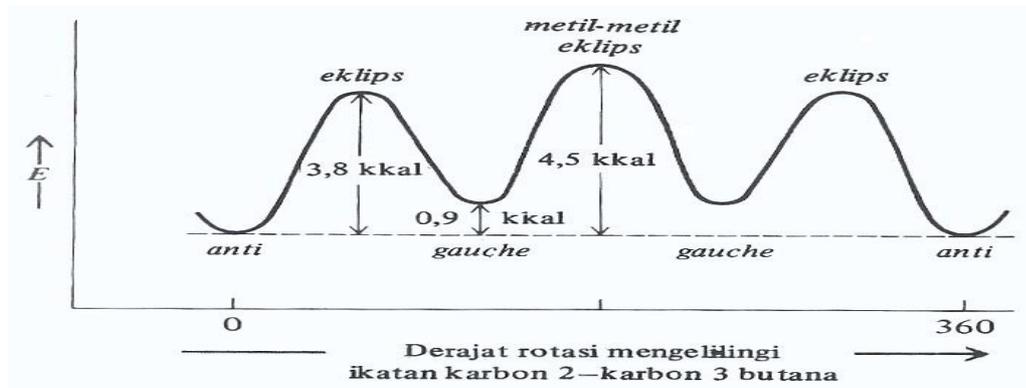
Butana ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), memiliki dua gugus metil yang menyebabkan terjadinya 2 macam konformasi goyang, yang ditimbulkan oleh perbedaan posisi kedua metil tersebut.

Konformasi goyang yang mana gugus-gugus metil terpisah sejauh mungkin, konformasi ini tergolong menjadi konformer anti dan sebaliknya konformer gauche.

*Rotasi sebagian mengelilingi ikatan karbon 2–karbon 3 (dari) butana (karbon belakang yang berputar):*



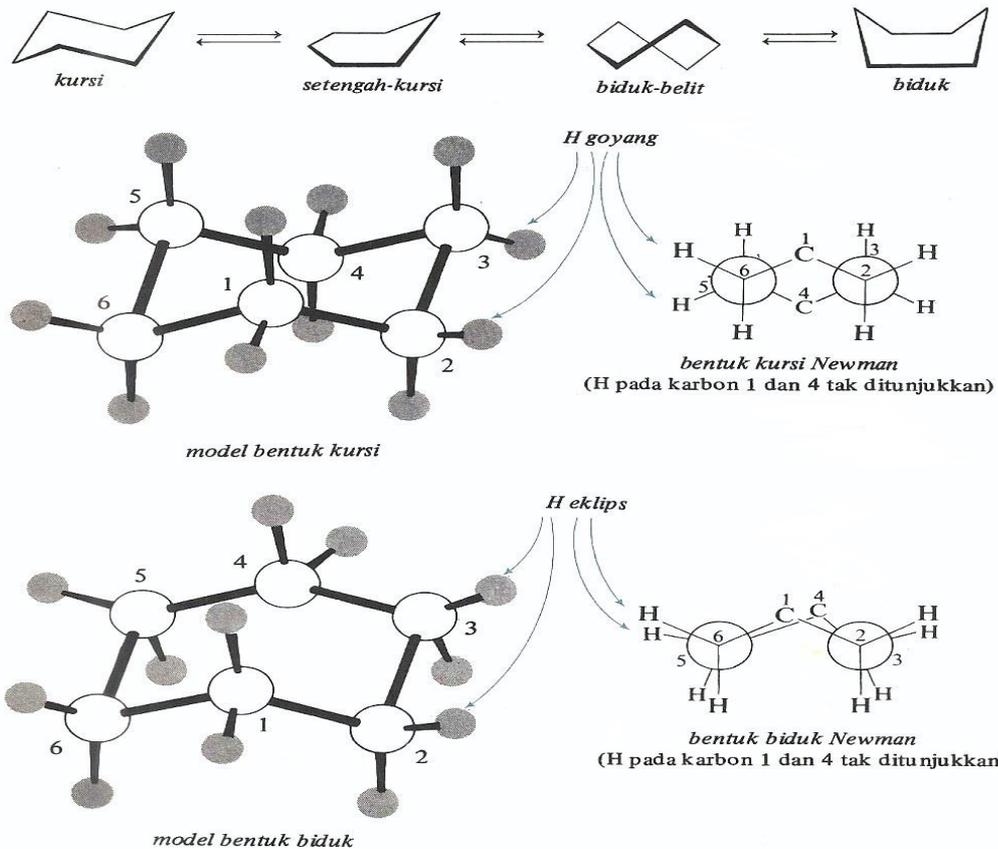
Hubungan energi untuk rotasi penuh mengelilingi ikatan karbon 2-karbon 3 butana ditunjukkan dalam Gambar berikut:



Hubungan energi (kkal/mol) perbagai konformasi butana

### Bentuk Senyawa Siklik

Suatu cincin sikloheksana dapat memiliki banyak bentuk, dan molekul sikloheksana tunggal mana saja terus-menerus berada dalam keadaan membengkok menjadi aneka ragam bentuk (model-model meolekul yang berfaedah dalam memperagakan hubungan pelbagai konformasi ini). Sejauh ini baru dikemukakan **bentuk kursi** (chair form) sikloheksana. Beberapa bentuk lain yang dapat dimiliki oleh sikloheksana sebagai berikut:

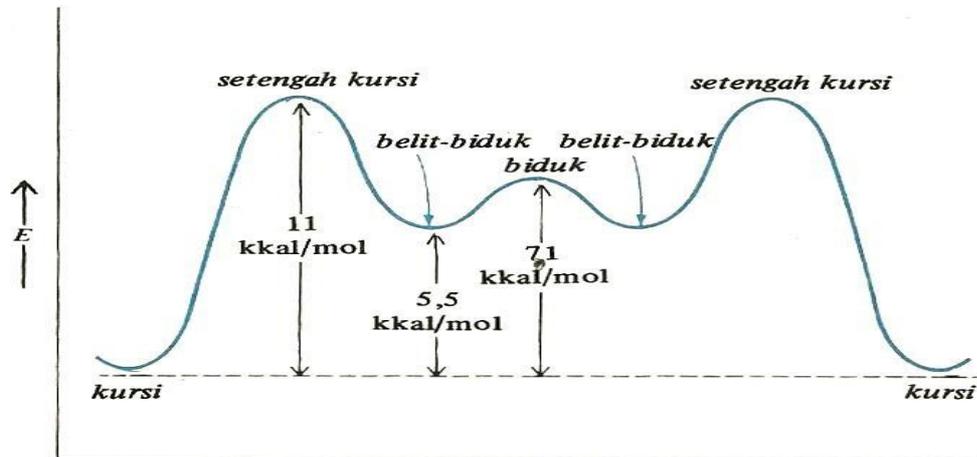


Model-model molekul dan proyeksi-proyeksi Newman dan bentuk dan biduk sikloheksana.

Tak satu pun dari konformasi-konformasi lain, mempunyai struktur hidrogen goyang yang diinginkan, seperti struktur dari bentuk (konformasi) kursi. Hidrogen eklips, seperti dalam bentuk biduk, menambah energi molekul. Gambar diatas menunjukkan model dan proyeksi Newman (dari) bentuk kursi dan biduk; hidrogen goyang dan eklips tampak jelas dalam representasi ini.

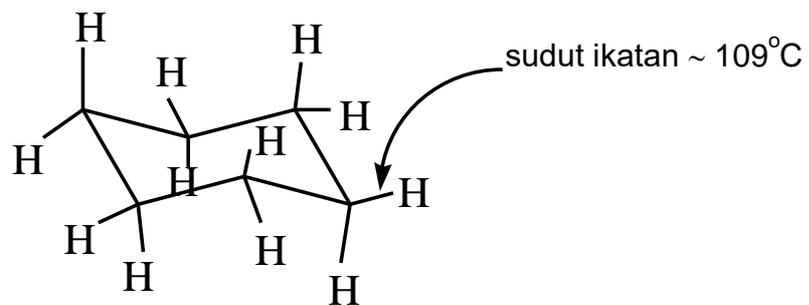
Persyaratan energi untuk interkonversi (antar-ubahan) konformasi-konformasi sikloheksana ditunjukkan dalam Gambar. Terlihat di sini bahwa bentuk kursi mempunyai energi terendah, sementara bentuk setengah-kursi (yang mempunyai struktur hampir datar) mempunyai energi tertinggi. Dapat diperkirakan bahwa kebanyakan molekul sikloheksana berbentuk kursi pada

kesempatan kapan saja. Memang telah dihitung bahwa sekitar 99,9% molekul sikloheksana berada dalam bentuk kursi pada satu waktu kapan saja.

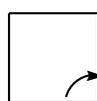


Energi potensial relatif (dari) konformasi-konformasi sikloheksana.

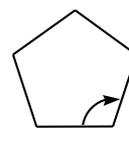
#### Kekakuan cincin



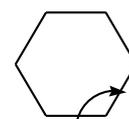
60°



90°

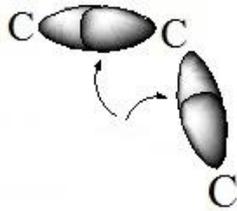


106°



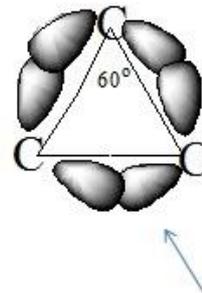
120°

Sudut ikatan molekul  $109^\circ$ , seperti dalam sikloalkana atau alkana rantai terbuka



Tumpang tindih maksimum

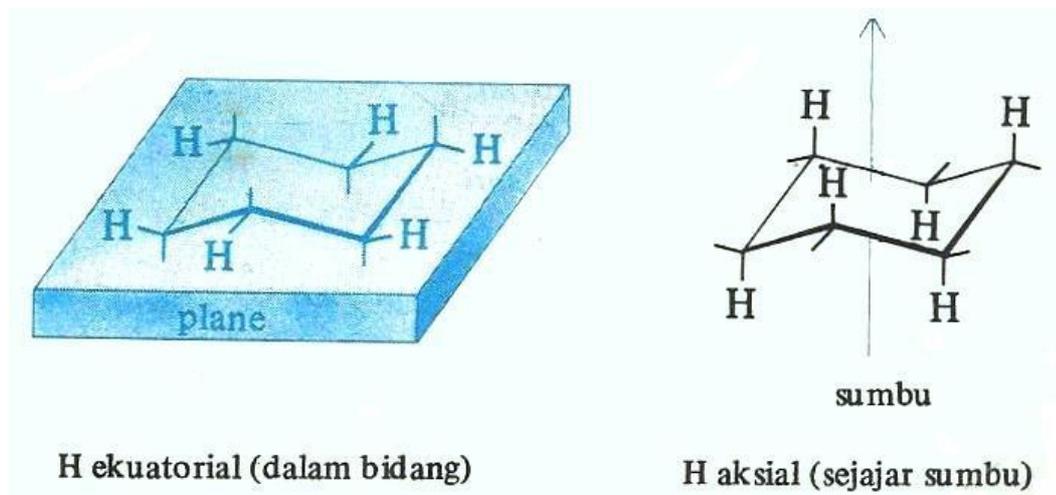
Sudut antar  $60^\circ$ , seperti dalam siklopropana



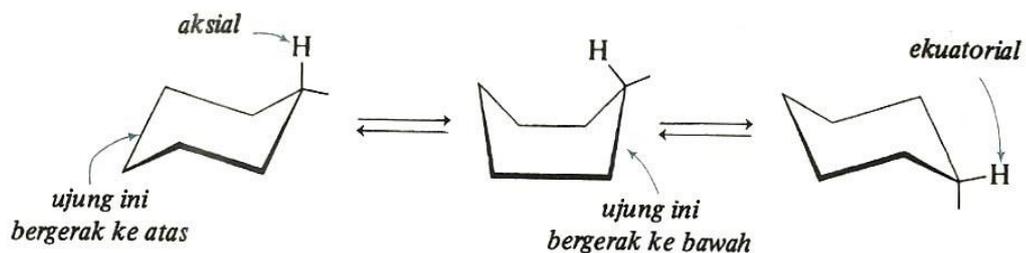
Tumpang tindih jelek karena orbital  $sp^2$  tidak sebesar  $60^\circ$  seperti yang diharuskan sudut ikatan

## Substituen Ekuatorial Dan Aksial

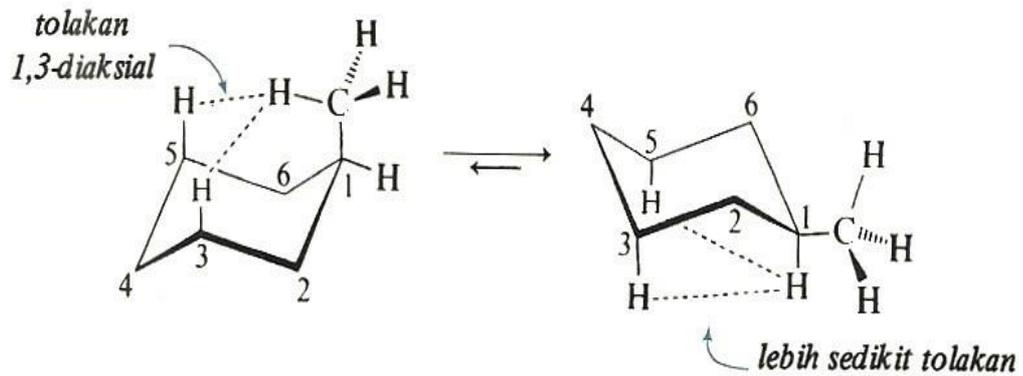
Tiap karbon cincin (dari) sikloheksana mengikat dua atom hidrogen. Ikatan pada salah satu hidrogen terletak dalam bidang cincin kasar. Hidrogen ini disebut **hidrogen ekuatorial**. Ikatan ke hidrogen yang lain, sejajar dengan sumbu tersebut; hidrogen ini disebut **hidrogen aksial** (*axial*, menyumbu). Tiap atom karbon sikloheksana mempunyai satu atom hidrogen ekuatorial dan satu atom hidrogen aksial. (Perhatikan Gambar dibawah) Dalam proses berubah bentuk dari satu konformer ke konformer lain, aksial menjadi ekuatorial, dan ekuatorial menjadi aksial.



**Gambar 1.6** Hidrogen ekuatorial dan aksial dari sikloheksana

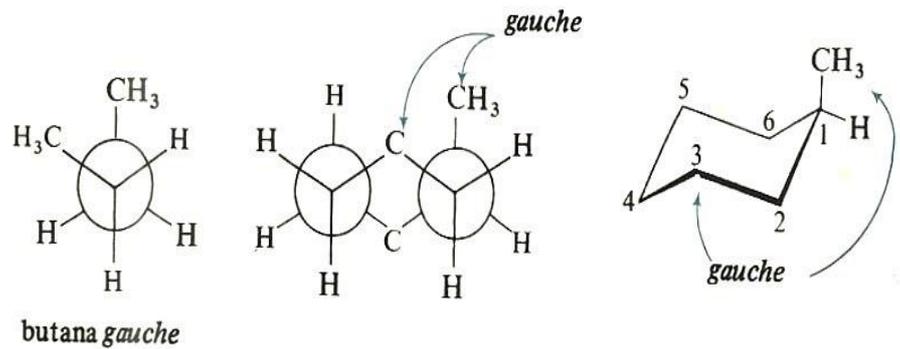


Sebuah gugus metil lebih meruh (bulkier) daripada sebuah atom hidrogen. Bila gugus metil dalam metilsikloheksana berada dalam posisi aksial, maka gugus metil itu dan hidrogen-hidrogen aksial pada satu cincin akan saling menolak. Antariksa antara gugus-gugus aksial, disebut **antariksa 1,3-diaksial**. Tolak-menolak ini minimal bila gugus metil berada dalam posisi ekuatorial. Jadi konformer dengan metil ekuatorial berenergi lebih rendah. Pada temperatur kamar sekitar 95% molekul metilsikloheksana berada dalam konformasi di mana gugus metil ekuatorial.



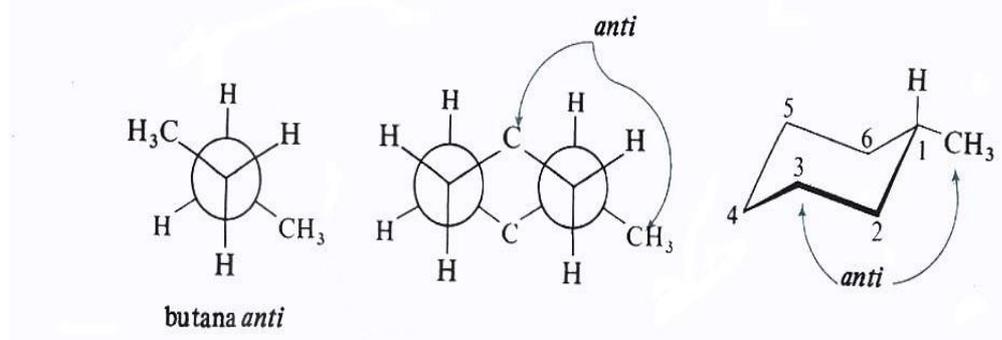
Bila gugus metil berada dalam posisi aksial (menyumbu), konformasi cincin akan serupa dengan konformasi butana dengan gugus-gugus metil yang *gauche*.

*Hubungan gauche dalam metilsikloheksana aksial:*

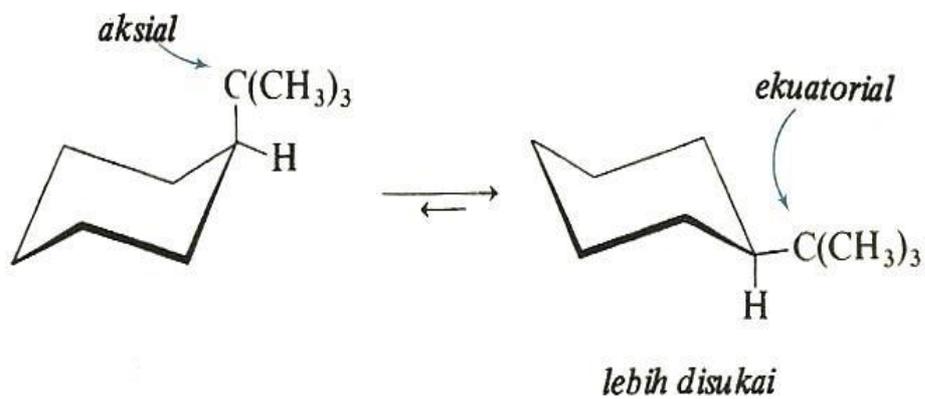


Bila gugus metil berada dalam posisi ekuatorial, konformasi cincin serupa konformasi butana dengan gugus-gugus metil yang *anti*.

*Hubungan anti dalam metilsikloheksana ekuatorial:*



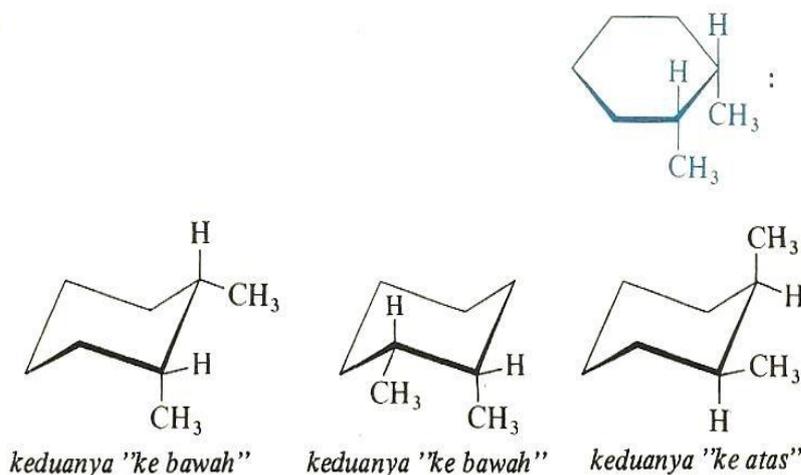
Butana *gauche* 0,9 kkal/mol kurang stabil dibandingkan butana *anti*. Metilsikloheksana dengan suatu gugus metil yang aksial 1,8 kkal/mol kurang stabil dibandingkan dengan konformasi di mana gugus metilnya ekuatorial. Energi dua kali energi untuk butan ( $2 \times 0,9$  kkal/mol) karena gugus metil aksial pada cincin berantaraksi dengan *dua* atom hidrogen aksial (satu pada karbon 3 dan satu pada karbon 5).



## Sikloheksana Terdisubstitusi

Dua gugus yang disubstitusikan pada suatu cincin sikloheksana dapat bersifat *cis* ataupun *trans*. Cincin-cincin terdisubstitusi-*cis* dan -*trans* adalah isomer-isomer geometrik dan tak dapat saling-diubah satu menjadi yang lain pada temperatur kamar; meskipun demikian masing-masing isomer dapat memiliki aneka ragam konformasi. Sebagai contoh diperhatikan bentuk-bentuk kursi (dari) *cis*-1,2-dimetilsikloheksana.

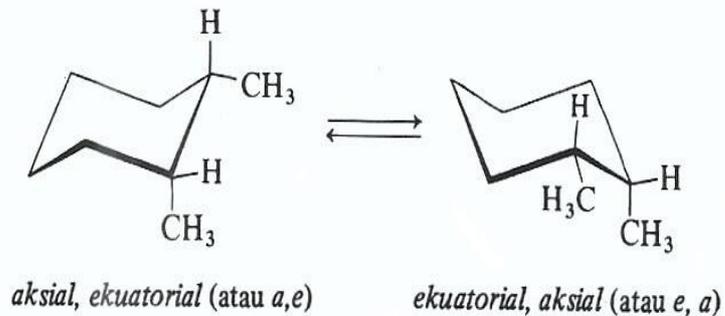
*Beberapa representasi berlainan dari cis 1,2-dimetilsikloheksana:*



Karena senyawa ini adalah *cis*-isomer, maka kedua gugus metil itu harus terletak pada satu sisi cincin, tanpa memperdulikan konformasinya. Dalam tiap konformasi kursi yang dapat digambar, selalu satu metil aksial dan metil yang lain ekuatorial. Untuk setiap sikloheksana ter-*cis*-1,2-disubstitusikan, satu substituen harus aksial dan substituen yang lain harus ekuatorial.

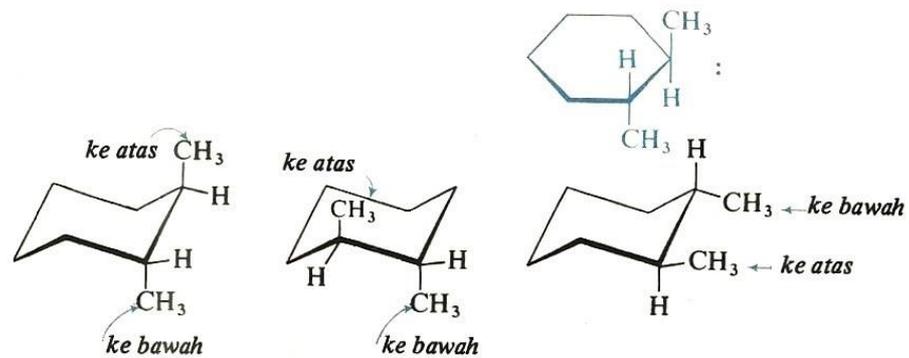
Bila *cis*-1,2-dimetilsikloheksana berubah dari satu konformer kursi ke konformer kursi yang lain, kedua gugus metil itu membalik status ekuatorial-aksial mereka. Energi kedua konformer ini sama karena struktur dan pola ikatannya identik. Oleh karena itu, senyawa ini dijumpai terutama dalam dua konformasi kursi, dengan perbandingan 50 : 50.

*Konformer cis-1,2-dimetilsikloheksana*



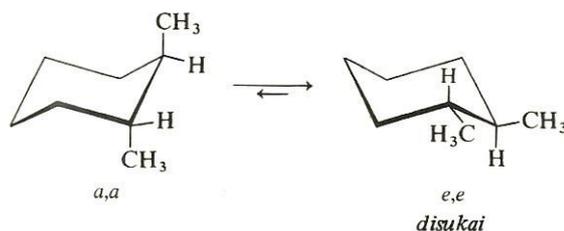
Dalam *trans*-1,2-dimetilsikloheksana, gugus-gugus metil berada pada sisi-sisi berlawanan (dari) cincin. Dalam bentuk kursi (dari) *trans*-isomer, satu gugus harus terlekat pada suatu ikatan “teratas”, sementara gugus yang lain pada suatu ikatan”terbawah”.

*Beberapa representasi berlainan dari trans-1,2-dimetilsikloheksana:*



Bagaimanapun juga gugus-gugus *trans* itu diperagakan, keduanya harus *aksial* (*a, a*) atau keduanya *ekuatorial* (*e, e*). Tak ada cara lain bagi kedua gugus agar *trans* dan 1,2 pada bentuk kursi sikloheksana, selain konformasi *a, a* dan *e, e*.

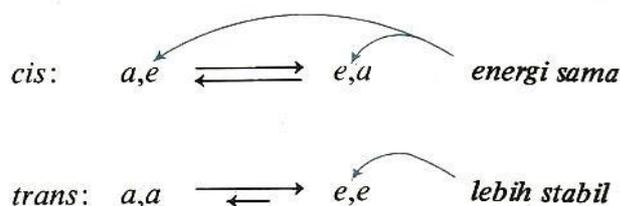
*Konformer trans-1,2-dimetilsikloheksana:*



Suatu gugus metil tunggal menyukai posisi ekuatorial pada suatu cincin sikloheksana. Dua gugus metil pada suatu cincin sikloheksana juga menyukai posisi-posisi ekuatorial, jika dimungkinkan. Dalam *trans*-1,2-dimetilsikloheksana, konformer *e, e* merupakan konformer yang disukai, dengan energi lebih rendah daripada energi konformasi *-a, a*. Konformer *trans e, e* ini pun benergi lebih rendah (selisih 1,87 kkal/mol) dibandingkan dengan konformer-konformer senyawa *-cis*, yang harus *a, e* atau *e, a*.

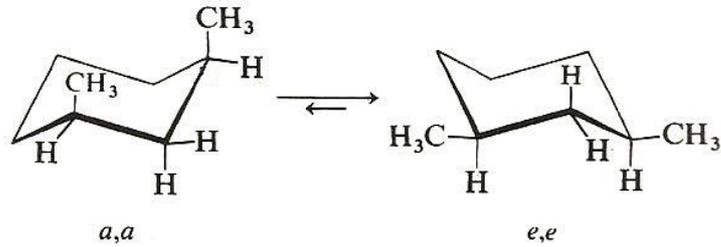
Sebagai ringkasan.

*Untuk 1,2-dimetilsikloheksana:*



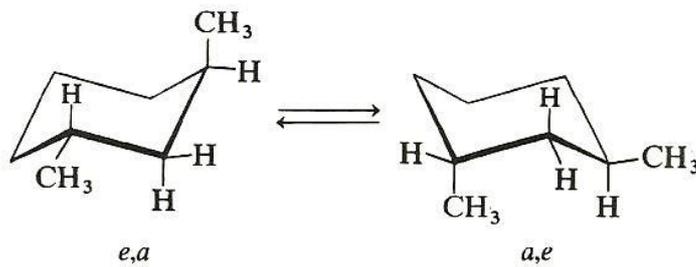
Dalam hal sikloheksana ter-1,2-disubstitusikan, *trans*-isomer lebih stabil daripada *cis*-isomer, karena kedua substituenya dapat berposisi ekuatorial. Tetapi bila kedua substituen itu 1.3 satu terhadap yang lain pada suatu cincin sikloheksana, maka *cis*-isomer lebih stabil daripada *trans*-isomer, karena kedua substituen dalam 1,3-isomer, dapat berposisi ekuatorial. Dalam *trans*-1,3-isomer, satu gugus terpaksa berposisi aksial.

*cis-1,3-dimetilsikloheksana:*



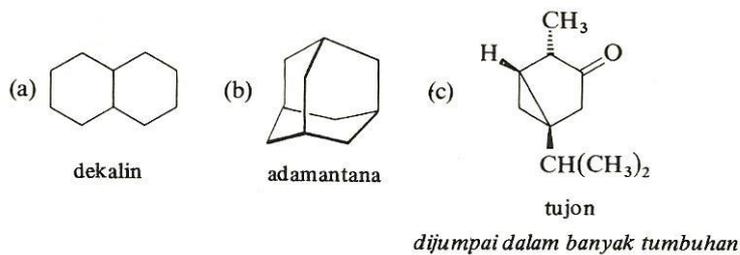
*lebih stabil dan disukai*

*trans-1,3-dimetilsikloheksana:*

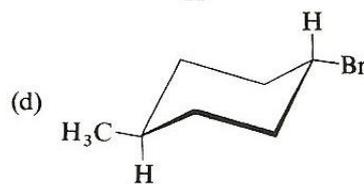
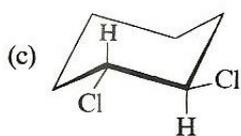
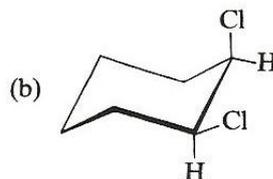
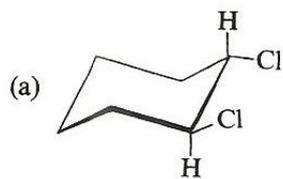


### C. SOAL LATIHAN

- Gambar proyeksi Newman untuk konformasi *anti* dan *gauche* dari (a) 1-bromo-2-kloroetana dan (b) asam 3-hidroksipropanoat.
- Memperhatikan ukuran cincin, senyawa mana di bawah ini, yang diperkirakan menderita terikan cincin cukup besar? [Perhatikan penataan atom karbon dalam (b); tipe pengikatan ini juga terdapat dalam intan].



3. Tandai masing-masing cincin disubstitusi di bawah ini sebagai *cis* atau *trans*, dan sebagai *a,a*; *e,e* atau *a,e*



## BAB III

# STREOKIMIA: KIRALITAS

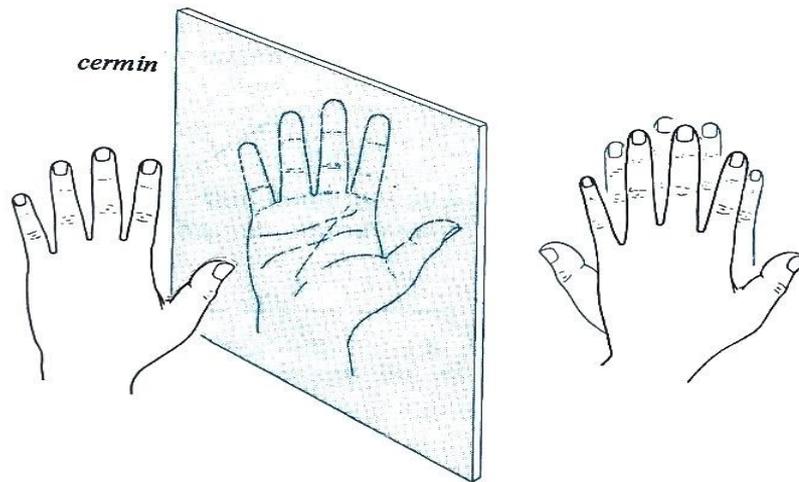
**Learning Outcomes (Capaian Pembelajaran) terkait KKNI :**

Berfikir kritis untuk memahami stereokimia kiralitas senyawa yang mempunyai 1 pusat C kiral dan senyawa yang mempunyai lebih dari satu pusat kiral

Soft skills/Karakter: Berfikir kritis

### A. Pendahuluan

Objek apa saja yang *tak dapat diimpitkan pada bayangan cerminnya* dikatakan **kiral** (*chiral*; Yunani: *cheir*, “tangan”). Tangan, sarung tangan dan sepatu semuanya kiral. Gambar 3.1 menunjukkan tangan kanan seolah bayangan cermin tangan kiri tetapi tidak bias diimpitkan. Sebaliknya piala atau kotak (kubus) adalah **akiral** (tidak kiral); benda-benda ini dapat diimpit pada bayangan cerminnya. Asas-asas yang sama mengenai kekanankirian juga berlaku pada molekul. Sebuah molekul yang *tak dapat diimpitkan pada bayangan cerminnya* adalah *kiral*



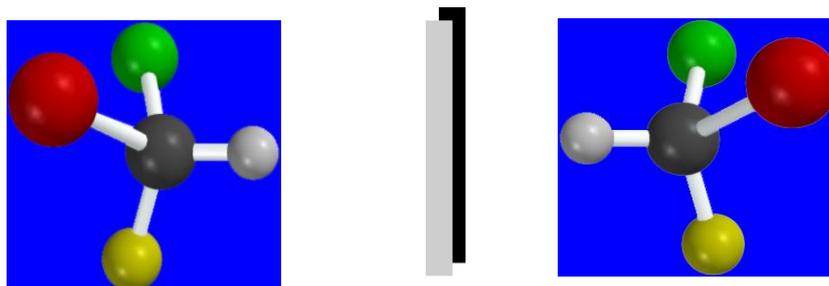
**GAMBAR 3.1** Suatu obyek kiral *tak* dapat diimpitkan pada bayangan cerminnya.

Molekul yang tidak mempunyai bidang simetri akan berinteraksi dengan bidang cahaya terpolarisasi sehingga bidang cahaya terpolarisasi akan berputar, baik ke kiri atau ke kanan. Kemampuan memutar bidang cahaya terpolarisasi tersebut, baik arah maupun besar sudut putarnya dapat diketahui dengan alat polarimeter. Salah satu ciri molekul yang tidak mempunyai bidang simetri adalah pada molekul tersebut terdapat atom karbon yang mengikat empat gugus berbeda. Atom karbon seperti itu disebut atom karbon kiral atau asimetris.

Suatu benda yang *tak* dapat diimpitkan pada bayangan cerminnya disebut kiral, sebaliknya akiral. Sebuah molekul akiral dan molekul bayangan cerminnya yang dapat diimpitkan adalah senyawa yang sama, dan bukan isomer. Sebuah molekul kiral tidak dapat diimpitkan pada bayangan cerminnya merupakan dua senyawa yang berbeda, dan stereoisomer yang disebut enansiomer yaitu sepasang isomer yang merupakan bayangan cermin yang *tak* dapat diimpitkan.

## B. Atom karbon kiral

Kiralitas terjadi karena molekul tersebut mengandung sebuah atom karbon  $sp^3$  dengan 4 gugus yang berlainan, disebut atom karbon asimetric, atau atom karbon kiral. Penataan gugus-gugus di sekitar atom kiral disebut konfigurasi mutlak.



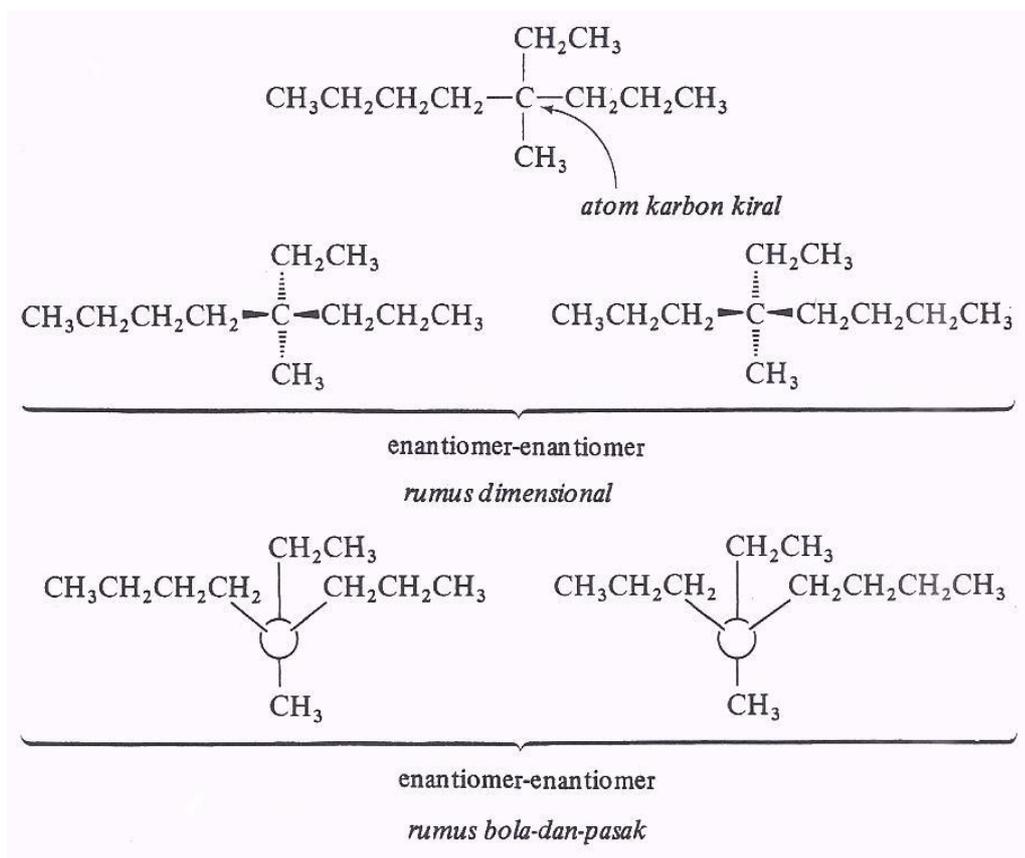
Gambar Atom C Kiral

### 1. SENYAWA DENGAN SATU ATOM C KIRAL

#### ENANSIOMER

Sebuah molekul akiral dan molekul bayangan cerminnya yang dapat diimpitkan adalah yang sama, tetapi sebuah molekul kiral tidak dapat diimpitkan pada bayangannya cerminnya, merupakan dua senyawa berlainan yang disebut enantiomer. Senyawa- senyawa yang berisomeri konfigurasi dapat merupakan bayangan cermin satu sama lain, tetapi dapat pula satu sama lain tidak merupakan bayangan cermin.

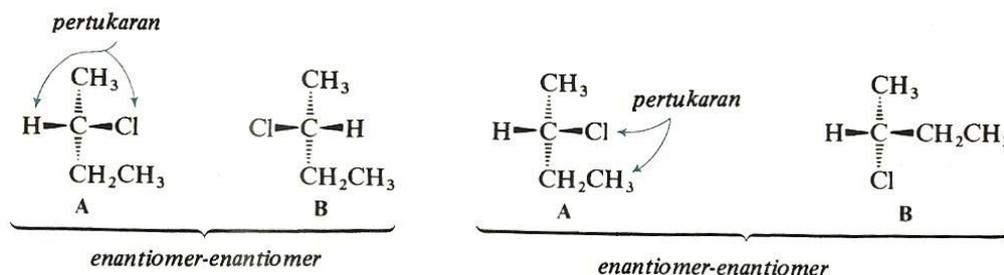
Untuk mencari sebuah karbon kiral, haruslah ditetapkan bahwa keempat gugus yang terikat pada karbon  $sp^3$  itu berlainan. Dalam banyak hal masalah itu sederhana sekali; misalnya, jika pada karbon itu terikat dua atom atau lebih atom H ( $-\text{CH}_2-$  atau  $-\text{CH}_3$ ), maka karbon itu tidak mungkin kiral. Tetapi dalam beberapa kasus masalah itu dapat lebih menantang. Dalam hal-hal ini tiap *gugus keseluruhan* yang terikat pada karbon harus dipertanyakan, harus diteliti, jadi tidak hanya atom-atom yang terikat langsung pada karbon itu.



Enantiomer merupakan isomer-isomer konfigurasi yang merupakan bayangan cermin satu sama lain. Senyawa-senyawa yang berenantiomer mempunyai sifat fisik (titik didih, indeks bias, keasaman, dll) dan sifat termodinamika (energi bebas, entalpi, entropi, dll) yang identik. Perbedaan senyawa-senyawa yang berenantiomer terletak pada interaksinya dengan senyawa kiral lain, dan interaksinya dengan bidang cahaya terpolarisasi (optis aktif). Oleh karena itu, isomeri konfigurasi dikenal juga dengan nama isomeri optis aktif

Menggambar struktur sepasang enantiomer untuk molekul dengan satu atom karbon adalah mudah. *Pertukaran antara dua gugus* mana saja di sekitar karbon yang kiral, akan menghasilkan enantiomernya. Contoh-contoh berikut menunjukkan dua cara untuk mengubah rumus (dari) satu senyawa (**A**) menjadi rumus (dari) enantiomernya (**B**). (Gunakan model

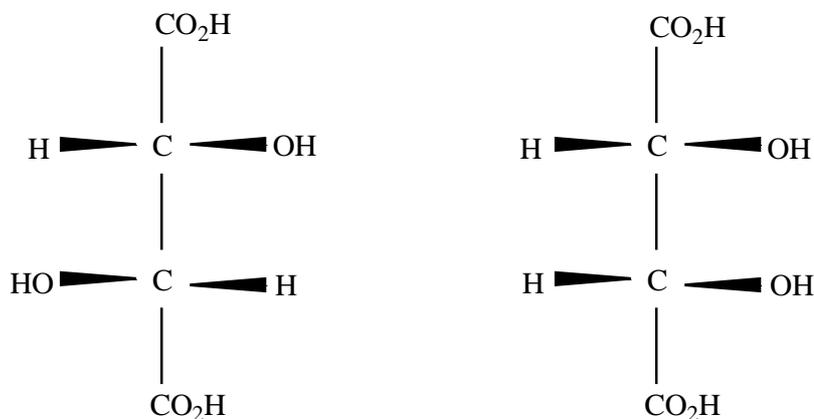
molekul untuk memeriksa bahwa kedua rumus yang ditunjukkan untuk **B** sebenarnya menyatakan molekul yang sama)



## 2. SENYAWA YANG MEMPUNYAI LEBIH 1 ATOM C KIRAL

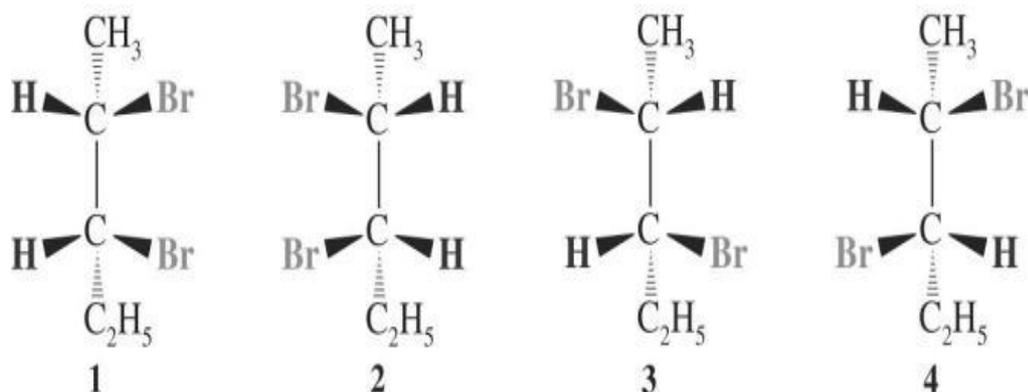
### DIASTEREOMER

Pasangan stereoisomer yang bukan merupakan bayangan cermin satu sama lain disebut pasangan diastereoisomer.



### RUMUS $2^n$

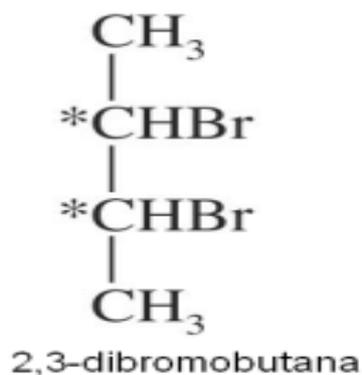
Senyawa dengan  $n$  pusat kiral akan mempunyai jumlah maksimum stereoisomer sebanyak  $2^n$ . Karena pada 2,3-dibromopentana terdapat 2 pusat kiral, maka akan mempunyai jumlah maksimum stereoisomer  $2^2 = 4$ , yaitu



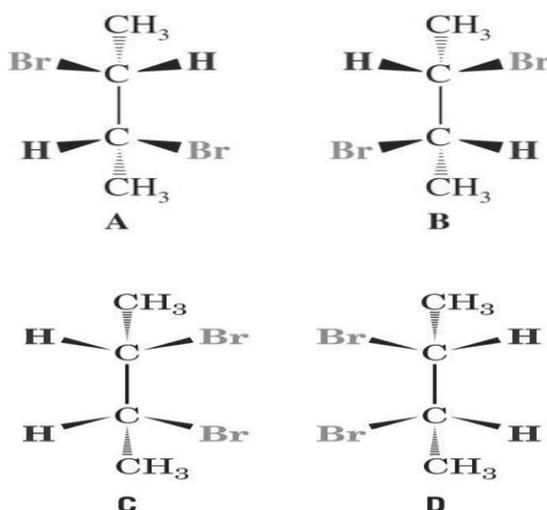
Dari empat stereoisomer yang telah ditunjukkan, terdapat pasangan stereoisomer yang merupakan bayangan cermin satu sama lain, yaitu pasangan senyawa 1 dan 2; juga pasangan senyawa 3 dan 4. Terdapat pula pasangan stereoisomer yang bukan merupakan bayangan cermin satu sama lain, yaitu pasangan 1 dan 3; 1 dan 4; 2 dan 3; serta 2 dan 4). Pasangan stereoisomer yang merupakan bayangan cermin satu sama lain disebut pasangan enantiomer. Sementara itu, pasangan stereoisomer yang bukan merupakan bayangan cermin satu sama lain disebut pasangan diastereoisomer. Pasangan enantiomer mempunyai sifat fisik sama kecuali arah putaran bidang cahaya terpolarisasi, sehingga sulit dipisahkan, sedangkan pasangan diastereomer mempunyai sifat fisik berbeda, sehingga lebih mudah untuk dipisahkan.

### SENYAWA MESO

Walaupun jumlah stereoisomer maksimum dapat diperkirakan dari rumus  $2^n$ , akan tetapi penentuan jumlah stereoisomer pada senyawa yang memiliki lebih dari satu pusat kiral harus dilakukan secara hati-hati, karena terdapat kemungkinan dua struktur yang digambarkan bukan merupakan stereoisomer satu sama lain, tetapi merupakan senyawa identik atau senyawa meso. Perhatikan senyawa 2,3-dibromobutana yang mempunyai dua pusat kiral.



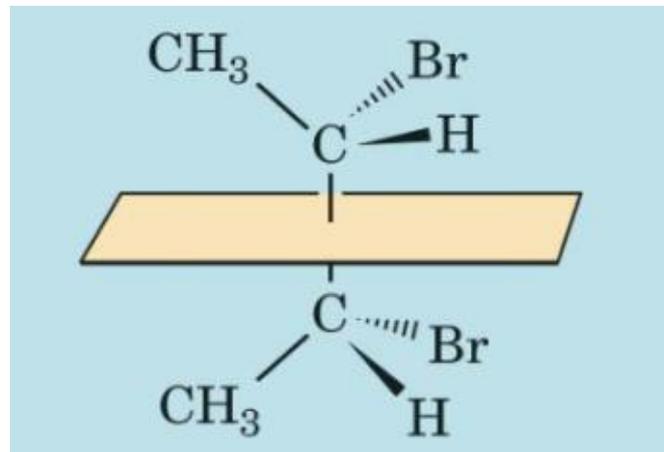
Sesuai dengan rumus  $2^n$ , maka jumlah maksimum stereoisomer pada 2,3-dibromobutana adalah  $2^2 = 4$ . Keempat kemungkinan struktur stereoisomer tersebut adalah



Struktur D bila diputar  $180^\circ$  pada bidang halaman ini akan menghasilkan struktur yang sama dengan C

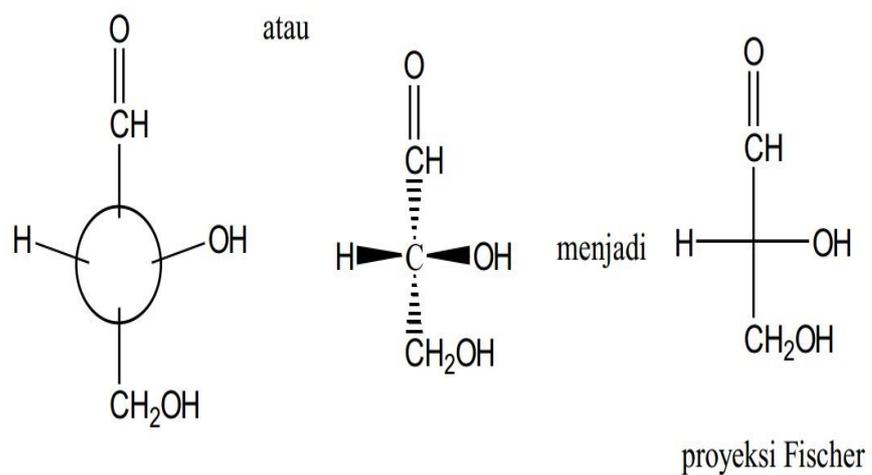
Pasangan A dan B merupakan pasangan enantiomer, tetapi C dan D bukan merupakan stereoisomer, karena C dan D merupakan senyawa yang identik atau senyawa meso. Dengan demikian, jumlah stereoisomer dari 2,3-dibromobutana tidak 4, tetapi hanya 3, yaitu A, B, dan C (atau D). Dari ketiga stereoisomer tersebut, struktur A dan B merupakan pasangan enantiomer, sedangkan pasangan A dan C, serta B dan C merupakan pasangan diastereoisomer. Akan tetapi, Untuk mengetahuinya, putarlah senyawa D  $180^\circ$  pada bidang kertas, maka akan dihasilkan struktur yang identik dengan C. Senyawa C dan D adalah senyawa meso. Dengan demikian, senyawa meso adalah senyawa akiral walaupun

mempunyai pusat kiral. Senyawa meso tidak bersifat optis aktif, berhimpit dengan bayangan cerminnya, dan mempunyai bidang simetri.



### PROYEKSI FISCHER

Proyeksi Fischer adalah rumus proyeksi untuk menunjukkan penataan ruang dari gugus-gugus disekitar atom kiral.



Penetapan konfigurasi : sistem (R) dan (S)

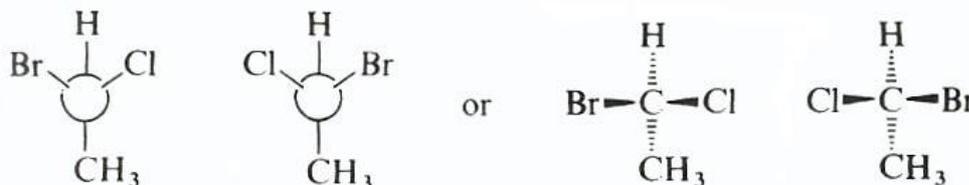
Urutan penataan keempat gugus di sekitar suatu atom karbon kiral disebut konfigurasi mutlak disekitar atom itu. Sepasang enantiomer mempunyai konfigurasi yang berlawanan. Sistem yang digunakan adalah sistem (R) dan (S) atau sistem Chan-Ingold-Prelog. R= rectus = kanan, S= sinister = kiri.

Dalam sistem (R) dan (S), gugus-gugus diberi urutan prioritas, dengan menggunakan perangkat aturan yang sama seperti yang digunakan dalam sistem (E) dan (Z); hanya saja urutan prioritas ini digunakan dengan cara sedikit berbeda.

Untuk memberikan konfigurasi (R) atau (S) kepada suatu karbon kiral:

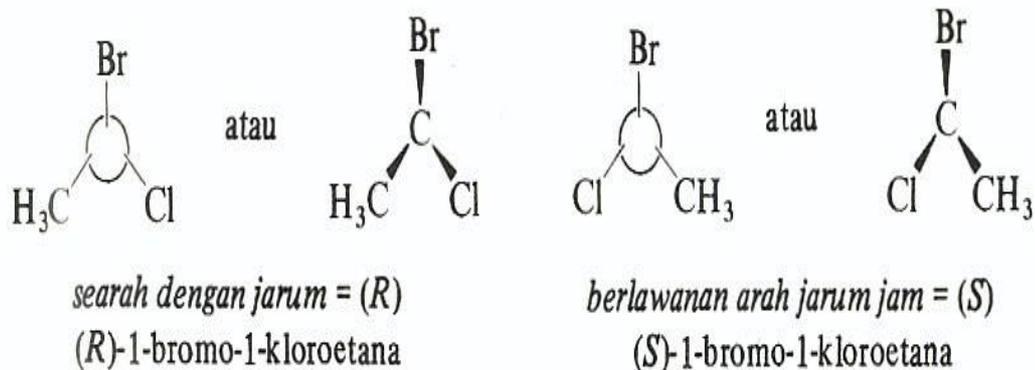
1. Urutan keempat gugus (atau atom) yang terikat pada karbon kiral itu menurut urutan prioritas aturan deret Chan-Ingold-Prelog
2. Proyeksikan molekul itu sedemikian sehingga gugus yang *berprioritas rendah* berarah ke belakang.
3. Pilih gugus dengan *prioritas tertinggi* dan tarik suatu anak panah bengkok ke gugus dengan *prioritas tertinggi berikutnya* (next highest).
4. Jika panah ini searah dengan jarum jam, maka konfigurasi itu adalah (R). Jika arah anak panah berlawanan dengan jarum-jam, konfigurasi itu (S).

Sebagai ilustrasi di ambil enantiomer-enantiomer 1-bromo-1-kloroetana.

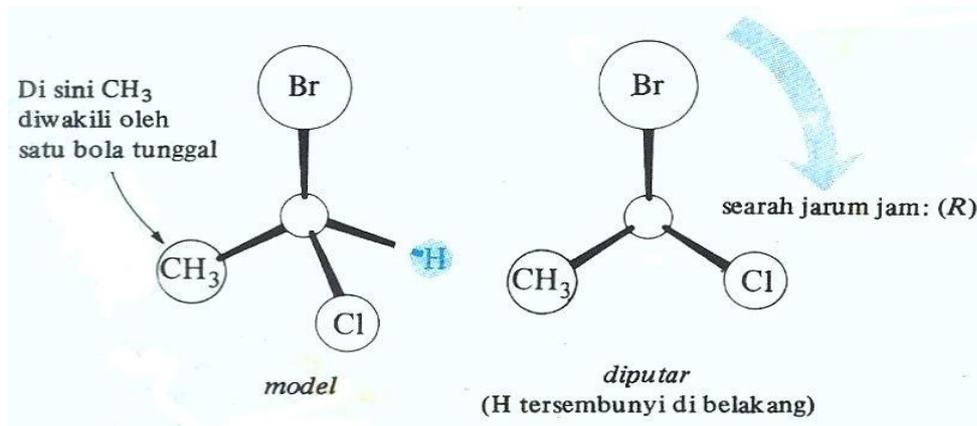


*enantiomer-enantiomer 1-bromo-1-kloroetana*

1. Urutan keempat gugus. Di sini urutan prioritas keempat atom itu adalah menurut nomor atomnya: Br (tertinggi), Cl, C, H (terendah)
2. Gambar proyeksi dengan atom berprioritas rendah (H) ada di belakang (atom ini tertutup oleh atom karbon dalam proyeksi di bawah ini).
3. Tarik anak panah dari atom berprioritas tertinggi (Br) ke atom berprioritas tertinggi ke dua (Cl).
4. Berikan (*R*) dan (*S*). Perhatikan bagaimana singkatan (*R*) dan (*S*) dimasukkan dalam penamaan.



Dengan menggunakan sebuah model molekul, akan mudah menaruh suatu struktur dalam posisi yang benar untuk memberikan (*R*) dan (*S*) kepada struktur itu. Bangunlah model itu, pegang gugus yang berprioritas terendah dengan satu tangan, putar model itu sedemikian sehingga ketiga gugus lainnya menghadap Anda. Tentukan apakah struktur itu (*R*) ataukah (*S*) dengan cara biasa (lihat Gambar dibawah)



Menggunakan sebuah model molekul untuk menentukan konfigurasi (*R*) atau (*S*)

### Perputaran Cahaya Terpolarisasi Bidang

Struktur-struktur sepasang enansiomer adalah sama sifat fisika (*T<sub>d</sub>*, *T<sub>l</sub>*) dan kimianya sama, sifat yang berbeda:

1. antaraksi dengan zat kiral lain
2. antaraksi dengan cahaya terpolarisasi

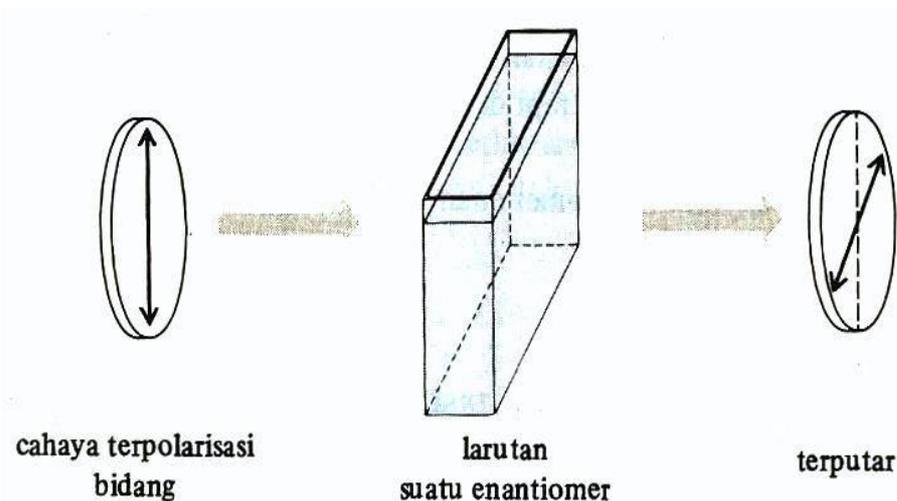
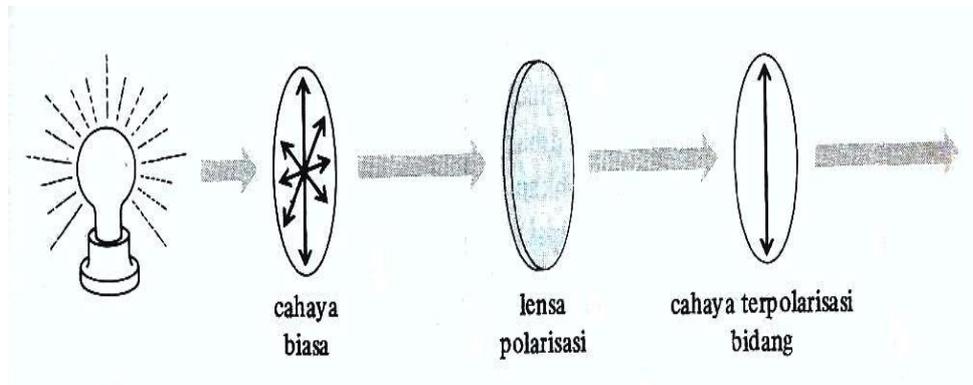
Cahaya Terpolarisasi Bidang: cahaya yang getaran gelombangnya telah tersaring semua, kecuali getaran yang berada pada suatu bidang. Perputaran cahaya terpolarisasi bidang disebut rotasi optis, senyawanya dikatakan disebut aktif optis.

Besarnya putaran tergantung pada:

1. Struktur molekul
2. Temperatur
3. Panjang gelombang
4. Banyaknya molekul pada jalan cahaya
5. Pelarut

Enansiomer yang memutar bidang polarisasi cahaya ke kanan disebut dekstrorotatori (+), sebaliknya levorotatori (-). Campuran sama banyak dari

sepasang enansiomer disebut campuran rasemat. Campuran yang tidak memutar bidang polarisasi cahaya, disebut tak aktif optis.



Polarisasi suatu cahaya terpolarisasi-bidang diputar oleh suatu enantiomer tunggal

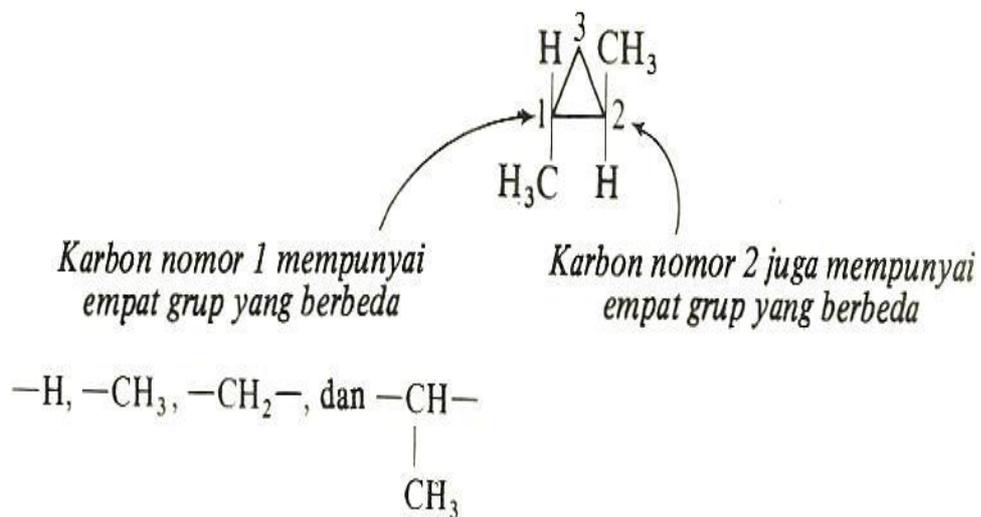
Sudut putar jenis (specific rotation) ialah besarnya perputaran oleh 1,00 gram zat dalam 1,00 mL larutan yang berada dalam tabung dengan panjang jalan (cahaya) 1,00 dm (desimeter), pada temperatur dan panjang gelombang tertentu. Panjang gelombang yang lazim digunakan ialah 589,3 nm (garis D natrium) di mana  $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ . Sudut putar jenis untuk suatu senyawa (misalnya pada  $20^\circ\text{C}$ ) dapat dihitung dari sudut putar yang diamati, dengan menggunakan rumus:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha}{lc}$$

Dengan  $[\alpha]_D^{20}$  = sudut putar jenis garis D natrium pada 20° C  
 $\alpha$  = sudut putar teramati pada suhu 20° C  
 $l$  = panjang tabung dalam dm (1,0 dm = 10 cm)  
 $c$  = konsentrasi larutan contoh dalam g/ml.

## Senyawa Kiral Siklik

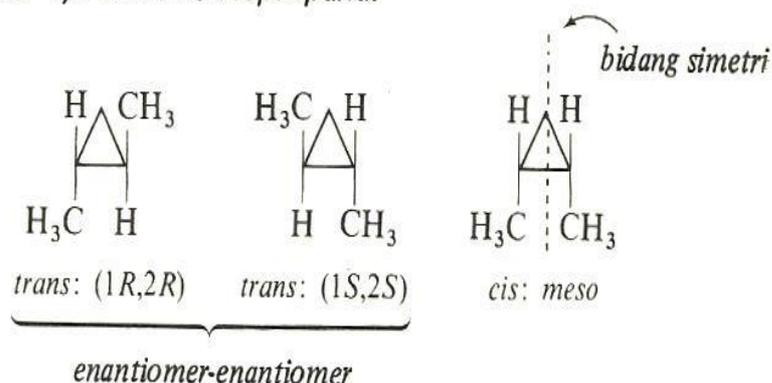
Beberapa sikloalkana tersubsitusi adalah kiral. Contohnya, *cis*- atau *trans* dimetilsiklopropana yang mengandung dua karbon kiral.



Isomer *trans* tidak mempunyai bidang-dalam yang simetri dan oleh sebab itu berada sebagai pasangan enansiomer— (*1R,2R*) dan (*1S,2S*). Isomer *cis*

mempunyai bidang-dalam yang simetri, oleh sebab itu, isomer *cis* merupakan bentuk *meso*.

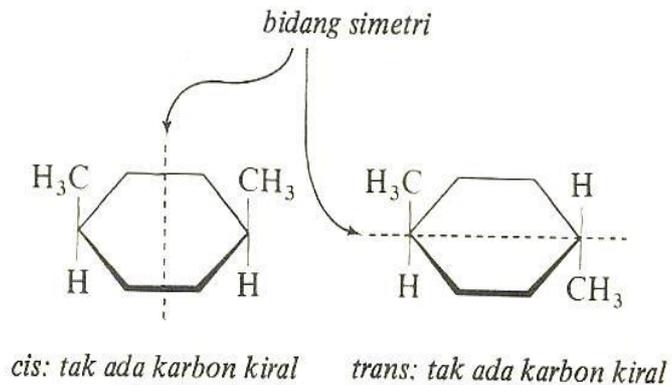
*Ketiga stereoisomer 1,2-dimetilsiklopropana:*



Sikloalkana tersubstitusi selain siklopropana tersubstitusi akan lebih rumit. Misalnya, dimetilsikloheksana mencakup isomer *cis* atau *trans* dari cincin ter-1,2,-;1,3-; dan 1,4-disubstitusi. Tidak seperti cincin siklopropana datar, cincin sikloheksana ini dapat berada dalam aneka konformasi, terutama bentuk-bentuk kursi. Untunglah ketika memperhatikan kiralitas sikloheksana tersubstitusi, umumnya kita dapat menggunakan rumus segibanyak yang sederhana. (Jika anda bermaksud menganalisa konformasi yang sebenarnya dari senyawa-senyawa ini, gunakanlah model).

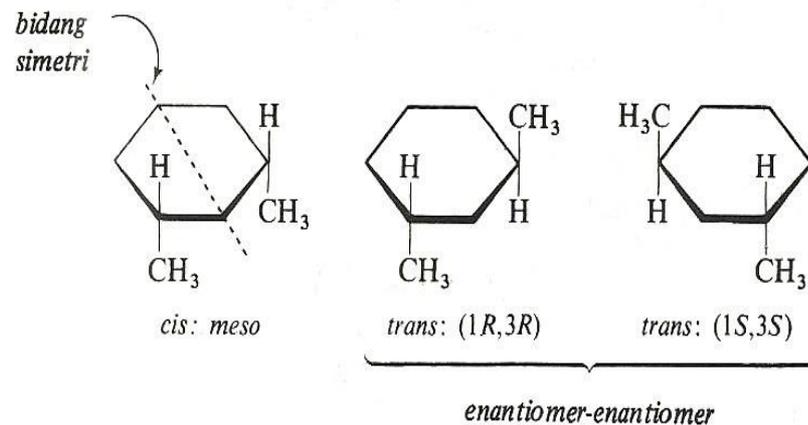
Baik *cis* maupun *trans*-1,4-dimetilsikloheksana tidaklah kiral karena mereka tak mempunyai karbon kiral. Perhatikan bahwa keduanya memiliki bidang simetri-dalam. Jadi tak satu isomer pun berada sebagai sepasang enantiomer.

Kedua stereoisomer 1,4-dimetilsikloheksana:



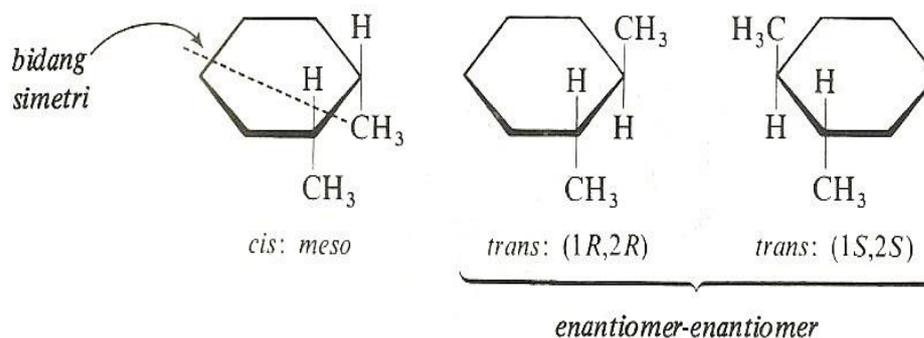
*cis*- dan *trans*-1,3-dimetilsikloheksana masing-masing mempunyai dua karbon kiral. Isomer *cis* mempunyai suatu bidang simetri-dalam (dalam salah satu rumus segibanyak, seperti ditunjukkan, atau dalam bentuk kursinya) dan merupakan bentuk *meso*. Isomer *trans* tak mempunyai bidang simetri dan berada sebagai sepasang enantiomer.

Ketiga stereoisomer (dari) 1,3-dimetilsikloheksana:



1,2-dimetilsikloheksana itu juga mengandung dua atom karbon kiral, *trans*-1,2-dimetilsikloheksana berada sebagai sepasang enantiomer, sedangkan isomer *cis* adalah suatu bentuk *meso*.

*Ketiga stereoisomer dari 1,2-dimetilsikloheksana:*



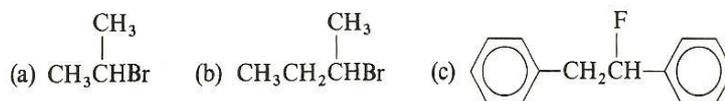
### Pemisahan Senyawa Kiral

Rasemat adalah campuran suatu enantiomer dengan enantiomer pasangannya yang perbandingan molnya 1:1. Enantiomer merupakan stereoisomer bayangan cermin suatu molekul kiral dan memiliki sifat fisik yang identik, kecuali aktivitas optiknya. Molekul yang memiliki aktivitas optik mampu memutar cahaya terpolarisasi ke kiri (berlawanan arah jarum jam), atau disebut levorotatory, dan memutar ke kanan (searah jarum jam), atau disebut dextrorotatory. Stereoisomer yang bukan bayangan cermin disebut diastereomer. Diastereomer memiliki paling sedikit satu perbedaan sifat fisik, misalnya kelarutan. Enantiomer asam atau basa didalam rasemat dapat direaksikan dengan senyawa asam atau basa kiral agar membentuk garam diastereomer. Garam diastereomer dapat dipisahkan berdasarkan perbedaan sifat fisiknya dengan cara kristalisasi fraksinasi. Untuk mendapatkan enantiomer murni, garam diastereomer yang terbentuk diuraikan dengan asam atau basa kuat dan diikuti dengan ekstraksi pelarut organik. Ibuprofen adalah senyawa organik asam yang digunakan sebagai NSAID (non-steroidal anti-inflammatory drug). Secara stereokimia,

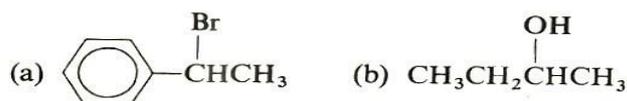
ibuprofen adalah campuran rasemat yang terdiri dari enantiomer R dan S. Rasemat ibuprofen dapat dipisahkan dengan cara mereaksikannya dengan senyawa basa kiral, misalnya senyawa alkaloid, dan membentuk garam diastereomer. Basa kinin bebas merupakan senyawa kiral alkaloid yang dapat digunakan untuk memisahkan rasemat. Namun, yang tersedia di laboratorium adalah kinin HCl, kinin sulfat atau kinin etil karbonat. Oleh karena itu, harus diubah menjadi bentuk basa bebasnya melalui netralisasi dengan larutan NaOH diikuti ekstraksi dengan pelarut organik non polar.

### C. SOAL LATIHAN

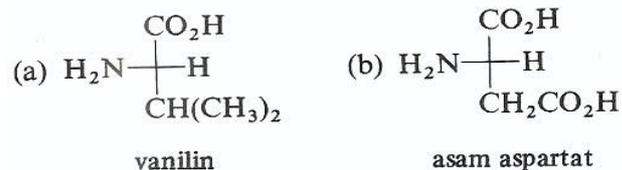
1. Bubuhi tanda bintang karbon-karbon kiral (jika ada) dalam rumus berikut :



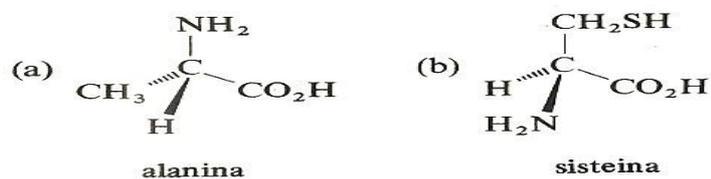
2. Gambar rumus-rumus (baik dimensional ataupun bola-dan-pasak) untuk kedua enantioner dari masing-masing senyawa berikut:



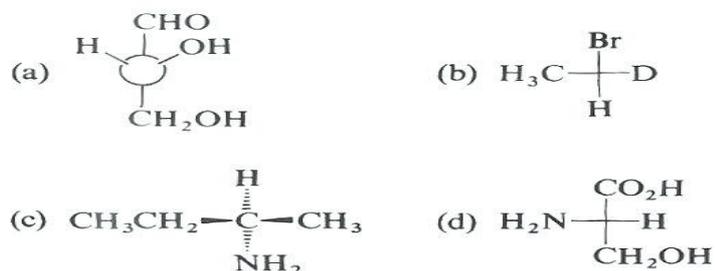
3. Proyeksi Fischer di bawah ini menggambarkan dua asam amino yang dibentuk apabila protein-protein dihidrolisis (pemaksapisahan dengan air). Ubah proyeksi menjadi rumus dimensional



4. Ubah rumus dimensional untuk asam-asam amino menjadi suatu proyeksi Fischer :



5. Tetapkan untuk masing-masing molekul di bawah ini, konfigurasi (*R*) atau (*S*)



6. Gambar rumus untuk (a) (*R*)-3-bromoheptana dan (b) (*S*)-2-pentanol, yang menunjukkan konfigurasi mutlak di sekitar karbon-karbon kiral.

## BAB IV

# ORGANOLOGAM

**Learning Outcomes (Capaian Pembelajaran) terkait KKNI :**

Berfikir kritis untuk memahami senyawa organologam, kegunaan, tatanama, sintesa, kereaktifan dan reaksi-reaksi kimia.

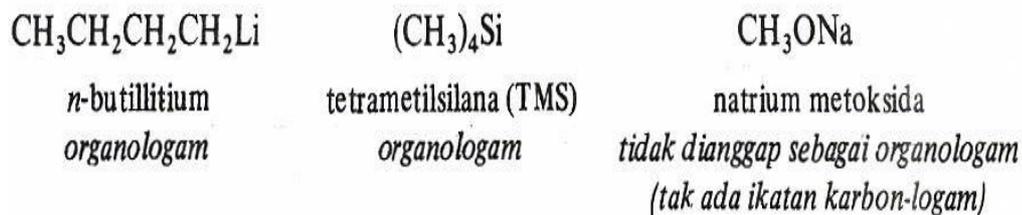
Soft skills/Karakter: Berfikir kritis

### A. PENDAHULUAN

Senyawa organologam merupakan senyawa dimana minimal terdapat satu atom karbon dari gugus organik yang berikatan langsung dengan logam. Istilah organologam biasanya didefinisikan agak longgar, dan senyawa yang mengandung ikatan karbon dengan fosfor, arsen, silikon, ataupun boron termasuk dalam katagori ini. Tetapi untuk senyawa yang mengandung ikatan antara atom logam dengan oksigen, belerang, nitrogen, ataupun dengan suatu halogen tidak termasuk sebagai senyawa organologam. Sebagai contoh suatu alkoksida seperti  $(C_3H_7O_4)Ti$  tidaklah termasuk senyawa organologam, karena gugus organiknya terikat pada Ti melalui atom oksigen. Sedangkan senyawa  $(C_6H_5)Ti(OC_3H_7)_3$  adalah senyawa organologam karena terdapat satu ikatan langsung antara karbon C dari gugus fenil dengan logam Ti. Dari bentuk ikatan pada senyawa organologam, senyawa ini dapat dikatakan sebagai jembatan antara kimia organik dan anorganik.

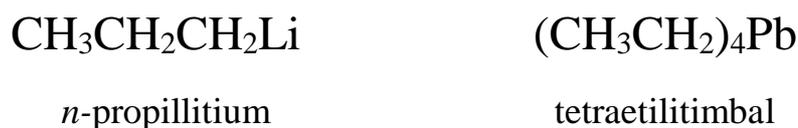
Suatu **senyawa organologam** ialah senyawa dalam mana terdapat karbon yang terikat langsung ke suatu logam (seperti raksa, seng, timbal

,magnesium dan litium) atau ke *metalloid-metalloid* tertentu (seperti silikon, arsen atau selen)

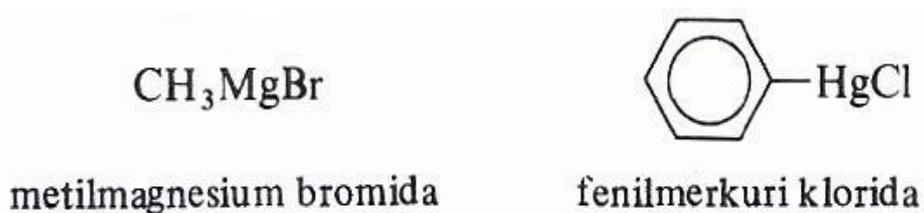


Senyawa organologam diberi nama menurut salah satu cara:

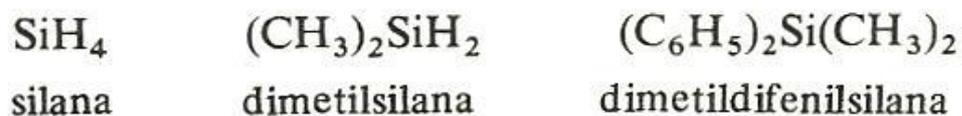
1. Diberi nama sebagai **alkilogam** (satu kata).



Jika logam itu terikat pada suatu anion anorganik maupun pada suatu atom karbon, maka senyawa itu diberi nama sebagai turunan garam anorganik.



2. Senyawa silikon dan beberapa metalloid lain diberi nama sebagai **turunan (derivat) hibrida**.



Sifat senyawa organologam yang umum ialah dimilikinya atom karbon yang lebih elektronegatif daripada kebanyakan logamnya. Terdapat beberapa kecenderungan jenis-jenis ikatan yang terbentuk pada senyawaan organologam:

a. Senyawaan ionik dari logam elektropositif

Senyawaan organo dari logam yang relatif sangat elektropositif umumnya bersifat ionik, tidak larut dalam pelarut organik, dan sangat reaktif terhadap udara dan air. Senyawa ini terbentuk bila suatu radikal pada logam terikat pada logam dengan keelektropositifan yang sangat tinggi, misalnya logam alkali atau alkali tanah.

Kestabilan dan kereaktifan senyawaan ionik ditentukan dalam satu bagian oleh kestabilan ion karbon. Garam logam ion-ion karbon yang kestabilannya diperkuat oleh delokalisasi elektron lebih stabil walaupun masih relatif reaktif. Adapun contoh gugus organik dalam garam-garaman tersebut seperti  $(C_6H_5)_3CNa^+$  dan  $(C_5H_5)_2Ca^{2+}$ .

b. Senyawa yang memiliki ikatan  $-\sigma$  (sigma)

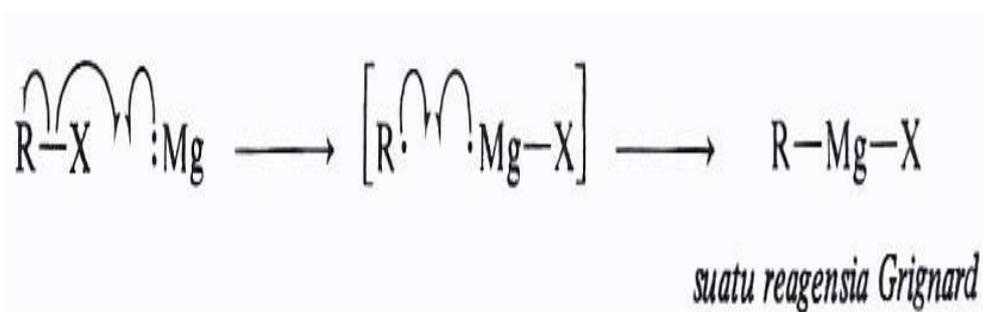
Senyawaan organo dimana sisa organiknya terikat pada suatu atom logam dengan suatu ikatan yang digolongkan sebagai ikatan kovalen (walaupun masih ada karakter-karakter ionik dari senyawaan ini) yang dibentuk oleh kebanyakan logam dengan keelektropositifan yang relatif lebih rendah dari golongan pertama di atas, dan sehubungan dengan beberapa faktor berikut:

1. Kemungkinan penggunaan orbital d yang lebih tinggi, seperti pada  $SiR_4$  yang tidak tampak dalam  $CR_4$ .
2. Kemampuan donor alkil atau aril dengan pasangan elektron menyendiri.
3. Keasaman Lewis sehubungan dengan kulit valensi yang tidak penuh seperti ada  $BR_2$  atau koordinasi tak jenuh seperti  $ZnR_2$ .

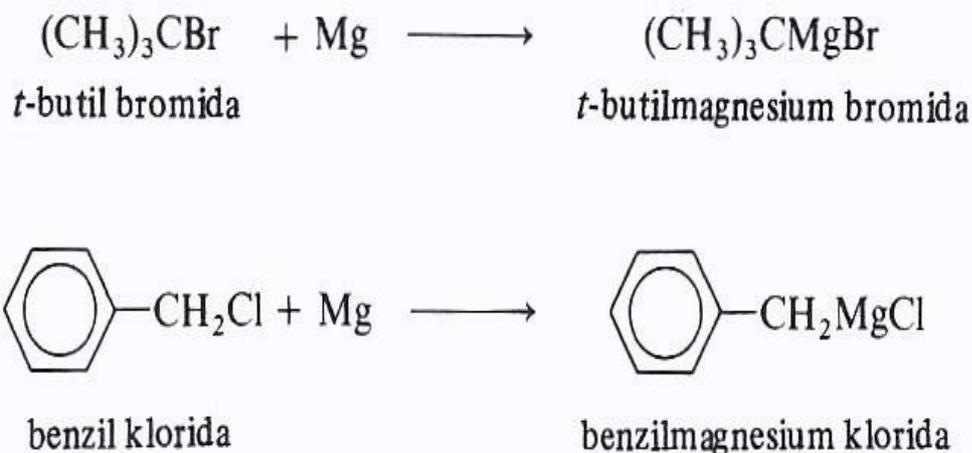
4. Pengaruh perbedaan keelektronegatifan antara ikatan logam-karbon (M-C) atau karbon-karbon (C-C).

## B. Organomagnesium Halida: Reagensia Grignard

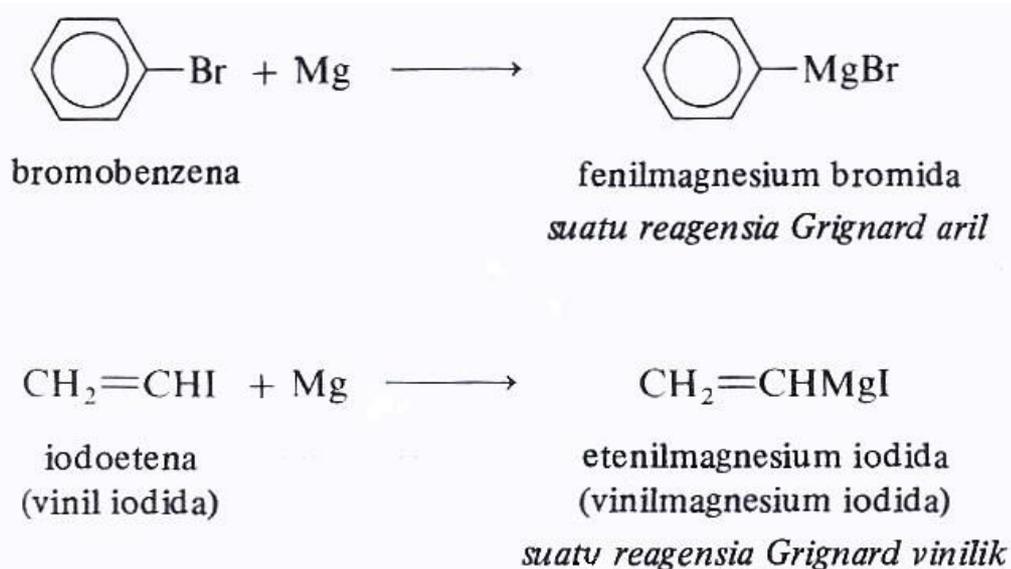
Salah satu kelompok reagensia yang paling bermanfaat dalam sintesis organik adalah organomagnesium halida (RMgX). Senyawa-senyawa ini disebut **reagensia Grignard**. Victor Grignard, ahli kimia Perancis, memperoleh Hadiah Nobel dalam tahun 1912 untuk karyanya dalam kimia organologam. Reagensia Grignard adalah produk reaksi radikal-bebas setara logam magnesium dan suatu senyawa organohalogen dalam suatu pelarut eter.



Reaksi bersifat umum dan tidak terlalu bergantung pada sifat gugus R. Alkil halida primer, sekunder dan tersier, demikian pula halida alilik dan benzelik, semuanya membentuk reagensia Grignard.

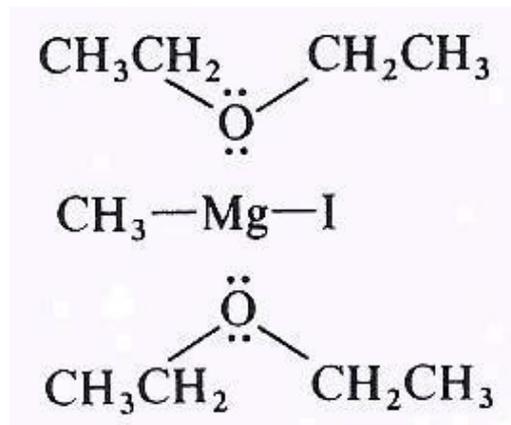


Halida aril dan vinilik (X pada karbon berikatan-rangkap) biasanya sangat lambat terhadap substitusi dan eliminasi nukleofilik. Senyawa-senyawa ini tidak sereaktif alkil halida terhadap magnesium, namun reagensia Grignard mereka masih dapat dibuat.



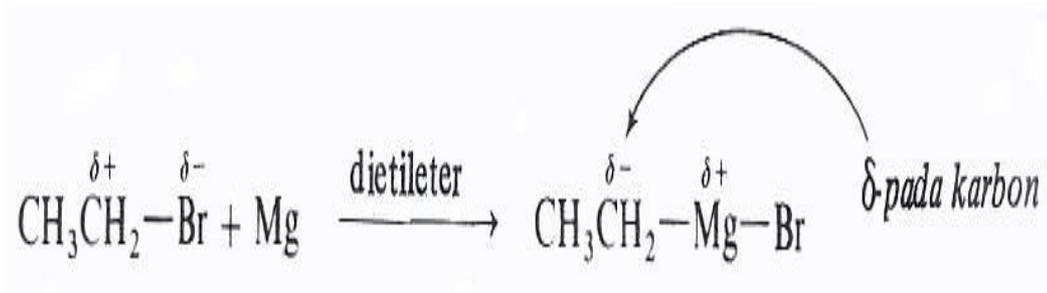
Organomagnesium halida tidak stabil kecuali bila senyawa ini disolvasi. Pelarut yang lazim untuk reagensia Grignard ialah dietil eter ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), yang tak-reaktif terhadap reagensia Grignard, tetapi yang dapat menyumbangkan

pasangan elektron menyendiri pada orbital kosong (dari) Mg. Gugus-gugus etilnya memberikan suatu lingkungan hidrokarbon, yang berperan sebagai pelarut bagi bagian alkil (dari) reagensia Grignard itu.

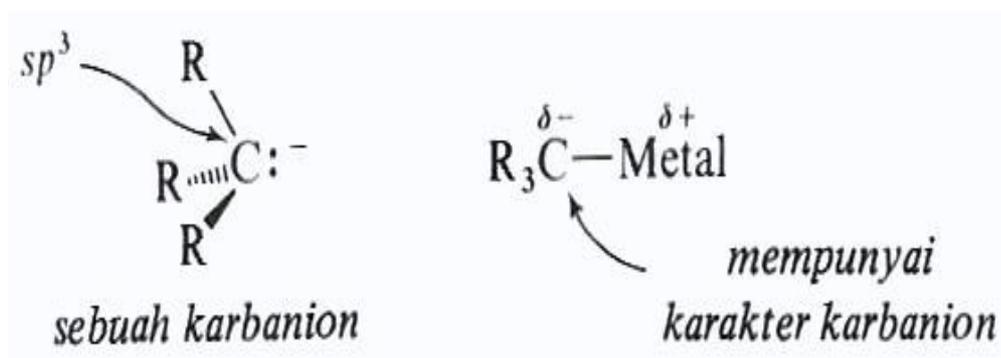


### Reaktivitas reagensia Grignard

Apakah yang unik dari reagensia Grignard? Dalam kebanyakan senyawa organik, karbon tidak mengemban muatan parsial apapun atau mengemban muatan positif parsial. Dalam suatu reagensia Grignard karbon terikat pada suatu unsur elektropositif, dan karena itu mengemban suatu *muatan negatif parsial*



Pada umumnya memang benar bahwa karbon lebih elektronegatif dan mengemban muatan negatif parsial, bila atom karbon itu terikat pada sebuah atom logam. Suatu ion dengan atom karbon bermuatan negatif disebut **karbanion**. Oleh karena itu, karbon yang terikat pada sebuah atom logam mempunyai **karakter karbanion**.

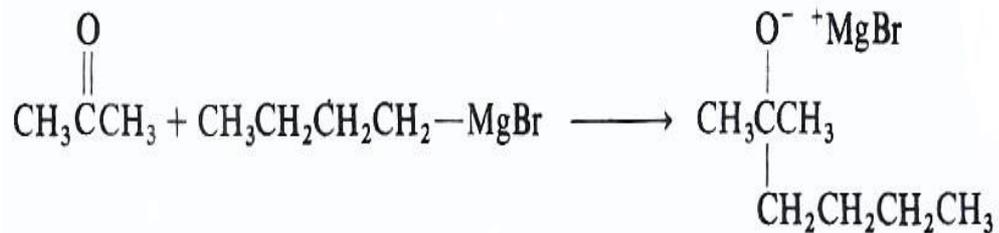
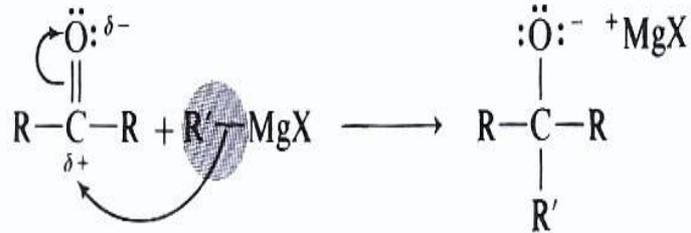


Karbanion termasuk dalam salah satu kelompok basa yang kuat yang dijumpai dalam laboratorium. Karena reagensia Grignard mempunyai karbon yang negatif sebagian, maka bagian alkil atau aril itu (1) bersifat *basa yang sangat kuat*, dan (2) dapat bertindak sebagai suatu *nukleofil*.

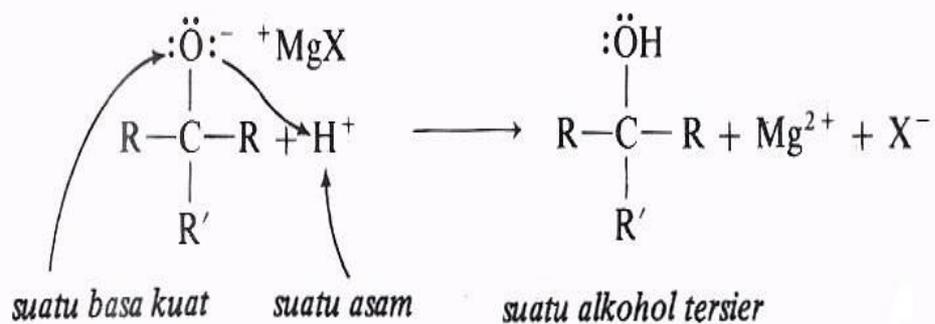
Reaksi terpenting reagensia Grignard ialah reaksi dengan senyawa karbonil. Dalam suatu gugus karbonil (C=O) elektron dalam ikatan karbon-oksigen (sigma dan pi) ditarik ke arah oksigen yang bermuatan elektromagnetik. Karbon gugus karbonil, yang mempunyai muatan parsial, diserang oleh karbon reagensia Grignard yang nukleofilik itu. Persamaan di bawah ini menunjukkan bagaimana reagensia Grignard bereaksi dengan keton. (Perhatikan bahwa reaksi ini bukan reaksi radikal-bebas. Bila reagensia menyerang sebuah gugus karbonil elektron bergerak dalam pasangan-pasangan bukan sebagai elektron tunggal).

### Reaksi $RmgX$ dengan keton:

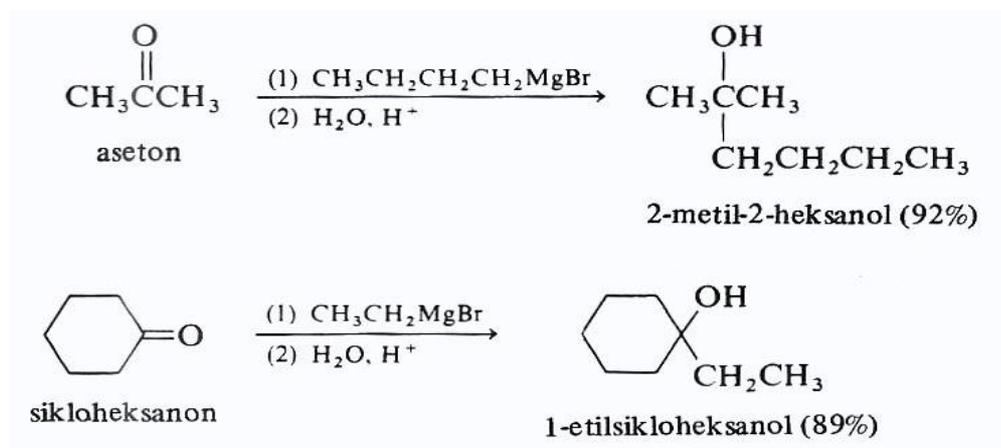
Umum:



Produk reaksi  $RMgX$  dengan keton ialah garam magnesium dari suatu alkohol. Bila diolah dengan air atau asam dalam air, garam magnesium ini akan menghasilkan alkohol dan garam magnesium campur. Produk reaksi suatu keton dengan reagensia Grignard, setelah dihidrolisis, ialah suatu *alkohol tersier*.

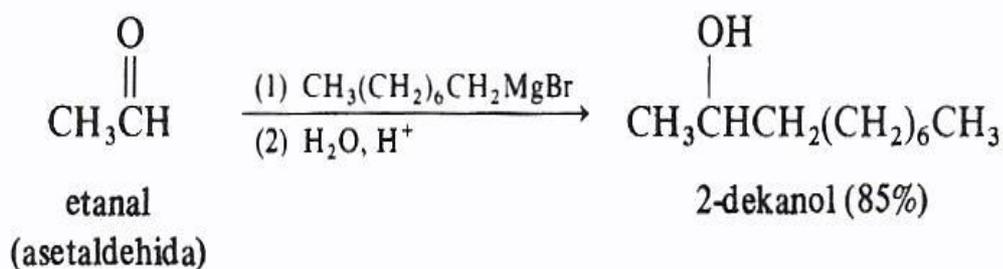
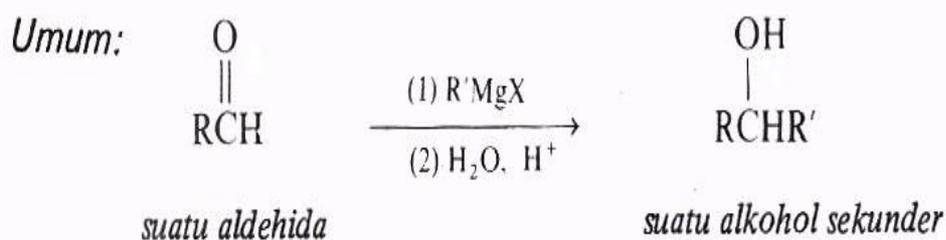


Meskipun mereka merupakan reaksi berderetan dan terpisah, biasanya kedua tahap reaksi Grignard digabung menjadi satu permainan

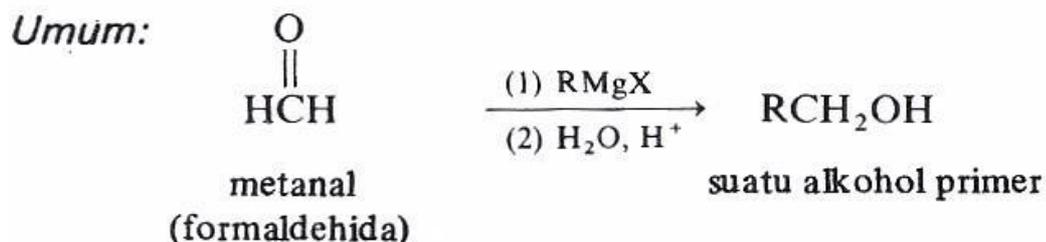


Tak hanya keton, tetapi hampir semua senyawa yang mengandung gugus karbonil (aldehida, ester, karbon dioksida, dan sebagai) bereaksi dengan reagensia Grignard. Menilik hal ini reaksi Grignard tak ternilai harganya bagi ahli kimia organik sintesis untuk membina kerangka karbon yang rumit dari kerangka yang lebih sederhana. Beberapa contoh reaksi antara reagensia Grignard dan aldehida, yang menghasilkan *alkohol sekunder* adalah:

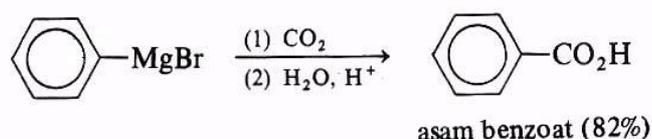
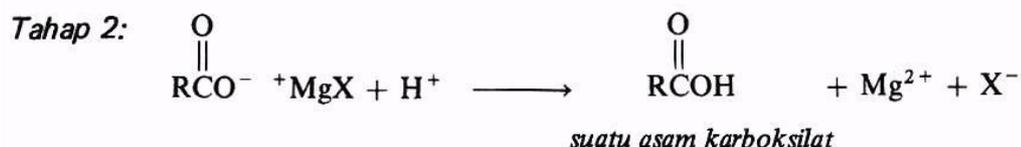
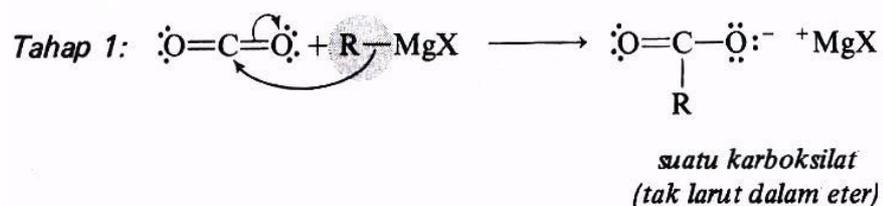
### Reaksi $\text{RMgX}$ dengan aldehida:



Suatu kekecuali terhadap aturan umum bahwa reaksi Grignard menghasilkan alkohol sekunder, ialah reaksi formaldehida. Aldehida ini menghasilkan *alkohol primer* dalam reaksi Grignard itu.



Reaksi antara reagensia Grignard dengan karbon dioksida (sering sebagai es kering) tidak menghasilkan alkohol, melainkan suatu *garam magnesium karboksilat*. Garam magnesium ini tidak larut dalam eter yang digunakan sebagai pelarut dalam reaksi Grignard; oleh karena itu hanya salah satu dari kedua ikatan pi (dari CO<sub>2</sub>). Yang bereaksi. Bila garam magnesium yang tak larut itu diolah dengan larutan asam, akan diperoleh *asam karboksilat*.

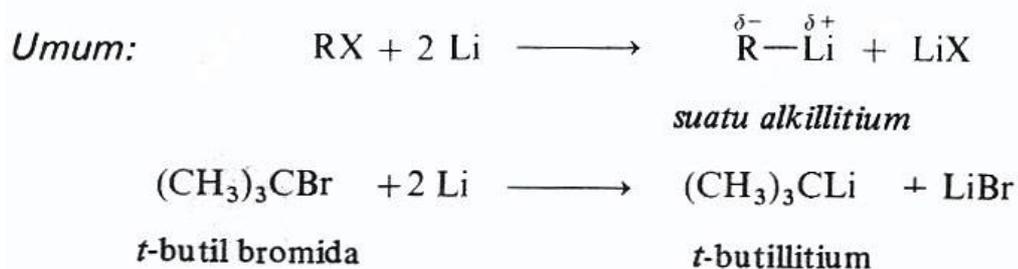


Tabel 6.1 mengikhtisarkan reaksi-reaksi Grignard yang dibahas diatas

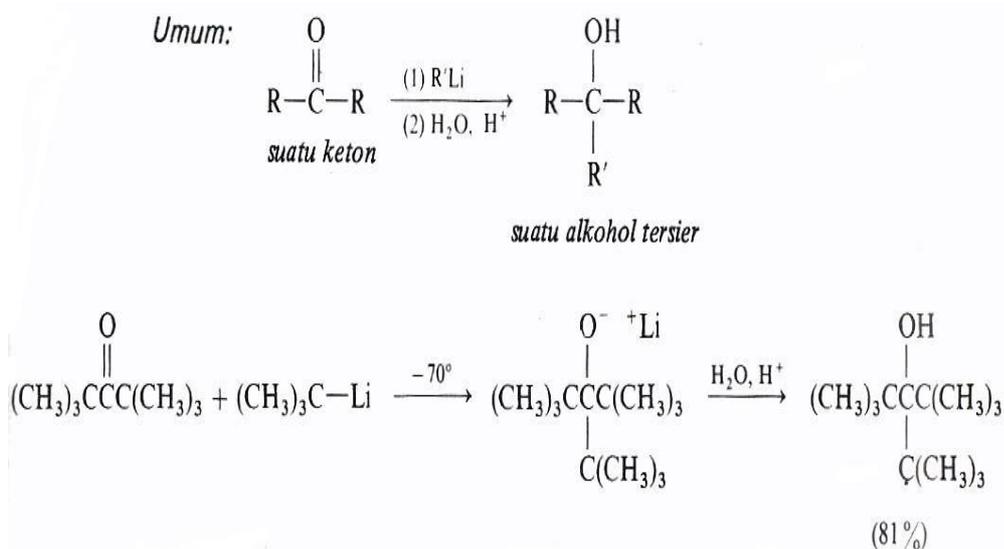
TABEL 6.1 Beberapa produk sintesis Grignard <sup>a</sup>		
Senyawa karbonil	$\xrightarrow[\text{(2) H}_2\text{O, H}^+]{\text{(1) RMgX}}$	Produk
$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{HCH} \end{array}$		$\text{RCH}_2\text{OH}$ sebuah alkohol primer
$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{R}'\text{CH} \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{RCHR}' \end{array}$ sebuah alkohol sekunder
$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{R}'\text{CR}'' \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{R}'\text{CR}'' \\   \\ \text{R} \end{array}$ sebuah alkohol tersier
$\text{CO}_2$		$\text{RCO}_2\text{H}$ sebuah asam karboksilat

### C. Senyawa Organologam Lain

Reagensia Grignard hanyalah satu tipe dari sejumlah besar senyawa organologam yang berguna. **Reagensia litium**, senyawa organologam tipe lain, dibuat dengan mereaksikan logam litium dengan suatu alkil halida dalam suatu hidrokarbon atau eter sebagai pelaku.



Dalam banyak hal reagensia litium bersifat sama dengan reagensia Grignard, dan reaksinya pun serupa. Hanya saja ikatan C–Li lebih memiliki karakter ion daripada ikatan C–Mg, karena litium lebih elektro positif daripada magnesium. Sebagai nukleofil reagensia litium lebih reaktif sebagai nukleofil daripada reagensia Grignard karena karbon yang mengikat Li dalam ikatan C–Li lebih negatif.



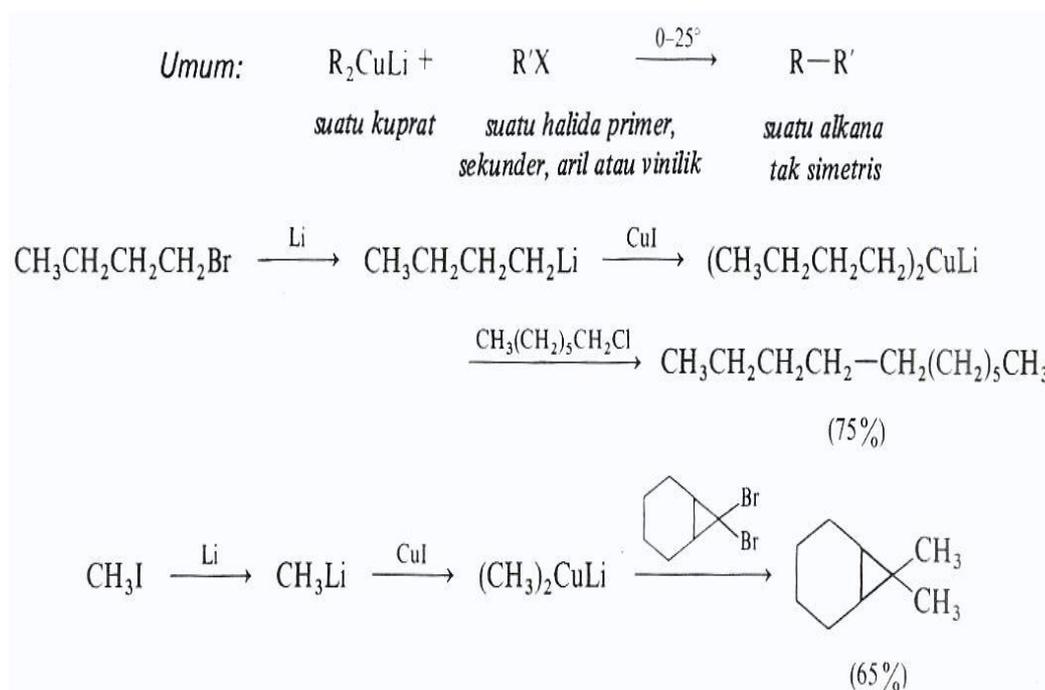
#### D. Reagensia Litium Dialkilkuprum

Reagensia Litium dialkilkuprum, yang juga dinamai **kuprat** (cuprates) disintesis dari suatu alkallitium dan tembaga (I) halida, seperti CuI



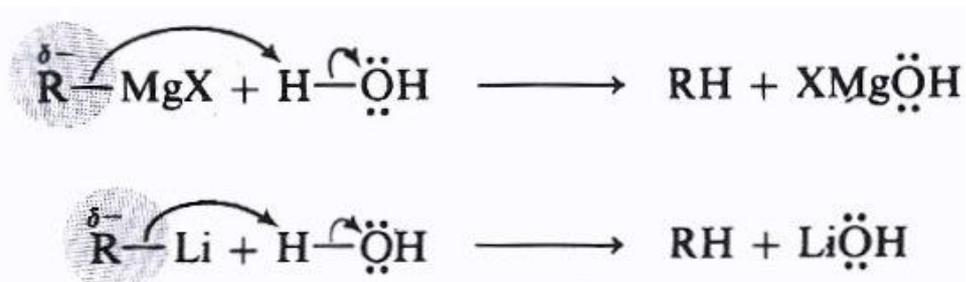
Reagensia ini terutama berguna dalam mensintesis *alkana tak simetris* dari tipe R–R', dengan R berasal dari kuprat itu dan R' dari suatu senyawa

organohalogen. Gugus R' dalam halida itu dapat berupa gugus alkil primer atau sekunder, atau dapat juga gugus vinil atau aril. Gugus R dalam  $R_2CuLi$  dapat berupa hampir setiap gugus alkil atau aril.



### Reaksi Senyawa Organologam dengan Hidrogen Asam

Telah dibahas bagaimana senyawa organologam dapat bertindak sebagai nukleofilik. Banyak senyawa organologam, seperti reagensia Grignard dan reagensia litium, juga bersifat basa yang sangat kuat. Sebuah hidrogen yang dapat direbut dari dalam suatu senyawa oleh suatu reagensia Grignard disebut *hidrogen asam* (acidic hydrogen) dalam hubungan dengan reagensia Grignard itu. Reagensia Grignard dan reagensia litium bereaksi dengan cepat dengan senyawa yang mempunyai hidrogen asam, dengan menghasilkan hidrokarbon dan garam logam.



Reagensia Grignard dan reagensia litium bersifat basa lebih kuat daripada  $^-\text{OH}$ ,  $^-\text{OR}$ ,  $^-\text{HN}_2$  ataupun  $\text{RC}\equiv\text{C}^-$ . Oleh karena itu tipe hidrogen yang bersifat asam terhadap  $\text{RMgX}$  atau  $\text{RLi}$  ialah H apa saja yang terikat pada *oksigen*, *nitrogen* ataupun suatu *karbon berhibridasi  $-sp$* .

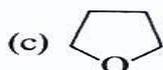
*Beberapa struktur yang mengandung hidrogen yang bersifat asam terhadap  $\text{RMgX}$  atau  $\text{RLi}$ :*



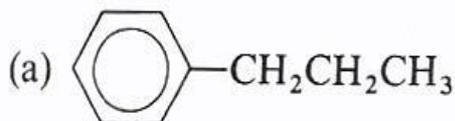
Percabangan utama (dari) reaktivitas  $\text{RMgX}$  dan  $\text{RLi}$  terhadap hidrogen asam adalah bahwa (1) campuran reaksi Grignard ataupun litium haruslah bebas dari air, alkohol dan senyawa lain berhidrogen-asam (kecuali bila memang diinginkan suatu alkana sebagai produk), dan (2) adanya gugus fungsional tertentu dalam suatu senyawa organohalogen tidak memungkinkan terbentuknya reagensia Grignard atau litium, yang stabil.

### E. SOAL LATIHAN

1. Dari senyawa di bawah ini mana yang akan merupakan pelarut yang sesuai untuk satuan reagensia Grignard?

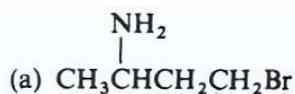


2. Sarankan suatu sintesis Grignard (dari) 1-sikloheksil-etanol, dengan menggunakan bromosikloheksana dan suatu aldehida
3. Sarankan sintesis untuk



Dari senyawa yang mengandung enam atom karbon atau kurang (terdapat lebih dari satu jawaban yang benar)

4. Senyawa mana di bawah ini yang tak dapat digunakan untuk membuat reagensia Grignard? Jelaskan



5. Sarankan Reagensia-reagensia untuk perubahan:



## BAB V

# SENYAWA AROMATIS POLISIKLIK DAN HETEROSIKLIK

**Learning Outcomes (Capaian Pembelajaran) terkait KKNI :**

Berfikir kritis untuk memahami senyawa aromatis polisiklik, heterosiklik, kegunaan, tatanama, sintesa, kereaktifan dan reaksi-reaksi kimia.

Soft skills/Karakter: Berfikir kritis

### A. PENDAHULUAN

Senyawa aromatis yang paling sederhana adalah benzena. Senyawa aromatis lain dapat dikelompokkan dalam dua kelas: senyawa polisiklik dan heterosiklik. Hidrokarbon aromatis polisiklik dan derivatnya berbentuk zat padat. Naftalena digunakan sebagai pengusir ngengat, dan derivatnya dipakai dalam bahan bakar motor dan pelumas. Senyawa aromatis polisiklik digunakan secara luas sebagai zat antara sintetik. Senyawa aromatis polisiklik dirujuk sebagai senyawa aromatis polinuklir, cincin terpadu atau cincin mampat. Ciri-ciri senyawa ini menggunakan atom-atom karbon tertentu secara bersama-sama.

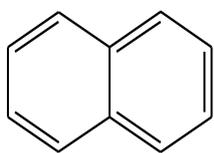
Senyawa aromatis heterosiklik banyak terdapat di alam seperti morfina golongan alkaloid, asam-asam nukleat dan beberapa senyawa lain yang penting secara biologis. Senyawa heterosiklik adalah senyawa siklik yang atom-atom cincinnya terdiri dari dua atau lebih unsur yang berlainan. Cincin ini apabila bersifat aromatis maka termasuk senyawa aromatis heterosiklik.

## B. SENYAWA AROMATIS POLISIKLIK

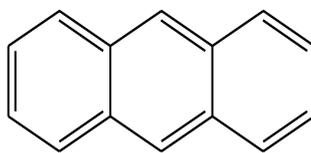
Suatu sistem cincin monosiklik bersifat aromatik, terdapat tiga kriteria yang harus dipenuhi:

1. Tiap atom dalam sistem cincin harus mempunyai suatu orbital  $p$  yang tersedia untuk pengikatan.
2. Sistem cincin harus datar
3. Harus terdapat  $(4n + 2)$  elektron pi dalam sistem cincin itu (aturan (Hückel))

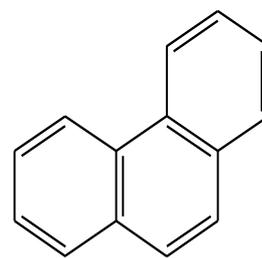
Aturan Hückel, yang disusun untuk sistem-sistem monosiklik, juga berlaku untuk sistem polisiklik, dalam mana karbon  $sp^2$  bersifat periferal, atau pada pinggir luar dari sistem cincin itu. Dalam senyawa polisiklik, banyaknya elektron pi mudah dihitung bila digunakan rumus Kekulé.



10 elektron pi  
( $n = 2$ )



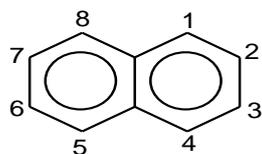
14 elektron pi  
( $n = 3$ )



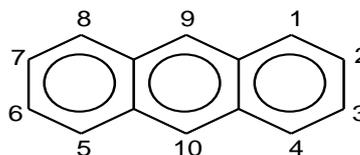
14 elektron pi  
( $n = 3$ )

### TATA NAMA SENYAWA POLISIKLIK AROMATIS

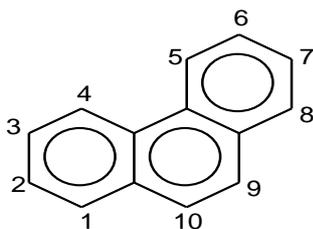
- Sistem cincin senyawa polisiklis aromatis mempunyai nama khusus yang bersifat individual.
- Penomoran ditetapkan berdasarkan perjanjian, dan tidak berubah dengan adanya substituen.



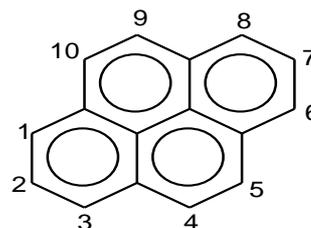
naftalena



antrasena

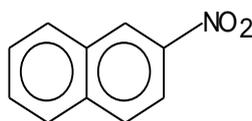
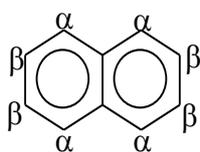
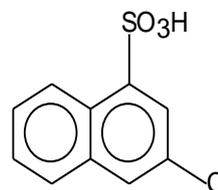
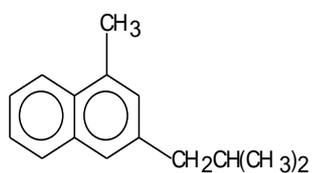


fenantrena

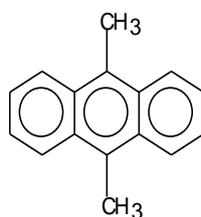


pirena

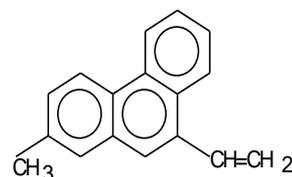
- Pada naftalena monosubstitusi, posisi substituen dapat juga dinyatakan oleh huruf Yunani. Posisi yang berdekatan dengan karbon-karbon pertemuan cincin disebut posisi  $\alpha$ , sedangkan pada posisi berikutnya adalah posisi  $\beta$ .

 $\beta$ -nitro naftalenaasam *m*-kloronaftalensulfonat  
(*m* = *meta*)

3-isobutil-1-metilnaftalena

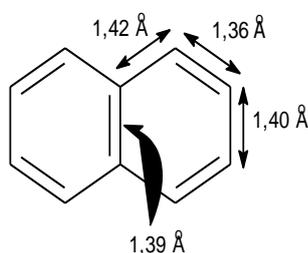


9,10-dimetilantrasena

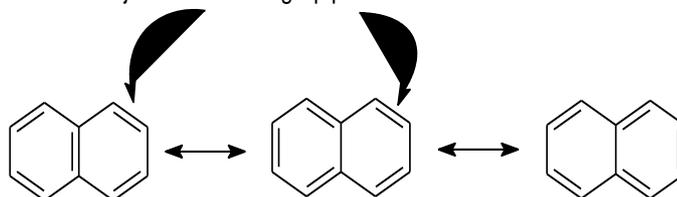


2-metil-9-vinilfenantrena

Dalam benzena, semua panjang ikatan C-C sama, akibat proses delokalisasi atau resonansi ikatan  $\pi$  yang sempurna. Dalam senyawa polisiklis aromatis, panjang ikatan karbon-karbon tidak semuanya sama. ikatan karbon-karbon pada naftalena yang lebih mempunyai karakter ikatan rangkap adalah ikatan antara karbon 1 dan karbon 2. Hal ini merupakan penjelasan dari fakta percobaan yang menunjukkan bahwa reaksi-reaksi yang khas untuk ikatan rangkap terjadi pada posisi karbon 1-karbon 2.

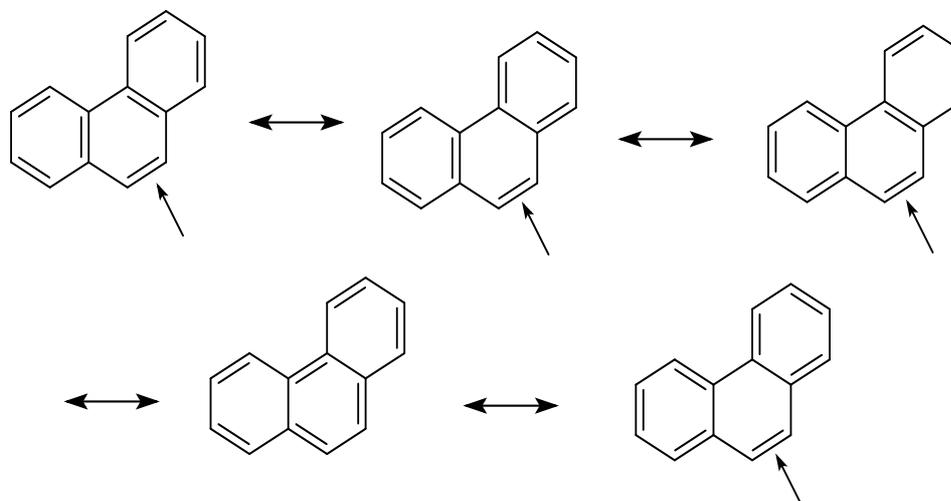


dari tiga struktur resonansi naftalena, dua diantaranya menunjukkan ikatan rangkap pada karbon 1- karbon 2



## FENANTRENA

Dari lima struktur resonansi fenantrena, terdapat empat di antaranya yang mempunyai ikatan rangkap pada posisi ikatan karbon 9 dan karbon 10. Dengan demikian, posisi ikatan karbon 9 dan karbon 10 mempunyai karakter ikatan rangkap lebih besar. Hal ini sejalan dengan fakta percobaan yang menunjukkan reaksi-reaksi khas ikatan rangkap pada fenantrena selalu terjadi pada posisi karbon 9- karbon 10. Misalnya, reaksi adisi ikatan rangkap yang khas pada alkena terjadi pada fenantrena di posisi 9-10.

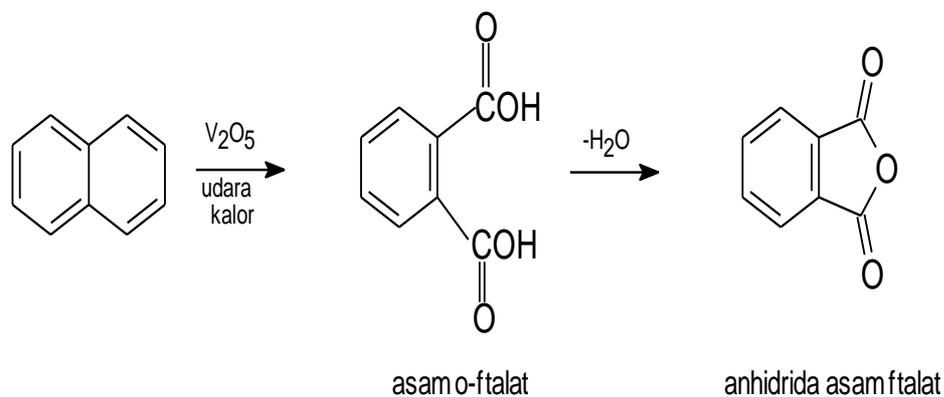


## REAKSI-REAKSI SENYAWA POLISIKLIK AROMATIS

### REAKSI OKSIDASI

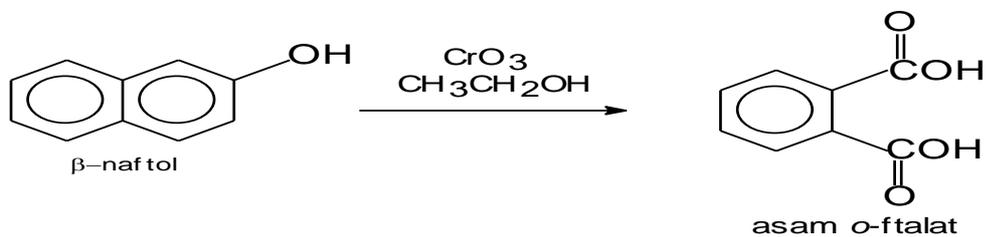
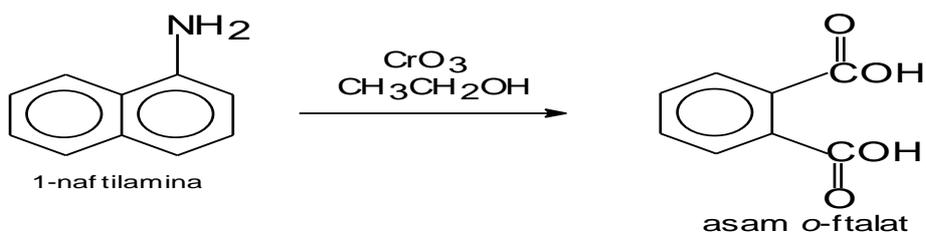
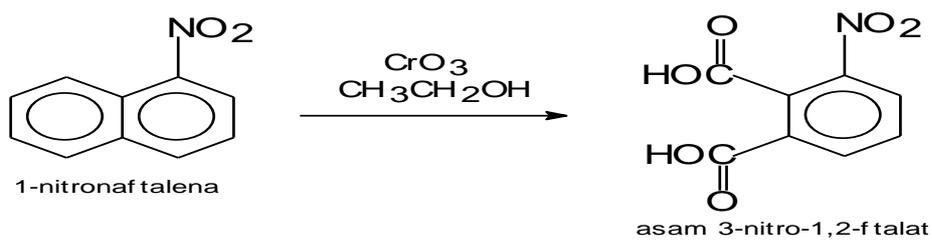
Reaksi oksidasi pada senyawa aromatis polisiklis lebih mudah berlangsung daripada benzena. Reaktivitas yang lebih besar tersebut disebabkan oleh senyawa polisiklis aromatis dapat bereaksi hanya pada salah satu cincin, sehingga masih mempunyai setidaknya satu cincin benzena yang masih utuh, baik dalam struktur zat antara maupun produknya.

Kation benzilik, anion benzilik, dan radikal bebas benzilik semuanya terstabilkan secara resonansi dengan cincin benzena. Akibatnya posisi benzilik merupakan letak kereaktifan dalam berbagai reaksi, termasuk oksidasi. Semua senyawa polisiklik aromatis, apapun jenis alkilnya, dapat dioksidasi pada posisi benzilik menghasilkan gugus karboksil.



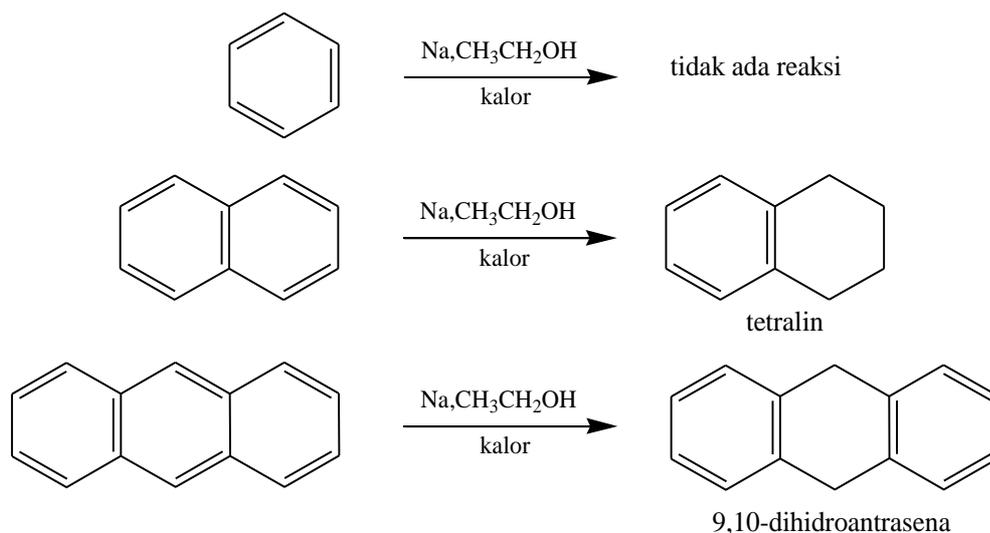
### REAKSI NAFTALEN TERSUSTITUSI

Naftalena tersubstitusi dapat dioksidasi pada bagian cincin yang lebih aktif.

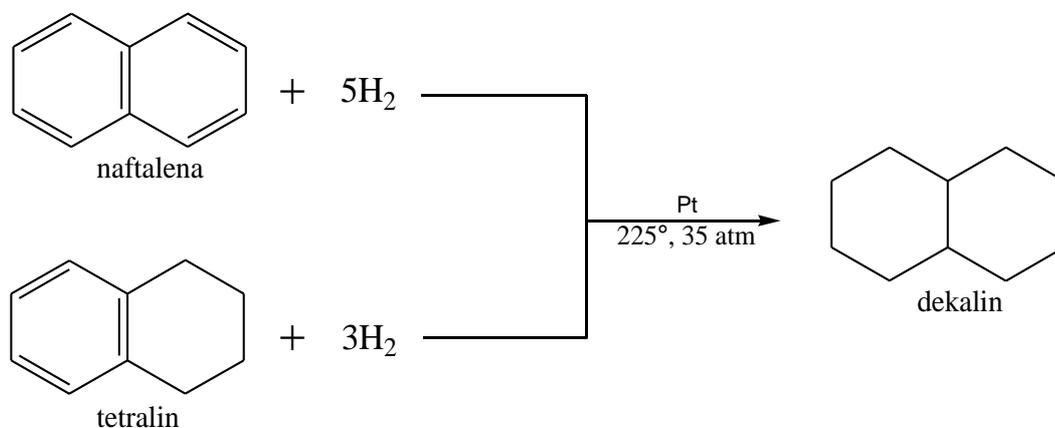


## REAKSI REDUKSI

Berbeda dengan benzena, senyawa polisiklik dapat dihidrogenasi parsial tanpa kalor dan tekanan, atau dapat direduksi dengan natrium dan etanol.

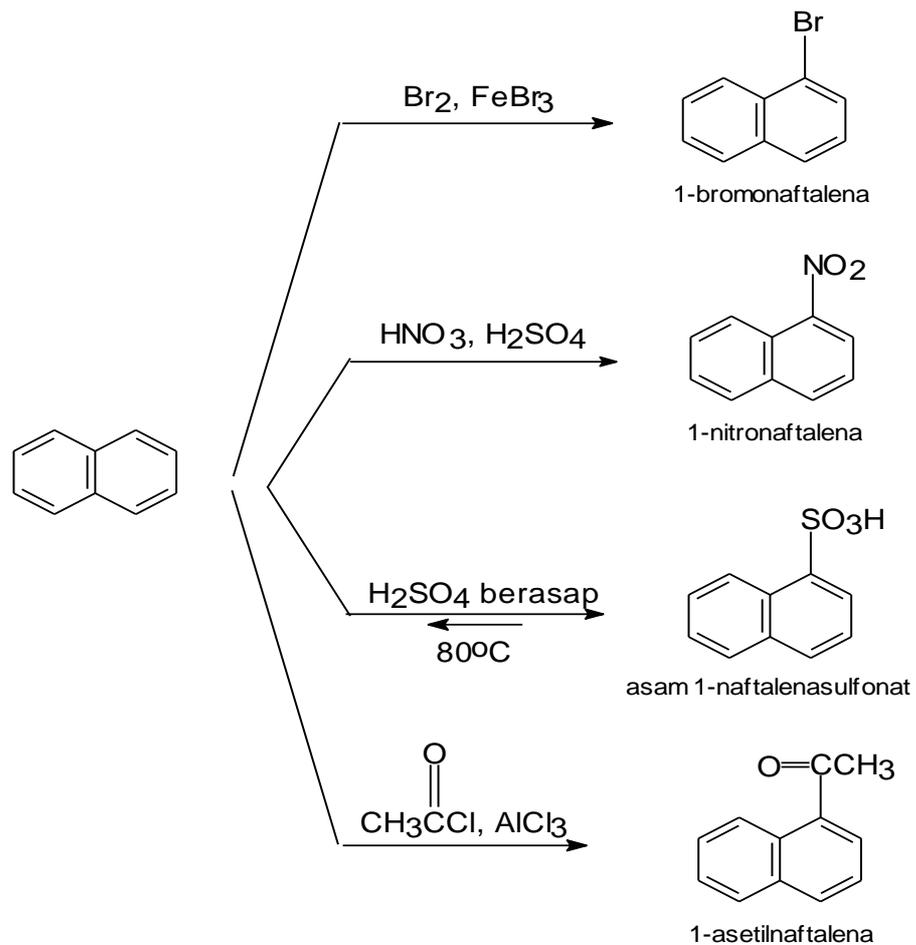


Sistem-sistem cincin yang tereduksi sebagian (parsial) masih mengandung satu cincin benzena atau lebih. Sebagian besar karakter aromatik dari sistem cincin asli telah dipertahankan dalam produk-produk tereduksi sebahagian ini. Untuk menghidrogenisasi aromatik polisiklik dengan lengkap tentu saja memerlukan kalor dan tekanan, sama seperti yang diperlukan oleh benzena.



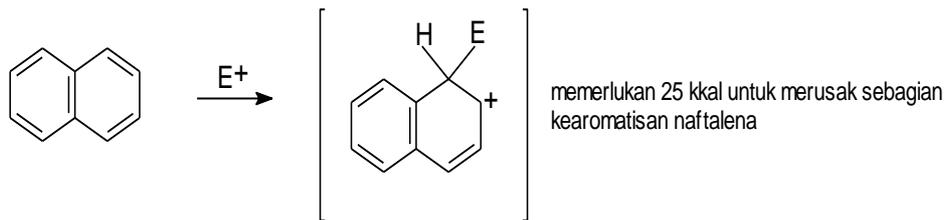
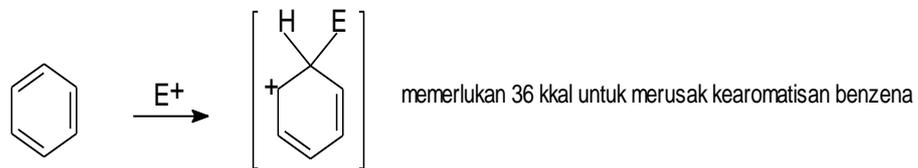
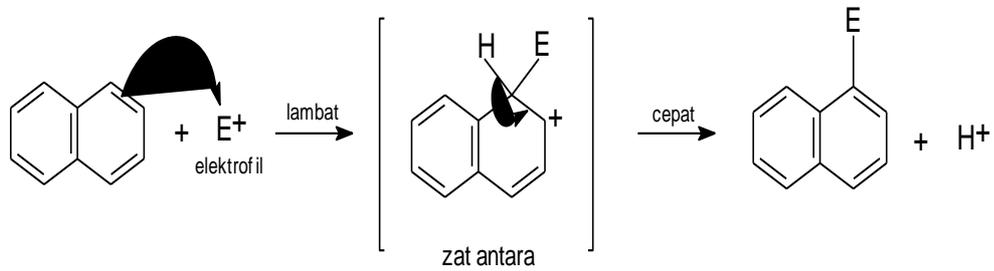
## REAKSI SUBSTITUSI

- Pada naftalena, substitusi elektrofilik dapat berlangsung pada posisi  $\alpha$  (1) atau  $\beta$  (2), walaupun demikian, sebagian besar reaksi berlangsung pada posisi



## MEKANISME SUBSTITUSI ELEKTROFILIK

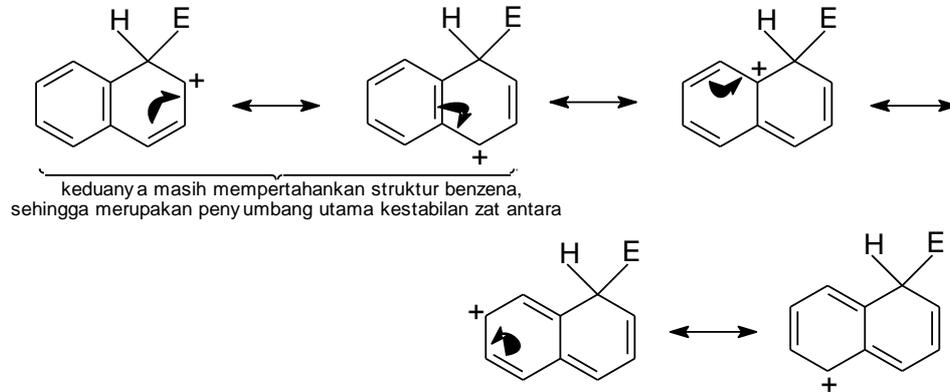
Bila dibandingkan dengan benzena, maka zat antara pada substitusi elektrofilik naftalena lebih disukai atau berenergi lebih rendah, karena masih mempunyai struktur cincin benzena yang utuh, jadi substitusi elektrofilik pada naftalena lebih mudah dari benzena.



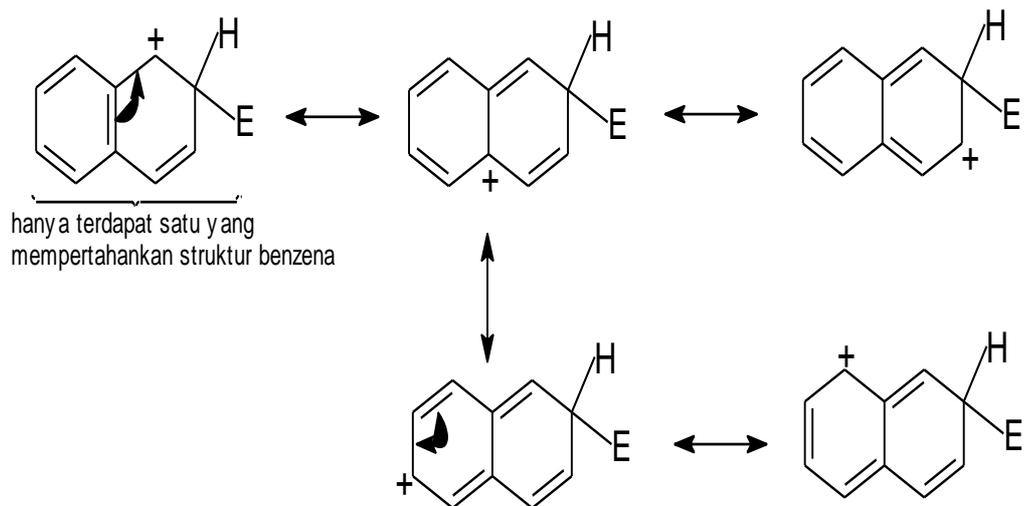
### SUBSTITUSI $\alpha$ ATAU $\beta$

- Jumlah struktur resonansi zat antara substitusi  $\alpha$  dan  $\beta$  sama.
- Struktur resonansi zat antara yang menghasilkan substitusi pada posisi  $\alpha$  mempunyai dua struktur benzenoid, dan jika substitusi berlangsung pada posisi  $\beta$ , hanya terdapat satu struktur resonansi benzenoid.
- Struktur zat antara substitusi  $\alpha$  lebih stabil dari substitusi  $\beta$ .
- substitusi naftalena pada posisi  $\alpha$  lebih disukai dari substitusi pada posisi  $\beta$ .

Struktur-struktur resonansi zat antara untuk substitusi  $\alpha$ :

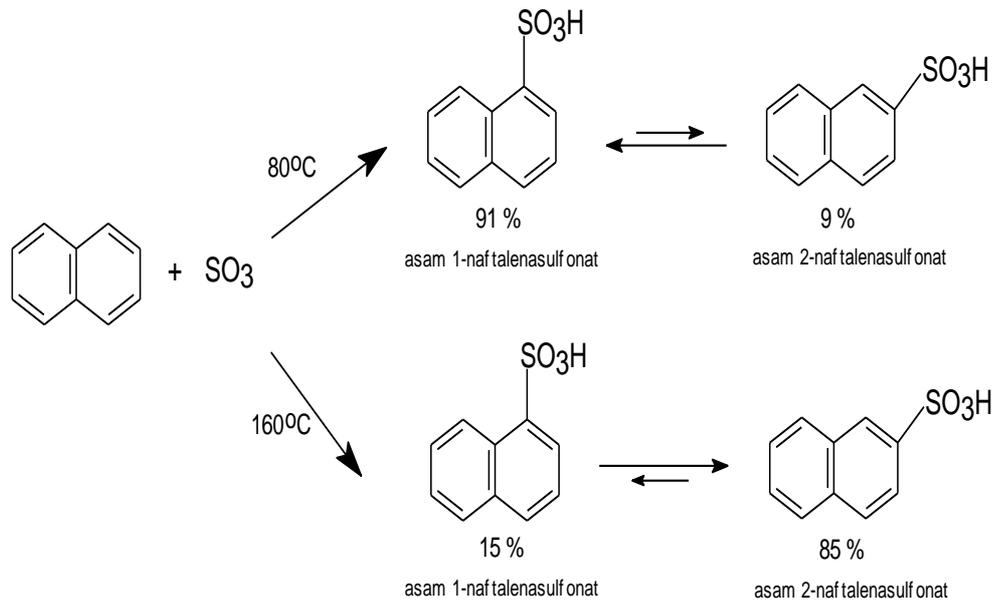


Struktur-struktur resonansi zat antara untuk substitusi  $\beta$ :



### SULFONASI NAFTALEN

- Pada temperatur tinggi ( $160^{\circ}\text{C}$ ), naftalena dapat disulfonasi pada posisi  $\beta$ , sedangkan pada temperatur rendah, naftalena tersulfonasi pada posisi  $\alpha$ .
- Asam 1-naftalenasulfonat merupakan produk kendali kinetika. asam 2-naftalenasulfonat merupakan produk kendali termodinamika.



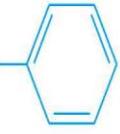
## SUBSTITUSI ELEKTROFILIK KEDUA

Faktor yang dipertimbangkan :

- ❑ Saat substituen yang telah terdapat pada naftalena, substituen yang merupakan gugus pengaktivasi cincin akan mengaktifkan cincin terutama pada cincin tempat terdapatnya gugus pengaktivasi tersebut. Dengan demikian posisi substitusi kedua akan berlangsung pada cincin yang mengikat substituen pertama. Sebaliknya, substituen yang bersifat mendeaktivasi cincin akan mendeaktivasi cincin terutama pada cincin tempat terikatnya substituen tersebut. Oleh karena itu, serangan elektrofilik akan lebih memilih pada cincin yang tidak terdapat substituen.
  
- ❑ Posisi substituen pada naftalena. Bila naftalena telah mengikat suatu gugus pengaktivasi pada posisi 1, maka sebagian besar substitusi berlangsung pada posisi 4, tetapi bila gugus pengaktivasi tersebut berada pada posisi 2, maka sebagian besar substitusi berlangsung pada posisi 1. Pada kondisi naftalena telah mengikat suatu gugus pendeaktivasi pada posisi 1, maka substitusi berlangsung pada posisi 8, sedangkan bila gugus pendeaktivasi

tersebut terikat pada posisi 2, maka substitusi sebagian besar berlangsung pada posisi 5.

#### GUGUS PENGAKTIVASI PENDEAKTIVASI CINCIN

$\pi$ Donors	$\sigma$ Donors	Halogens	Carbonyls	Other
$\text{--}\ddot{\text{N}}\text{H}_2$ $\text{--}\ddot{\text{O}}\text{H}$ $\text{--}\ddot{\text{O}}\text{R}$ $\text{--}\ddot{\text{N}}\text{HCOCH}_3$	$\text{--R}$ (alkyl)  (aryl)	$\text{--F}$ $\text{--Cl}$ $\text{--Br}$ $\text{--I}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{--C--R} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{--C--OH} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{--C--OR} \end{array}$	$\text{--SO}_3\text{H}$ $\text{--C}\equiv\text{N}$ $\text{--NO}_2$ $\text{--NR}_3^+$
ortho, para-directing			meta-directing	
← ACTIVATING			DEACTIVATING →	

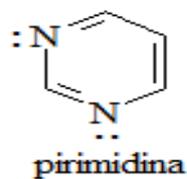
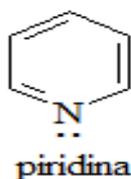
### C. SENYAWA HETEROSIKLIK AROMATIS

Menurut Erich Huckel, suatu senyawa yang mengandung cincin beranggota lima atau enam bersifat aromatik jika:

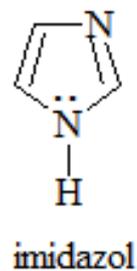
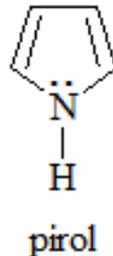
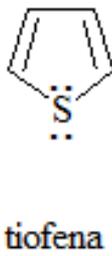
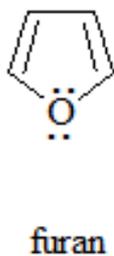
- semua atom penyusunnya terletak dalam bidang datar (planar)
- setiap atom yang membentuk cincin memiliki satu orbital 2p
- memiliki elektron pi dalam susunan siklik dari orbital-orbital 2p sebanyak  $4n+2$  ( $n= 0, 1, 2, 3, \dots$ )

Di samping benzena dan turunannya, ada beberapa jenis senyawa lain yang menunjukkan sifat aromatik, yaitu mempunyai ketidakjenuhan tinggi dan tidak menunjukkan reaksi-reaksi seperti alkena. Senyawa benzena termasuk dalam golongan senyawa **homosiklik**, yaitu senyawa yang memiliki hanya satu jenis atom dalam sistem cincinnya.

Terdapat senyawa **heterosiklik**, yaitu senyawa yang memiliki lebih dari satu jenis atom dalam sistem cincinnya, yaitu cincin yang tersusun dari satu atau lebih atom yang bukan atom karbon. Sebagai contoh, piridina dan pirimidina adalah senyawa aromatik seperti benzena. Dalam piridina satu unit CH dari benzena digantikan oleh atom nitrogen yang terhibridisasi  $sp^2$ , dan dalam pirimidina dua unit CH digantikan oleh atom-atom nitrogen yang terhibridisasi  $sp^2$ .



Senyawa-senyawa heterosiklik beranggota lima seperti furan, tiofena, pirol, dan imidazol juga termasuk senyawa aromatik.

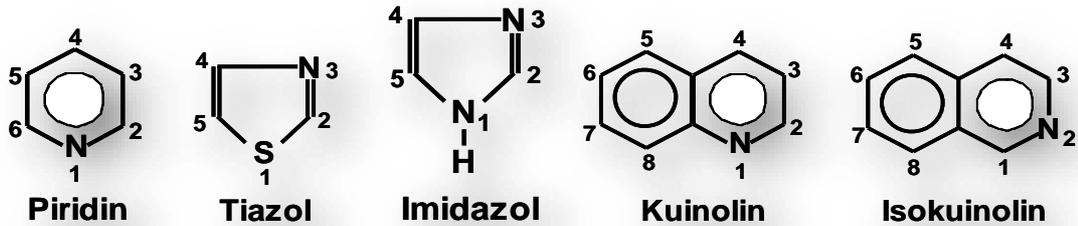


Agar suatu sistem cincin bersifat aromatik, terdapat tiga kriteria yang harus dipenuhi :

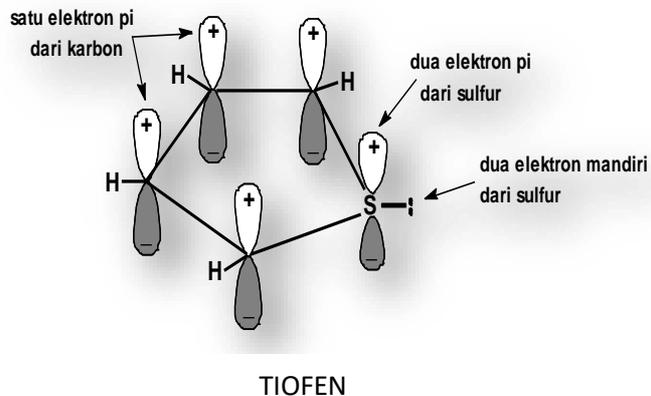
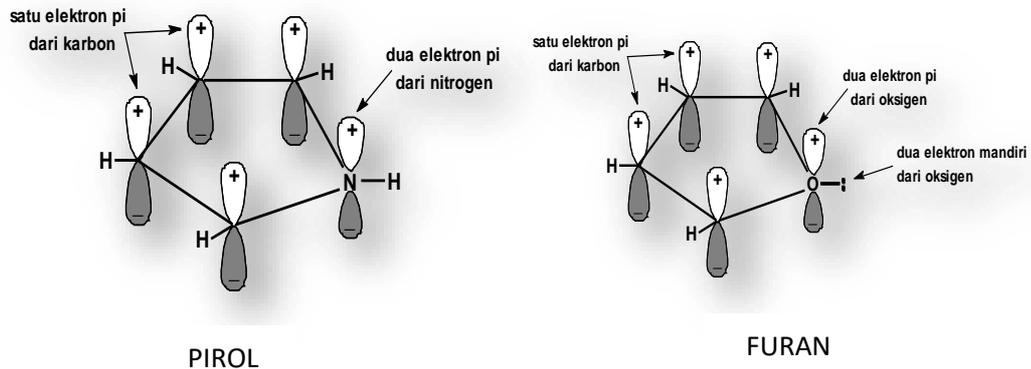
1. Sistem cincin mengandung elektron  $\pi$  ( $\pi$ ) yang terdelokalisasi (terkonyugasi).
2. Sistem cincin harus datar (planar), berhibridisasi  $sp^2$ .

3. Harus terdapat  $(4n + 2)$  elektron  $\pi$  dalam sistem cincin (aturan Huckel).

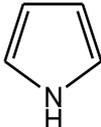
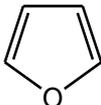
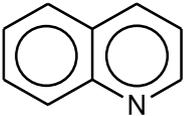
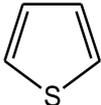
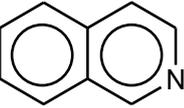
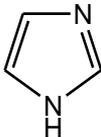
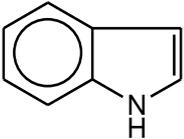
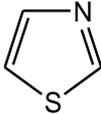
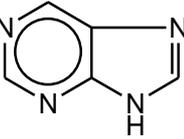
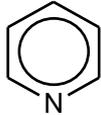
Penomoran pada cincin heterosiklik ditetapkan berdasarkan perjanjian dan tidak berubah bagaimanapun posisi substituenya. Penomoran beberapa senyawa heterosiklik adalah sbb :



### STRUKTUR SENYAWA HETEROSIKLIK BERDASARKAN TEORI IKATAN VALENSI

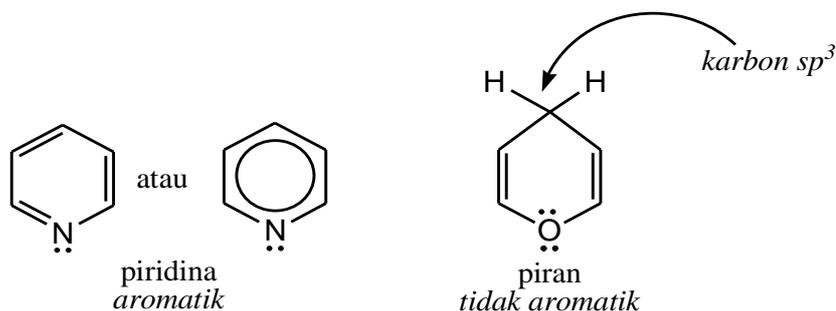


## Beberapa senyawa heterosiklik aromatik penting

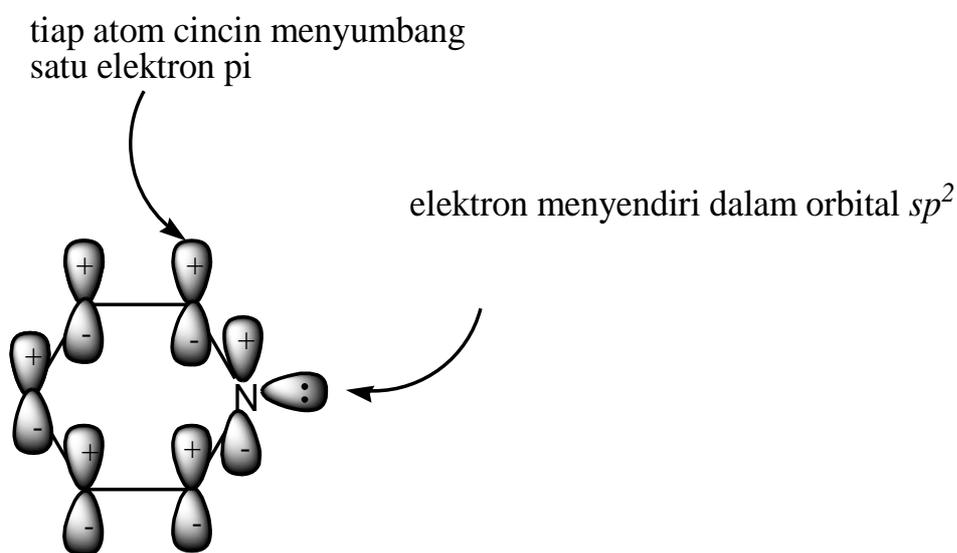
Struktur	Nama	Struktur	Nama
	Pirola		Pirimidina
	Furan		kuinolina
	Tiofena		Isokuinolina
	Imidazola		Indola
	Tiazola		Purina
	Piridina		

## Piridina, suatu Senyawa Heterosiklik Aromatik Enam-Anggota

Dari heterosiklik enam-anggota yang lazim, hanya heterosikel nitrogen yang merupakan senyawa aromatik stabil.

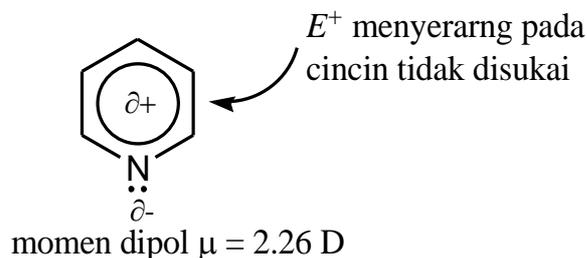


Piridina mempunyai struktur yang serupa dengan benzena. Piridina mempunyai cincin datar dengan enam-anggota yang terdiri dari lima karbon dan satu nitrogen. Tiap atom cincin tersebut terhibridasi- $sp^2$  dan mempunyai satu elektron dalam orbital  $p$  yang disumbangkan ke awan pi aromatik (enam elektron pi). Gambar 2.3 menunjukkan orbital molekul  $\pi$  yang berenergi-terendah dari piridina.

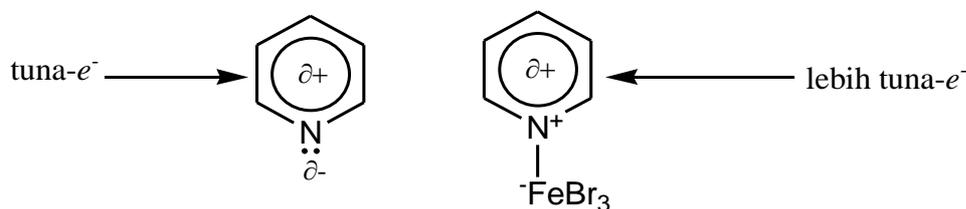


Gambar 2.3 Orbital molekul  $\pi$  berenergi-terendah dari piridina.

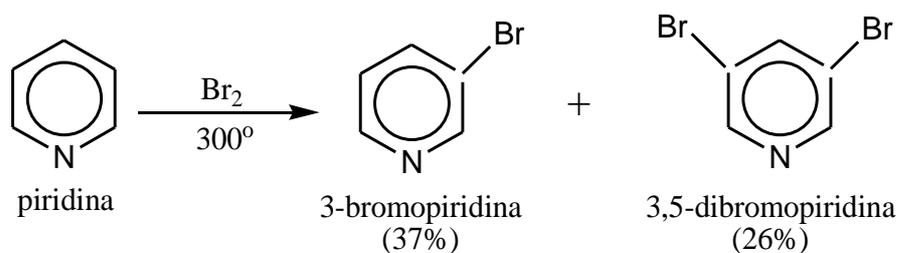
Perhatikan perbedaan antara benzena dan piridina. Benzena bersifat simetri dan nonpolar, tetapi piridina mengandung satu nitrogen elektronegatif dan oleh karena itu polar.



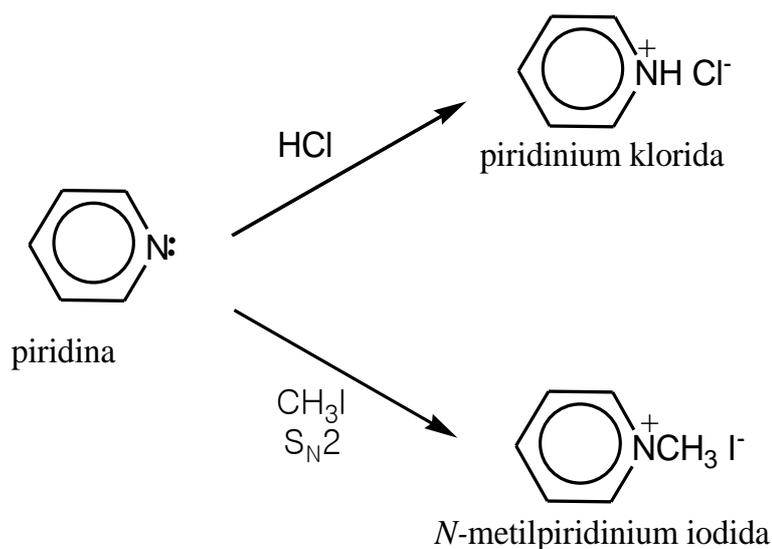
Karena nitrogen lebih elektronegatif daripada karbon, bagian lain cincin piridina itu bersifat tuna-elektron (*electron-deficient*). Suatu cincin tuna-elektron berarti bahwa atom-atom karbon dalam cincin mengemban *muatan positif parsial*. Oleh karena itu cincin piridina mempunyai kereaktifan rendah terhadap substitusi elektrofilik dibandingkan dengan benzena. Di samping nitrogen elektronegatif itu menyebabkan cincin bermuatan positif parsial, piridina membentuk suatu kation dengan banyak asam Lewis. Pembentukan kation menyebabkan cincin tersebut semakin bersifat tuna-elektron.



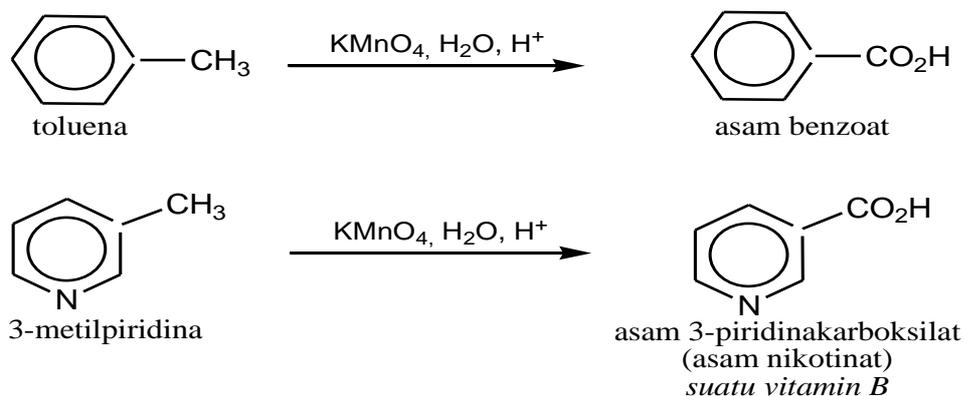
Piridina tidak mengalami alkilasi atau asilasi Friedel-Crafts, maupun mengalami kopling dengan garam diazonium. Brominasi berlangsung hanya pada temperatur tinggi dalam fase uap dan agaknya berlangsung dengan jalan radikal bebas. Bila terjadi substitusi, maka hal tersebut berlangsung pada posisi 3.



Perbedaan utama lainnya antara piridina dan benzena ialah nitrogen dalam piridina mengandung sepasang elektro menyendiri dalam suatu orbital  $sp^2$ . Pasangan elektron ini dapat disumbangkan ke suatu ion hidrogen. Seperti amina, piridina bersifat basa. Kebasaan piridina ( $pK_b=8,75$ ) kurang dari kebasaab alifatik ( $pK_b = \sim 4$ ), karena elektron menyendiri berada dalam orbital  $sp^3$ . Meskipun demikian, piridina menjalani banyak reaksi yang khas amina.

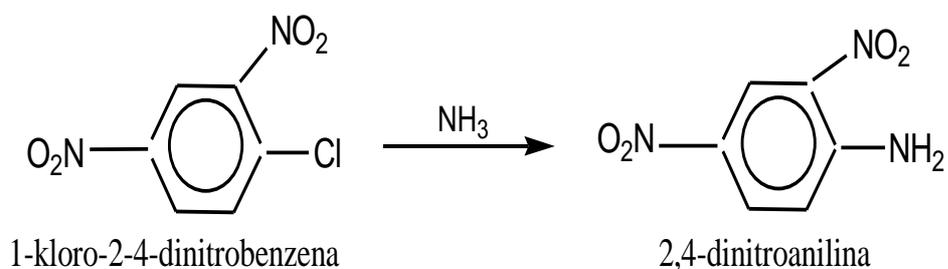


Seperti benzena, cincin aromatik piridina bertahan terhadap oksidasi. Rantai samping dapat dioksidasi menjadi gugus karboksil di bawah kondisi yang membiarkan cincin tetap utuh.

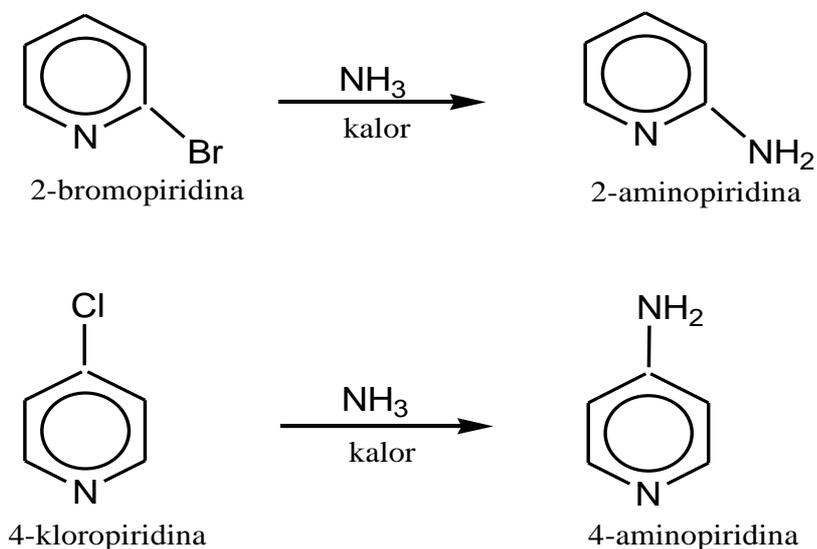


### Substitusi nukleofilik pada cincin piridina

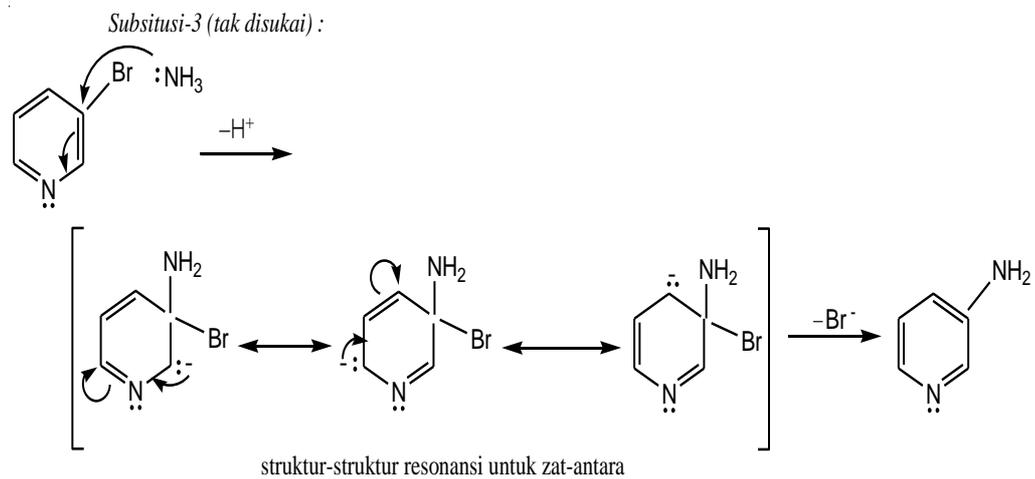
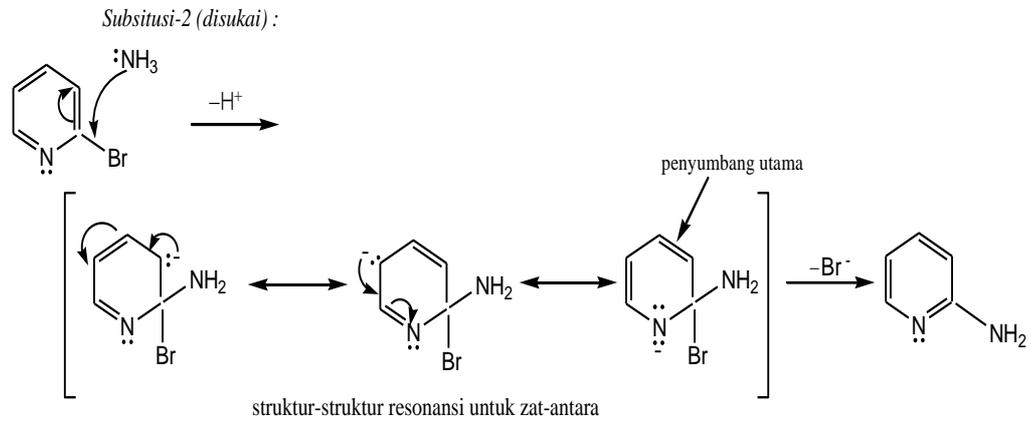
Bila suatu cincin benzena disubstitusi dengan gugus penarik-elektron seperti  $-\text{NO}_2$ , maka *substitusi nukleofilik aromatik* dimungkinkan.



Nitrogen dalam piridina menarik rapatannya elektron dari bagian lain cincin itu. Maka tidak mengherankan bila substitusi nukleofilik juga terjadi dengan piridina. Substitusi berlangsung paling gampang pada posisi-2, diikuti oleh posisi-4, tetapi tidak pada posisi-3.



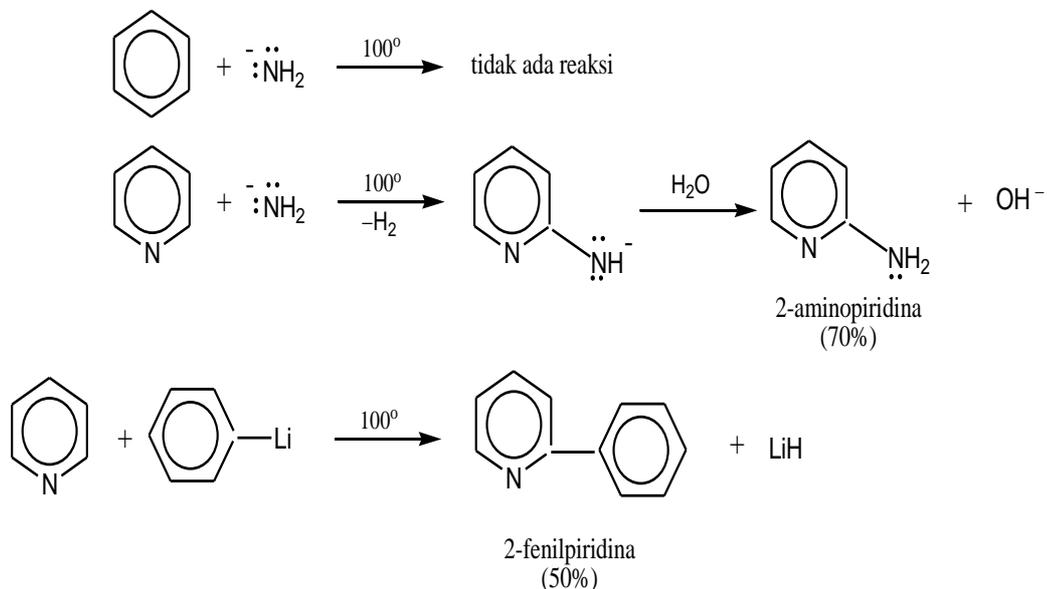
Periksalah mekanisme untuk substitusi pada posisi-2 dan -3 untuk mengetahui mengapa reaksi posisi-2 berjalan dengan lebih mudah.



Zat-antara untuk substitusi-2 terutama terstabilkan oleh sumbangan struktur resonansi dalam mana nitrogen mengemban muatan negatif.

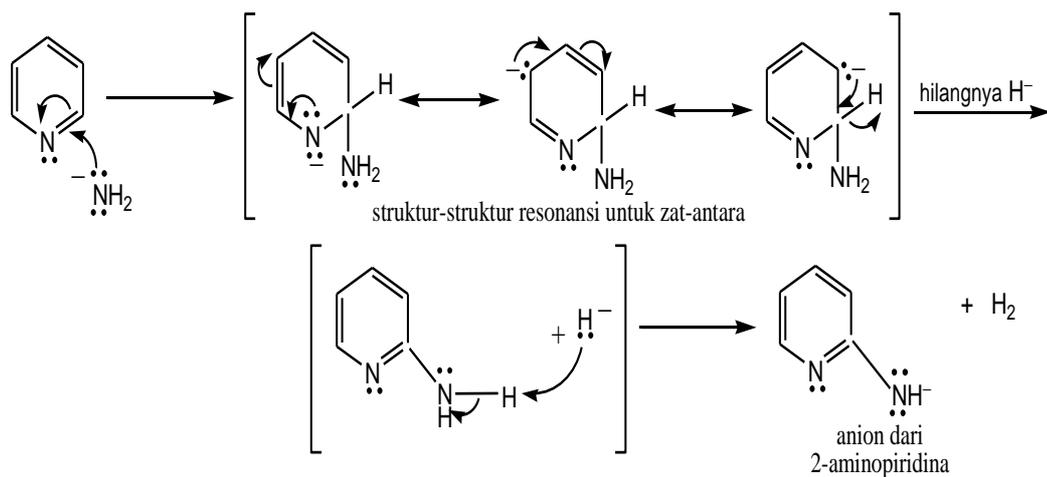
Substansi pada posisi-3 berlangsung lewat suatu zat-antara dalam nitrogen takdapat membantu menstabilkan muatan negatif. Zat-antara untuk substitusi-3 memiliki energi yang lebih tinggi; laju reaksi yang melewati zat-antara ini lebih lambat.

Benzena sendiri (tanpa substituen) tidak bereaksi substitusi nukleofilik. Reaksi ini memang berlangsung pada piridina, jika digunakan basa yang sangat kuat seperti reagensia litium atau ion amida ( $\text{NH}_2^-$ ).

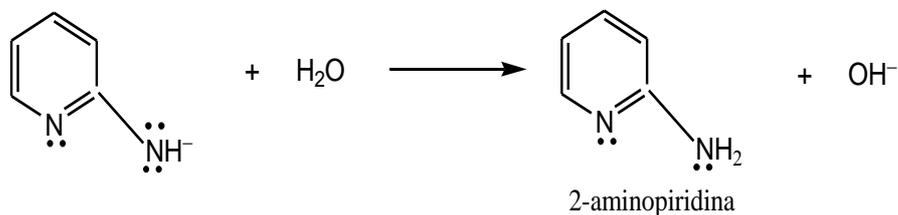


Dalam reaksi antara piridina dengan  $\text{NH}_2^-$ , produk awal ialah anion dari 2-aminopiridina. Amina bebas diperoleh dengan pengolahan dengan air.

Tahap I (serangan  $\text{NH}_2^-$  dan hilangnya  $\text{H}_2$ ):

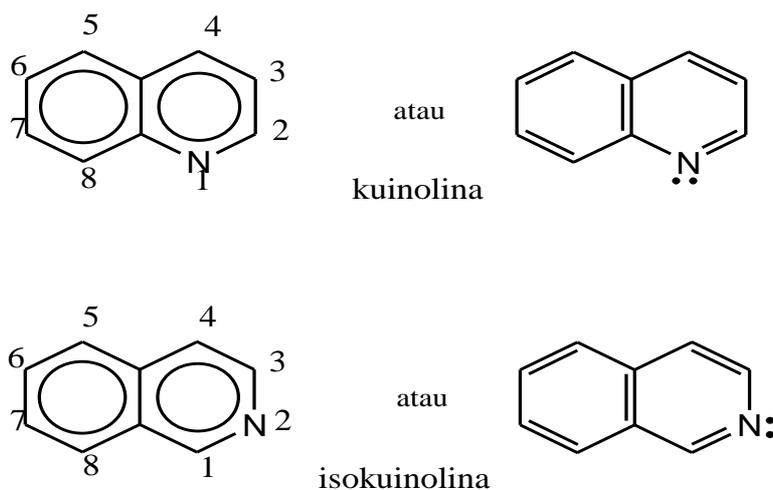


Tahap 2 (pengolahan dengan  $H_2O$ ):

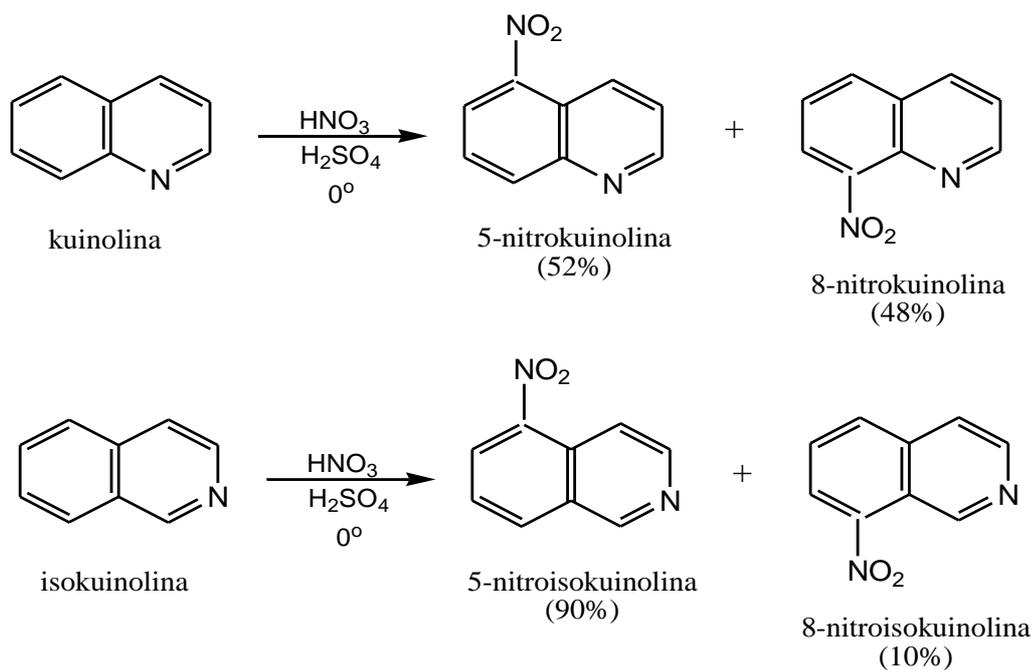


### Kuinolina dan Isokuinolina.

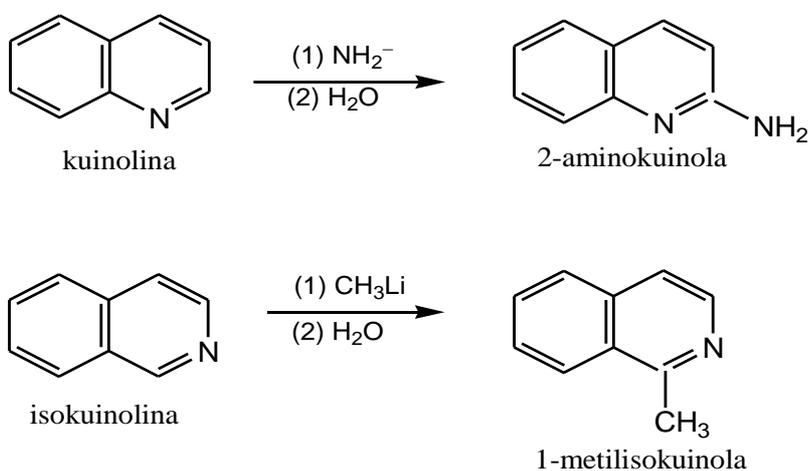
**Kuinolina** ialah suatu heterosikel cincin-terpadu yang strukturnya serupa dengan naftalena, tetapi dengan nitrogen pada posisi-1. **Isokuinolina** ialah isomer-2-nya. (Perhatikan bahwa penomoran isokuinolin dimulai dari karbon, tidak dari nitrogen).



Baik kuinolina maupun isokuinolina mengandung suatu cincin piridina yang dipadukan ke cincin benzena. Cincin nitrogen dalam masing-masing senyawa tersebut bertabiat agak mirip cincin piridina. Quinolina dan isokuinolina, keduanya merupakan basa lemah ( $pK_b$  masing-masing adalah 9,1 dan 8,6). Keduanya menjalani *subsitusi elektrofilik* dengan lebih mudah daripada piridina, tetapi dalam posisi 5 dan 8 (pada cincin benzenoid, tidak pada cincin nitrogen yang terdeaktifkan). Posisi subsitusi ditentukan oleh zat-antara, serupa dengan penentu posisi subsitusi dalam reaksi subsitusi naftalena.

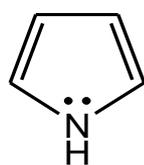


Seperti piridina, cincin kuinolina dan isokuinolina yang mengandung nitrogen, dapat menjalani **substitusi nukleofilik**. Posisi serangan adalah  $\alpha$  terhadap nitrogen dalam kedua sistem cincin itu, tepat sama seperti piridina.

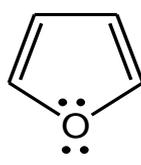


## Pirola, Senyawa Heterosikel Aromatik Lima Anggota

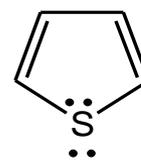
Agar suatu heterosikel dengan cincin-lima-anggota bersifat aromatik, heteroatom itu harus memiliki *dua elektron* untuk disumbangkan ke awan pi aromatik. Pirola, furan dan tiofena semuanya memenuhi persyaratan ini dan oleh karena itu bersifat aromatik. Pirola akan ditekan dalam pembahasan heterosikel aromatik lima-anggota karena sifatnya yang khas.



pirola

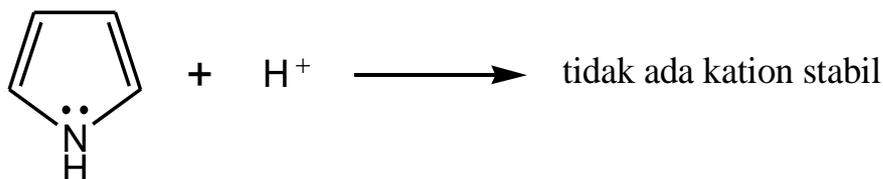


furan



tiofena

Tidak seperti piridina dan amina, pirola ( $pK_b = \sim 14$ ) *tidak bersifat basa*.

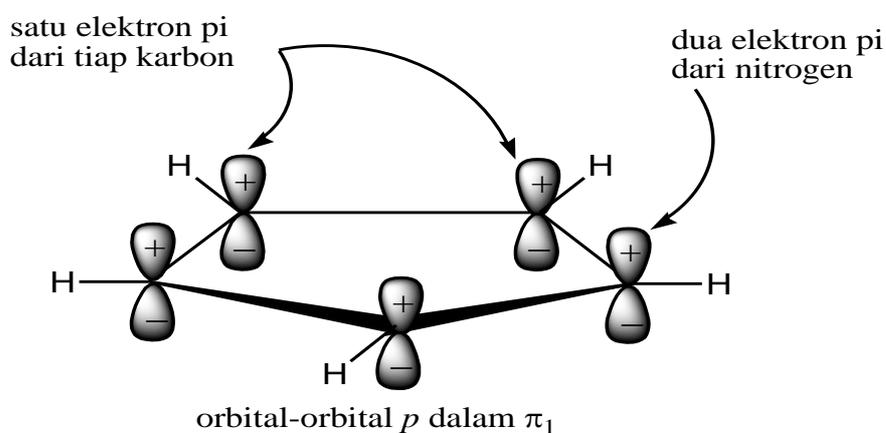


Untuk memahami mengapa pirola tidak bersifat basa, haruslah diperhatikan struktur elektronik pirola. Pirola bersifat aromatik, karena:

1. Kalor pembakarnya 25 kkal/mol lebih rendah daripada kalor yang dihitung untuk struktur suatu diena,
2. Pirola bereaksi substitusi aromatik,
3. Proton pirola menyerap dalam daerah aromatik spektrum nmr.  
(Ingat bahwa proton aril menyerap di bawah-medan dibanding kebanyakan proton lain, karena proton-proton ini kurang terperisai oleh efek arud cincin).

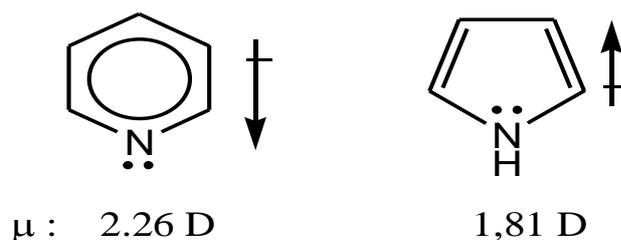
Dalam cincin lima-anggota, jumlah minimum elektron pi yang diperlukan untuk kearomatikan ialah enam ( $4n + 2$ , dengan  $n = 1$ ). Keempat karbon pirola masing-masing menyumbangkan satu elektron (tak hanya satu seperti di dalam

piridina). Di samping menyumbangkan dua elektron pada orbital pi, dalam pirola tiga elektron nitrogen membentuk ikatan sigma kepada dua karbon cincin dan satu hidrogen. Akibatnya, kelima elektron ikatan dari nitrogen digunakan dalam pengikatan (*bonding*). Nitrogen pirola tidak lagi punya pasangan elektron menyendiri dan tidak bersifat basa. Gambar 2.4 menunjukkan gambar orbital untuk orbital molekul  $\pi$  berenergi rendah.



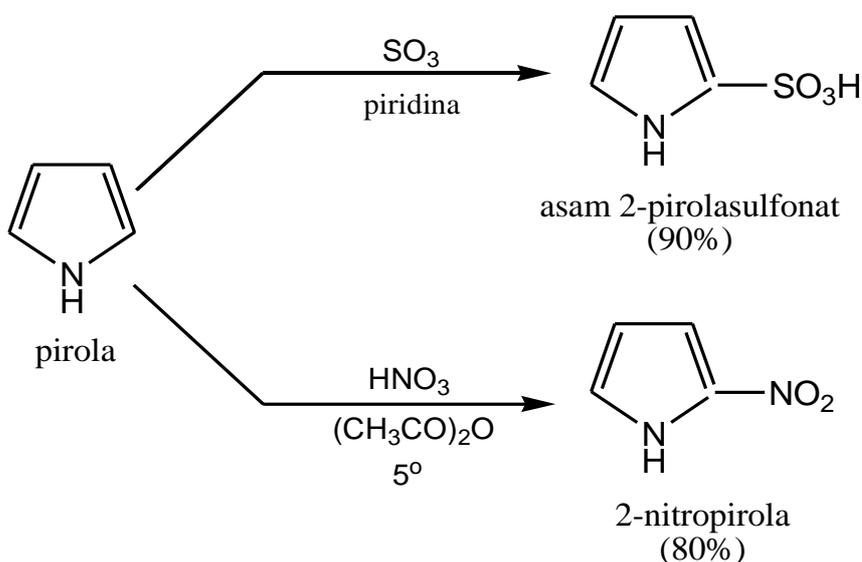
**Gambar 2.4** Orbital molekul berenergi-terendah dalam pirola

Karena atom nitrogen dalam pirola menyumbangkan dua elektron ke awan pi aromatik, atom nitrogen itu menjadi tuna-elektron dan karena itu tidak bersifat basa. Namun cincin pirola mempunyai enam elektron pi untuk hanya lima atom cincin. Cincin itu kaya elektron dan oleh karena itu bermuatan negatif parsial. Momen dipol mencerminkan keadaan ini: biasanya nitrogen merupakan ujung negatif suatu dipol, tetapi dalam pirola, nitrogen merupakan ujung positif molekul.

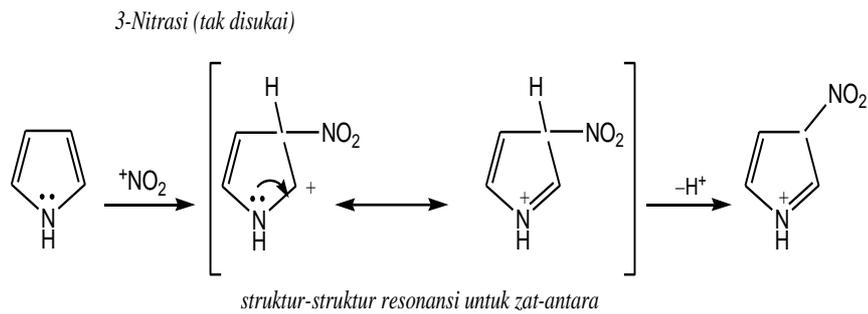
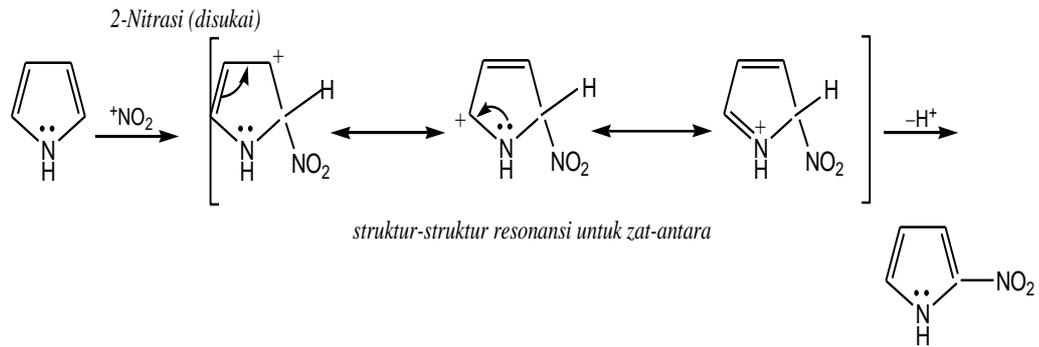


### Substitusi elektrofilik pada cincin pirola

Karena karbon cincin merupakan bagian negatif suatu molekul pirola, karbon-karbon ini *teraktifkan terhadap serangan elektrofilik, terdeaktifkan terhadap serangan nukleofilik*. (Reaktivitas ini kebalikan dari piridina). Karakteristik kimia utama dari pirola dan heterosikel aromatik lima-anggota lainnya ialah mudahnya mereka bereaksi substitusi elektrofilik.



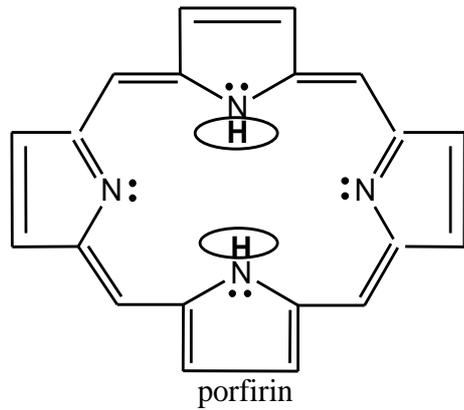
Substitusi elektrofilik berlangsung terutama pada posisi-2 cincin pirola. Struktur resonansi untuk zat-antara (dari 2-nitrasi dan 3-nitrasi) akan menjelaskan mengapa demikian. Dapat digambar tiga struktur resonansi untuk zat-antara-2, sedangkan untuk zat-antara-3 hanya dapat dua. Delokasi muatan positif dalam zat-antara yang menghasilkan 2-nitrasi, lebih besar daripada delokasi dalam zat-antara 3-nitrasi.



## Porfirin

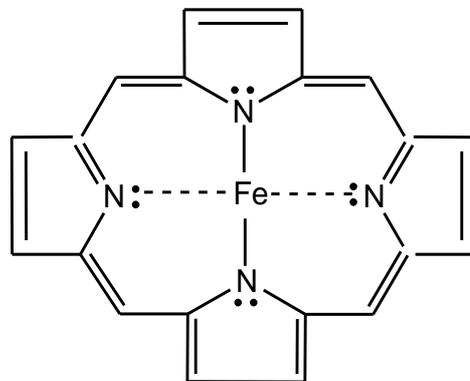
**Sistem cincin porfirin (*porphyrin*)** merupakan satuan yang secara biologis penting dalam *heme*, komponen hemoglobin yang mengangkut-oksigen; dalam *klorofil*, suatu pigmen tumbuhan; dan dalam *sitokom (cytochromes)*, senyawa yang terlihat dalam pemanfaatan  $O_2$  oleh hewan. Struktur-struktur senyawa ini ditunjukkan dalam Gambar 2.4.

Perhatikan bahwa sistem cincin porfirin terdiri dari empat cincin pirola yang dihubungkan oleh gugus  $=CH-$ , Sistem cincin keseluruhan bersifat aromatik.



*atom hidrogen yang dilingkari dapat digantikan oleh ion logam*

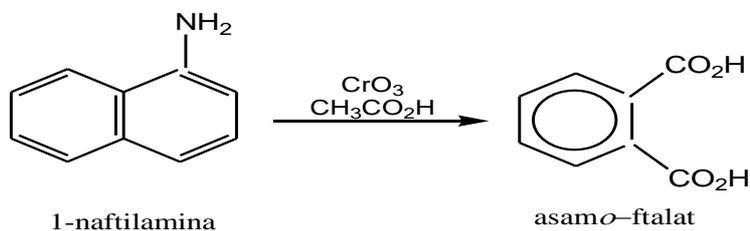
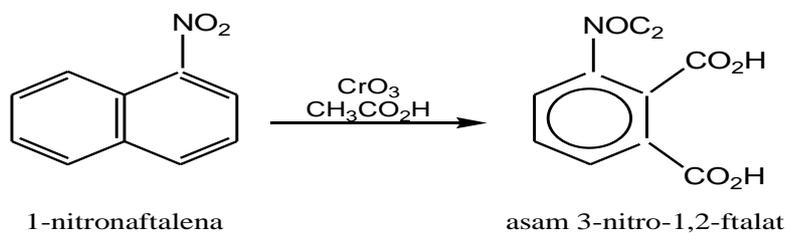
Hidrogen-hidrogen pirola dalam suatu cincin porfirin dapat digantikan oleh anekaragam ion logam. Produk itu adalah suatu **sepit** atau **kelat** (*chelate*, Yunani; *chele*, “sepit ketam”), suatu senyawa atau ion dalam mana suatu ion logam diikat oleh lebih dari satu ikatan dari molekul aslinya. Dengan porfirin, sepit ini datar di sekitar ion logam, dan resonansi menghasilkan empat ikatan ekuivalen dari atom nitrogen ke logam itu.



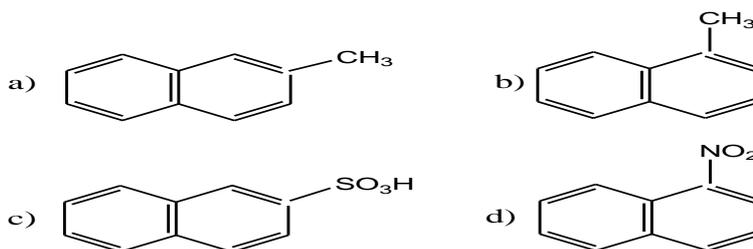
*datar dan terstabilkan oleh resonansi*

### D. SOAL LATIHAN

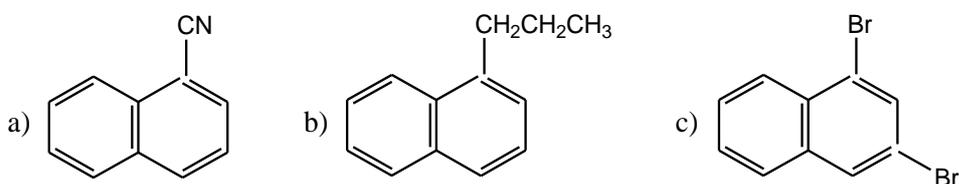
1. Tulislah struktur resonansi Kekule untuk fenantrena. Atas dasar struktur-struktur ini, terangkan mengapa ikatan-9, 10 mempunyai karakter ikatan-rangkap.
2. Dari pengamatan berikut, katakan apakah oksidasi kromat dari derivat naftalena melibatkan suatu *serangan elektrofilik* ataukah *serangan nukleofilik* awal.



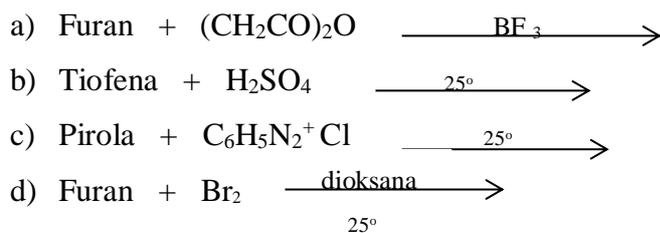
3. Ramalkan produk reaksi dari fenantrena dengan natrium dan etanol.
4. Berdasarkan pada apa yang dipelajari mengenai gugus pengaktifan (activating) dan pendeaktifan dan ke posisi mana substituen-masuk diarahkan oleh mereka, ramalkan produk organik utama dari nitration aromatik dari senyawa berikut.



5. Tulislah persamaan yang menunjukkan bagaimana senyawa di bawah ini dibuat dari naftalena.



6. Berilah struktur resonansi untuk zat-antara dalam reaksi antara 4-kloropiridina dengan amonia.
7. Gambarkah struktur-struktur resonansi zat-antara untuk nitrasi pada posisi-5 dan -6 dari kuinolina untuk menunjukkan mengapa 5-nitrokuinolina lebih disukai (terbentuk dengan lebih melimpah)
8. Seandainya pirola membentuk kation bila diolah dengan HCL, bagaimana struktur kation itu? (Tunjukkan orbital-orbital *p*-nya). Akankah kation pirola itu bersifat aromatik atau tidak.
9. Ramalkan produk monosubsitusi organik utama :



## BAB V

# REAKSI PERISIKLIK

**Learning Outcomes (Capaian Pembelajaran) terkait KKNI :**

Berfikir kritis untuk memahami reaksi-reaksi perisiklik tipe reaksi sikloadisi, reaksi elektrosiklik dan penataan ulang sigmatropik.

Soft skills/Karakter: Berfikir kritis

### A. Pendahuluan

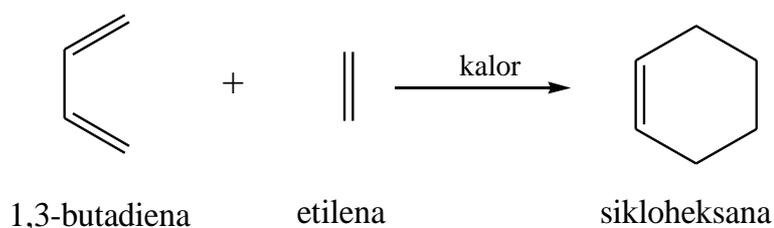
*Reaksi perisiklik* merupakan reaksi poliena terkonjugasi yang berlangsung dengan mekanisme serempak (concerted, tahap tunggal). Seperti reaksi  $S_N2$  dimana ikatan-ikatan lama terputus ketika ikatan-ikatan baru terbentuk yang terjadidalam satu tahap. Reaksi perisiklik dicirikan oleh suatu keadaan transisi siklik yang melibatkan ikatan pi.

Energi pengaktifan akan reaksi perisiklik disediakan oleh energi panas atau cahaya ultraviolet. Pelarut dan reagensia elektrofilik atau nukleofilik umumnya stereospesifik, dan tidak luar biasa bahwa dua cara (modus) induksi menghasilkan produk-produk dengan stereokimia yang berlawanan. Misalnya suatu reaksi perisiklik yang diimbaskan-termal mungkin menghasilkan produk-*cis*, sedangkan reaksi terimbaskan-cahaya dari pereaksi-pereaksi yang sama, menghasilkan produk-*trans*.

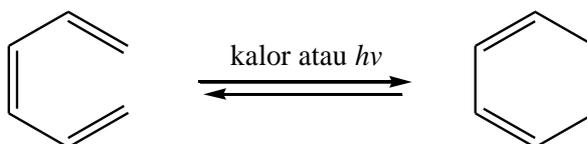
Terdapat tiga tipe utama reaksi perisiklik:

1. **Reaksi sikloadisi**, dalam mana dua molekul bergabung membentuk sebuah cincin. Dalam reaksi ini dua ikatan pi diubah menjadi ikatan sigma. Contoh

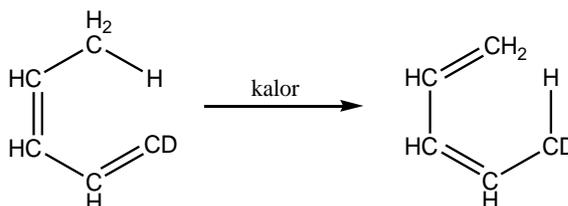
reaksi sikloadisi, yang paling terkenal ialah reaksi Diels-Alder. Ingat bahwa suatu pereaksi harus ada dalam bentuk *s-cis* (bukan *s-trans*) untuk menjalani sikloadisi.



2. **Reaksi elektrosiklik**, reaksi-reaksi reversibel dalam mana suatu senyawa dengan ikatan rangkap berkonjugasi menjalani siklisasi. Dalam siklisasi itu, dua elektron pi digunakan untuk membentuk sebuah ikatan sigma.



3. **Penataan-ulang sigmatropik** (*sigmatropic rearrangement*), penataan-ulang antara-molekul serempak dalam mana sebuah atom atau gugus asam bergeser dari posisi satu ke posisi yang lain.



Selama bertahun-tahun para ahli kimia tidak dapat menjelaskan mekanisme reaksi perisiklik secara teoritis. Tetapi sejak 1960 beberapa teori telah dikembangkan untuk menjelaskan reaksi-reaksi ini. R.B. Woodward dari Universitas Harvard dan R. Hoffman dari Universitas Cornell telah mengemukakan penjelasan berdasarkan simetri orbital molekuler dari pereaksi dan produk.

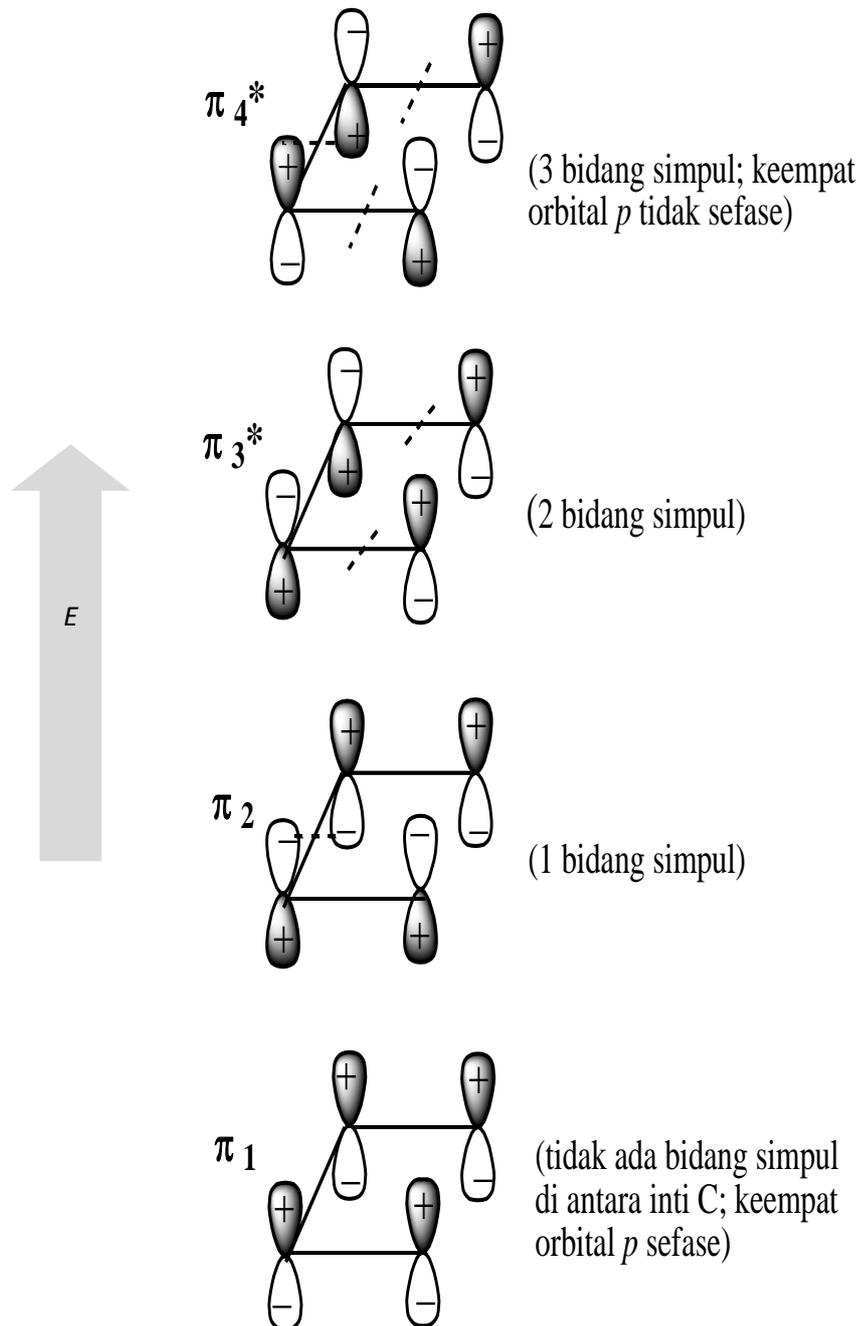
Mereka memperoleh Hadiah Nobel, masing-masing pada tahun 1965 dan 1981, untuk karya mereka. Perlakuan serupa dikembangkan oleh K. Fukui (Hadiah Nobel, 1981) dari Universitas Kyoto. Dalam buku ini ditekankan pendekatan Fukui, yang disebut **metode orbital garis-depan** (*frontier orbital method*) untuk menganalisis perisiklik.

## B. Orbital Molekul Poliena Berkonjugasi

Suatu poliena berkonjugasi mengandung  $4n$  atau  $(4n + 2)$  elektron pi, dalam sistem berkonjugasinya dengan  $n$  ialah bilangan bulat. Sistem  $4n$  yang paling sederhana diwakilkan oleh 1,3-butadiena, di mana  $n = 1$ . Setiap diena berkonjugasi mengandung orbital molekul  $\pi$  yang mirip dengan orbital molekul 1,3-butadiena; karena itu, 1,3-butadiena dapat digunakan sebagai model bagi semua diena berkonjugasi.

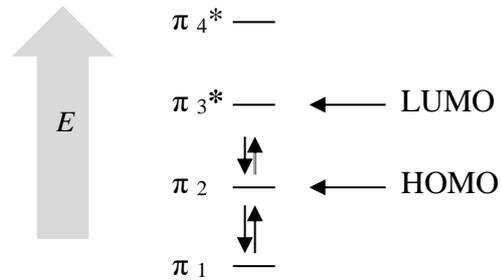
Dalam 1,3-butadiena, empat orbital  $p$  digunakan dalam pembentukan molekul  $\pi$ ; jadi diperoleh empat orbital molekul  $\pi$ . Dalam sistem ini,  $\pi_1$  dan  $\pi_2$  adalah orbital bonding dan  $\pi_3^*$  dan  $\pi_4^*$  orbital antibonding. Gambar dibawah memaparkan orbital-orbital ini dengan urutan naiknya energi. Perhatikan bahwa orbital molekul dengan energi tinggi adalah yang mempunyai banyak simpul antara inti-inti.

Dalam keadaan dasar, keempat elektron pi 1,3-butadiena berada dalam dua orbital dengan energi terendah:  $\pi_1$  dan  $\pi_2$ . Dalam kasus ini,  $\pi_2$  adalah **Orbital Molekul Terhuni Tertinggi** atau **HOMO** (*Highest Occupied Molecular Orbital*) dan  $\pi_3^*$  adalah **Orbital Molekul Takterhuni Terendah** atau **LUMO** (*Lowest Unoccupied Molecular*). HOMO dan LUMO dirujuk sebagai **orbital garis-depan** dan merupakan orbital yang digunakan dalam metode orbital garis-depan untuk menganalisis reaksi perisiklik.



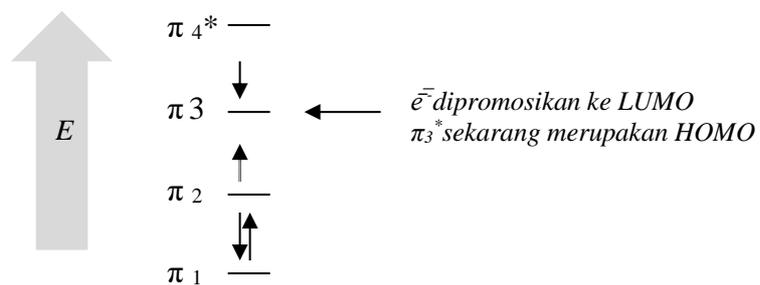
Orbital moleku 1  $\pi$  bonding dan antibonding dari 1,3-butadiena,  $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2$  Orbital  $\pi_1$  dan  $\pi_2$  merupakan orbital bonding;  $\pi_3^*$  dan  $\pi_4^*$  adalah orbital antibonding.

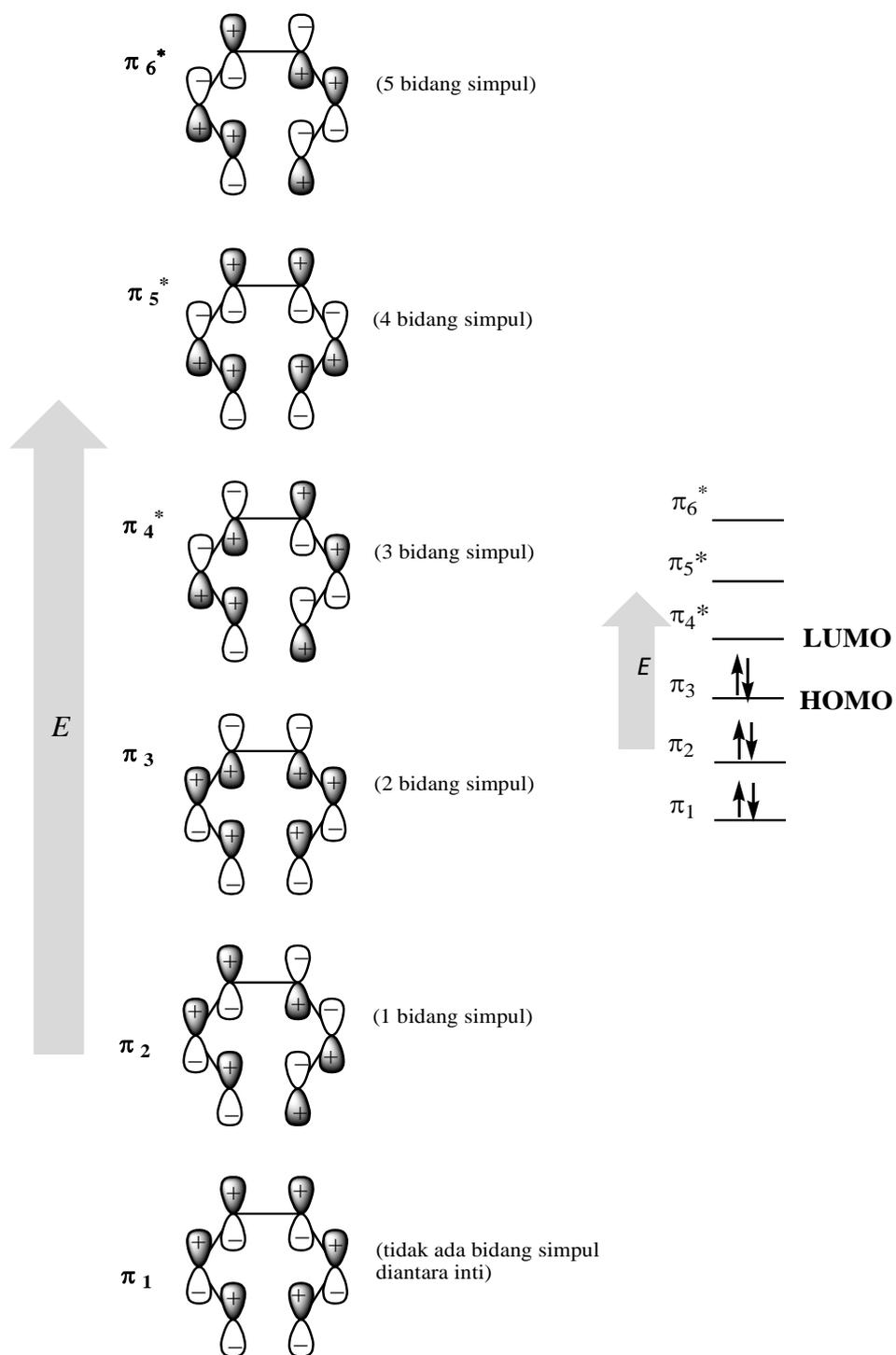
Keadaan dasar 1,3-butadiena:



Bila 1,3-butadiena menyerap sebuah foton dari panjang gelombang sebuah elektron dipromosikan dari HOMO ke LUMO, yang kemudian menjadi HOMO baru.

Keadaan eksitasi 1,3-butadiena:





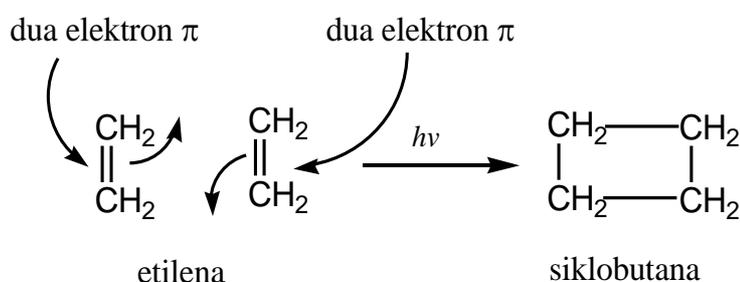
Orbital molekul  $\pi$  bonding dan antibonding dari 1,3,5-heksatriena



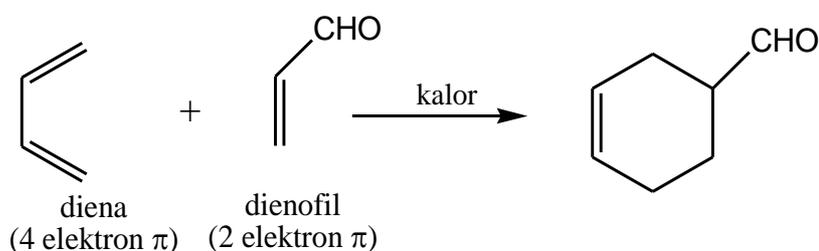
Kecuali etilena ( $n = 0$ ), sistem  $(4n + 2)$  tersederhana diwakili oleh triena berkonjugasi ( $n = 1$ ), seperti 1,3,5-heksatriena. Karena suatu triena mengandung suatu sistem pi yang terbentuk dari enam orbital  $p$ , maka dihasilkan total enam orbital molekul  $\pi$ . Orbital-orbital dipaparkan dalam Gambar 3.2, bersama-sama dengan diagram orbital  $\pi$  dari keadaan dasar.

### C. Reaksi Sikloadisi

Suatu **reaksi sikloadisi** adalah reaksi dalam mana dua molekul tak-jenuh menjalani suatu reaksi adisi untuk menghasilkan produk siklik. Misalnya



Sikloadisi etilena atau dua alkena sederhana apa saja disebut **sikloadisi [2 + 2]**, karena terlibat *dua elektro pi + dua elektron pi*. Reaksi Diels-Alder merupakan contoh suatu **sikloadisi [4 + 2]**. Dienanya mengandung elektron empat  $\pi$  yang digunakan dalam sikloadisi itu, sementara itu dienofilnya mengandung dua elektron  $\pi$ . (Elektron pi karbonil dalam contoh berikut ini tidak digunakan dalam pembentukan ikatan dalam reaksi dan karena itu tidak termasuk dalam klasifikasi nomor dari sikloadisi ini).



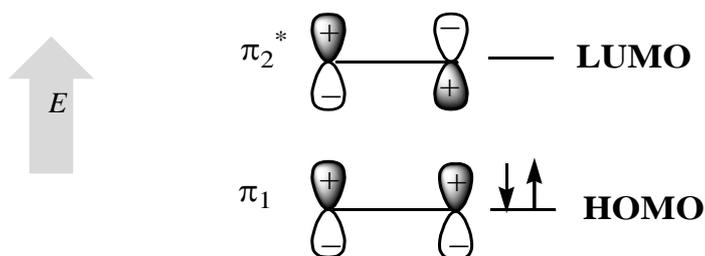
Reaksi sikloadisi merupakan reaksi stereospesifik serempak. Juga, reaksi sikloadisi tertentu apa saja dapat terimbas-termal atau terimbas cahaya, tetapi tidak kedua-duanya.

### 1. Sikloadisi [2 + 2]

Reaksi sikloadisi tipe [2 + 2] mudah terjadi dengan adanya cahaya dengan panjang gelombang yang sesuai, tetapi tidak mudah terjadi bila campuran reaksi itu dipanaskan. Sebabnya mudah dijelaskan oleh teori orbital garis-depan; dengan mengandaikan bahwa elektron-elektron “mengalir” dari HOMO satu molekul ke LUMO molekul lain.

Perhatikan sikloadisi [2 + 2] etilena yang menghasilkan siklobutana. Etilena mempunyai dua orbital molekul  $\pi$ ;  $\pi_1$  dan  $\pi_2^*$ . Dalam keadaan dasar,  $\pi_1$  merupakan orbital bonding dan HOMO, sedangkan  $\pi_2^*$  adalah orbital anti-bonding dan LUMO.

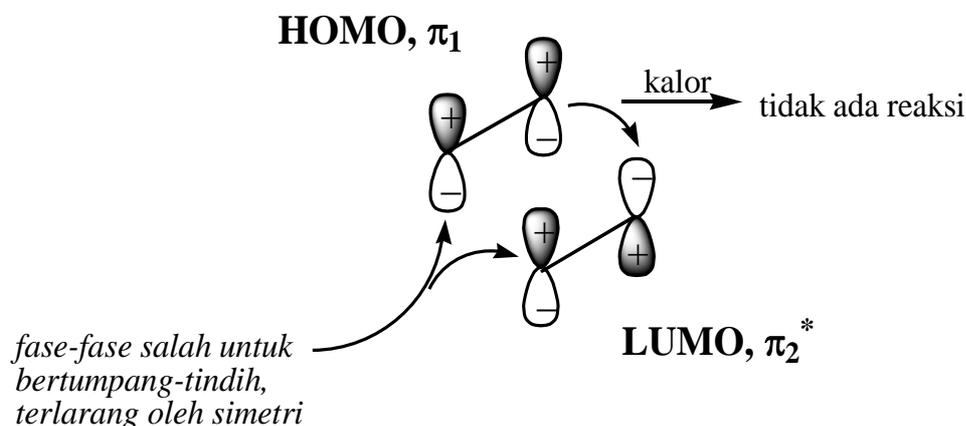
*Etilena dalam keadaan dasar*



Dalam suatu reaksi sikloadisi, HOMO dari molekul pertama harus bertumpang-tindih dengan LUMO dari molekul kedua. (HOMO dari molekul pertama tak dapat bertumpang-tindih dengan HOMO molekul kedua karena orbitalnya telah terhuni). Serempak dengan menyatunya orbital  $\pi$ , orbital-orbital ini juga mengalami hibridisasi menghasilkan ikatan-ikatan sigma  $sp^3$  baru.

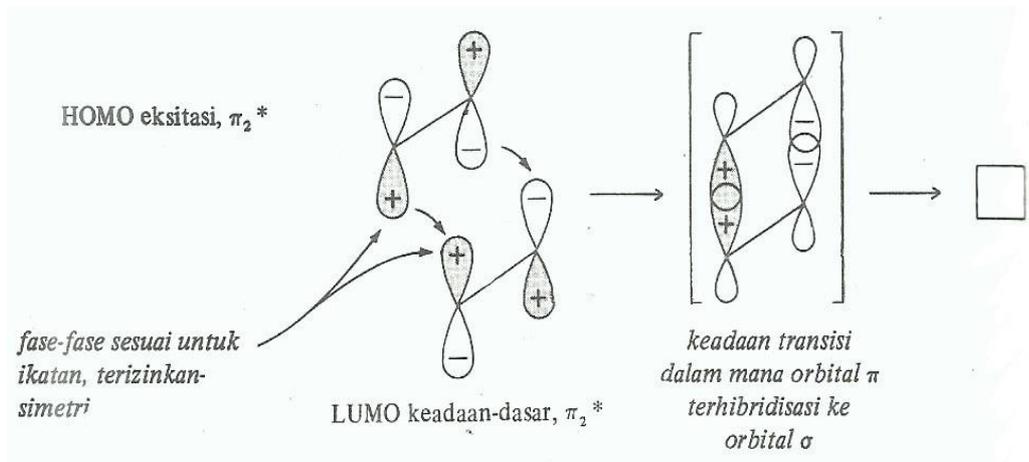
Bila etilena dipanaskan, elektron  $\pi$ -nya tidak dipromosikan, tetapi tetap dalam keadaan dasar  $\pi_1$ . Jika diperiksa fase-fase HOMO keadaan-dasar dari satu molekul

etilena dan LUMO dari molekul etilena yang lain, dapat terlihat mengapa siklisasi tidak terjadi oleh imbasan termal.

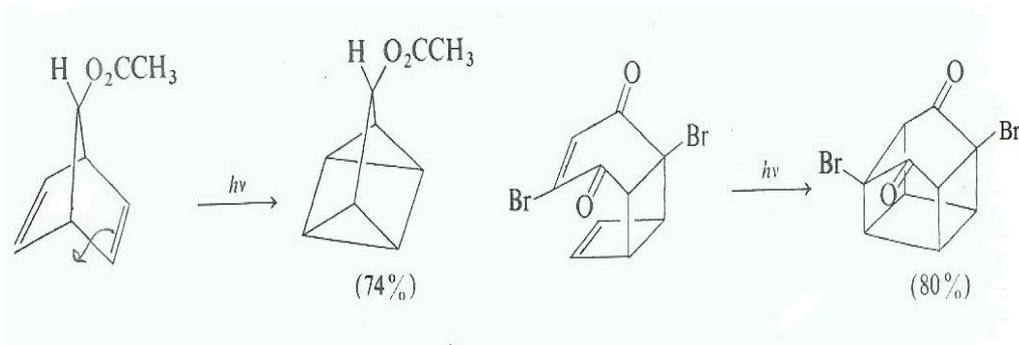


Agar terjadi ikatan, fase-fase orbital yang bertumpang-tindih haruslah sama. Hal ini tidak demikian untuk HOMO dan LUMO keadaan dasar dari dua molekul etilena atas sistem  $[2 + 2]$  apa saja. Karena fase-fase orbital tidak tepat untuk berikatan, maka sikloadisi  $[2 + 2]$  yang terimbas-termal dikatakan reaksi terlarang-simetri (*symmetry-forbidden reaction*). Suatu reaksi terlarang-simetri dapat terjadi pada beberapa keadaan, tetapi energi pengaktifannya begitu tinggi-mungkin sangat jauh lebih tinggi dari reaksi-reaksi lain, seperti reaksi-reaksi radikal bebas, sehingga reaksi radikal bebas ini lebih dulu terjadi.

Bila etilena disinari dengan cahaya ultraviolet, maka sebuah elektron pi dipromosikan dari orbital  $\pi_1$  dan  $\pi_2^*$  dalam beberapa, tetapi tidak semua dari molekul. Akan diperoleh campuran molekul setilena tereksitasi dan keadaan-dasar. Jika diamati, HOMO suatu molekul tereksitasi ( $\pi_2^*$ ) dan LUMO suatu molekul berkeadaan dasar ( $\pi_2^*$ ) dan LUMO suatu molekul berkeadaan dasar ( $\pi_2^*$  juga), akan tampak bahwa sekarang fase-fase telah sesuai berikatan. Reaksi semacam ini mempunyai energi pengaktifan yang relatif rendah, dan disebut terizinkan-simetri (*symmetry-allowed*).



Meskipun sikloadisi etilena sendiri berlangsung dengan rendem rendah, sikloadisi [2 + 2] terimbas-cahaya lainnya mempunyai penerapan sintetik. Agaknya penggunaan paling luas dari tipe reaksi ini adalah siklisasi intramolekul, yang daapt menghasilkan struktur “sangkar” yang sangat tak-lazim.

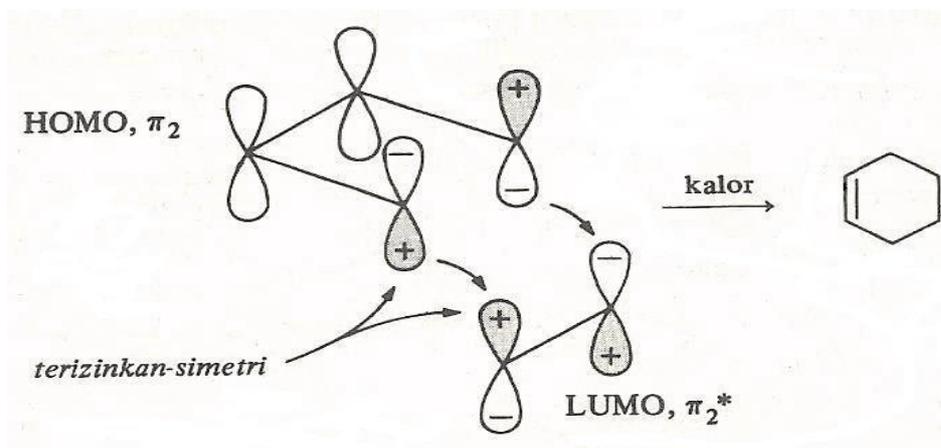


## 2. Sikloadisi [4 + 2]

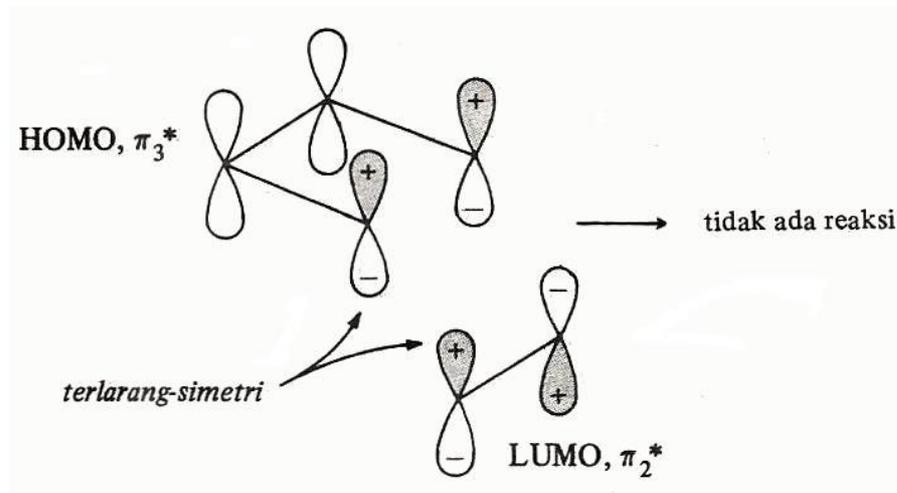
Seperti telah disebut, reaksi Diels-Alder merupakan sikloadisi [4 + 2] yang paling dikenal. Perhatikan bahwa reaksi Diels-Alder memerlukan panas, dan bukan cahaya ultraviolet, agar sukses. Kondisi eksperimen ini berbeda dari yang diperlukan untuk sikloadisi [2 + 2]. Mengapa demikian. Akan diperiksa antaraksi HOMO-LUMO dari komponen-komponen orbital-p saja yang akan membentuk ikatan sigma baru dalam suatu sikloadisi [4 + 2]. Akan dibandingkan antaraksi untuk keadaan eksitasi (untuk reaksi terimbas-cahaya yang diusahakan). Berdasarkan pengamatan dalam eksperimen, diharapkan akan dijumpai bahwa

antaraksi-antaraksi HOMO-LUMO dari reaksi terimbas-termal bersifat terizinkan-simetri, dan antaraksi dari reaksi terimbas-cahaya bersifat terlarang-simetri.

Akan dihunukan sistem  $[4 + 2]$  tersederhana: sikloadisi 1,3-butadiena (diena-nya) dan etilena (dienofil-nya). Gamabr orbital garis-depan tentu saja dapat diekstrapolasikan ke sikloadisi  $[4 + 2]$  lainnya. Dalam reaksi terimbas-termal, dapat dibayangkan bahwa elektron pi “mengalir” dari HOMO ( $\pi_2$ ) dari diena (Gambar 3.1) ke LUMO ( $\pi_2^*$ ) dari dienofil. Perhatikan fase-fase orbital yang mengakibatkan reaksi terimbas-termal itu. Reaksi ini bersifat terizinkan-simetri.



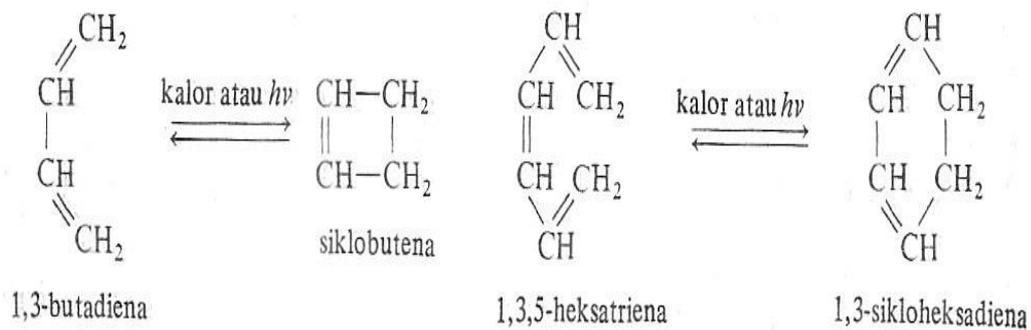
Bila sautu diena tereksitasi oleh cahaya, HOMO-nya akan menjadi orbital  $\pi_3^*$ , dan orbital molekul ini tidak dapt bertumpang-tindih dengan LUMO dari dienofil. Karena itu siklisasi  $[4 + 2]$  terimbas-cahaya bersifat terlarang-simetri.



#### D. Reaksi elektrosiklik

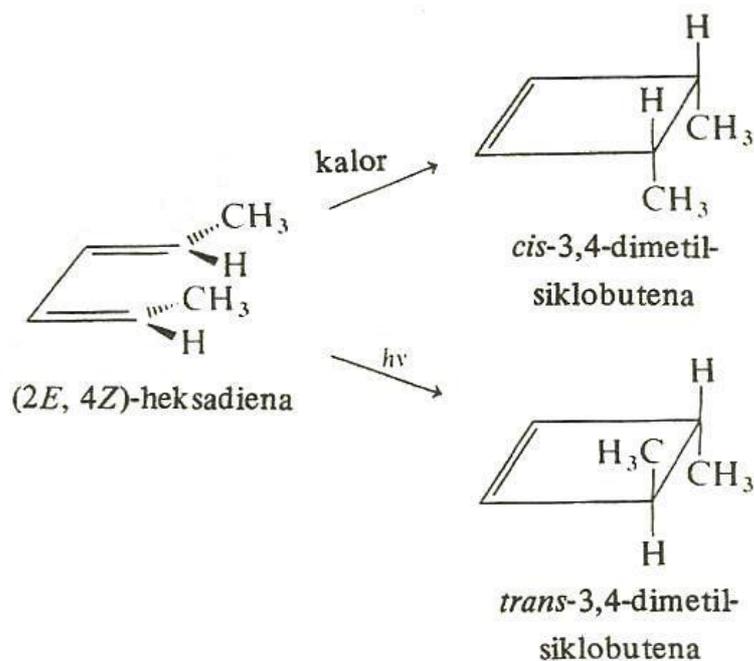
Suatu **reaksi elektrosiklik** adalah antar-ubahan (*interconversion*) serempak dari suatu poliena berkonjugasi dan suatu sikloalkena. Terutama akan dibahas tentang siklisasi. Reaksi kebalikannya, yaitu reaksi pembuka cincin, berlangsung dengan mekanisme yang sama, tetapi dengan arah berlawanan.

Reaksi elektrosiklik merupakan reaksi terimbas termal atau fotokimia:



Suatu sifat yang membangkitkan rasa ingin tahu mengenai reaksi elektrosiklik adalah bahwa stereokimia produknya bergantung pada apakah reaksi itu terimbas-termal ataukah terimbas-cahaya. Misalnya, bila (2*E*, 4*Z*)-heksatriena dipanaskan,

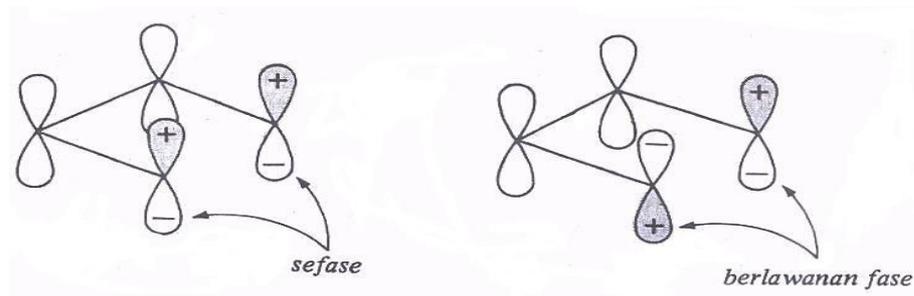
diperoleh *cis*-dimetilsiklobutena. Namun bila diena itu disinari dengan cahaya ultraviolet, terbentuk *trans*-dimetilsiklobutena.



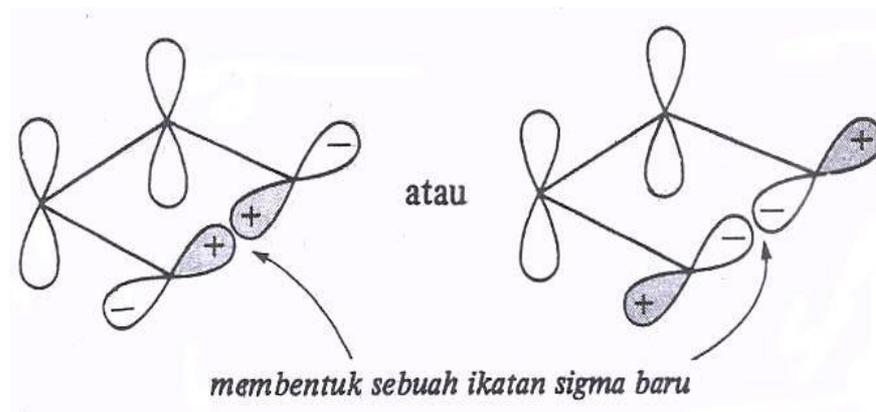
### 1. Siklisasi sistem $4n$

Suatu poliena berkonjugasi menghasilkan suatu sikloalkena dengan tumpang-tindih ujung ke-ujung dari orbital *p*-nya dan rehibridisasi secara serempak atom-atom karbon terlibat dalam pembentukan ikatan itu. 1,3-butadiena, yang mempunyai  $4n$  elektron-*pi*, merupakan poliena paling sederhana; oleh karena itu mekanisme itu akan diperkenalkan dengan senyawa ini.

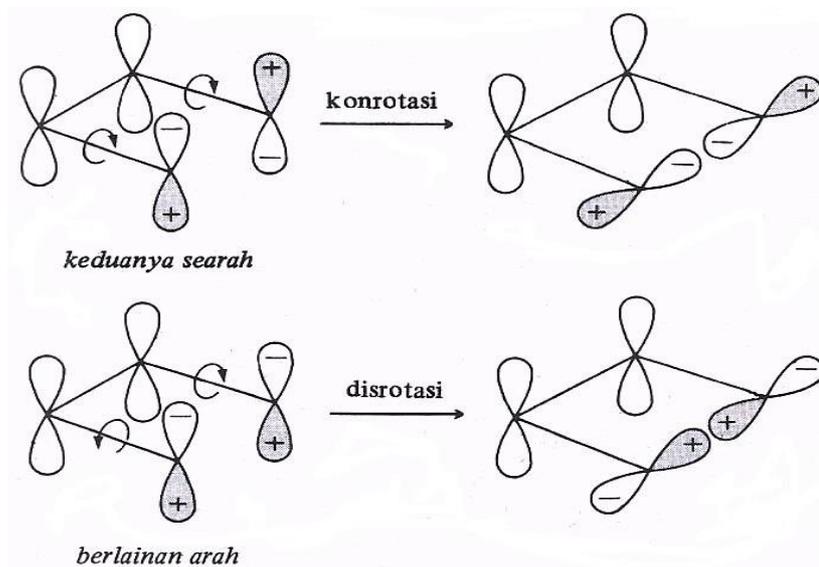
Kedua cuping (*lobe*) dari masing-masing orbital *p* yang akan membentuk ikatan sigma baru dalam siklisasi ini dapat bersifat *sefase* atau *berlawanan fase* satu terhadap yang lain:



Untuk membentuk suatu ikatan sigma, ikatan sigma  $\bar{C}-C$  yang ada harus berotasi sedemikian rupa sehingga orbital-orbital  $p$  dapat bertumpang-tindih ujung-ke-ujung. Agar ini terjadi, ikatan-ikatan pi harus putus. Energi untuk putusnya ikatan-pi dan rotasi ikatan disediakan oleh panas dari luar atau cahaya ultraviolet. Untuk membentuk suatu ikatan sigma, sepasang cuping yang bertumpang-tindih itu haruslah *sefase* setelah rotasi.

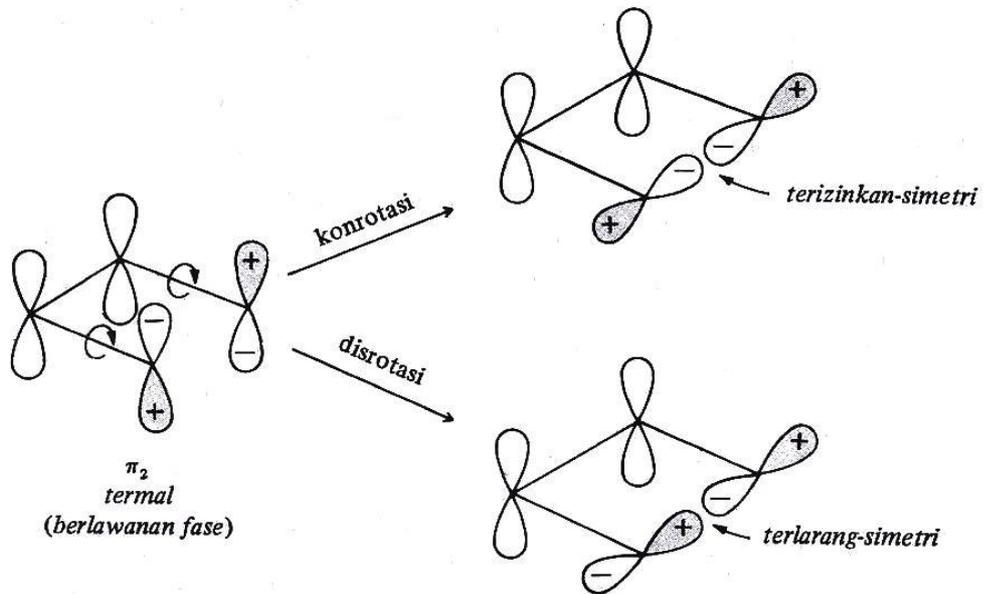


Terdapat dua cara yang berlainan agar ikatan-ikatan sigma C-C dapat berotasi untuk mendapatkan posisi yang tepat untuk menumpang-tindihkan orbital  $p$ . (1) Kedua ikatan sigma C-C dapat berotasi dalam *arah yang sama* (keduanya searah jarum jam atau keduanya berlawanan arah dengan jarum jam). Tipe rotasi ini dirujuk sebagai **gerakan konrotasi** (*conrotatory motion*). (2) Kedua ikatan sigma C-C dapat berotasi dengan arah yang *berlainan*, satu searah dan yang lain berlawanan arah dengan jarum jam. Tipe rotasi ini disebut **gerakan disrotasi** (*disrotatory motion*).

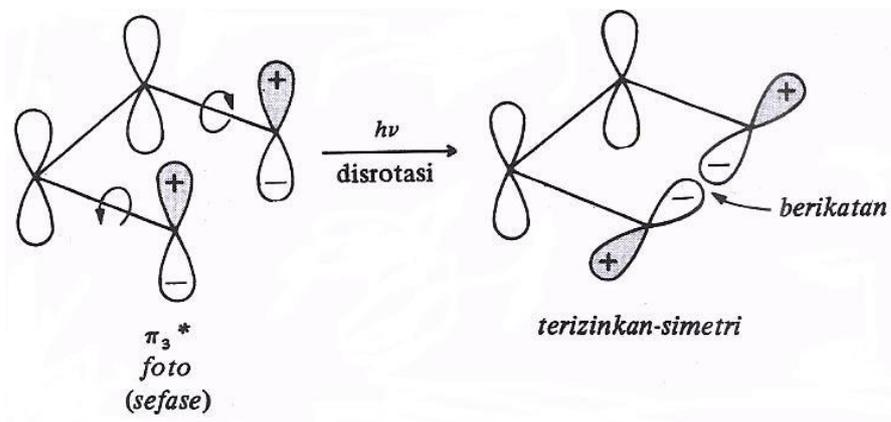


Perhatikan bahwa dalam kedua persamaan di atas, fase-fase orbital  $p$  dalam kedua diena awal itu berlainan. Oleh karena itu arah rotasi untuk tumpang-tindih yang terizinkan simetri bergantung pada fase-fase orbital  $p$  tepat menjelang siklisasi. Jika orbital-orbital  $p$  itu tidak sefase sebelum rotasi, gerakan konrotasi akan membuat mereka sefase setelah rotasi. Jika orbital-orbital  $p$  itu sefase sebelum rotasi, diperlukan gerakan disrotasi. Untuk menentukan sistem diena mana yang ada tepat menjelang reaksi, haruslah diperiksa fase-fase orbital- $p$  dalam keadaan dasar dan keadaan tereksitasi dari diena itu.

Bila 1,3-butadiena itu *dipanaskan*, reaksi terjadi sejak dari ikatan keadaan dasar. Elektron-elektron yang akan digunakan untuk membentuk ikatan sigma berada dalam HOMO ( $\pi_2$ , dalam hal ini). Dalam Gambar 3.1, tampak bahwa orbital-orbital  $p$  yang bersangkutan dalam HOMO ini berlawanan fase satu terhadap yang lain. Agar terbentuk ikatan sigma baru rotasi itu harus berupa *konrotasi*. Hanya dengan cara ini cuping-cuping yang telah sefase itu diizinkan untuk bertumpang-tindih. (Gerakan disrotasi tak akan mempertemukan cuping-cuping sefase ini).

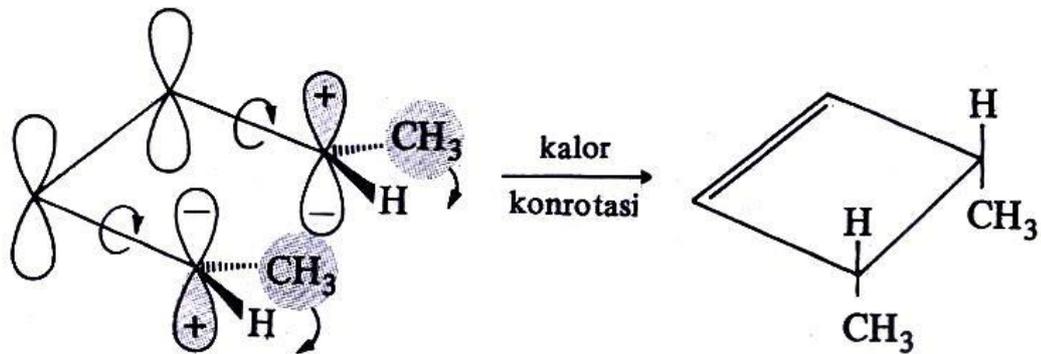


Dalam siklisasi *terimbas-cahaya*, fase-fase orbital  $p$  dari HOMO (sekarang  $\pi_3^*$ ) adalah kebalikan dari fase-fase dalam siklisasi termal (lihat Gambar 3.1); oleh karena itu rotasi terizinkan-simetri berupa *disrotasi* dan bukan konrotasi.



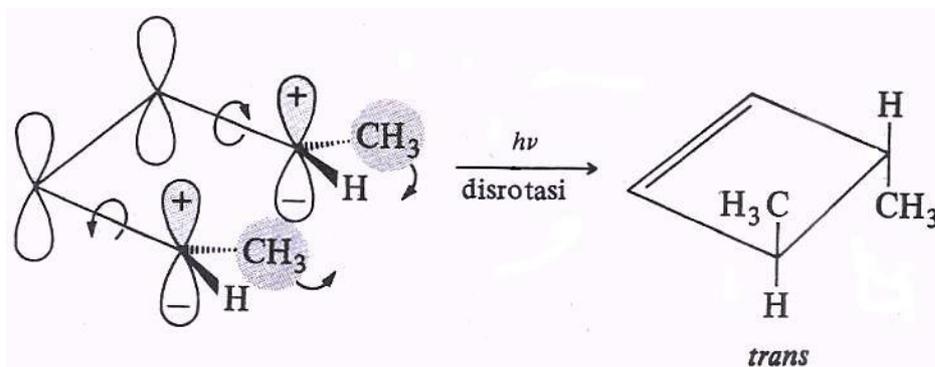
### Stereokimia dari suatu elektrosiklisasi $4n$

Kembali ke (2*E*, 4*Z*)-heksadiena untuk melihat mengapa *cis*-dimetilsiklobutena dihasilkan oleh siklisasi termal dan isomer-*transi* oleh fotosiklisasi.



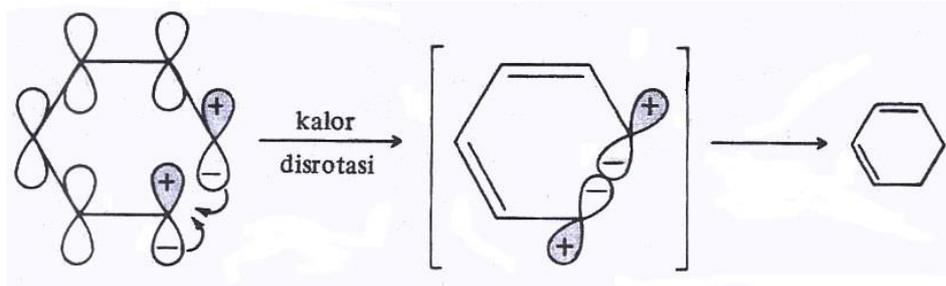
Dalam hal siklisasi termal, gerakan konrotasi diperlukan untuk pembentukan ikatan sigma. Kedua gugus metil berotasi dengan arah yang sama; akibatnya mereka berakhir pada sisi cincin yang sama, atau *cis*, dalam produk itu.

Hanya keadaan sebaliknya yang terjadi dalam siklisasi fotokimia. Dalam gerakan disrotasi, satu gugus metil berotasi ke atas dan yang lain ke bawah. Hasilnya adalah bahwa kedua gugus metil dalam produk adalah *trans*.

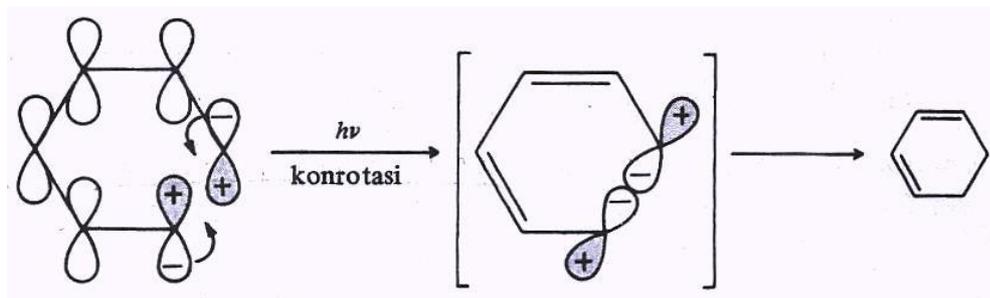


## 2. Siklisasi sistem ( $4n + 2$ )

Gambar 3.2 menunjukkan orbital-orbital  $\pi$  dari 1,3,5-heksatriena, suatu poliena ( $4n + 2$ ). Dalam HOMO keadaan dasar ( $\pi_3$ ), orbital-orbital  $p$  yang membentuk ikatan sigma dalam siklisasi bersifat sefase. Oleh karena itu, siklisasi termal berlangsung dengan *gerakan disrotasi*.



Bila suatu elektron dari 1,3,5-heksatriena dipromosikan oleh absorpsi-foton,  $\pi_4^*$  menjadi HOMO dan karena itu orbital-orbital  $p$  tersebut menjadi berlawanan fase. Oleh karena itu siklisasi terimbas-cahaya berlangsung dengan gerakan *gerakan konrotasi*. Reaksi-reaksi yang terizinkan-simetri dari sistem  $(4n + 2)$  ini tepat berlawanan dengan reaksi-reaksi dari 1,3-butadiena, suatu sistem  $4n$ .

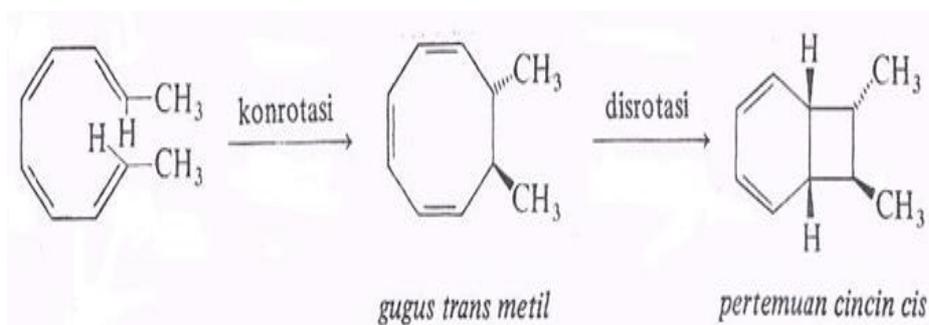


Ringkasan ini dari tipe-tipe gerakan yang diharapkan dari pelbagai tipe poliena dibawah pengaruh energi panas dan cahaya ultraviolet, di cantumkan dalam Tabel

**TABEL** Tipe reaksi elektrosiklik

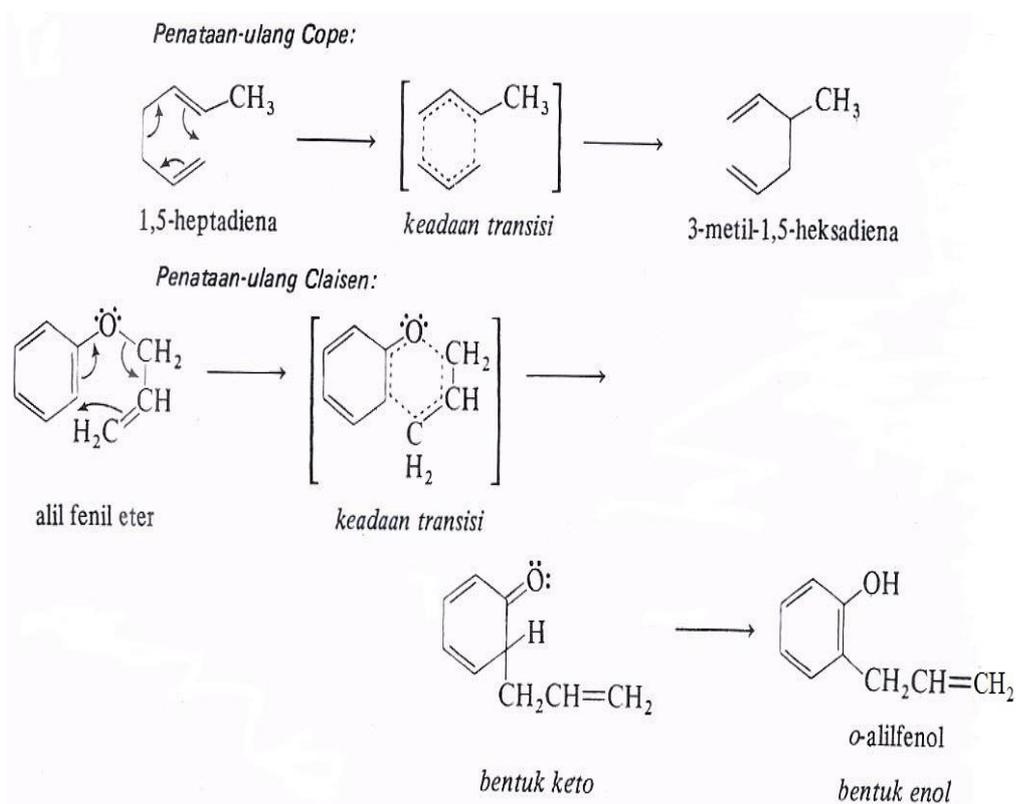
<i>Banyaknya elektron pi</i>	<i>Reaksi</i>	<i>Gerakan</i>
$4n$	Termal	Konrotasi
$4n$	Fotokimia	Disrotasi
$(4n + 2)$	Termal	Disrotasi
$(4n + 2)$	Fotokimia	konrotasi

Reaksi elektrosiklik terimbas-termal dari ( $2E$ ,  $4Z$ ,  $6Z$ ,  $8E$ )-dekateraena memberikan contoh-contoh reaksi elektrosiklik yang sangat bagus. Tetraena awal membentuk suatu siklooktatriena pada temperatur yang tak jauh berbeda dari temperatur kamar. Tetraena itu adalah suatu poliena  $4n$ ; oleh karena itu, suatu gerakan konrotasi merupakan modus (cara) siklisasi yang diharapkan. Memang *trans*-dimetilsiklooktatriena merupakan produk siklisasi permulaan. Bila siklootatriena ini dipanaskan pada temperatur yang sedikit lebih tinggi, terjadi suatu penutupan cincin elektrosiklik lain. Tetapi siklootatriena adalah suatu poliena  $(4n + 2)$ ; oleh karena itu, reaksi elektrosiklik terimbas-termal ini terjadi dengan gerakan disrotasi, dan terbentuklah suatu pertemuan (*junction*) cincin *cis*.



## E. Penataan-ulang Sigmatropik

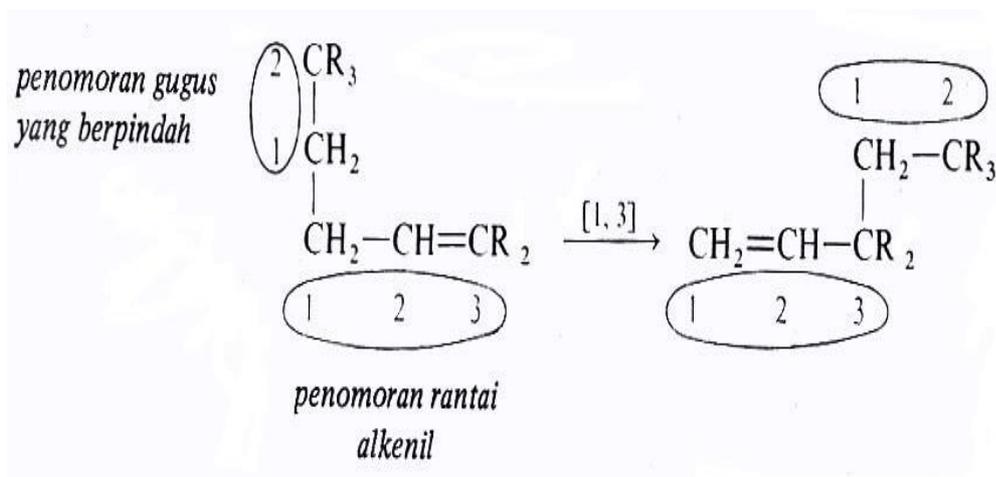
Suatu **penataan-ulang sigmatropik** ialah geseran intramolekul serempak suatu atom atau gugus atom. Dua contoh khas penataan-ulang sigmatropik adalah:



### 1. Klasifikasi penataan-ulang sigmatropik

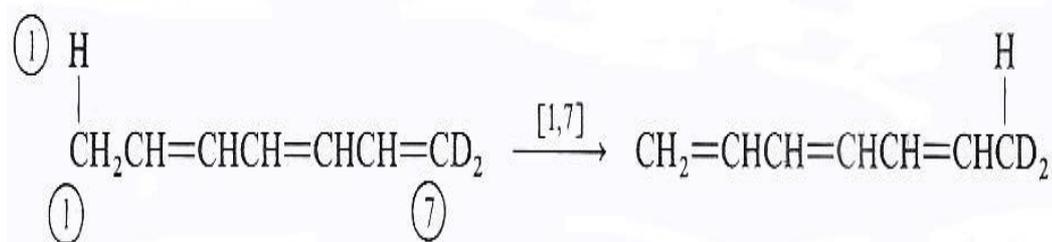
Penataan-ulang sigmatropik dikelompokkan berdasarkan sistem penomoran rangkap yang merujuk ke posisi-posisi relatif atom yang terlibat dalam perpindahan (migrasi). Metoda klasifikasi ini berbeda dari metoda untuk sikloadisi atau reaksi elektrisiklik, yang dikelompokkan berdasarkan banyaknya elektron  $\pi$  yang terlibat dalam keadaan transisi siklik.

Metoda yang di gunakan dalam mengelompokkan reaksi sigmatropik paling tepat dijelaskan dengan contoh. Perhatikan penataan-ulang berikut ini:



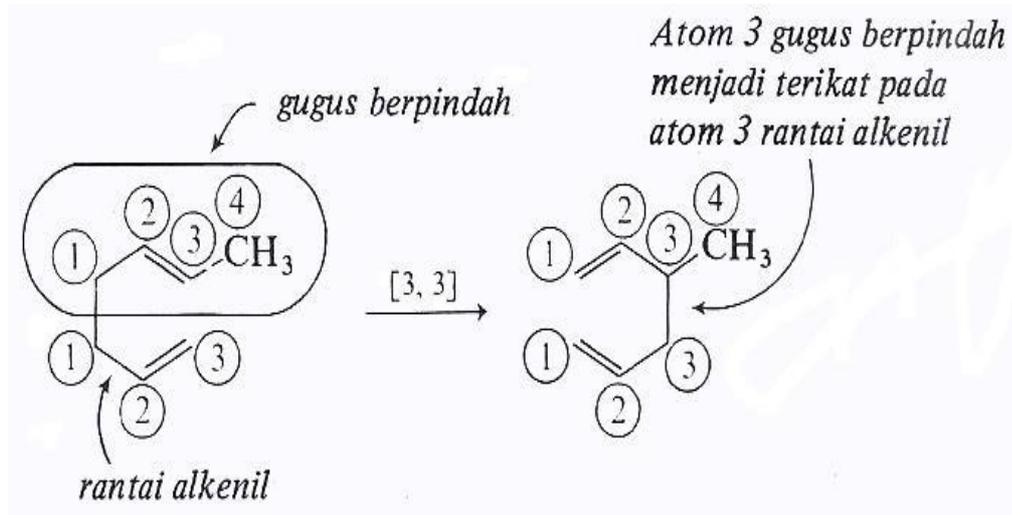
Baik rantai alkenil maupun gugus yang bermigrasi dinomori, dengan *dimulai pada posisi pelekut aslinya*, yang tak harus pada suatu atom karbon. (Perhatikan bahwa nomor-nomor ini tak ada hubungan dengan nomor-nomor tata nama). Dalam contoh itu, atom 1 dari gugus yang berpindah beralih ke atom 3 gugus alkenil. Oleh karena itu penataan-ulang sigmatropik ini dikelompokkan sebagai penataan-ulang sigmatropik [1,3].

Dengan cara yang sama, reaksi berikut ini akan diklasifikasi sebagai suatu geseran sigmatropik [1,7]. (Dalam contoh ini, tidak ada atom 2 dalam gugus berpindah)



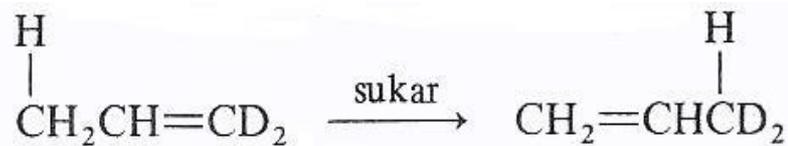
Tidak selalu atom pertama dari gugus yang berpindah yang akan terikat pada rantai alkenil dalam penataan-ulang itu. Perhatikan contoh berikut ini. Dalam hal

ini, atom 3 dari gugus berpindah menjadi terikat pada atom 3 dari rantai alkenil. Inilah contoh penataan-ulang sigmatropik [3,3].



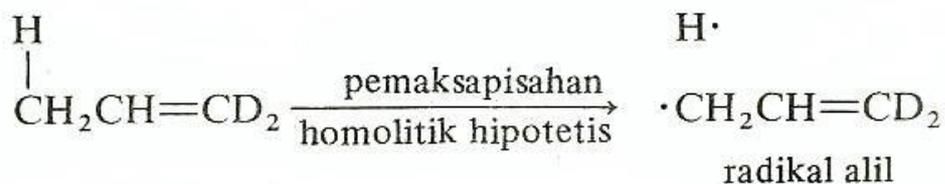
## 2. Mekanisme penataan-ulang sigmatropik

Penataan-ulang sigmatropik tipe [1,3] agak jarang, sedangkan penataan-ulang sigmatropik [1,5] cukup lazim. Dapat digunakan pendekatan orbital garis-depan untuk menganalisis reaksi-reaksi ini dan menjelaskan mengapa demikian. Pertama-tama perhatikan penataan-ulang sigmatropik terimbas-termal berikut ini, yang merupakan geseran [1,3] :

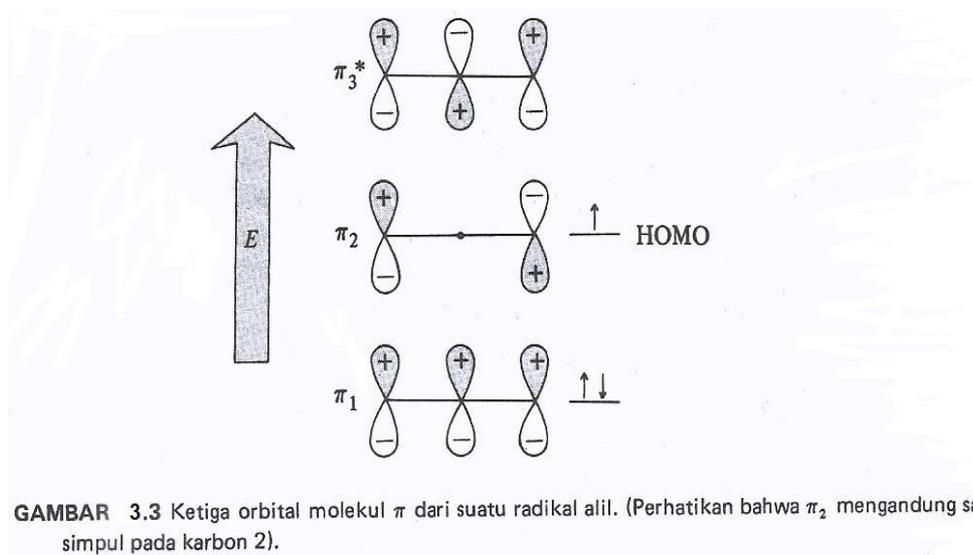


Untuk maksud menganalisis orbital-orbitalnya, diandaikan bahwa ikatan sigma yang menghubungkan gugus-berpindah ke posisi aslinya (ikatan CH dalam contoh ini) mengalami pemaksapisahan (*cleavage*) homolitik yang menghasilkan dua radikal bebas. Ini *bukanlah* bagaimana reaksi berlangsung (reaksinya berlangsung

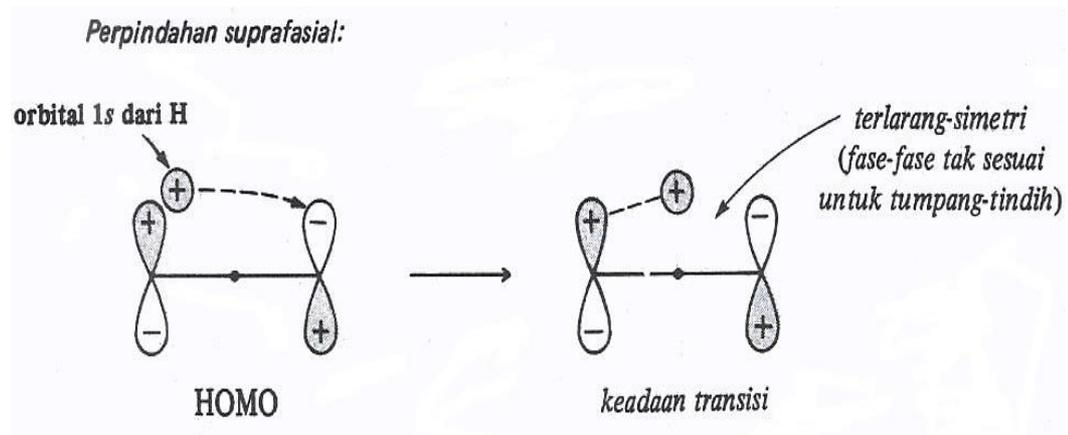
serempak), melainkan bagaimana pengandaian ini memungkinkan penganalisisan orbital-orbital molekul.



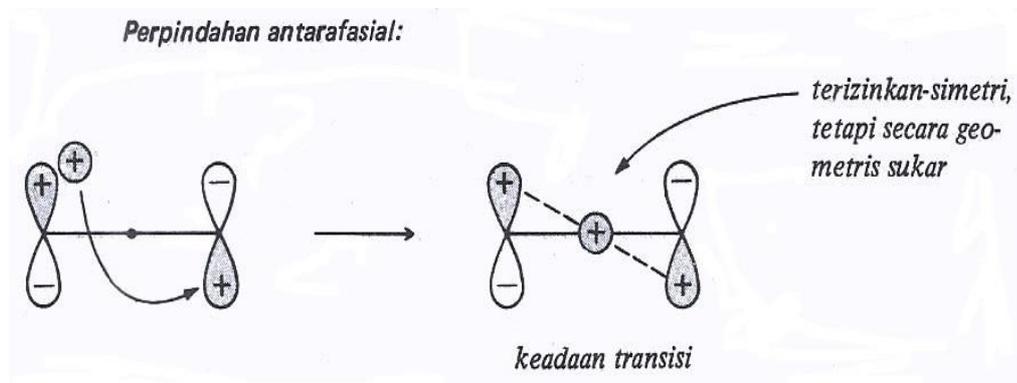
Produk-produk pemaksapisahan hipotesis itu berupa sebuah atom hidrogen dan sebuah radikal alil, yang mengandung tiga elektron pi dan karena itu tiga orbital molekul  $\pi$ . Orbital molekul  $\pi$  dari radikal alil dipaparkan dalam Gambar 3.3.



Geseran yang sebenarnya dari  $\text{H}\cdot$  dapat berlangsung dalam salah satu dari dua arah. Dalam hal pertama, gugus-berpindah dapat tetap pada satu sisi dari sistem orbital  $\pi$ . Migrasi seperti ini disebut **proses suprafasial** (*suprafacial process*). Dapat dilihat bahwa dalam sistem ini suatu perpindahan suprafasial dimungkinkan secara geometris, namun terlarang simetris.

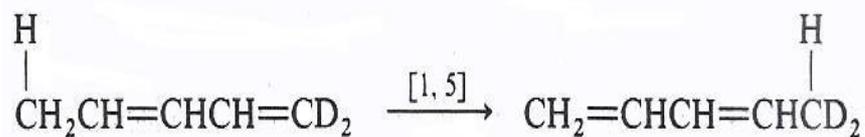


Perhatikan modus (cara) perpindahan yang kedua. Agar suatu geseran sigmatropik {1,3} yang terizinkan-simetri berlangsung, gugus-berpindah (dalam contoh ini,  $H^\ominus$ ) harus bergeser dengan **proses antarafasial** (antarafacial process)—yakni, gugus itu harus berpindah ke *muka berseberangan* (dari) sistem orbital.

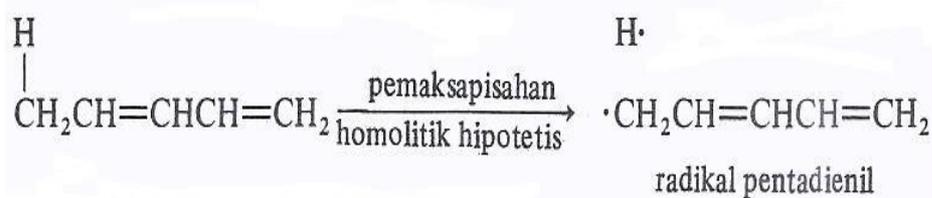


Sementara terizinkan-simetri, suatu penataan- ulang sigmatropik antarafasial [1,3] dari H tidak disukai secara geometris. Kesimpulannya ialah geseran sigmatropik [1,3] tidak akan mudah terjadi. Kesimpulan ini sesuai dengan fakta eksperimen; seperti telah disebut, penataan- ulang sigmatropik [1,3] jarang terjadi.

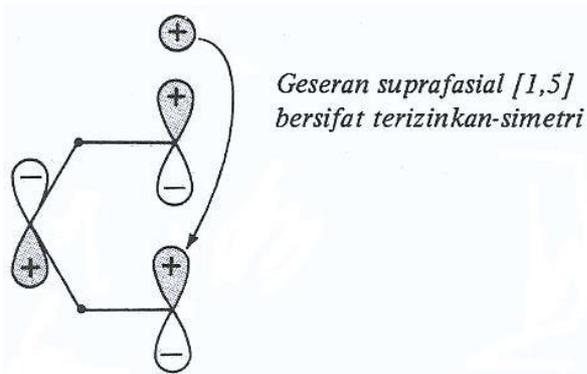
Sebaliknya geseran sigmatropik [1,5] sangat lazim terjadi. Sebuah contoh sederhana adalah:



Sekali lagi jika diandalkan pemaksapisahan ikatan homolitik untuk maksud analisis, maka harus diperiksa orbital-orbital molekul  $\pi$  dari suatu radikal pentadienil, yang mengandung lima elektron pi. Orbital-orbital ini dipaparkan Gambar 3.4

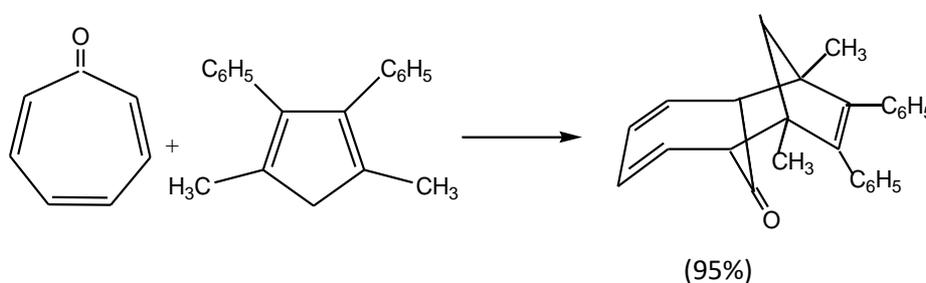


Jika HOMO dari radikal ini dan simetri orbitalnya diperiksa, akan ternyata bahwa geseran [1,5] bersifat terizinkan-simetri dan suprafasial.

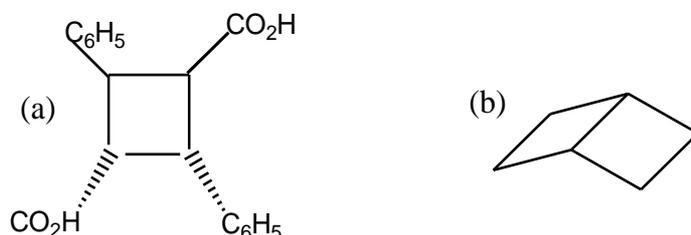


## F. SOAL LATIHAN

- Gambar diagram orbital  $\pi$  untuk keadaan *eksitasi* berenergi terendah dari 1,3,5-heksatriena.
- Gambar diagram orbital  $\pi$  untuk keadaan dasar dari diena tak-berkonjugasi 1,4-pentadiena. (Hati-hati).
- Golongkan reaksi sikloadisi berikut ini menurut jumlah elektron  $\pi$  yang terlihat.

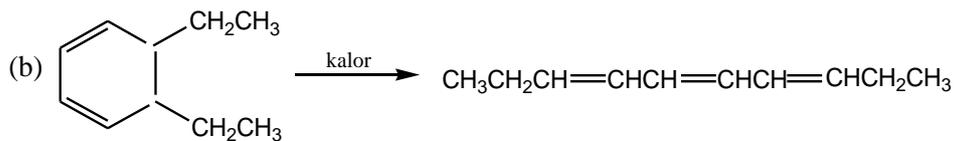
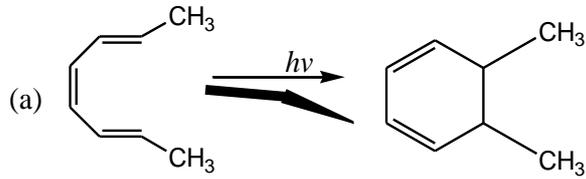


- Sarankan jalur sintetik ke senyawa berikut dari bahan awal rantai terbuka



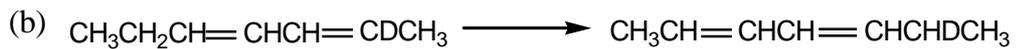
- Ramalkan apakah sikloadisi [4 + 2] dapat terimbas-cahaya jika dienofilnya, dan bukan dienanya, yang merupakan pereaksi tereksitasinya. Terangkan jawaban anda.
- Apakah reaksi sikloadisi dalam Soal no. 3 terimbas-terimal ataukah reaksi terimbas-cahaya? Jelaskan.
- Gambar struktur-struktur yang menunjukkan gerakan *konrotasi* dari 1,3-butadiena dalam keadaan eksitasi ( $\pi_3^*$ ). Apakah orbital  $p$  ikatan (yang potensial dapat membentuk ikatan itu) ada dalam sikap (orientasi) terizinkan-simetri ataukah terlarang-simetri.

8. Ramalkan stereokimia produk-produknya.

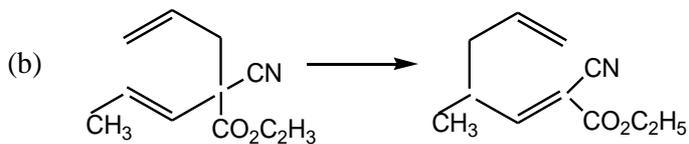
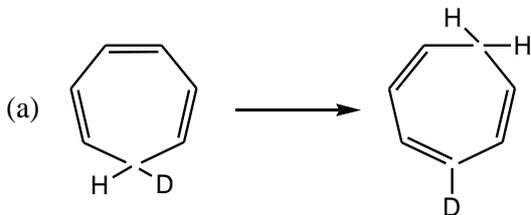


9. Kelompokkan penataan-ulang berikut ini dengan teknik tersebut di atas.

(a) Penataan-ulang Claisen



10. Penataan-ulang sigmatropik yang dikenal di bawah ini, mana yang berlangsung dengan mudah dan mana yang dengan lambat? Terangkan jawaban anda.



## **BAB VI**

### **SPEKTROSKOPI INFRA RED (IR)**

### **DAN ULTRAVIOLET TAMPAK (UV-VIS)**

**Learning Outcomes (Capaian Pembelajaran) terkait KKNI :**

Berfikir kritis untuk memahami dasar-dasar Spektroskopi inframerah (IR) dan spektroskopi Ultraviolet – tampak (UV-vis), menggunakan data spektral dalam mengidentifikasi struktur senyawa organik sederhana.

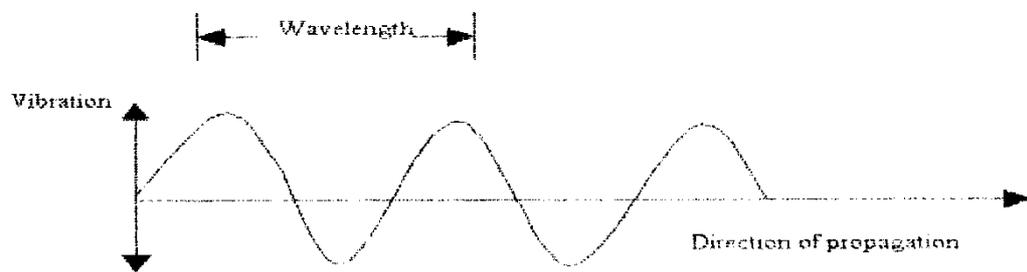
Soft skills/Karakter: Berfikir kritis

#### **A. PENDAHULUAN**

Spektrofotometri adalah ilmu yang mempelajari tentang penggunaan spektrofotometer. Spektrofotometer adalah alat yang terdiri dari spektrofotometer dan fotometer. Spektrofotometer adalah alat yang digunakan untuk mengukur energi secara relative jika energi tersebut ditransmisikan, direfleksikan, atau diemisikan sebagai fungsi dari panjang gelombang. Spektrofotometer menghasilkan sinar dari spectrum dengan panjang gelombang tertentu, dan fotometer adalah alat pengukur intensitas cahaya yang ditransmisikan atau yang diabsorpsi. Spektroskopi adalah studi mengenai interaksi cahaya dengan atom dan molekul. Radiasi cahaya atau elektromagnet dapat dianggap menyerupai gelombang. Cahaya dapat bersifat ganda bersifat sebagai gelombang dan partikel.

### *Spektrum elektromagnetik*

Cahaya elektromagnetik dapat dipertimbangkan sebagai bentuk energi cahaya sebagai transfer gelombang. Bentuk sederhana dari cahaya elektromagnetik dapat dilihat dalam Gambar 2 berikut.



Gambar Gerakan gelombang cahaya elektromagnetik

Panjang gelombang ( $\lambda$ ) merupakan jarak antara dua gunung/ lembah yang berdampingan dari gelombang itu. Banyaknya gelombang lengkap yang melewati suatu fisik yang diam persatuan waktu diberi istilah frekuensi ( $\nu$ ). Hubungan antara panjang gelombang dan frekuensi adalah

$$\lambda = c / \nu$$

dengan  $\lambda$  adalah panjang gelombang (cm),  $\nu$  adalah frekuensi ( $dt^{-1}$  atau hertz, Hz)  $c$  adalah kecepatan cahaya ( $3 \times 10^{10}$  cm  $dt^{-1}$ ). Bilangan gelombang merupakan kebalikan dari panjang gelombang, dinyatakan sebagai  $\nu$  ( $cm^{-1}$ ) yaitu

$$\nu = 1/\lambda$$

Panjang gelombang cahaya elektromagnetik bervariasi dari beberapa Å sampai beberapa meter. Unit-unit yang digunakan untuk melukiskan panjang gelombang adalah sebagai berikut :

$$\text{Å} = \text{Angstrom} = 10^{-10} \text{ meter} = 10^{-8} \text{ cm} = 10^{-4} \text{ mikrometer}$$

$$\text{nm} = \text{nanometer} = 10^{-9} \text{ meter} = 10 \text{ angstrom} = 10^{-3} \text{ mikrometer}$$

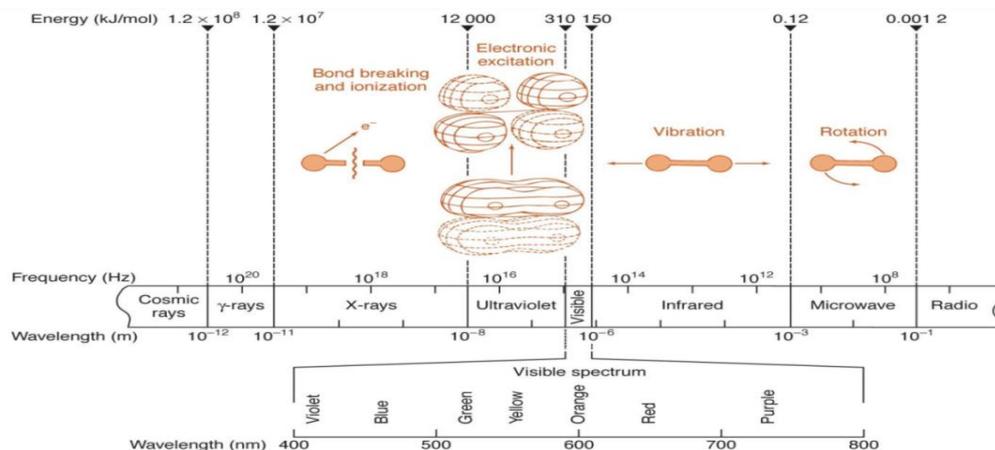
$$\mu\text{m} = \text{mikrometer} = 10^{-6} \text{ meter} = 10^4 \text{ angstrom}$$

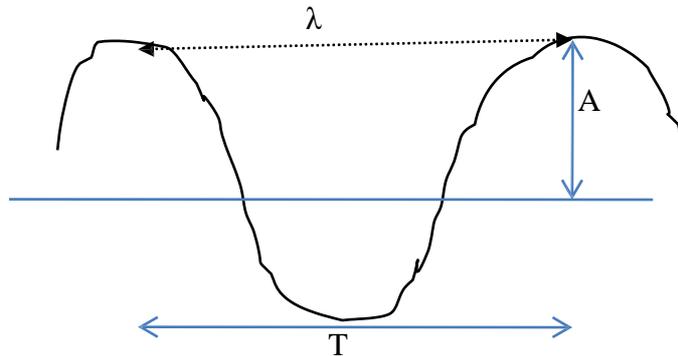
Untuk radiasi UV dan tampak (visible) digunakan satuan angstrom dan nanometer. Sedangkan mikrometer digunakan untuk daerah IR (infra merah).

Hubungan antara energi dan panjang gelombang ( $\lambda$ ) dituliskan sebagai :

$$E = h c / \lambda$$

Dengan  $E$  = energi cahaya (erg),  $h$  = konstanta Planck ( $6,62 \times 10^{-27}$  erg det),  $\nu$  = frekuensi ( $\text{dt}^{-1}$ ) herzt (Hz),  $c$  = kecepatan cahaya ( $3 \times 10^{10}$  cm  $\text{dt}^{-1}$ ), dan  $\lambda$  = panjang gelombang (cm). Spektrum elektromagnetik menyeluruh dikelompokkan seperti Gambar dibawah ini





Keterangan :

1.  $\lambda$  = panjang gelombang, yaitu jarak yang ditempuh oleh gelombang selama satu siklus (Cycle), dengan satuan : satuan panjang/ siklus
2. A = amplitude gelombang, yaitu perpindahan maksimum dari poros horizontal, satuan : satuan panjang
3. T = periode, waktu yang dibutuhkan untuk satu siklus sempurna, satuan : detik/ siklus
4. U = frekuensi osilasi, jumlah siklus dalam tiap detik, satuan : siklus / detik / hertz

## B. SPEKTROSKOPIS INFRAMERAH (IR)

Spektrofotometri Infra Red atau Infra Merah merupakan suatu metode yang mengamati interaksi molekul dengan radiasi elektromagnetik yang berada pada daerah panjang gelombang 0,75–1.000  $\mu\text{m}$  atau pada bilangan gelombang 13.000–10  $\text{cm}^{-1}$  dengan menggunakan suatu alat yaitu *Spektrofotometer Inframerah*.

Metode ini banyak digunakan pada laboratorium analisis industri dan laboratorium riset karena dapat memberikan informasi yang berguna untuk analisis kualitatif dan kuantitatif, serta membantu penerapan rumus bangun suatu senyawa.

Pada era modern ini, radiasi inframerah digolongkan atas 4 (empat) daerah, yaitu :

No.	Daerah Inframerah	Panjang Gelombang ( $\lambda$ ) dalam $\mu\text{m}$	Bilangan Gelombang dalam $\text{cm}^{-1}$	Frekuensi (Hz)
1.	Dekat	0,78 – 2,5	13.000 – 4.000	3,8 – 1,2 ( $10^{14}$ )
2.	Pertengahan	2,5 – 50	4.000 – 200	1,2 – 0,06 ( $10^{14}$ )
3.	Jauh	50 – 1000	200 – 10	6,0 – 0,3 ( $10^{12}$ )
4.	Untuk analisis instrumen	2,5 – 15	4.000 – 670	1,2 – 0,2 ( $10^{14}$ )

### Teori Radiasi Inframerah

Konsep radiasi inframerah pertama kali diajukan oleh **Sir William Herschel** (1800) melalui percobaannya mendispersikan radiasi matahari dengan prisma. Ternyata pada daerah sesudah sinar merah menunjukkan adanya kenaikan temperatur tertinggi yang berarti pada daerah panjang gelombang radiasi tersebut banyak kalori (energi tinggi). Daerah spektrum tersebut yang dikenal sebagai infrared (IR, di seberang atau di luar merah).

Supaya terjadi peresapan radiasi inframerah, maka ada beberapa hal yang perlu dipenuhi, yaitu :

- 1) Absorpsi terhadap radiasi inframerah dapat menyebabkan eksitasi molekul ke tingkat energi vibrasi yang lebih tinggi dan besarnya absorpsi adalah terkuantitasi
- 2) Vibrasi yang normal mempunyai frekuensi sama dengan frekuensi radiasi elektromagnetik yang diserap.
- 3) Proses absorpsi (spektra IR) hanya dapat terjadi apabila terdapat perubahan baik nilai maupun arah dari momen dua kutub ikatan.

Spektrum peresapan IR merupakan perubahan simultan dari energi vibrasi dan energi rotasi dari suatu molekul. Kebanyakan molekul organik cukup besar sehingga spektrum peresapannya kompleks. Konsep dasar dari spektra vibrasi dapat diterangkan dengan menggunakan molekul sederhana yang terdiri dari dua atom dengan ikatan kovalen. Dengan menggunakan Hukum Hooke, dua atom tersebut dihubungkan dengan sebuah pegas. Persamaan yang diturunkan dari Hukum Hooke menyatakan hubungan antara frekuensi, massa atom, dan tetapan dari kuatnya ikatan (force constant of the bond).



$$\bar{\nu} \text{ (cm}^{-1}\text{)} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

KETERANGAN :

$\nu$  = frekuensi vibrasi ( $\text{cm}^{-1}$ )

$c$  = kecepatan cahaya ( $\text{cm/sec}$ )

$k$  = force constant of bond ( $\text{dynes/cm}$ )

$m$  = massa atom ( $\text{g}$ )

$$\mu = \frac{(m_1 \times m_2)}{(m_1 + m_2)}$$

Hal-hal yang dapat mempengaruhi jumlah resapan maksimum secara teoritis adalah :

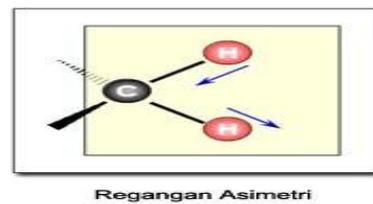
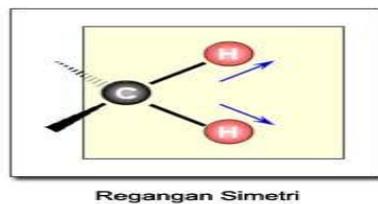
1. Frekuensi vibrasi fundamental jatuh di luar daerah 2,5–15  $\mu\text{m}$
2. Resapan terlalu lemah untuk diamati
3. Beberapa resapan sangat berdekatan hingga tampak menjadi satu
4. Beberapa resapan dari molekul yang sangat simetris, jatuh pada frekuensi yang sama
5. Vibrasi yang terjadi tidak mengakibatkan terjadinya perubahan dipole moment dari molekul

## Macam – Macam Vibrasi

### 1. Vibrasi Regangan (*Stretching*)

Dalam vibrasi ini, atom bergerak terus sepanjang ikatan yang menghubungkannya sehingga akan terjadi perubahan jarak antara keduanya, walaupun sudut ikatan tidak berubah. Vibrasi regangan ada dua macam, yaitu:

- Regangan Simetri, yaitu unit struktur bergerak bersamaan dan searah dalam satu bidang datar.
- Regangan Asimetri, yaitu unit struktur bergerak bersamaan dan tidak searah tetapi masih dalam satu bidang datar.

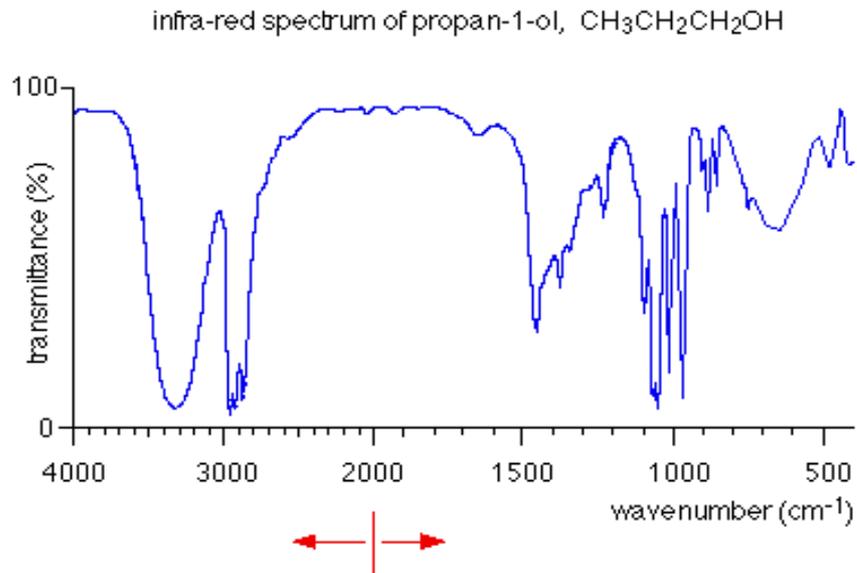


### 2. Vibrasi Bengkokan (*Bending*)

Jika sistem tiga atom merupakan bagian dari sebuah molekul yang lebih besar, maka dapat menimbulkan vibrasi bengkokan atau vibrasi deformasi yang mempengaruhi osilasi atom atau molekul secara keseluruhan. Vibrasi bengkokan ini terbagi menjadi empat jenis, yaitu :

- Vibrasi Goyangan (*Rocking*), unit struktur bergerak mengayun asimetri tetapi masih dalam bidang datar
- Vibrasi Guntingan (*Scissoring*), unit struktur bergerak mengayun simetri dan masih dalam bidang datar
- Vibrasi Kibasan (*Wagging*), unit struktur bergerak mengibas keluar dari bidang datar

- d. Vibrasi Pelintiran (*Twisting*), unit struktur berputar mengelilingi ikatan yang menghubungkan dengan molekul induk dan berada di dalam bidang datar.



#### Prinsip dasar Spektroskopis IR

- Jika senyawa organik dikenai sinar infra-merah yang mempunyai frekwensi tertentu (bilangan gelombang  $500 - 4000 \text{ Cm}^{-1}$  ), sehingga beberapa frekwensi tersebut diserap oleh senyawa tersebut.
- Berapa banyak frekwensi tertentu yang melewati senyawa tersebut diukur sebagai persentasi transmitan
- Persentasi transmitasi dengan nilai 100 berarti semua frekwensi dapat melewati senyawa tersebut tanpa diserap sama sekali.

Beberapa daerah terpenting dalam spektrum inframerah

Daerah spektrum, Bilangan gelombang ( $\text{cm}^{-1}$ )	Ikatan yang menyebabkan absorpsi
3750 – 3000	Regang O-H; N-H
3300 – 2900	Regang C-H : $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ ; $\text{C}=\text{C}-\text{H}$ ; Ar-H
3000 – 2700	Regang C-H : $\text{CH}_3$ ; $\text{CH}_2$ ; -H
2400 – 2100	Regang $\text{C}\equiv\text{C}$ ; $\text{C}\equiv\text{N}$
1900 – 1650	Regang $\text{C}=\text{O}$ (asam , aldehida, keton, amida, ester, anhidrida)
1675 – 1500	Regang $\text{C}=\text{C}$ (alifatik dan aromatik); $\text{C}=\text{N}$
1475 – 1300	Lentur C-H
1000 – 650	Lentur $\text{C}=\text{C}-\text{H}$ ; Ar-H (luar bidang)

### c. SPEKTROKOPIS ULTRAVIOLET-TAMPAK (UV-TAMPAK)

Daerah UV sekitar 10 nm – 380 nm, tetapi paling banyak penggunaannya secara analitik dari 200 – 380 nm dan disebut sebagai UV pendek (dekat). Di bawah 200 nm, udara dapat mengabsorpsi sehingga instrumen harus dioperasikan kondisi vakum, daerah ini disebut dengan daerah UV Vacuum. Daerah tampak (visibel) sangat kecil panjang gelombang yang dikaitkan dengan cahaya tampak itu mampu mempengaruhi selaput pelangi pada manusia, dan karenanya menimbulkan kesan subyektif akan ketampakan (vision).  $\lambda$  daerah tampak dari

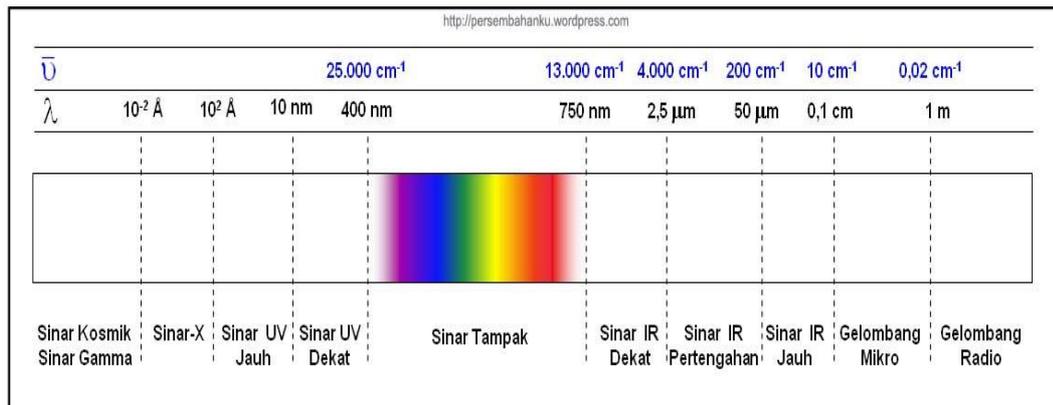
380 nm – sekitar 780 nm. Daerah IR (infra merah) berkisar dari 0,78  $\mu\text{m}$  (780 nm) – 300  $\mu\text{m}$ , tetapi  $\lambda$  yang paling banyak digunakan untuk analisa adalah dari 2,5 – 25  $\mu\text{m}$ .

## Absorpsi cahaya

Secara kualitatif absorpsi cahaya dapat diperoleh dengan pertimbangan absorpsi cahaya pada daerah tampak. Kita “melihat” obyek dengan pertolongan cahaya yang diteruskan atau dipantulkan. Apabila cahaya polikromatis (cahaya putih) yang berisi seluruh spektrum panjang gelombang melewati medium tertentu, akan menyerap panjang gelombang lain, sehingga medium itu akan tampak berwarna. Oleh karena hanya panjang gelombang yang diteruskan yang sampai ke mata maka panjang gelombang inilah yang menentukan warna medium. Warna ini disebut warna komplementer terhadap warna yang diabsorpsi. Spektrum tampak dan warna-warna komplementer ditunjukkan dalam Tabel berikut.

Tabel Spektrum tampak dan warna-warna komplementer

Panjang gelombang	Warna yang diabsorpsi	Warna yang dipantulkan
340 – 450	Lembayung	Kuning – hijau
450 – 495	Biru	Kuning
495 – 570	Hijau	Violet
570 – 590	Kuning	Biru
590 – 620	Jingga	Hijau – biru
620 – 750	Merah	Biru – hijau



Panjang gelombang cahaya uv dan tampak jauh lebih pendek daripada panjang gelombang radiasi inframerah. Satuan yang akan digunakan untuk memerikan panjang gelombang ini adalah *nanometer* (1nm = 10<sup>-7</sup> cm). Spektrum tampak terentang dari sekitar 400 nm (ungu) sampai 750 nm (merah), sedangkan spektrum ultraviolet terentang dari 100 sampai 400 nm.

Kuantitas energi yang diserap oleh senyawa berbanding terbalik dengan panjang gelombang radiasi:

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

dengan $\Delta E$	=	energi yang diabsorpsi, dalam erg
$h$	=	tetapan Planck, 6,6 x 10 <sup>-27</sup> erg-det.
$\nu$	=	frekuensi, dalam Hz
$c$	=	kecepatan cahaya, 3 x 10 <sup>10</sup> cm/det
$\lambda$	=	panjang gelombang, dalam cm

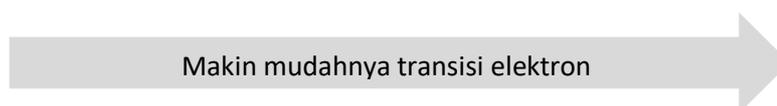
Radiasi inframerah merupakan radiasi yang berenergi relatif rendah. Absorpsi radiasi inframerah oleh suatu molekul mengakibatkan naiknya vibrasi ikatan-

ikatan kovalen. Transisi molekul dari keadaan dasar ke suatu keadaan vibrasi tereksitasi memerlukan energi sebesar 2-15 kkal/mol.

Baik radiasi uv maupun radiasi cahaya tampak berenergi lebih tinggi daripada radiasi inframerah. Absorpsi cahaya ultraviolet atau cahaya tampak mengakibatkan transisi elektronik, yaitu promosi elektron-elektron dari orbital keadaan dasar yang berenergi-rendah ke orbital keadaan-tereksitasi berenergi-tinggi. Transisi ini memerlukan 40-300 kkal/mol. Energi yang terserap selanjutnya terbuang sebagai kalor, sebagai cahaya, atau tersalurkan dalam reaksi kimia (misalnya isomerisasi atau reaksi-reaksi radikal bebas).

Panjang gelombang cahaya uv atau cahaya tampak bergantung pada mudah promosi elektron. Molekul-molekul yang memerlukan *lebih banyak energi* untuk promosi-elektron, akan menyerap pada *panjang gelombang yang lebih pendek*. Molekul yang memerlukan *energi lebih sedikit* akan menyerap pada *panjang gelombang yang lebih panjang*. Senyawa yang menyerap cahaya dalam daerah tampak (yakni senyawa berwarna) mempunyai elektron yang lebih mudah dipromosikan daripada senyawa yang menyerap pada panjang gelombang uv yang lebih pendek.

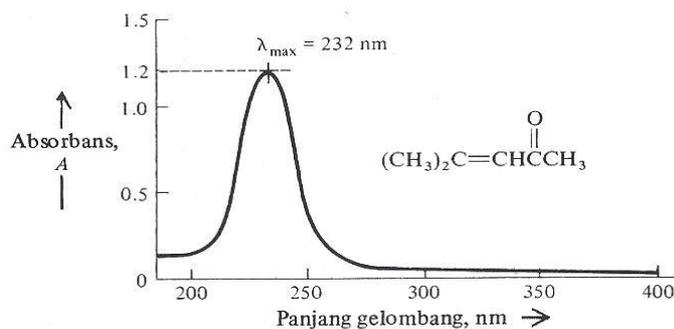
Absorpsi pada 100 nm (uv)      —————▶ 750 nm (tampak)



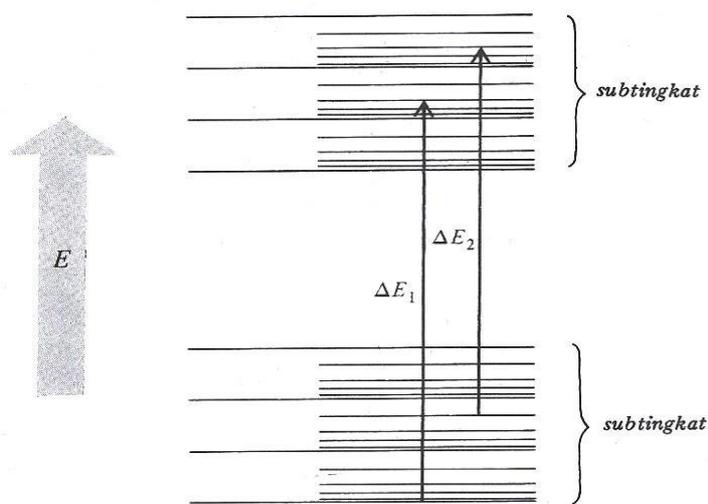
Suatu spektrofotometer uv atau tampak mempunyai rancangan dasar yang sama seperti spektrofotometer inframerah. Absorpsi radiasi oleh suatu sampel diukur pada pelbagai panjang gelombang dan dialirkan oleh suatu perekam untuk menghasilkan spektrum itu.

Karena absorpsi energi oleh suatu molekul terkuantisasi, maka absorpsi untuk transisi elektron itu seharusnya tampak pada panjang gelombang diskrit sebagai suatu spektrum garis atau *peak* tajam. Namun ternyata tidak demikian. Spektrum uv maupun tampak terdiri dari pita absorpsi lebar pada daerah panjang gelombang yang lebar. Ini disebabkan oleh terbaginya keadaan dasar dan keadaan eksitasi sebagai sebuah molekul dalam *subtingkat-subtingkat rotasi dan vibrasi*. Transisi

elektronik dapat terjadi dari subtingkat apa saja dari keadaan dasar ke subtingkat apa saja dari keadaan eksitasi. Karena pelbagai transisi ini berbeda energi sedikit sekali, maka panjang gelombang absorpsinya juga berbeda sedikit dan menimbulkan pita lebar yang tampak dalam spektrum itu.



GAMBAR 4.1. Spektrum ultraviolet dari mesitil oksida,  $9,2 \times 10^{-5} M$ , sel 1,0-cm.



GAMBAR 4.2. Pemaparan skematik transisi elektronik dari suatu tingkat energi rendah ke suatu tingkat energi tinggi.

## Ungkapan yang Digunakan dalam Spektroskopi Ultraviolet

Gambar 4.1 menunjukkan spektrum uv dari suatu larutan encer mesitil oksida (4-metil-3-penten-2-on). Spektrum itu menunjukkan susunan (*scan*) dari 200-400 nm. (Karena absorpsi oleh karbon dioksida di atmosfer menjadi nyata di bawah 200

nm, maka biasanya daerah 100-200 nm tidak disusuri). Panjang gelombang absorpsi biasanya dilaporkan sebagai  $\lambda_{\max}$ , yakni panjang gelombang pada titik tertinggi kurva  $\lambda_{\max}$  untuk mesitil oksida adalah 232 nm.

Absorpsi energi direkam sebagai **absorbans** (bukan transmitans seperti dalam spektra inframerah). Absorbans pada suatu panjang gelombang tertentu didefinisikan sebagai:

$$A = \log \frac{I_0}{I}$$

Dengan  $A$  = absorbans  
 $I_0$  = intensitas berkas cahaya rujukan  
 $I$  = intensitas berkas cahaya contoh

Absorbans suatu senyawa pada suatu panjang gelombang tertentu bertambah dengan banyaknya molekul yang mengalami transisi. Oleh karena itu absorbans bergantung pada struktur elektronik senyawanya dan juga apada kepekatan contoh dan panjangnya sel contoh. Karena itu ahli kimia menyatakan absorbans energi itu sebagai **absorptivitas molar**  $\epsilon$  (kadang-kadang disebut *koefisien ekstingsi molar*) dan bukan sebagai absorbans sebenarnya. Seringkali spektraa uv dialur-ulang untuk menunjukkan  $\epsilon$  atau  $\log \epsilon$ , dan bukan  $A$  sebagai ordinat. Nilai  $\log \epsilon$  terutama bermanfaat bila harga  $\epsilon$  sangat besar.

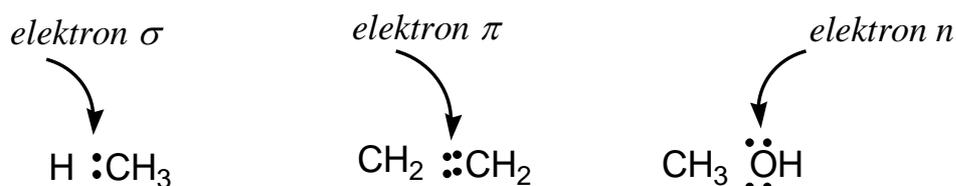
$$\epsilon = \frac{A}{cl}$$

Dengan  $\epsilon$  = absorptivitas molar  
 $A$  = absorbans  
 $c$  = kosentratrasi, dalam M  
 $l$  = panjang sel, dalam cm

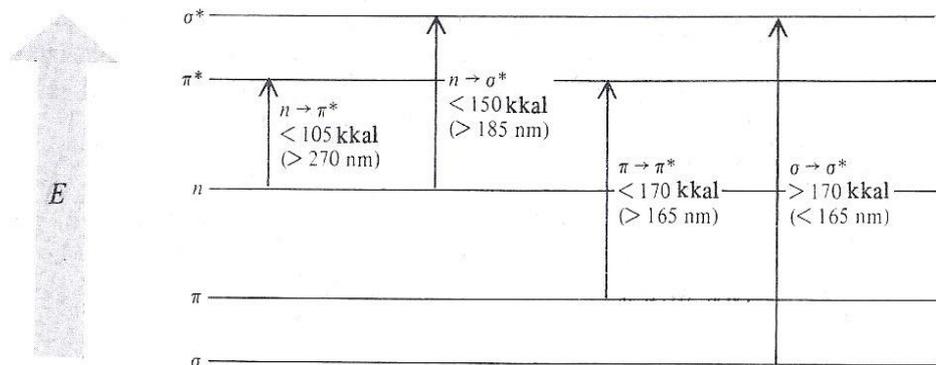
Absorptivitas molar (biasanya dilaporkan pada  $\lambda_{\max}$ ) merupakan suatu nilai yang dapat diproduksi ulang (reproduksibel), yang dimasukkan dalam perhitungan konsentrasi dan panjang sel. Meskipun  $\epsilon$  mempunyai satuan  $M^{-1}\text{cm}^{-1}$ , biasanya  $\epsilon$  dipaparkan sebagai suatu kuantitas tanpa satuan. Untuk mesitil oksida,  $\epsilon_{\max}$  adalah  $1,2 \div (9,2 \times 10^{-5} \times 1,0)$  atau 13.000 (nilai-nilai diambil dari Gambar 4.1)

### Tipe Transisi Elektron

Akan kita tinjau tipe-tipe yang berlainan dari transisi elektron yang menimbulkan spektra ultraviolet atau tampak. Keadaan dasar suatu molekul organik mengandung elektron-elektron valensi dalam tiga tipe utama orbital molekul: **orbital sigma ( $\sigma$ ); orbital pi ( $\pi$ ); dan orbital terisi tetapi tak terikat ( $n$ ).**



Baik orbital  $\sigma$  maupun  $\pi$  dibentuk dari tumpang-tindih dua orbital atom atau hibrid. Oleh karena itu masing-masing orbital molekul ini mempunyai suatu orbital  $\sigma^*$  atau  $\pi^*$  antibonding yang berkaitan dengannya. Suatu orbital yang mengandung  $\pi$  elektron tidak mempunyai suatu orbital antibonding (karena orbital itu tidak terbentuk dari dua orbital). Transisi-transisi elektron mencakup promosi suatu elektron dari salah satu dari tiga keadaan dasar ( $\sigma, \pi$  dan  $n$ ) ke salah satu dari dua keadaan eksitasi ( $\sigma^*$  atau  $\pi^*$ ). Terdapat enam transisi yang mungkin; empat transisi yang penting dan energi relatifnya dipaparkan dalam Gambar 4.3

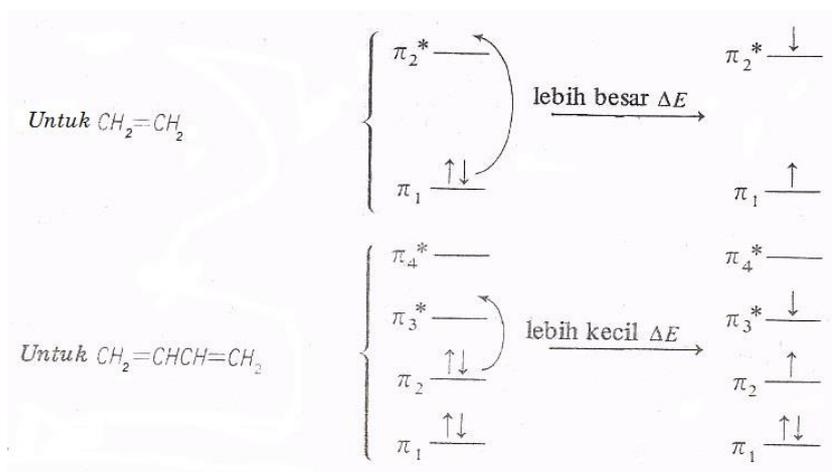


**GAMBAR 4.3.** Persyaratan energi untuk transisi elektronik yang penting. (Panjang gelombang padanannya dicantumkan dalam tanda-kurung).

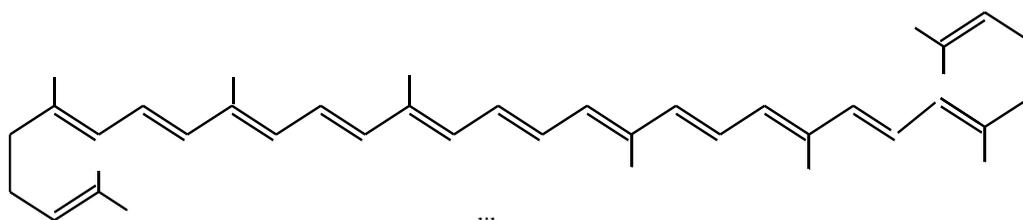
Daerah yang paling berguna dari spektrum uv adalah daerah dengan panjang gelombang di atas 200 nm. Transisi berikut menimbulkan absorpsi dalam daerah 100-200 nm yang tak berguna:  $\pi \rightarrow \pi^*$  untuk ikatan rangkap menyendiri dan  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  untuk ikatan karbon-karbon biasa. Transisi yang berguna (200-400 nm) adalah  $\pi \rightarrow \pi^*$  untuk senyawa dengan ikatan rangkap berkonjugasi serta beberapa transisi  $n \rightarrow \sigma^*$  dan  $n \rightarrow \pi^*$ .

### 1. Absorpsi oleh poliena

Dibutuhkan energi yang lebih rendah untuk mempromosikan sebuah elektron  $\pi$  dan 1,3-butadiena daripada untuk mempromosikan sebuah elektron  $\pi$  etilena. Ini disebabkan oleh lebih rendahnya selisih energi antara HOMO (Orbital Molekul Terhuni Teringgi) dan LUMO (Orbital Molekul Kosong Terendah) bagi ikatan rangkap terkonjugasi dibandingkan selisih energi untuk ikatan rangkap menyendiri. Stabilisasi-resonansi keadaan eksitasi suatu diena terkonjugasi merupakan satu faktor yang mengurangi energi keadaan eksitasi itu.



Karena dibutuhkan energi lebih kecil untuk suatu transisi  $\pi \rightarrow \pi^*$  dari 1,3-butadiena, diena ini menyerap radiasi uv pada panjang gelombang yang lebih panjang daripada etilena. Makin banyak ikatan rangkap terkonjugasi ditambahkan pada suatu molekul, makin kecil energi yang diperlukan untuk mencapai keadaan tereksitas pertama. Konjugasi yang cukup akan menggeser absorpsi ke panjang gelombang dalam daerah tampakdari spektrum itu; suatu senyawa dengan konjugasi yang cukup berwarna. Misalnya, likopena (*lycopene*), senyawa yang menyebabkan tomat berwarna merah, mempunyai sebelas ikakatan rangkap terkonjugasi. (Rumus garis, sebagai berikut ini).



likopena  
 $\lambda_{\max} = 505 \text{ nm}$

Tabel dibawah memaparkan harga  $\lambda_{\max}$  untuk transisi  $\pi \rightarrow \pi^*$  dari sederet aldehida dengan konjugasi yang bertambah. Tabel ini mengungkap bahwa posisi absorpsi bergeser ke panajang gelombang yang lebih panjang bila konjugasi bertambah. Umumnya kenaikan ini sebesar kira-kira 30 nm per ikatan rangkap dalam suatu deret poliena.

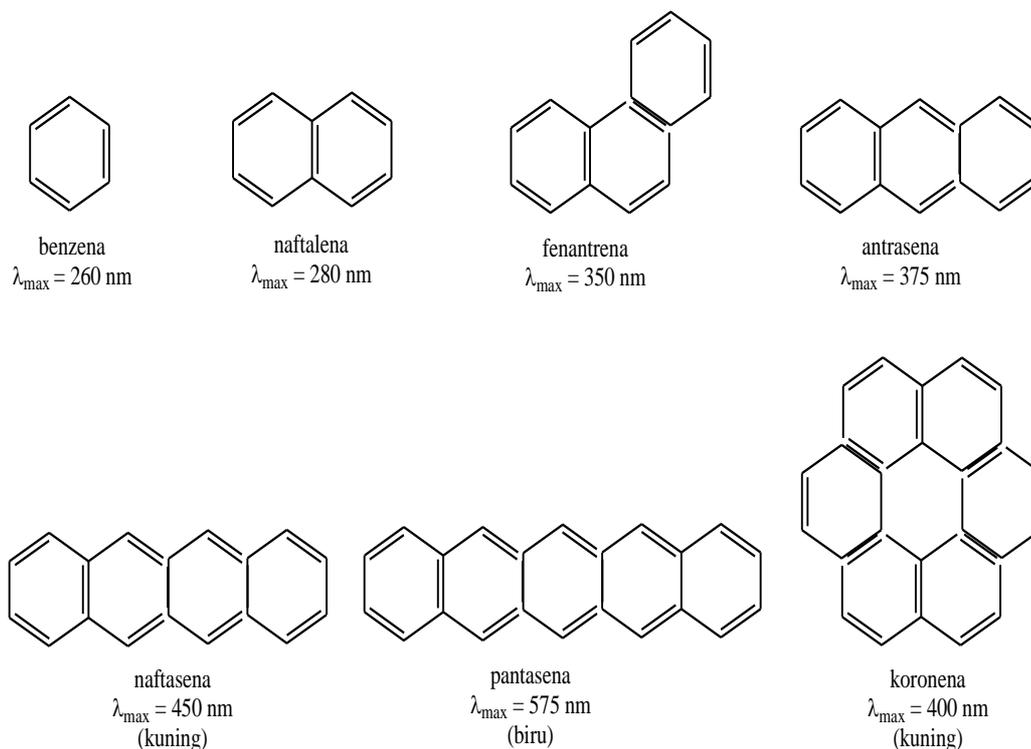
Tabel Absorpsi ultraviolet untuk beberapa aldehida takjenuh

<i>Struktur</i>	$\lambda_{\max}^{nm}$
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHO}$	217
$\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_2\text{CHO}$	270
$\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_3\text{CHO}$	312
$\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_4\text{CHO}$	343
$\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_5\text{CHO}$	370

## 2. Absorpsi oleh sistem aromatik

Benzena dan senyawa aromatik lain memperagakan spektra yang lebih kompleks daripada yang dapat diterangkan oleh transisi  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Kompleksitas itu disebabkan oleh adanya beberapa keadaan eksitasi rendah. Benzena menyerap dengan kuat 184 nm ( $\epsilon = 47.000$ ) dan pada 203 nm ( $\epsilon = 7.000$ ) dan mempunyai sederet pita absorpsi antara 230-270 nm. Sering panjang gelombang 260 nm dilaporkan sebagai  $\lambda_{\max}$  untuk benzena karena itulah posisi absorpsi terkuat pada panjang gelombang di atas 200 nm. Pelarut dan substituen pada cincin mengubah spektra uv senyawa benzena.

Absorpsi radiasi uv oleh senyawa aromatik yang terdiri dari cincin benzena terpadu bergeser ke panjang gelombang yang lebih panjang dengan bertambah banyaknya cincin itu, karena bertambah konjugasi dan membesarnya stabilisasi-resonansi dari keadaan eksitasi.



### 3. Absorpsi yang ditimbulkan oleh transisi elektron $n$

Senyawa yang mengandung nitrogen, oksigen, sulfur, fosforus, atau salah satu halogen, semuanya mempunyai elektron  $n$  menyendiri (*unshared*). Jika struktur itu tidak memiliki ikatan  $\pi$ , elektron  $n$  ini hanya dapat menjalani transisi  $n \rightarrow \sigma^*$ . Karena elektron  $n$  ini memiliki energi yang lebih tinggi daripada elektron  $\sigma$  ataupun  $\pi$  maka diperlukan energi yang lebih kecil mempromosikan suatu elektron  $n$ , dan transisi terjadi pada panjang gelombang yang lebih panjang daripada transisi  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ . Perhatikan bahwa beberapa dari harga itu berada dalam rentang spektral uv yang biasa, yakni 200-400 nm (Tabel 4.2). Energi orbital  $\pi^*$  lebih rendah daripada orbital  $\sigma^*$ ; jadi transisi  $n \rightarrow \pi^*$  memerlukan energi yang lebih kecil daripada transisi  $n \rightarrow \sigma^*$  dan sering berada dalam rentang susunan instrumen yang normal.

Elektron  $n$  itu berada dalam bagian ruang yang berbeda dari orbital  $\sigma^*$  dan  $\pi^*$ , dan probabilitas dari suatu transisi  $n$  adalah rendah. Karena absorptivitas

molar bergantung pada banyaknya elektron yang menjalani transisi, maka nilai  $\epsilon$  untuk transisi  $n$  adalah rendah, yakni antara 10-100 (dibandingkan dengan sekitar 10.000 untuk suatu transisi  $\pi \rightarrow \pi^*$ ).

Suatu senyawa aseton yang mengandung suatu ikatan  $\pi$  maupun elektron  $n$  menunjukkan transisi  $\pi \rightarrow \pi^*$  maupun  $n \rightarrow \pi^*$ . Aseton menunjukkan absorpsi pada 187 nm ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) dan 270 nm ( $n \rightarrow \pi^*$ ).

**TABEL** Absorpsi ultraviolet yang timbul dari transisi  $n \rightarrow \sigma^*$

<i>Struktur</i>	$\lambda_{max}, nm$	$\epsilon$
$CH_3\ddot{O}H$	177	200
$(CH_3)_3\ddot{N}$	199	3950
$CH_3\ddot{C}l$	173	200
$CH_3CH_2CH_2\ddot{B}r$	208	300
$CH_3\ddot{I}$	259	400

## Spektra UV-Vis

Spektra absorpsi paling sering diplotkan sebagai % T lawan panjang gelombang ( $\lambda$ ), A atau  $\epsilon$  lawan  $\lambda$ . Perbandingan kurva- kurva tersebut dapat dilihat pada Gambar 8, 9 dan 10. Pada umumnya ahli kimia analisis menyukai absorbansi (A) daripada % T sebagai ordinat.

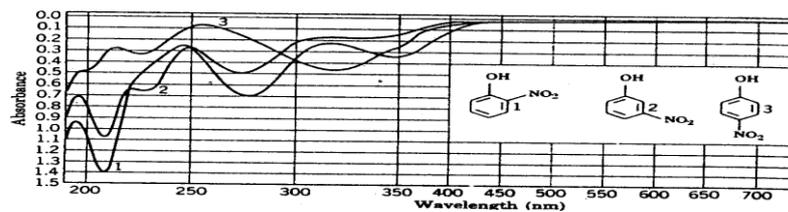


Hukum Beer  $A = \epsilon bc$  menunjukkan bahwa perubahan konsentrasi akan mengubah absorbansi pada tiap  $\lambda$  dengan suatu faktor yang konstan. Sebaliknya terdapat pada Gambar 10, bentuk kurva itu tidak tergantung pada konsentrasi bila ordinatnya adalah

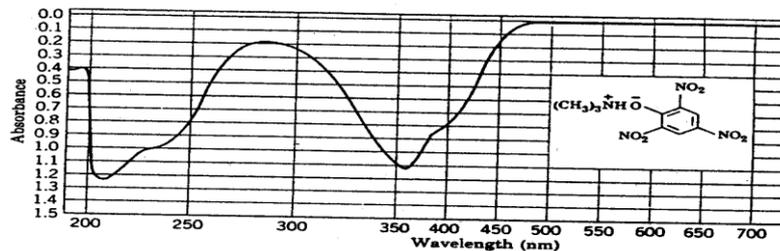
$$\log A, \text{ sehingga : } \log A = \log (\epsilon bc) = \log \epsilon + \log b + \log c.$$

Konsentrasi ditambahkan bukan dikalikan, oleh karena itu konsentrasi yang meningkat akan menghasilkan suatu perambahan yang konstan pada  $\log A$  pada tiap panjang gelombang. Kurva untuk konsentrasi lebih tinggi digeser ke atas, dapat diimpitkan dengan kurva dibawahnya dengan vertikal.

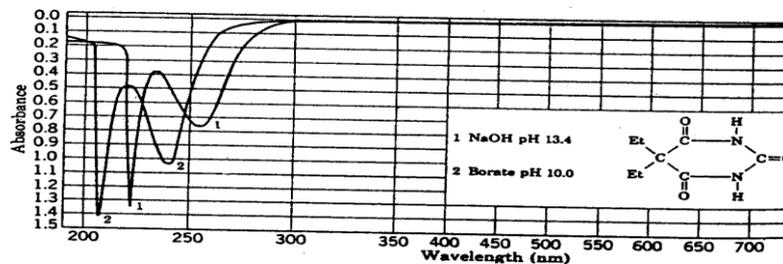
Beberapa contoh spektra ultra violet adalah sebagai berikut .



Gambar 1.11. Spektra UV isomer nitro-fenol.



Gambar 1.12. Spektra UV trimetilamin-pikrat.



Gambar 1.13. Spektra UV asam dietil barbiturat, pH 10; 13,4.

## Analisis kualitatif dan kuantitatif

Spektrum absorpsi suatu senyawa ditetapkan dengan spektrofotometer dapat dianggap sebagai identifikasi yang lebih obyektif dan handal. Spektrum ini dapat digunakan untuk karakterisasi. Spektrum absorpsi tergantung tidak hanya pada sifat dasar kimia dari senyawa tersebut, melainkan juga faktor-faktor lain. Perubahan pelarut sering menghasilkan geseran pita serapan. Bentuk pita dan munculnya struktur dapat saja bergantung pada karakteristik alat seperti alat daya pisah monokromator, perolehan penguat (amplifier gain), dan laju perekam. Telah banyak spektra ribuan senyawa dan bahan yang dapat direkam, namun mencari spektra yang sesuai untuk pembandingan sangatlah sulit. Sejumlah besar data empiris dalam literatur yang menunjukkan efek substituen terhadap panjang gelombang pita serapan dalam spektra molekul induk juga telah ditemukan. Koreksi spektra struktur baik dalam daerah UV-Vis sangat berguna dalam identifikasi senyawa yang belum diketahui.

## PENENTUAN STRUKTUR SENYAWA ORGANIK TAK DIKETAHUI

Penentuan struktur senyawa organik, identik dengan penyatuan kembali potongan-potongan gambar yang berasal dari satu gambar, sehingga akhirnya diperoleh gambaran utuh dari gambar sesungguhnya.

Berbagai teknik kimia dan instrumen diberikan untuk meyatukan potongan-potongan ini. Tak ada teknik tunggal yang dapat memberikan gambaran lengkap suatu senyawa, namun tiap-tiap teknik itu melengkapi yang lain, hingga memberikan sumbangan terhadap gambaran keseluruhan. Oleh karena itu tidak akan bisa diharapkan, spektrum ultraviolet saja untuk memperlihatkan struktur molekul secara lengkap.

Peranan penting spektrum ultraviolet ialah mengidentifikasi jenis kromofor dan memperkirakan adanya dari dalam molekul tak diketahui.

Dengan bantuan aturan berikut akan dapat dihitung panjang gelombang maksimum.

#### ATURAN 1, Panjang gelombang maksimum

- a). Jika spektrum senyawa yang diberikan memperlihatkan satu pita serapan dengan intensitas sangat rendah ( $\epsilon = 10 - 100$ ) di daerah 280-350 nm dan tidak ada pita serapan lain diatas 200 nm, maka senyawa itu dapat diharapkan mengandung kromofor tak terkonyugasi sederhana yang mempunyai elektron-elektron- n. pita lemah terjadi oleh transisi  $n \longrightarrow \pi^*$ .
- b). Jika spektrum memperlihatkan beberapa pita serapan, diantaranya terdapat di daerah tampak, maka senyawa itu diharapkan mengandung rantai panjang terkonyugasi atau kromofor aromatik polisiklis. Jika senyawa itu berwarna, kemungkinan mempunyai paling kurang, empat sampai lima kromofor terkonyugasi dan gugus-gugus auksokrom (Pengecualian : beberapa senyawa yang mengandung nitrogen, seperti nitro, azo, senyawa nitroso,  $\alpha$  – diketon, glioksal dan iodoform).

#### ATURAN 2, $\epsilon$ maksimum

Terdapat saling hubungan antara intensitas pita serapan utama, pita panjang gelombang terbesar dan panjang atau daerah (terjadinya konyugasi) dari kromofor.

- a). Harga  $\epsilon$  antara 10.000 dan 20.000 umumnya mewakili keton tak jenuh sederhana  $\alpha$ ,  $\beta$  atau suatu diena.
- b). Pita-pita dengan harga  $\epsilon$  antara 1.000 dan 10.000, biasanya menunjukkan adanya sistem aromatik. Substitusi pada inti aromatik oleh gugus fungsi yang memperpanjang panjang kromofor, memberikan pita serapan dengan  $\epsilon$  besar dari 10.000.

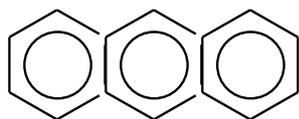
- c). Pita-pita serapan dengan  $\epsilon$  kecil dari 100 mengisyaratkan transisi  $n \longrightarrow \pi^*$ .

ATURAN 3. Perhitungan serapan maksimum senyawa tak jenuh.

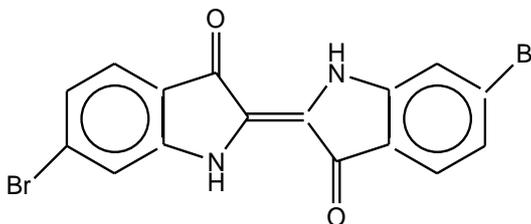
Diena dan triena, jika senyawa itu diduga diena terkonyugasi atau diena tersubsitusi, panjang gelombang serapan maksimumnya dapat diperkirakan. Agar mampu mempergunakan tabel ini, pertama-tama harus dikenal lebih dahulu jenis diena yang berbeda-beda, konyugasi, ikatan ganda dan lain-lain.

#### D. SOAL LATIHAN

1. Elektron mana yang lebih mudah di promosikan, antrasena (tak berwarna) atau ungu Tirus (*Tyrian purple*)?



antrasena



ungu Tirus

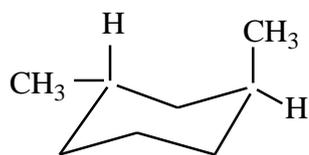
2. Urutkan poliena serba-trans berikut ini menurut bertambahnya  $\lambda_{\max}$ .
- (a)  $\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_{10}\text{CH}_3$                       (b)  $\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_9\text{CH}_3$
- (c)  $\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_8\text{CH}_3$
3.  $\lambda_{\max}$  untuk Senyawa (a) dalam soal no. 2 adalah 476 nm. Ramalkan  $\lambda_{\max}$  untuk Senyawa (b) dan (c).
4. Sarankan penjelasan mengapa koronena menyerap pada panjang gelombang yang *lebih pendek* daripada naftasena.

## EVALUASI KIMIA ORGANIK 3

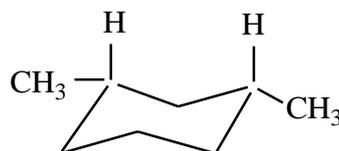
Bahan Kajian : Stereokimia Senyawa Organik Berkenaan Isomeri Geometrik, Konformasi Dan Kiralitas, Senyawa Organologam, Senyawa Aromatik Polisiklik Dan Heterosiklik, Reaksi Perisiklik, Prinsip-Prinsip Dasar Spektroskopi IR dan UV-vis

### A. Soal Mid Semester

- Jelaskan perbedaan isomer struktural dengan isomer geometrik dan beri contoh dengan senyawa 3-metil-2-pentena
- Gambarlah konformasi senyawa 1,2-diiodoetana
  - Buatlah proyeksi Newman (soal a) dengan energi terendah. Jelaskan mengapa demikian!
- Untuk Isomer berikut :



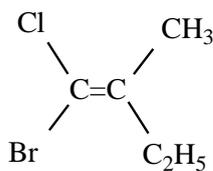
(i)



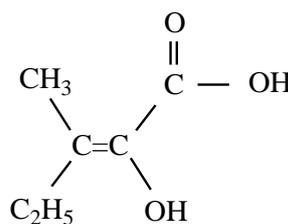
(ii)

Tentukan isomer-isomer mana yang lebih stabil. Jelaskan dengan proyeksi Newman.

- Buatlah struktur (2E,4Z) -3-kloro-4-etil-2,4-heksadiena!
  - Tentukan E/Z senyawa berikut :

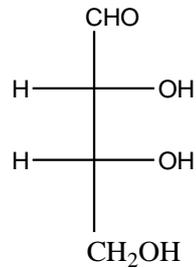


(i)

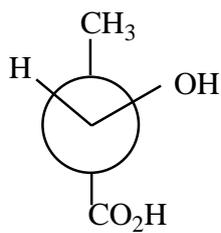


(ii)

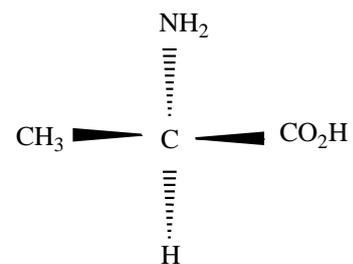
5. a. Buatlah masing-masing sepasang struktur enantiomer dan diastromer dan tentukan konirmasinya dari senyawa berikut :



- b. Tentukan konfigurasi senyawa berikut :



(i)

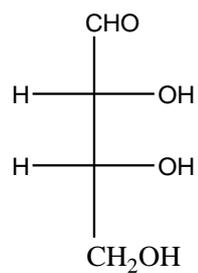


(ii)

6. a. Gambarlah rumus dimensional rumus bola dan pasak untuk senyawa berikut :

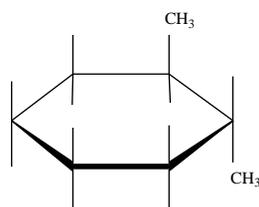
(R)-2-bromopropanoat

- b. Untuk senyawa berikut :

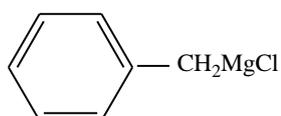


tentukan jumlah stereoisomer, jelaskan mengapa demikian!

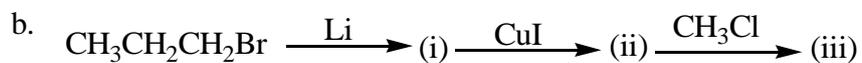
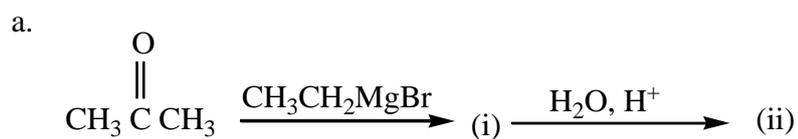
c. Tentukan konfigurasi senyawa siklik



7. Sarankan sintesis Proyeksi Grignard lengkap dengan mekanismenya



8. Lengkapi reaksi berikut :

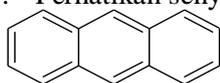


9. Jelaskan apa dimaksud dengan :

- Diastreomer
- Campuran rasemik
- Senyawa Kiral
- Konformasi
- Senyawa Meso
- Organologam

## B. Soal Semester

1. Perhatikan senyawa berikut :



(i)



(ii)



(iii)

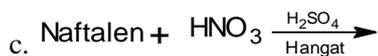
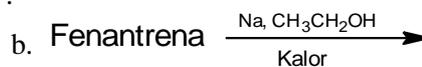
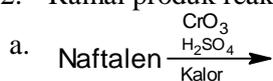
(iv)



(v)

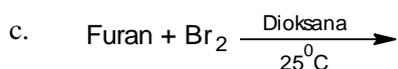
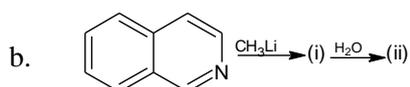
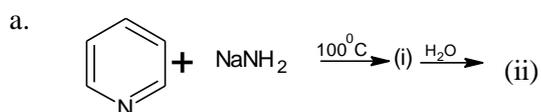
Manakah senyawa diatas yang termasuk aromatis beri alasan masing-masingnya.

2. Ramal produk reaksi berikut :



(untuk soal c buat mekanismenya)

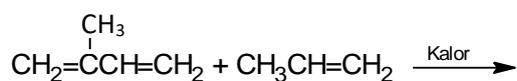
3. Ramal produk dan mekanisme reaksi berikut :



4. Jelaskan dan beri contoh :

- Reaksi sikloadisi
- Orbital HOMO dan LUMO untuk CH2=CH2
- Gerakan Konrotasi
- Reaksi terizinkan- simetri

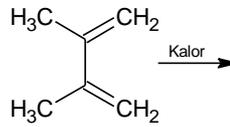
5. a. Ramal struktur reaksi berikut :



b. Tentukan jenis reaksi dan tipenya!

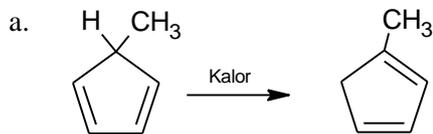
c. Gambar orbital reaksi siklik

6. Perhatikan reaksi berikut :



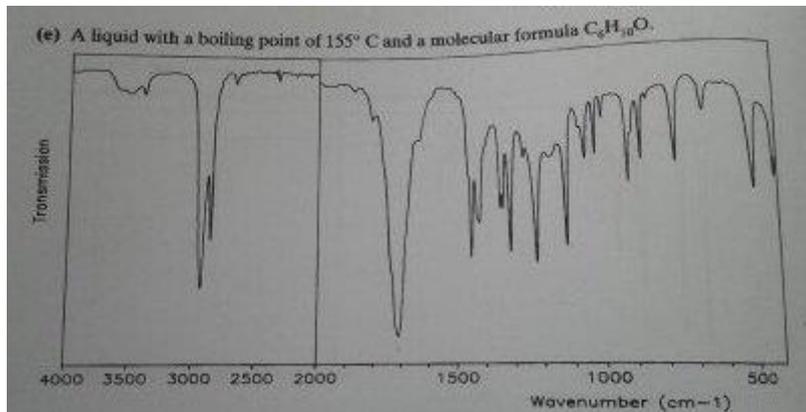
- Ramal produk reaksi
- Tentukan jenis dan tipe reaksi
- Gambarkan orbital siklisasinya
- Tentukan arah gerakan konrotasi atau disrotasi dan beri alasannya

7. Perhatikan reaksi berikut :



- Tentukan tipe reaksi penataan ulang sigmatropik tersebut
- Gambarkan proses penataan ulang

8. Perhatikan spektrum IR dibawah dari senyawa  $C_6H_{10}O$



- Tentukan gugus Fungsi
- Tentukan kemungkinan rumus struktur

9. Bagaimana membedakan asam asetat dengan aseton berdasarkan spektrum IR!

## KEPUSTAKAAN

Fessenden, Ralph J. & Fessenden Joan S., *Kimia Organik*, Terjemahan Aloysius Handyana Pundjaatmaka, Jilid 1, Edisi Ketiga, Penerbit Erlangga, Jakarta, 1990

Fessenden, Ralph J. & Fessenden Joan S., *Kimia Organik*, Terjemahan Aloysius Hadyana Pundjaatmaka, Jilid 2, Edisi Ketiga, Penerbit Erlangga, Jakarta 1990

Hendrickson James B, Cram Donald J, Hammond George S, *Organic Chemistry*, Mc Graw Hill Kogakusha, Ltd, Tokyo, New Delhi, Sydney, 1970

March, Jerry, *Advanced Organic Chemistry: Reaction, Mechanisms, and Structure*, Second Edition, A, Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, New York, Toronto, Singapore, 1985

Riswiyanto, *Kimia Organik*, Penerbit Erlangga, Jakarta, 2009